UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**RPE DE RADICAIS PRODUZIDOS POR FOTOLISIS
ULTRA-VIOLETA EM CRISTAIS DE KCL DOPADOS
COM CIANETO E / OU CIANATO DE POTÁSSIO**

JOSÉ ENRIQUE RODAS DURÁN

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
USP, para obtenção do Título de
Doutor em Ciências (Física).

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

1 9 7 5

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RPE DE RADICAIS PRODUZIDOS POR FOTOLISIS
ULTRA-VIOLETA EM CRISTAIS DE KCL DOPADOS
COM CIANETO E / OU CIANATO DE POTÁSSIO

JOSÉ ENRIQUE RODAS DURÁN

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS,
USP, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS (FÍSICA)

OK

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

1 9 7 5

I N D I C E

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
CAPÍTULO 1 O FENOMENO DE RESSONÂNCIA	
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 DESCRIÇÃO DO FENOMENO DE RESSONÂNCIA	2
1.3 HAMILTONIANO DE SPIN	4
1.4 FORMAS DE LINHAS EM RPE	13
CAPÍTULO 2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
2.1 CRISTAIS USADOS	16
2.2 OBTENÇÃO DOS CENTROS PARAMAGMÉTICOS	16
2.3 MEDIDA DA TEMPERATURA	18
2.4 ESPECTROSCOPIA INFRA-VERMELHA E ÓTICA	22
2.5 ESPECTROSCOPIA DE RPE	26
CAPÍTULO 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
3.1 CRISTAIS: "A" , "B" e "D"	31
3.2 CRISTAL "C"	32
CAPÍTULO 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
4.1 INTRODUÇÃO	34
4.2 RADICAIS: HCN^- e HCNO^-	35
4.3 RADICAIS: $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$ e $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$	39
4.4 RADICAL CNO^{2-}	47
4.4.1 ESPECTRO DE RPE A 20°K	51
4.4.2 ESPECTRO DE RPE A 1.6°K	70
4.4.3 COMPORTAMENTO COM A TEMPERATURA DAS LINHAS DE RPE	87
4.5 ESTRUTURA DO RADICAL CNO^{2-}	92
CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO	
5.1 CONCLUSÕES GERAIS	108
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
BIBLIOGRAFIA	110
REFERENCIAS GERAIS	111

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Horacio Carlos Panepucci pela orientação e ao constante estímulo fornecido durante a realização deste trabalho. As discussões feitas foram sempre valiosas e contribuíram grandemente em minha formação profissional.

Ao professor Dr. Horacio A. Farach o qual, durante sua estadia neste laboratório, participou constantemente de nossas discussões dando-nos também valiosas sugestões.

Ao professor Renê Ayres Carvalho, pelas proveitosas discussões que mantivemos.

Ao Sr. Jorge Sampaio, pelo auxílio prestado na parte técnica.

Ao Sr. Paulo R. Sobreira Beatrice, pela confecção dos desenhos e a impressão deste trabalho.

Ao Sr. José L. Menegazzo da oficina mecânica, pelos bons serviços técnicos prestados.

À OEA, que mediante seu programa multinacional me proporcionou uma bolsa para o início de meus estudos de pós graduação.

Ao Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, que me fez possível a realização deste trabalho.

Ao departamento de Física da Universidad Nacional de Ingenieria de Lima-Perú, pelo estímulo oferecido.

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para o bom andamento deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP, CNPq BNDE e CAPES.

/

R E S U M O

Efeitos de irradiação em cristais de KCl dopados com cianeto e/ou cianato de potasio foram estudados usando a técnica de ressonância paramagnética (RPE).

Dos varios centros paramagnéticos produzidos foi estudado com mais detalhe o radical CNO^{2-} . Este radical é estavel a temperatura ambiente; isto permitiu que as medidas de RPE a temperaturas mais baixas que 77°K fossem feitas.

Analizou-se a forma das linhas de RPE do espectro do CNO^{2-} entre 20°K e 1.6°K , consequentemente, discutimos a variação da largura das linhas no mesmo intervalo de temperatura. A dependencia com a temperatura da largura das linhas é devida ao movimento de reorientação do radical. Estimativas dos tempos de correlação associados a estes movimentos foram feitas usando-se a teoria sobre estreitamento das linhas por intercambio dessenvolvida por Anderson.

A estrutura eletrônica e a orientação do radical CNO^{2-} na matriz de KCl também são discutidas. Verificou-se que o mecanismo de polarização de spin dos eletrons no orbital-1s do nitrogênio é um efeito importante. Um esquema de níveis de energia do CNO^{2-} é apresentado, sua construção é feita baseada no esquema de orbitais moleculares proposto por Walsh.

A B S T R A C T

The production of radicals by ultra-violet photolysis of KCl doped with potassium cyanide and potassium cyanate is studied by electron spin resonance.

Several new paramagnetic species are detected which are identified as $\text{HCNO}^\cdot$, $\text{NCN}^\cdot/\text{NCNO}^\cdot$, $\text{CNN}^\cdot/\text{CNON}^\cdot$ and $\text{CNO}^\cdot$ all giving isotropic spectra at 77 °K.

The temperature dependence of the $\text{CNO}^\cdot$ spectrum is investigated down to 1.6 °K. It is found that two different reorientation motions occur which freeze at different temperatures. The effect of this motion on the line width is analyzed using Anderson's theory of exchange narrowing.

The electronic structure of the $\text{CNO}^\cdot$ radical is discussed using the measured carbon and nitrogen hfs constants. It is found that a bonding scheme similar to that accepted for the iso electronic molecule NO_2 is applicable, and a one electron molecular orbital scheme is given. Within this scheme a negative contribution to the nitrogen isotropic hfs constant is found which is assumed to originate from the polarization of the fully occupied 1s orbitals.

CAPÍTULO 1

O FENOMENO DE RESSONÂNCIA

1.1 INTRODUÇÃO

A aplicação da técnica de Ressonância Paramagnética de eletrons (RPE) a problemas que envolvem centros de cõr e impurezas moléculares em rêdes rígidas, permite um melhor entendimento das características destes centros, algumas vêzes, esta técnica é a que permite identificar de maneira conclusiva o centro em questão, sobretudo quando se trata de impurezas moleculares que são por suposto paramagnéticas. RPE, é a técnica que oferece um meio mais direto para estabelecer modelos dos defeitos, e suas informações experimentais dando valores a parâmetros associados ao defeito, servem como teste crítico para qualquer modelo teórico detalhado. RPE, é usado para medir a influencia de tensões externas e campos elétricos sobre as propriedades dos centros, para estudar interações de centros, para medir concentrações de impurezas paramagnéticas, além de proporcionar as informações típicas desta técnica, tais como: alargamento inhomogêneo, interações superhíperfinas, mecanismos de relaxação, efeitos de "estreitamento" das linhas por movimento, e, a influencia do efeito Jahn-Teller dinâmico.

A análise dos espectros de RPE para a identificação de um defeito do tipo centro de cõr ou de impurezas moleculares em rêdes rígidas, é algo diferente que a análise dos espectros de RPE de íons dos elementos de transição ou das terras raras. No caso de impurezas iônicas, inicialmente se conhece a impureza que vai ser estudada, a ambiguidade principal é o estado de carga da impureza. A partir de considerações de teoria de perturbação do estado fundamental do "íon livre", pelo campo cristalino do cristal hospedeiro pode-se deduzir as características importantes do hamiltoniano de spin para o íon, e então confirmar-se ou negar-se as considerações iniciais sobre o íon por comparação com o espectro observado.

No problema de centros de cõr ou de impurezas moleculares, frequentemente temos pouca ou nenhuma informação inicial e certamente nestes casos não há nenhum significado em se falar de perturbação dos níveis de energia do "defeito livre" pelo cristal hospedeiro.

A análise dos espectros destes defeitos, envolve primeiro a construção de um hamiltoniano de spin que permita deduzir o espectro observado; e segundo, o desenvolvimento de um ou mais modelos que são qualitativamente consistentes com este hamiltoniano de spin.

No transcurso deste capítulo, daremos ênfase a uma teoria de ressonância mais diretamente aplicada a problemas de impurezas moleculares em redes rígidas, porque, este é o objetivo do trabalho que estamos apresentando. Contudo, deixamos claro que a teoria que vamos apresentar mui resumidamente tem uma aplicação em quasi todos os problemas relacionados com RPE. Faltaria somente fazer-se algumas considerações adicionais para estender sua aplicação a problemas relacionados com os íons das terras raras e outros elementos de transição. Com isto, teríamos uma teoria que se aplicaria a qualquer problema de espectroscopia de RPE.

1.2 DESCRIÇÃO DO FENÔMENO DE RESSONÂNCIA

Para um spin livre o único momento magnético $\vec{\mu}$ é aquele associado com o spin $\vec{S}$. Quando aplicamos um campo magnético estático $\vec{H}$, a interação do momento magnético com o campo determina a energia. Esta interação é dado pelo operador hamiltoniano:

$$H = \beta g_e \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (1-1)$$

onde $g_e = 2.0023$, é o fator-g do spin livre e, β é o magneton de Bohr. Este operador contém somente variáveis de spin e, é o exemplo mais simple de um "hamiltoniano de spin".

Se definimos a direção-z na direção do campo magnético, então: $H_x = H_y = 0$. Logo os auto-valores de (1-1) são:

$$E = \pm \frac{1}{2} \beta g_e H_z \quad (1-2)$$

O estado mais baixo tem o sinal negativo e corresponde ao caso em que o momento magnético é alinhado paralelamente ao campo. A diferença de energia entre os dois estados pode ser igualada ao quantum de radiação de frequência ν , pela formula Planck - Einstein:

$$\Delta E = h\nu \quad (1-3)$$

onde h , é a constante de Planck. Então pode-se induzir transições entre os níveis de energia, irradiando-se na frequência:

$$\nu = \beta g_e H_z / h \quad (1-4)$$

Estas transições entre os estados do spin do eletrôn em um campo magnético são as que se estudam em RPE. As transições, são induzidas pela interação entre o dipolo magnético do eletrôn e o campo magnético oscilante que acompanha a radiação eletromagnética de frequência ν .

Quando ν e H_z , são tais, que (1-4) é satisfeita então se produz uma absorção de energia do campo eletromagnético. Experimentalmente, no entanto, observa-se a absorção ressonante de energia do campo eletromagnético como uma função de um campo magnético aplicado. Este mecanismo de interação pode ser mais rapidamente estimado considerando-se o tratamento tradicional de um momento magnético sob a influência de um campo magnético total:

$$\vec{H} = H_z \hat{z} + H_1 (\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) \quad (1-5)$$

onde H_z , é o campo magnético estático e $\vec{H}_1$, é a componente magnética do campo eletromagnético e que gira no plano xy com uma frequência angular ω . Além disso, cumpre-se a relação $H_1 \ll H_z$.

Quando $\omega = \omega_0$ ($\omega_0 = \gamma H_z$, é a frequência de Larmor e γ , é a razão giromagnética), são induzidas transições entre os níveis de energia magnética, e esta é a conhecida "condição de ressonância".

O tratamento da interação também é feito considerando-se que o campo magnético oscilante $\vec{H}_1$, que é perpendicular a H_z causa uma perturbação dada pelo hamiltoniano:

$$H' = \beta g_e \vec{S} \cdot \vec{H}_1 = \beta g_e H_1 (\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) \quad (1-6)$$

Esta perturbação do hamiltoniano (1-1), liga auto-estados com níveis de energia diferendo em M_s (auto-valor de S_z) por uma unidade, e assim, induz transições de um nível a outro. A probabilidade de transição induzida $P_{if} = P_{fi}$, entre o estado inicial E_i , e o estado final E_f ,

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(\omega_{if} - \omega) \quad (1-7)$$

é máxima quando ω é igual à frequência de Larmor, ou seja, quando $\vec{H}_1$ está girando com a frequência ω_0 .

No caso geral a regra de seleção para tais transições dipolares magnéticas é: $\Delta M_s = \pm 1$, o que significa, que (1-4) é, a expressão geral para a condição de ressonância.

1.3 HAMILTONIANO DE SPIN

Um centro de cõr ou uma impureza molecular paramagnética contida em uma matriz sólida, produz um espectro de RPE que consiste de um certo número de linhas cujas posições em geral dependem da orientação do campo magnético aplicado relativamente a os eixos do cristal. O splitting da ressonância em muitas linhas pode surgir de um, ou de uma combinação de diversos mecanismos (conhecido como interações).

Esta combinação de interações, que está relacionada, com as propriedades magnéticas do sistema, pode ser expressa em termos de um operador hamiltoniano, que é conhecido como "hamiltoniano de spin" ou hamiltoniano efetivo.

O hamiltoniano de spin (no caso de eletrons únicos) tem uma característica mui importante que é obtida da função de onda eletrônica do centro paramagnético. Esta função de onda normalmente é escrita como um produto de uma parte espacial e uma parte de spin:

$$\Psi = \Psi_{\text{esp}} \cdot \Psi_{\text{spin}} \quad (1-8)$$

assim, o cálculo dos elementos de matriz de um operador que atua sobre ambas variáveis pode ser feito em dois estagios, isto é, como um produto de integrações sobre as coordenadas espaciais e de spin respetivamente. Se integramos sobre as coordenadas espaciais, então teremos um operador que atua somente sobre as coordenadas de spin. Assim os "coeficientes" de um hamiltoniano de spin são "integrais sobre a parte espacial da função de onda", e os auto-valores deste hamiltoniano são medidas de energia relativas à energia do centro paramagnético na ausencia de um campo magnético aplicado

lógica com o aparecimento de estrutura em um espectro ótico atômico, quando a degenerescência dos níveis em um termo, é levantada pelo efeito do acoplamento spin-orbita. Esta estrutura fina reflete um splitting dos $2S + 1$ níveis de energia, ainda na ausência de um campo magnético, por isso este fenômeno é chamado o "splitting de campo zero".

O splitting de campo zero pode ser deduzido de duas maneiras; uma, como um acoplamento dipolar de spins de elétrons (como é o caso das moléculas orgânicas em estados tripletes), e outra maneira, é a partir da discussão da teoria do tensor $\bar{g}$, ao considerar-se até segunda ordem o efeito do acoplamento spin-orbita. Este é o caso dos íons dos metais de transição, onde os efeitos devidos ao acoplamento spin-orbita são apreciáveis e há frequentemente uma simetria razoavelmente alta, tal que, o acoplamento dipolar é relativamente pouco importante.

Se concentramos nossa atenção sobre um sistema com dois elétrons desemparelhados $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ então, pode-se escrever o hamiltoniano para a interação dipolar entre estes spins, como:

$$H_{SS} = \beta^2 g^2 \left\{ \frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{S}_1 \cdot \vec{r})(\vec{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad (1-13)$$

onde $\vec{r}$, é a distância entre os dois elétrons. Esta equação pode ser expandida em termos das componentes dos operadores de spin e do vetor $\vec{r}$. Também pode-se reformular (1-13) em termos do spin total $\vec{S}$ ($\vec{S}_1 + \vec{S}_2$), e suas componentes S_i ($S_{1i} + S_{2i}$) ($i=x, y, z$). Logo (1-13) fica na forma:

$$H_{SS} = \frac{\beta^2 g^2}{2r^5} \{ (r^2 - 3x^2) S_x^2 + (r^2 - 3y^2) S_y^2 + (r^2 - 3z^2) S_z^2 - 3xy (S_x S_y + S_y S_x) - 3yz (S_y S_z + S_z S_y) - 3zx (S_z S_x + S_x S_z) \} \quad (1-14)$$

Agora fazendo uma média sobre todas as posições $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ ($\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$) dos dois elétrons, o resultado final é uma hamiltoniana em termos do spin total $\vec{S}$, que tem a forma da equação compacta (1-12). E onde os elementos D_{ij} do tensor de acoplamento dos spins, estão dados por a relação:

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \beta^2 g^2 \left\langle \frac{r^2 \delta_{ij} - 3i j}{r^5} \right\rangle \quad i, j = x, y, z \quad (1-15)$$

aqui a média é sobre a parte espacial da função de onda eletrônica

Este tensor será diagonal em algum sistema de eixos determinado pela simetria do centro paramagnético. Neste sistema de eixos o hamiltoniano é escrito como:

$$H_{SS} = -X\hat{S}_X^2 - Y\hat{S}_Y^2 - Z\hat{S}_Z^2 \quad (1-16)$$

onde -X, -Y, -Z são os valores principais do tensor $\bar{D}$, e se cumpre a condição $X + Y + Z = 0$, ou seja o tensor $\bar{D}$ é de traço nulo o que se observa em (1-15).

Se definimos: $D = \frac{1}{2} (X+Y) - Z$ e $E = \frac{1}{2} (Y-X)$, então (1-16) fica:

$$H_{SS} = D(\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2) + E(\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2) \quad (1-17)$$

Ambas formas de H_{SS} , (1-16) e (1-17) são de uso comum, porém, a última é mais útil para se ver o efeito da simetria do centro.

Em cristais com espécies nucleares de spin nuclear não nulo, os espectros de RPE apresentam splitting adicionais ou alargamentos das linhas de ressonância. Estas estruturas no espectro surge da interação do spin do eletrôn desemparelhado com os momentos magnéticos nucleares; e a chamaremos de "estrutura hiperfina". Esta interação chamada "interação hiperfina", e que em (1-9) é identificada pelo operador H_{HF} , é descrita por um termo da forma

$$H_{HF} = \sum_i \vec{S} \cdot \bar{A}_i \cdot \vec{I}_i \quad (1-18)$$

onde a soma estende-se a todos os nucleos acoplados com o spin do eletrôn desemparelhado. $\bar{A}$, é um tensor que representa o acoplamento entre os vetores momento angular do spin do eletrôn e do nucleo. A magnitude da interação hiperfina (no caso de campos grandes) é da ordem de 10^{-2} cm^{-1} .

Em muitos casos o modelo hiperfino resultante, permite avaliar com gran detalhe a distribuição espacial do eletron desemparelhado sôbre o centro paramagnético. Também a interpretação de um espectro de RPE que mostra estrutura hiperfina, pode frequentemente levar à identificação da especie paramagnética; e em sistemas apropriados, pode ser possível determinarem-se a forma e a orientação da especie paramagnética com razoável precisão. Pode-se concluir pelo dito, que os spin nucleares atuam como sondas que são sensitivas à magnitude e direção do campo devido ao eletron desemparelhado. E assim nos permitem medir a "densidade de spin do eletron desemparelhado" em varios pontos do centro paramagnético.

Voltando a (1-18), o tensor de splitting hiperfino (hfs) $\bar{A}$, que frequentemente é anisotropico, é interpretado como uma resultante de dois efeitos devido a que a interação entre o eletron desemparelhado e os nucleos surgem de duas formas bastantes diferentes.

A primeira é essencialmente a interação clássica de dois dipolos $\vec{\mu}_S$ e $\vec{\mu}_I$, os momentos magnéticos do spin do eletron e do núcleo respectivamente, e têm a forma:

$$H_{dip} = -\beta g \beta_n g_n \left\{ \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad (1-19)$$

que é semelhante a (1-13). Agora $\vec{r}$, é a distancia entre os dipolos g_n , é o fator-g nuclear e β_n é o magneton de Bohr nuclear. Esta interação é sensível à simetria da função de onda do eletron desemparelhado, desde que sua magnitude depende do ângulo entre as direções do orbital ocupado pelo eletron e o campo externo aplicado. Consequentemente (1-19) é denominada "interação hiperfina dipolar"

É esta interação que dá lugar à possibilidade de se determinar a orientação de uma especie paramagnética em uma rede sólida.

De maneira similar a como se opero com H_{SS} , (1-19) conduz a um operador equivalente que pode ser escrito na forma:

$$H_{ani} = \vec{S} \cdot \bar{A}_{ani} \cdot \vec{I} \quad (1-20)$$

onde $\bar{A}_{ani}$, é um tensor simetrico de traço nulo.

Devemos observar que se a interação do spin do eletron

desemparelhado se dá com varios nucleos de spin não nulos, então a expressão (1-20) deve ser escrita como uma soma sôbre todos êstes nucleos.

Os elementos diagonais do tensor $\bar{A}_{ani}$ são obtidos da expressão:

$$A_{ani}^{ii} = \beta g \beta_n g_n \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad i=x,y,z \quad (1-21)$$

e os elementos fora da diagonal são dados pela expressão:

$$A_{ani}^{ij} = \beta g \beta_n g_n \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad i,j=x,y,z \quad (1-22)$$

onde $\langle \rangle$, significa uma integração sôbre a parte espacial da função de onda eletrônica, devemos observar que esta integração é feita sôbre todo o espaço exceto em uma pequena região em torno do núcleo que se está considerando.

A segunda forma de interação hiperfina é não clássica e é conhecida como a interação de "contacto ou de Fermi" porque esta interação depende da presença de uma densidade de spin desemparelhado, na posição dos nucleos. Pelo fato dos orbitais atômicos p, d, e f, terem planos nodais passando pelos nucleos, somente eletrons em orbitais "s" serão considerados. Êste tipo de interação é "isotropica", isto é, não depende da orientação da especie paramagnética no campo externo aplicado.

Esta interação, foi introduzida por Fermi em um tratamento relacionado com a interação hiperfina atômica, e é da forma:

$$H_{con} = \frac{8\pi}{3} \beta g \beta_n g_n \delta(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1-23)$$

onde $\delta(\vec{r})$, é a função delta de Dirac e impõe a condição que $\vec{r} = 0$, quando integramos sôbre as coordenadas do eletron.

A expressão (1-23) conduz a um operador equivalente, que pode ser escrito na forma:

$$H_{iso} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1-24)$$

onde a , é chamada "constante de acoplamento hiperfina isotropica", e está relacionada à densidade de spin do eletron desemparelhado, $|\psi(0)|^2$ nos nucleos pela expressão:

$$a = \frac{8\pi}{3} \beta g \beta_n g_n |\psi(0)|^2 \quad (1-25)$$

Como foi dito $|\psi(0)|^2$, é não nulo se o eletron desemparelhado está em um orbital "s" ou " σ " no caso de um orbital molecular.

Logo, pode-se concluir que a interação hiperfina H_{HF} pode ser escrita como:

$$H_{HF} = H_{ani} + H_{iso} \quad (1-26)$$

então de (1-18), (1-20) e (1-24) se conclue que:

$$\bar{A}_i = a_i \bar{U} + \bar{A}_{ani,i}$$

onde $\bar{U}$, é uma diadica unitaria.

Uma observação importante é que, a parte isotropica, da interação é sempre mantida, quer a especie paramagnética encontre-se em uma rede rigida ou esteja reorientando-se rapidamente em um meio fluído; enquanto que as componentes anisotropicas, que contribuem por inteiro em um sistema rigido, podem ser promediadas a zero se a especie paramagnética está reorientando-se suficientemente rápido.

Até aqui descreveu-se mui ressumidamente os primeiros três termos do hamiltoniano de spin (1-9). Estes termos são usualmente os dominantes para a interpretação de um espectro de RPE.

Para especies paramagnéticas que contêmham nucleos com spin I maior ou igual a um, pode haver outra contribuição às energias dos niveis hiperfinos. Esta contribuição é devido ao momento quadrupolar nuclear e seu efeito no hamiltoniano (1-9), é representado pelo operador H_Q de interação quadrupolar nuclear.

Este operador tem a forma compacta seguinte:

$$H_Q = \sum_i \hat{I}_i \cdot \bar{Q}_i \cdot \hat{I}_i \quad (1-27)$$

onde $\bar{Q}_i$, é o tensor de acoplamento quadrupolar e a soma é sôbre to dos os nucleos com spin I_i maior ou igual a um. A magnitude desta interação é da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} cm⁻¹. Em geral um efeito forte dêsta interação em um espectro de RPE é relativamente raro, por isso não vamos considerar este efeito com muito detalhe.

Esta interação não envolve o spin do eletron expli - citamente e **portanto** em primeira ordem não tem efeito sôbre a fre - quência de uma transição de RPE. Mais quando as energias dos niveis hiperfinos são calculados até ordem mais altas, a interação quadru - polar causa um deslocamento nas frequências de transição, e em ca - sos extremos é possível terem-se intensidades apreciaveis em cer - tas transições "proibidas". O efeito quadrupolar pode ser obser - vado mais diretamente em experiencias de ENDOR (dupla ressonância) onde pode realmente existir um splitting.

Outra interação que alguma vezes é considerada em um hamiltoniano de spin, é a interação Zeeman nuclear H_{Zn} , que repre - senta a interação entre o campo magnético externo aplicado $\vec{H}$ com o momento angular de spin dos nucleos.

Este termo pode ser desprezível para a maioria dos ca - sos de RPE, porém pode ser importante em experiencias muito preci - sas, já que esta interação pode causar uma pequena assimetria do modelo hiperfino, o que permiteria determinar-se a sinal de certos parâmetros magnéticos. Esta interação Zeeman nuclear tem a forma:

$$H_{Zn} = - \sum_i \beta_n g_{n,i} \vec{H} \cdot \vec{I}_i \quad (1-28)$$

onde a soma se estende a todos os nucleos com spin não nulos.

A magnitude desta interação é da ordem de 10^{-4} cm⁻¹, por esta razão é considerada desprezível em uma análise de RPE, ex - ceto quando se considera efeitos de segunda ordem na interação hi - perfina nuclear.

Ressumindo podemos dizer, que usualmente um espectro de RPE pode sêr descrito de uma maneira relativamente simple em têr - mos de transições entre niveis de energia que são auto-valores de um hamiltoniano que contenha somente operadores de spin. Os coefi - centes dos varios termos dos operadores de spin nêsta hamiltoniana podem ser considerados como parâmetros que são medidos do espectro E o sucesso da espectroscopia de RPE na determinação de estruturas eletrônicas é medido pela concordância obtida entre os parâmetros

observados do hamiltoniano de spin, e os valores calculados a partir do modelo teórico de estruturas eletrônicas moleculares.

1.4 FORMAS DE LINHAS EM RPE

O comportamento dos spins com o tempo pode ser estudado, tanto analisando-se a largura da linha de RPE, ou a forma da linha de absorção, ou observando-se diretamente o comportamento dependente do tempo ou relaxação dos spins. A largura de uma linha de RPE está relacionada à incerteza em energia dos estados do spin e por meio do princípio de incerteza este pode ser relacionado a os tempos de relaxação do spin.

As formas das linhas em espectros de RPE fundamentalmente depende da natureza da espécie paramagnética que absorve energia e de sua vizinhança. Para obter informações do estudo das formas de linhas, deve-se inicialmente identificar as várias fontes de campo magnético local.

Interações magnéticas estáticas locais se adicionam ou subtraem ao efeito do campo magnético externo aplicado. Porque, a frequência de absorção associada a um espectro de RPE é dependente do campo estático aplicado (ver eq. 1-4), os campos locais causam um deslocamento da frequência ou do campo no espectro que está sendo observado. Se os campos estáticos locais podem tomar um número finito de valores diferentes, então diferentes spins estarão sujeitos a campos efetivos diferentes e suas linhas espectrais são "deslocadas em frequência" por quantidades diferentes, dando lugar assim a uma estrutura multiplete no espectro. Se o campo estático local difere de partícula a partícula de uma maneira contínua então os deslocamentos em frequência não são distintos, e as linhas espectrais são "alargadas inhomogeneamente", isto é, a aparente largura de linha consiste na superposição de muitas linhas não resolvidas.

Se as interações magnéticas são dependentes do tempo (devido à dependência com o tempo da separação ou da orientação dos momentos magnéticos que interagem), então os efeitos inhomogêneos mencionados acima tendem a promediar-se, este promedio chega a ser mais efetivo se é incrementada a razão do movimento. A largura da linha então diminui, e este efeito é chamado estreitamento por movimento ("motional narrowing"). O alargamento da linha que se obtém de campos locais dependentes do tempo é chamado "alargamento ho

homogeneo".

Assim, o estudo de formas de linhas em espectros de RPE, permite entender os diferentes processos de relaxação que pode ter a especie paramagnética, saber se o alargamento das linhas surge de efeitos de intercambio, de efeitos dipolo-dipolo ou outras causas, saber se a linha é homogenea ou inhomogenea e assim pela frente.

Picos de absorção observados em RPE frequentemente se aproximam de uma função Gaussiana, ou de uma função Lorentziana ou de uma combinação de ambas, dependendo do grau de contribuição de qualquer dos seguintes efeitos: a) a interação de cada dipolo eletrônico com todos os outros dipolos eletrônicos e nucleares na amostra e com as moleculas diamagnéticas das vizinhanças (são as interações spin-spin e spin-réde), b) o efeito dos movimentos de vibração, rotação e translação destas especies e do intercambio de eletrons entre elas, c) reações químicas das especies paramagnéticas. Todos estes efeitos estão sujeitos à influencia de um campo magnético estático e um campo magnético oscilante.

A expressão analítica para uma linha de absorção Gaussiana como uma função da intensidade do campo magnético é:

$$Y_G(H) = y_m \exp\left\{ (-\ln 2) \left(\frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{1/2}} \right)^2 \right\} \quad (1-29)$$

e a expressão correspondente para uma linha Lorentziana é:

$$Y_L(H) = \frac{y_m}{1 + \left\{ \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{1/2}} \right\}^2} \quad (1-30)$$

onde y_m , denota a amplitude máxima obtida em ambos casos no centro da linha (onde $H = H_0$). A quantidade $\Delta H_{1/2}$ é a largura da linha entre os pontos correspondentes a metade da amplitude máxima ($y_m/2$).

Ordinariamente o que é detectado experimentalmente é a primeira derivada da linha de absorção, e o parâmetro obtido destes espectros é a largura da linha pico a pico ΔH_{pp} , a qual é relacionada a $\Delta H_{1/2}$ para o caso de formas de linhas Gaussianas pela expressão:

$$\Delta H_{1/2} = (2 \ln 2)^{1/2} \Delta H_{pp} = 1.1776 \Delta H_{pp} \quad (1-31)$$

e para o caso de formas de linhas Lorentzianas:

$$\Delta H_{1/2} = (3)^{1/2} \Delta H_{pp} = 1.7321 \Delta H_{pp} \quad (1-32)$$

Na figura 6, mostramos uma forma típica de linha de absorção juntamente com sua primeira e segunda derivadas, também é mostrado o significado dos parâmetros $\Delta H_{1/2}$ e ΔH_{pp} .

Quando se faz um estudo dos parâmetros magnéticos a partir da análise das formas de linhas de um espectro de RPE, o resultado é considerado positivo quando se logra obter uma superposição perfeita entre um espectro simulado e o espectro experimental. Ao ser feito este estudo deve-se levar em conta algumas conclusões importantes extraídas de trabalhos feitos neste sentido: a) o uso de formas de linhas Gaussianas é adequado somente quando se obtém experimentalmente linhas de largura considerável, de tal maneira que não possa resolver pequenas interações hiperfinas, b) a prática de se atribuir a outras espécies os pequenos desvios de um espectro simulado ao ser comparado com um espectro experimental pode levar a conclusões erradas a menos que se tome um grande cuidado nestas explicações, c) uma simulação exata exige um conhecimento dos tensores fator-g, e hiperfinos, e considerações em torno da largura das linhas que compõem o espectro de RPE.

Algumas vezes as formas de linhas de um espectro de RPE, não são Gaussianas ou Lorentzianas (por ex. moléculas em fluidos, metais etc), neste caso é preciso fazer-se um cálculo da expressão da forma de linha. O tratamento matemático destes cálculos geralmente apresentam grandes dificuldades, por isso, é necessário fazerem-se algumas aproximações, para no fim poder-se chegar a uma expressão da forma da linha de absorção. O problema todo consiste em calcular-se χ'' a parte imaginária da susceptibilidade complexa, $\chi = \chi' - i\chi''$, porque esta parte descreve a potência absorvida pela espécie paramagnética (a parte real χ' esta relacionada à dispersão).

Referências onde pode ser encontrado com mais detalhes os tópicos cobertos neste capítulo é dado no final deste trabalho com o título "Referências Gerais".

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 CRISTAIS USADOS

Para o presente trabalho foram quatro (4) os cristais usados, a continuação descreveremos sucintamente as características de cada um deles:

- a) Cristal "A" : $\text{KCl} + 10^{-4} \text{K}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, aqui o carbono e o nitrogênio do cianeto de potássio estão em suas porcentagens de abundância natural isto é, 98.9% de ^{12}C , 1.1% de ^{13}C , 99.63% de ^{14}N e 0.37% de ^{15}N .
- b) Cristal "B" : $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{K}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, com as mesmas características que o cristal "A".
- c) Cristal "C" : $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{K}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, com uma porcentagem aproximada de 90% do isótopo ^{13}C .

Todos estes cristais foram obtidos no laboratório de crescimento de cristais da Universidade de Utah, não temos detalhes referentes ao crescimento dos dois primeiros tipos de cristal; com respeito ao terceiro cristal temos a seguinte informação (referente a seu crescimento), a substância fundida mostrou uma intensa cor amarela ao ser dopada com cianeto de potássio, o que não é típico para fusão contendo KCN, esta anomalia no crescimento do cristal foi atribuído ao KCl por conter impurezas com grandes quantidades de oxigênio. Esta também deve ser a razão pela qual este cristal é ligeiramente opaco.

- d) Cristal "D" : $\text{KCl} + 10^{-2} \text{K}^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, este cristal foi obtido no laboratório de crescimento de cristais de nosso departamento pelo método de Kyriakopoulos. Detalhes sobre crescimento de cristais em nosso departamento pode ser encontrado na tese de doutoramento de Renê Robert (Inst. de Fis. e Quím. de São Carlos, USP).

Alguns dos cristais foram hidrogenados e/ou deutérios, o processo de hidrogenação utilizado está explicado na tese referida acima.

2.2 OBTENÇÃO DOS CENTROS PARAMAGNÉTICOS

A técnica usada para a produção de centros paramag -

néticos em nossos cristais foi a de irradiação. Como sabemos o efeito de irradiação ionizante sobre cristais iônicos tais como halogenetos alcalinos é produzir diferentes tipos de defeitos e dislocações na rede. Muitos dos resultados do deslocamento de átomos ou íons, produzem vacâncias que podem ser lugares nos quais outras espécies carregadas podem ser atrapadas.

Os tipos de irradiação mais comumente usados são : raios-gamma, raios-X e ultravioleta. Nós usamos para a criação de nossos radicais os dois últimos tipos. A irradiação com raios-X a 90 KV, 15 mA, foi feita à temperatura ambiente, a exposição do cristal, que era coberto com folha de alumínio, foi de aproximadamente 15 minutos. Devido à energia desta irradiação se produziam em nossos cristais além dos centros que tínhamos interesse, outros centros também paramagnéticos, e centros F em grandes concentrações. Assim os espectros de RPE observados foram na maioria das vezes demasiado complexos e portanto difíceis de interpretar.

O processo que mais usamos foi o de irradiação ultravioleta, porque neste caso só formavam-se os centros que estamos interessados em estudar. A irradiação foi feita com lâmpadas de mercúrio de alta pressão Osram HBO 500 W ou 100 W, o tempo de iluminação dependia da potência da lâmpada.

A temperatura do cristal ao ser irradiada tinha grande influência na produção dos centros paramagnéticos, assim:

- a) Irradiação a temperatura ambiente durante intervalos de tempo variáveis entre 1 - 4 horas deu os seguintes resultados:

Cristais "A", "B" e "D" : não foi produzido nenhum centro.

Cristal "C" : foi produzido um centro que por enquanto o chamaremos "centro I".

- b) Irradiação a temperatura de nitrogênio líquido (77°K) também em intervalos de tempo variáveis foi feito com o cristal colocado dentro de um criostato (do qual falaremos na próxima seção) deu os seguintes resultados:

Cristal "A" : "centro IV"

Cristal "B" : "centro IV" e "CENTRO V"

Cristal "C" : "centro II" e "centro III", que depois de um annealing desapareciam e se criava o "centro I".

Cristal "D" : "centro V", que depois de um annealing desaparecia e se criava o "centro IV".

Também foi usado a técnica de bombardeio de elétrons com o cristal "C" (feito no CBPF) porém neste caso o cristal não

mostrou a existencia de nenhum centro paramagnético.

Tentamos produzir o centro IV no cristal "C", para isto o cristal foi posto em uma solução de agua destilada e depois de recristalizado foi sometido a irradiação ultravioleta a 300 °K e a 77 °K, porém em nenhum dos casos foi produzido alguns dos centros paramagnéticos mencionados acima.

2.3 MEDIDA DA TEMPERATURA

Usamos dois processos diferentes para medir as temperaturas das amostras, em cada um dos casos os cristais tinham formas geométricas diferentes. A continuação descreveremos cada processo:

a) Para as medidas no intervalo de 370 - 77 °K, foi usado uma termopar de cobre-constantan e a tabela de conversão voltagem-temperatura foi a do Handbook of Chemistry and Physics (The Chemical Rubber Publishing CO. USA). O detector foi montado na parte interior, de um dedo frio tal como está mostrado esquematicamente na figura 1, também se observa na mesma figura a posição da resistência que permite mudar a temperatura do sistema. Um desenho detalhado é mostrado na figura 3.

Este conjunto mostrado na fig. 3 é colocado na parte central do criostato mostrado na figura 4, de tal maneira que o extremo do dedo frio ficava aproximadamente na parte central do tubo de quartzo do criostato. Aqui fazemos menção de que o criostato e seu sistema de controle de temperatura foi totalmente idealizado em nosso laboratório de Ressonância Magnética.

Assim a amostra colocada no extremo do dedo frio podia ser irradiada a qualquer temperatura maior o igual a 77 °K. Este mesmo sistema permitia saber a temperatura em que se media o espectro de RPE, só que, no caso em que queríamos saber o efeito das temperaturas menores que 300 °K sobre o cristal, levavamos este à temperatura de interesse e depois mediamos seu espectro de RPE a 77 °K; isto porque os espectros mostravam melhor relação sinal/ruído e portanto melhor resolução a 77 °K.

b) Para medidas no intervalo de 77 - 4.2 °K, usamos um termistor da Allen-Bradley (100 Ω). A calibração do termistor foi feita com a fórmula de Zimmerman-Hoare usando três valores conhecidos resistência-temperatura. O termistor foi colocado na parte externa de um dos lados da cavidade rectangular que continha a amostra. Em torno

FIGURA 1.- Esquema do dedo frio (não em escala). A leitura da tensão do termopar foi feita com um voltímetro HP 410C. A corrente na resistência era controlada por um varivolt. A amostra ficava colocada na extremidade do dedo frio, bem próximo ao termopar.

FIGURA 2.- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA NO INTERVALO DE 4.2 - 77 °K. O termistor é prêso com Índio na parte inferior da lateral externa da cavidade. A amostra ficava na parte interna da cavidade, no mesmo lado que o termistor.

FIGURA 3.- Desenho da vareta que tem em sua extremidade o dedo frio o qual pode mudar de posição ao ser colocado dentro do criostato.

FIGURA 4.- Desenho do criostato usado para as medidas a temperaturas maiores que 77 °K.

dêsta cavidade, usando fio de constantan de 0.3 mm de diametro. Foi feita uma montagem que permita mudar a temperatura do sistema usando-se uma fonte de corrente D.C, e aplicando valores de correntes compreendidos entre 0 - 100 mA.

A teitura da resistência foi feita com uma ponte de resistência Keithley Modelo 520, que é ideal para os casos em que dissipamos somente nanovattios de potência na amostra. Esta ponte é acompanhada de um Sensor Terminal Modelo 5201 que permite uma conexão conveniente do termistor. A figura 2, mostra esquematicamente como funciona este sistema de controle de temperatura.

Nêste intervalo de temperatura foi usado um criostato Janis tipo DT 1406 equipado com janelas de quartzo. Na parte interior dêste criostato ia uma camisa metálica fechada e totalmente imersa em helio líquido. Dentro da camisa que continha a cavidade se tinha um ambiente de gas helio para facilitar o esfriamento da cavidade e portanto da amostra.

Quando precisamos trabalhar a temperaturas menores que 4.2 °K, não usavamos mais a camisa metálica, nêste caso a cavidade encontrava-se imersa em helio líquido. Procedia-se ao bombeio do helio até atingirem-se valores entre 10 - 20 mm de Hg para a pressão de vapor de helio líquido; a temperatura era estimada usando-se o gráfico pressão de vapor-temperatura do Cryogenic Data Book by Chelton and Mann, pag 49 (University of California Rad. Lab.).

2.4 ESPECTROSCOPIA INFRA-VERMELHA E ÓTICA

Antes e após a irradiação dos cristais mediamos seu espectro de absorção infra-vermelha com um espectrofotômetro Perkins-Elmer modelo 180, operando no intervalo de 4000 - 180 cm^{-1} , e o espectro de absorção ótica, com um espectrofotômetro Cary modelo 17, operando no intervalo 2500 - 210 m μ . Estas medidas foram feitas sempre a temperatura ambiente.

As medidas no infra-vermelho "antes" da irradiação, permitem-nos fazer as seguintes conclusões:

- a) O cristal "A", mostra os picos de absorção correspondentes ao íon CN^{-1} na região de energias 2350 - 2000 cm^{-1} , além de outros picos de intensidades menores e em outras regiões de energia^{2,3}. Enquanto que o cristal "B" além de mostrar a absorção do CN^{-} , apresenta também a absorção do íon CNO^{-4} na região de energias, 2200 - 2110 cm^{-1} , porém, com uma intensidade bem menor que a

correspondente ao CN^- .

- b) Com o cristal "C" as medidas obtidas, com uma largura de banda espectral que variava entre $2.0 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$, mostram no intervalo de $2500 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ os picos de absorção dos iões: $^{12}\text{CN}^-$, $^{13}\text{CN}^-$, $^{12}\text{CNO}^-$ e $^{13}\text{CNO}^-$ ^{5,6}, sendo que, as intensidades dos picos dos CN^- são menores que as correspondentes aos do CNO^- . Isto é explicado porque o sal de KCl desta amostra tinha impurezas adicionais com oxigenio, como já foi mencionado na seção 2.1 deste capítulo. Outros picos de absorção de intensidades variáveis foram observados nos seguintes intervalos de energia: $3460 - 3270 \text{ cm}^{-1}$, $1340 - 1278 \text{ cm}^{-1}$, $1211 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ e $670 - 580 \text{ cm}^{-1}$. A identificação destes picos de absorção é facilitada se os comparamos com os resultados de Schettino e Hisatsune ⁵ em seu estudo de impurezas isotópicas contendo varias combinações dos isótopos de carbono, nitrogenio e oxigenio, em matrizes de KCl.
- c) O cristal "D" mostra os picos de absorção dos iões CN^- e CNO^- , onde os picos correspondentes ao CNO^- são de intensidades maiores que os correspondentes ao CN^- . Além disso, se obtêm outros picos de intensidades variáveis em outras regiões de energia.

A identificação de alguns picos de absorção com impurezas que não sejam CN^- ou CNO^- , pode ser feita comparando-se com as absorções de impurezas iônicas em cristais de cianeto de potássio ⁷.

Depois de feita a irradiação ultra-violeta nos cristais (durante aproximadamente 4 horas) as medidas no infra-vermelho mostraram:

- a) Os cristais "A" e "B" não mudam seus espectros de absorção.
- b) O cristal "C" repete também seu espectro anterior com somente, duas mudanças: desaparece o pico de absorção correspondente à energia 1184 cm^{-1} , e o pico de absorção correspondente à energia 632 cm^{-1} tem sua intensidade diminuída. Na figura 5 é mostrado o espectro de absorção infra-vermelha do cristal "C".
- c) O espectro do cristal "D" não sofre nenhuma modificação.

As medidas de absorção ótica foram feitas somente com o cristal "C", tanto antes como após ser irradiado a temperatura ambiente, e o seguinte resultado foi observado:

- a) Antes da irradiação o espectro mostrou uma banda de absorção com dois máximos: um a $252.5 \text{ m}\mu$ e outro a $286.5 \text{ m}\mu$, próximos à banda fundamental.
- b) Depois da irradiação, o espectro mostrou os dois máximos obser-

FIGURA 5.- Espectro (parcial) de absorção infra-vermelha do $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{K}^{13}\text{CN}$ (cristal "C") antes de ser irradiado com luz ultra-violeta. O pico marcado com "X" (1184 cm^{-1}) desaparece após da irradiação e o pico marcado com "Y" (632 cm^{-1}) decresa em intensidade após da irradiação.

FIGURA 6.- Espectro de absorção ótica do $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{K}^{13}\text{CN}$ (cris-
tal "C"). Antes (- - -) e após (—) de irradiar-se a amostra com
luz ultra-violeta. Note-se que após da irradiação aparece um novo pico a 196 mμ.

vados anteriormente, porém, o pico produzido a 252.5 m μ aumenta de intensidade, enquanto que o outro pico diminui. Também é detectado um novo pico de absorção a 196 m μ , sobre a banda fundamental. A figura 6 mostra o espectro de absorção ótica do cristal "C".

"Suspeitamos" que os resultados, mostrados pelo espectro de absorção ótica, estejam relacionadas com a formação do "centro I" pelas seguintes razões:

- a) O espectro de absorção ótica correspondente à molécula CNO^o obtidos por Dixon⁸ e posteriormente por Bolman et al,⁹ mostram picos de absorção em outras regiões de energia, e
- b) O espectro de absorção ótica correspondente ao íon CN⁻ obtido por Heyden e Fischer¹⁰ mostra três picos de absorção também em outras regiões de energia.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE RPE

Nossas medidas dos espectros de ressonância foram feitas em dois estagios: 1) no intervalo de temperatura de 370 - 77°K foi usado o sistema tradicional de detecção homodino e, 2) no intervalo de temperatura de 77 - 1.6 °K, se usou o sistema de detecção superheterodino.

Em ambos estagios foi usado um espectrômetro Banda-X tendo como fonte geradora de microondas um klystron Reflex V265, que opera no intervalo de frequência de 8.5 - 9.6 GHz, e com potência de saída variavel entre 660 - 800 mW.

Nesta tecnica de espectroscopia, a medição dos espectros é feita a frequência constante e se varia o campo magnético aplicado. Ao contrario da espectroscopia ótica, onde se varia o tamanho do quantum de radiação para ajustá-lo à separação dos níveis de energia, em ressonância magnética a separação dos níveis de energia é variado até igualar ao quantum da radiação eletromagnética. Assim, o espectro é graficado como uma função do campo magnético e a separação entre pontos do espectro são frequentemente apresentados em unidades de campo magnético.

Outra característica do espectro graficado é determinado pelo espectrômetro, já que este traça a primeira derivada da linha de absorção e não a absorção mesma. Algumas vezes a segunda derivada é graficada, porque em alguns casos facilita a medida dos parâmetros magnéticos. Formas típicas destes gráficos é mostrado na figura 7.

FIGURA 7.- Apresentação de um espectro de RPE: a) linha de absorção, b) primeira derivada da linha de absorção, c) segunda derivada da linha de absorção.

O espectrômetro usado em nossas medidas consiste de um ímã Varian de 12". Foi inteiramente montado em nosso laboratório; um diagrama de bloco mostrando suas diversas componentes é mostrado na figura 8.

Como já foi dito nosso trabalho é feito em dois estágios, a continuação descreveremos os fatos principais de cada um de eles:

1) Medidas no intervalo de 370 - 77 °K, com as seguintes características:

- a) As amostras eram clivadas com formas geométricas de um paralelepípedo rectangular de dimensões 0.5x0.5x1.5 cm.
- b) Usou-se uma cavidade cilíndrica Varian TE_{01n} modelo V-4535.
- c) O campo magnético de modulação foi de 100 KHz,
- d) O ganho dependia da temperatura em que se trabalhava, mais sempre foi preciso alto ganho devido à baixa concentração dos centros que se tinha a detectar.
- e) A calibração dos valores de campo magnético nos espectros, é feito usando-se como marcador DPPH ($g = 2.0036$) e conhecendo-se a relação Gauss/cm.

Uma das medidas iniciais, foi para estimarem-se as concentrações dos centros paramagnéticos produzidos, isto foi feito por comparação entre os espectros (medidos simultaneamente) do centro de interesse, e de pó de DPPH com uma concentração conhecida. Assim se estimou que a concentração era de "aproximadamente" $10^{14} - 10^{15}$ spins/cm³, dependendo do centro que se media.

Até a temperatura de 77 °K, os espectros de RPE de todos os centros paramagnéticos mostravam um comportamento isotrópico, isto é, não mudavam ao variar-se a orientação do campo magnético aplicado. Como a frequência de operação do klystron é conhecida o cálculo do fator-g isotrópico (eq. 1-11) é direto.

Para fazer-se este cálculo, medimos a separação (δH) entre o centro de simetria do espectro (H) e a posição da linha correspondente ao marcador DPPH (H_0), isto foi possível porque ambas sinais foram observadas simultaneamente. Então, da condição de ressonância (1-4) se obtém:

$$h\nu = g_{DPPH}H_0 = gH \quad (2-1)$$

onde $g_{DPPH} = 2.0036$, g é o fator-g isotrópico desconhecido e, $H_0 = H \pm \delta H$ (o sinal depende de H ser menor ou maior que H_0).

FIGURA 8.- Diagrama de blocos do espectrômetro usado para as medidas de RPE. H, significa detecção homodino e SH, detecção superheterodino.

Logo de (2-1) se obtém:

$$g = 2.0036 \left(1 \pm \frac{\delta H}{H} \right) \quad (2-2)$$

Os parâmetros hiperfinos isotrópicos foram determinados, medindo a posição de cada uma das linhas e depois tomando-se as diferenças respectivas.

2) Medidas no intervalo 77 - 1.6 °K, com as seguintes características

- a) As amostras eram clivadas em formas de lâminas finas de dimensões 0.1x1.0x2.0 cms.
- b) Foi usada uma cavidade retangular de modo TE_{102} ; a amostra era colocada encostada no lado lateral de menor largura, e sustentada por isopor que enchia a cavidade. Sempre tomava-se o cuidado para que a amostra ficasse no mesmo lado que o termistor.
- c) O campo de modulação foi de 100 Hz.
- d) A fase da signal detectada sofria uma mudança de 90°, quando as medidas eram feitas com a camisa metálica dentro do criostato
- e) O ganho dependia da temperatura, mas o sistema de detecção usado e as temperaturas de trabalho permitiam um ganho maior que aqueles usados no caso das medidas no intervalo 370 - 77 °K.

As medidas neste intervalo de temperatura, mostravam efeitos de saturação, sobretudo aquelas feitas entre 4.2 - 1.6 °K. Foi preciso usarem-se níveis de potência de microondas muito baixas, da ordem de um microvatio, e para a detecção da sinal, um sistema superheterodino.

Um receptor superheterodino baseia-se no seguinte : mistura um sinal com a saída de um oscilador local de maneira que produz uma frequência intermediária que é então amplificada e detectada.

No caso de RPE, o sinal de microonda de frequência ν_0 que vem da cavidade é misturada com a saída de um oscilador local (ou tro klystron) de frequência ν_L , e se produz a soma e diferença das frequências $\nu_L \pm \nu_0$. Em nosso sistema se tinha $\nu_L = \nu_0 \pm 60$ MHz; a diferença ou frequência intermediária (60 MHz) é detectada pelo misturador e posteriormente demodulada para providenciar a sinal de ressonância que é graficado na forma usual. Em tais frequências altas o ruído no cristal detector chega a ser desprezível.

Campos de modulação de baixas frequências podem ser usados neste sistema de detecção sem perda de sensibilidade porque, o ruído adicionado na frequência de detecção (60 MHz) é desprezível.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nêste capítulo vamos dar suscintamente os resultados obtidos dos espectros de RPE de cada um dos cristais usados, e sua discussão será feita no próximo capítulo.

Todos os centros produzidos por irradiação a 77°K , foram estudados somente nesta temperatura, enquanto que o "centro I" produzido por irradiação a temperatura ambiente foi estudado detalhadamente até a temperatura de helio líquido.

"A análise dos resultados do "centro I", é a parte principal dêste trabalho de tese". Os outros centros obtidos vão a sêr estudados futuramente no intervalo de temperaturas menores que 77°K .

3.1 CRISTAIS : "A", "B" e "D"

Os espectros dêstes cristais foram tomados a 77°K e mostraram um comportamento isotrópico. Portanto os parâmetros magnéticos correspondem a seus valores isotrópicos.

Cristal "A" produz o chamado centro IV e identificado como o radical HCN^- , os valores dos parâmetros magnéticos correspondentes a êste radical são dados na tabela I.

Cristal "B" produz o radical HCN^- , e o chamado centro V identificado como o radical HCNO^- , os valores dos parâmetros magnéticos dêste radical estão na tabela I e a forma dos espectros de RPE é mostrado na figura 9.

Cristal "D" produz o radical HCNO^- , a forma de seu espectro de RPE é mostrado na figura 10.

Um esquema dos níveis de energia a campo magnético constante e as transições a frequência constante estão mostrados na figura 11.

Radical	g_{iso}	$A_{\text{iso}}^{\text{H}}$	$A_{\text{iso}}^{\text{N}}$
HCN^-	2.0022	137.0 G	6.7 G
HCNO^-	2.0041	52.3 G	9.7 G

Tabela I .- Constantes magnéticas isotrópicas correspondentes aos radicais HCN^- e HCNO^- a 77°K . A_{iso} é a constante de acoplamento hiperfino isotrópico (1-24) e, o índice superior indica o elemento do radical. Aqui G = gauss.

3.2 CRISTAL "C"

Inicialmente apresentaremos os resultados, quando o cristal é irradiado a 77°K . Os espectros de RPE tomados a esta temperatura mostram um comportamento isotrópico.

- Produz-se o chamado centro II identificado como o radical NCN^- ou NCNO^- ; a tabela II mostra os valores dos parâmetros magnéticos deste radical e seu espectro de RPE é mostrado na figura 12.
- Produz-se simultaneamente o chamado centro III identificado como o radical CNN^- ou CNON^- ; na tabela II são dados os valores de seus parâmetros magnéticos e seu espectro de RPE, tomado depois da destruição do centro II, é mostrado na figura 13.

Um esquema dos níveis de energia e as transições permitidas a campo magnético constante para ambos radicais estão mostrados na figura 14.

Radical	g_{iso}	$\begin{matrix} N_1 \\ A_{\text{iso}} \end{matrix}$	A_{iso}^C	$\begin{matrix} N_2 \\ A_{\text{iso}} \end{matrix}$
$\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$	2.0060	10.0 G	53.3 G	10.0 G
$\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$	2.0025	38.3 G	142.3 G	7.0 G

Tabela II.- Constantes magnéticas isotrópicas correspondentes aos radicais $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$ e $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ a 77°K . Devemos observar que estes radicais contêm dois átomos de nitrogênio cada um e que no caso do radical $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$ são equivalentes, enquanto que no radical $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ não são equivalentes. Aqui G = gauss.

Quando o cristal é irradiado a temperatura ambiente, obtem-se o chamado centro I, identificado como o radical CNO^{2-} . O espectro deste radical a 77°K é mostrado na figura 15 e foi observado que tem um comportamento isotrópico. Um esquema dos níveis de

energia a campo magnético constante e as transições a frequência constante deste radical está mostrado na figura 16.

Ao ser esfriado o cristal, o radical mostrava simetria axial a 20 °K e simetria ortorrômbica a 1.6 °K. Espectros de RPE a estas temperaturas são mostrados nas figuras 17 e 20. Na tabela III têm-se os valores dos parâmetros magnéticos do radical conforme é mudada a temperatura do cristal.

T (°K)	$\bar{g}$	$\bar{A}_{\text{ani}}^{\text{N}}$ (gauss)	$\bar{A}_{\text{ani}}^{\text{C}}$ (gauss)	ΔH_{pp} (gauss)
77	$g_0 = 2.0005$	$A_0 = 46.6 $	$A_0 = 14.0 $	6.7
20	$g_{\parallel} = 2.0050$ $g_{\perp} = 1.9994$	$a_{\parallel} = \pm 8.1$ $a_{\perp} = \pm 4.0$	$a_{\parallel} = \pm 8.8$ $a_{\perp} = \pm 4.4$	7.3
1.6	$g_1 = 1.9984$ $g_2 = 2.0004$ $g_3 = 2.0050$	$a_1 = \pm 6.0$ $a_2 = \pm 2.0$ $a_3 = \pm 8.1$	$a_1 = \pm 4.1$ $a_2 = \pm 4.7$ $a_3 = \pm 8.8$	11.3

Tabela III.- Constantes magnéticas do radical CNO^{2-} . A 77 °K os valores dos parâmetros magnéticos são isotrópicos. As componentes anisotrópicas dos tensores $\bar{g}$ e de splitting hiperfino, (hfs) do nitrogênio e carbono mostram simetria axial a 20 °K, sendo o eixo de simetria a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$; e simetria, ortorrômbica a 1.6 °K. Os sub-índices denotados como 1, 2 e 3 indicam as componentes anisotrópicas dos tensores em seu sistema de eixos principais, dos quais falaremos no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 INTRODUÇÃO

Achamos interessante falar inicialmente sobre algumas generalidades levadas em conta para a identificação dos centros paramagnéticos. Em nosso trabalho estamos interessados em mostrar, como a correta interpretação do espectro de RPE de certos radicais inorgânicos, nos permite, a partir dos parâmetros magnéticos derivados do espectro, facilitar a identificação do radical e a determinação de sua estrutura eletrônica.

Os radicais inorgânicos produzidos por irradiação são geralmente espécies paramagnéticas formados a partir de certas impurezas que existem a priori no cristal irradiado, sua identificação é facilitada quando o radical é formado por átomos de spin nuclear não nulo, e suas propriedades são determinadas essencialmente por sua própria estrutura eletrônica na maioria dos casos inclusive quando o radical está em uma matriz.

O efeito das vizinhanças algumas vezes é importante, assim: para elétrons atrapados, tais como centro-F, a vizinhança é de grande importância; para átomos ou íons monoatômicos pode ter uma importância significativa; para o caso de radicais diatômicos, o efeito principal da vizinhança é apagar em uma certa extensão qualquer movimento orbital ou rotacional que esteja presente; e quando consideramos radicais triatômicos ou mais complicados, os resultados nos sugerem que as propriedades do radical são determinadas pela própria configuração eletrônica do radical.

Geralmente a identificação de um radical produzido, por irradiação é o resultado de uma mistura de considerações químicas e predições teóricas, muitas vezes e tal como temos procedido, a identificação é facilitada pelas informações obtidas do uso de outras técnicas, como a espectroscopia ultravioleta ou infravermelha. Da técnica de RPE devemos observar os fatos seguintes para obter informações importantes referentes ao radical:

a) A posição da linha que é expressa em função das componentes do tensor fator-g (1-10), nos dá informação sobre a simetria do radical e a proximidade de estados excitados ao estado ocupado pelo ele-

tron desemparelhado do radical.

b) O número de linhas, que no caso de ser linhas hiperfinas permitem identificar os núcleos e portanto alguns dos elementos que formam o radical.

c) A forma da linha e sua largura, que informam qualquer cinética relacionada com algum tipo de relaxação.

De todas estas informações, são de interesse muito especial aquelas relacionadas com o conhecimento dos tensores hiperfinos, já que existe uma relação direta entre a parte isotrópica (1-25) e o caráter "s" do orbital atômico associado com o núcleo respectivo, por outro lado a parte anisotrópica (1-20) leva à determinação da contribuição do orbital atômico "p". Com estes resultados pode-se dar uma expressão da função de onda do estado fundamental do radical, além de obter-se informação sobre outras características do radical.

A identificação de nossos radicais foi feita seguindo-se o descrito acima, somente que em alguns casos nossas medidas não nos permitiram ir muito longe nas considerações das propriedades do radical; mais as medidas feitas com um dos radicais (CNO^{2-}) nos permitiu fazer uma série de cálculos e considerações referente à estrutura, função de onda, cinética de reorientação e orientação do radical na matriz hospedeira.

4.2 RADICAIS: HCN^- e HCNO^-

Nosso objetivo inicial ao usar cristais de KCl dopados com cianeto de potasio, foi o de estudar a molecula CN^0 nesta rede rigida. Nossa tentativa falhou, porque apesar de se usar fontes de irradiação de diferentes energia não foi detectada sua criação. Mais o efeito da irradiação se manifestou produzindo outros radicais paramagnéticos devido à participação de outras impurezas presentes na amostra.

Como já foi dito (sec. 2.2) os cristais de KCl dopados com K^{12}CN , somente produzem centros paramagnéticos quando são irradiados a 77°K , um dos centros obtidos HCN^- (centro IV) já tinha sido amplamente estudado por outros grupos de pesquisa^{11,12,13}. A informação adicional encontrada por nós, é que este radical é estável até uma temperatura de 263°K .

Simultaneamente com o radical HCN^- , produzia-se no cristal "B" outro centro paramagnético, cujo espectro de RPE na fi

gura 9 é o par de tripletes de intensidade menor e cujo esquema de níveis de energia é mostrado na figura 11a.

A identificação d'êste centro foi feita a partir das seguintes considerações:

- a) O splitting em dois tripletes que é devido a uma interação hiperfina com um núcleo de spin $I = 1/2$, foi atribuído ao hidrogênio, já que êste elemento existe dentro da amostra na forma de impurezas de íons de hidróxido. Estes íons sofrem uma decomposição por efeito da irradiação ultra-violeta:

obtendose assim átomos de hidrogênio que se movem dentro da rede

- b) Os tripletes são devidos a uma interação hiperfina com um núcleo de spin $I = 1$, e foi atribuído ao nitrogênio. Êste elemento está presente no cristal como parte dos íons substitucionais CN^- ou CNO^- . Êstes íons atuam como armadilhas muito eficientes para capturar os hidrogênios que se encontram na rede.

Assim, identificamos êste novo centro como sendo o radical HCNO^- (centro V).

Êste radical também foi detectado por Root et, al¹¹ mais não o identificaram e o chamaram simplesmente centro II.

As medidas foram repetidas com o cristal de KCl dopado com cianato de potasio (KCNO). O espectro de RPE obtido tem a mesma forma e os mesmos parâmetros magnéticos que o correspondente ao radical identificado como HCNO^- (centro V). Na figura 10 mostramos o espectro d'êste radical, que é isotrópico a 77°K . Isto significa que o radical está reorientandose rapidamente de tal maneira que em média não existe contribuição anisotrópica a seus parâmetros magnéticos.

O resultado obtido com o cristal de KCl dopado com KCNO , suporta a identificação previa, de que o centro V é o radical HCNO^- .

O hamiltoniano de spin do radical HCNO^- a esta temperatura (77°K) tem a forma:

$$H_s = \beta g_{\text{iso}} \vec{S} \cdot \vec{H} + A_{\text{iso}}^{\text{H}} \vec{S} \cdot \vec{I}^{\text{H}} + A_{\text{iso}}^{\text{N}} \vec{S} \cdot \vec{I}^{\text{N}} \quad (4-1)$$

aqui g_{iso} , é o fator-g eletrônico isotrópico $\vec{S}$, é o spin do eletrôn

- 37 -

FIGURA 9.- Espectro de RPE a 77°K do $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{KCN}$ (cristal "B") depois de irradiado a 77°K com luz ultravioleta. Os tripletes mais intensos correspondem ao radical HCN^- e os menores co - rrespondem ao radical HCNO^- .

FIGURA 10.- Espectro de RPE a 77°K do radical HCNO^- . O cristal $\text{KCl} + 10^{-2}\text{KCNO}$ foi irradiado a 77°K com luz ultravioleta.

e $\vec{H}$, é o campo magnético externo. A_{iso}^H e A_{iso}^N são as constantes de splitting hiperfino (hfs) isotrópicas do hidrogênio e nitrogênio respectivamente e, $\vec{I}^H$ e $\vec{I}^N$ são os correspondentes spins nucleares. Os valores das constantes magnéticas de (4-1) estão na tabela I.

Pelas experiências de annealing foi observado que este radical é estável até a temperatura de 237 °K, e que após de sua destruição se forma o radical HCN^- (centro IV).

Se supomos que $\vec{H}$ esta na direção-z de um sistema de eixos xyz, então (4-1) pode ser escrita como:

$$H_s = \beta g_{iso} H S_z + A_{iso}^H (S_x I_x^H + S_y I_y^H + S_z I_z^H) + A_{iso}^N (S_x I_x^N + S_y I_y^N + S_z I_z^N) \quad (4-2)$$

se a parte de spin da função de onda (1-8) é da forma:

$$\psi_s = |S_z, I_z^H, I_z^N\rangle \quad (4-3)$$

e os auto-valores de S_z , I_z^H e I_z^N são respectivamente: $M_s = \pm 1/2$, $M_I^H = \pm 1/2$ e $M_I^N = \pm 1, 0$; então os níveis de energia do sistema de spins na aproximação de campo magnético grande ($\beta g_{iso} H \gg$ que outros termos) é:

$$E = \langle \psi_s | H_s | \psi_s \rangle$$

$$= \beta g_{iso} H M_s + A_{iso}^H M_s M_I^H + A_{iso}^N M_s M_I^N \quad (4-4)$$

aplicando as conhecidas regras de transição para RPE, $\Delta M_s = \pm 1$, e $\Delta M_I = 0$, obtemos o esquema de transições mostrado na figura 11b.

4.3 RADICAIS: $NCN^-/NCNO^-$ e $CNN^-/CNON^-$

Quando o cristal de KCl dopado com $K^{13}CN$ é irradiado com luz ultra-violeta a 77 °K, seu espectro de RPE tomado a esta temperatura tem a forma mostrada na figura 12. Os dois quintupletos que correspondem ao espectro do centro II tem as intensidades, de suas linhas na relação 1:2:3:2:1, enquanto que os quatro triple

FIGURA 11. a) Níveis de energia do hidrogênio ($I=1/2$) e do nitrogênio ($I=1$) a campo magnético constante. Para este esquema a constante hfs isotrópica do hidrogênio (A_0^H) é maior que a do nitrogênio. b) Níveis de energia dos mesmos elementos com o campo magnético variável, e as transições a frequência constante. As 6 transições mostradas correspondem ao espectro de RPE.

FIGURA 12.- Espectro de RPE do cristal "C": $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{K}^{13}\text{CN}$ depois de irradiado a 77°K com luz ultravioleta.

Os quintupletes correspondem ao radical $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$ e os tripletes de menor intensidade correspondem ao radical $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$.

tes de intensidades bem menores são parte do espectro de um outro radical (centro III) como veremos mais adiante.

Iniciaremos nossa discussão tratando de identificar, a espécie paramagnética cujo espectro de RPE são os quintupletes:

- a) O splitting em dois quintupletes é devido à interação hiperfina com um núcleo de spin $I = 1/2$, e foi atribuído ao elemento carbono que existe em grande abundância dentro da matriz sólida. Foi deixado de lado a possibilidade de que a interação hiperfina seja devido ao hidrogênio, porque: o espectro de absorção ótica deste cristal não mostra a existência de impurezas de hidróxi - dos em quantidades detectáveis, e por outro lado não se produzem os centros HCN^- (centro IV) ou HCNO^- (centro V) que não são difíceis de se formar nesta temperatura. Se repetir as medidas com cristais hidrogenados e/ ou deutерados e o espectro não sofre nenhuma modificação. Também foi observado, que ao irradiar os cristais dopados com K^{12}CN , estes ficavam com uma coloração, azul muito intensa, o que é um resultado típico em cristais que contêm impurezas de hidrogênio em abundância razoável; enquanto que ao irradiar os cristais dopados com K^{13}CN estes ficavam sem nenhuma modificação de sua cor.
- b) O splitting em cinco linhas de intensidades variáveis, é o resultado de uma interação hiperfina com dois núcleos equivalentes de spin $I = 1$, tal como é mostrado na figura 14a. Estes núcleos foram atribuído ao elemento nitrogênio.

Conhecendo-se três elementos do radical e a ordem em que devam estar enlazados, a "provável" cinética de formação do radical seria:

qualquer destas duas estruturas NCN^- ou NCNO^- produz o espectro de RPE que estamos analisando, esta ambigüidade seria levantada pelas medidas dos parâmetros magnéticos a temperatura de hélio líquido, onde o radical provavelmente teria congelado seu movimento de reorientação.

Pelas experiências de aniquilamento foi observado que este radical é estável até a temperatura de 179 °K. Nesta tempera-

tura a equação (4-5) é realizada em sentido contrario.

O espectro de RPE, que é isotrópico a esta temperatura é descrito pelo hamiltoniano de spin:

$$H_s = \beta g_{iso} \vec{S} \cdot \vec{H} + A_{iso}^C \vec{S} \cdot \vec{I}^C + A_{iso}^N \sum_i \vec{S} \cdot \vec{I}_i^N \quad (4-6)$$

aqui A_{iso}^C e A_{iso}^N são as constantes hfs isotrópicas do carbono e nitrogênio respectivamente, e, $\vec{I}^C$ e $\vec{I}^N$ são os correspondentes spins nucleares. Os valores destes parâmetros magnéticos estão mostrados na tabela II.

De (4-6) encontra-se os níveis de energia do sistema de spins. E aplicando as regras de transição de RPE, obtemos o esquema de transições permitidas que está mostrado na figura 14a.

Outro espectro que é detetado simultaneamente com os quintupletes é composto por seis tripletes de menor intensidade (o chamado centro III). Como dois dos tripletes estão na região de campo magnético dos quintupletes, o espectro resultante tem a forma mostrada na figura 12.

Inmediatamente após da destruição do radical NCN^- / $NCNO^-$ (centro II), o espectro de tripletes cresce em intensidade. Em outras palavras, aumenta-se a concentração deste novo radical; a forma final do espectro de RPE está mostrada na figura 13. Observa-se que, para certos valores de campo magnético, existem algumas linhas superpostas aos tripletes; estas linhas adicionais fazem parte do espectro correspondente a um outro radical (centro I) do qual falaremos na próxima seção.

A identificação deste espectro de tripletes (figura 13) foi feito usando as seguintes considerações:

- O splitting do espectro em dois conjuntos de três tripletes foi atribuído à interação hiperfina com o núcleo de carbono. Foi deixada fora a possibilidade da interação ser com um hidrogênio pelas mesmas razões usadas na identificação do radical anterior.
- O splitting dos tripletes foi atribuído à interações hiperfinas com dois núcleos de nitrogênio, que agora não são mais equivalentes.

O esquema de níveis de energia resultante das interações com estes três núcleos está mostrado na figura 14b.

A provavel cinética de formação deste novo radical , (centro III) seria:

FIGURA 13.- Espectro de RPE a 77°K do radical $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$. Para obtê-lo foi necessário primeiro destruir o radical $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$. Na parte central do espectro observa-se um doblete que juntamente com outros dois dobletes (que não estão bem resolvidos) formam o espectro do radical CNO^{2-} .

FIGURA 14.- a) Níveis de energia e transições a campo magnético constante, mostrando os níveis hiperfinos para um núcleo com $I=1/2$ e dois núcleos equivalentes com $I=1$. Os números em parenteses indicam a degenerescência de cada nível e são diretamente proporcionais às intensidades das linhas do espectro de RPE. b) Níveis de energia e transições a campo magnético constante no caso de núcleos com $I=1/2$, $I_1=1$ e $I_2=1$.

Depois de destruído o radical $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$ (centro II) volta-se a produzir (4-7), e esta deve ser a razão pela qual aumenta a concentração do novo radical $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ (centro III).

Este "isomerismo" (mudança de posição de um elemento em um enlace molecular) destes radicais (centros II e III) pode ser entendido melhor conhecendo-se os valores dos parâmetros magnéticos dos radicais quando estão quietos na matriz hospedeira.

A temperatura de 77 °K o espectro de tripletes (figura 13) é isotrópico, e, é descrito pelo hamiltoniano de spin:

$$H_s = \beta g_{\text{iso}} \vec{S} \cdot \vec{H} + A_{\text{iso}}^{\text{C}} \vec{S} \cdot \vec{I}^{\text{C}} + A_{\text{iso}}^{\text{N}_1} \vec{S} \cdot \vec{I}^{\text{N}_1} + A_{\text{iso}}^{\text{N}_2} \vec{S} \cdot \vec{I}^{\text{N}_2} \quad (4-8)$$

aquí, $A_{\text{iso}}^{\text{C}}$, $A_{\text{iso}}^{\text{N}_1}$ e $A_{\text{iso}}^{\text{N}_2}$ são as constantes hfs isotrópicas do carbono e dos nitrogênios respectivamente, e $\vec{I}^{\text{C}}$, $\vec{I}^{\text{N}_1}$ e $\vec{I}^{\text{N}_2}$ são os correspondentes spins nucleares. Os parâmetros magnéticos deste hamiltoniano têm os valores mostrados na tabela II.

Se consideramos que o campo magnético H está na direção-z, e desenvolvemos os produtos da equação 4-8, então usando a aproximação de campo magnético grande, encontramos que os níveis de energia para este sistema de spins é dado por:

$$E = \beta g_{\text{iso}} H M_s + A_{\text{iso}}^{\text{C}} M_s M_I^{\text{C}} + A_{\text{iso}}^{\text{N}_1} M_s M_I^{\text{N}_1} + A_{\text{iso}}^{\text{N}_2} M_s M_I^{\text{N}_2} \quad (4-9)$$

aquí M_s , M_I^{C} , $M_I^{\text{N}_1}$ e $M_I^{\text{N}_2}$ são os auto-valores de S_z , I_z^{C} , $I_z^{\text{N}_1}$ e $I_z^{\text{N}_2}$, respectivamente

Aplicando as regras de transição para RPE, obtemos o esquema mostrado na figura 14b.

Das experiências de annealing foi observado que o radical $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ (centro III) é estável até a temperatura de 236 °K e portanto, nesta temperatura a equação (4-7) é satisfeita em sentido contrário.

Uma análise em conjunto dos resultados discutidos nesta seção permite-nos tirar as seguintes conclusões:

- 1) Os radicais $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$ e $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ são os únicos a se produzir ao ser irradiado o cristal a 77°K , a diferença reside na concentração dos radicais formados. Sendo que o primeiro radical é formado em concentrações bem maiores que o segundo
- 2) A destruição do radical $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$ (centro II) é um processo irreversível, porque o esfriamento imediato do cristal a 77°K , não é suficiente para voltar a formar estes radicais.
- 3) Ao se produzir a reação química (4-7) a 179°K , muito dos íons CNO^-/CN^- deixam de combinarem-se com os átomos de nitrogênio e formam outro centro paramagnético (centro I), que é o mesmo que se obtém ao irradiar o cristal a temperatura ambiente.
- 4) A concentração dos radicais cujo espectro de RPE são os tripletes (figura 13) é menor que a dos radicais cujo espectro de RPE são os quintupletes (figura 12)
- 5) A destruição do radical $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ (centro III) ocorre a 236°K nestas condições ao tirar-se o espectro de RPE do cristal a 77°K obtém-se um espectro de doubletes que está mostrado na figura 15.
- 6) A irradiação do cristal a 195°K (a esta temperatura já estão destruídos os centros II e III) durante 2 horas, reproduz o radical $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ (centro III), tal como é mostrado por seu espectro de RPE tomado a 77°K . Uma nova irradiação por 2 horas agora a 186°K não aumenta a concentração dos radicais $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$.
- 7) Portanto o efeito da irradiação no intervalo de temperaturas $195-77^\circ\text{K}$, é produzir átomos de nitrogênio por decomposição fotolítica de impurezas moleculares que contêm nitrogênio. Estes átomos são capturados com facilidade pelos íons substitucionais CN^- ou pelos CNO^- formando os radicais (centros II e III) discutidos.

4.4. RADICAL CNO^{2-}

A irradiação ultra-violeta, a temperatura ambiente, do cristal de KCl dopado com K^{13}CN forma um radical paramagnético cujo espectro a 77°K está mostrado na figura 15.

Do espectro de RPE pode-se deduzir imediatamente que existe uma interação hiperfina do elétron desemparelhado com núcleos de spin $I = 1/2$ e $I = 1$. A identificação dos elementos com estes valores de spin nuclear não foi uma tarefa difícil, mais a identificação do radical somente foi possível depois de analisarem-se os

FIGURA 15.- Espectro do radical CNO_2^- a 77°K . O cristal "C": $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{K}^{13}\text{CN}$ foi irradiado com luz ultravioleta a temperatura ambiente.

espectros de RPE obtidos a temperaturas menores que 77 °K.

A interação hiperfina com o núcleo de spin $I = 1$ foi atribuído ao nitrogênio pelas mesmas razões já ditas ao se identificar os outros radicais que se formam neste cristal.

A interação hiperfina com o núcleo de spin $I = 1/2$ é atribuído ao carbono. O elemento hidrogênio que tem o mesmo valor de spin nuclear foi descartado pelas razões discutadas na seção anterior (4.3). Por precaução, as medidas foram repetidas com cristais hidrogênados e/ ou deuterados, mas em ambos casos o espectro de RPE não sofre nenhuma alteração.

O espectro de RPE (fig. 15) a 77 °K não mostrou nenhuma dependencia com a orientação do campo magnético, e, é descrito satisfatoriamente pelo seguinte hamiltoniano de spin:

$$H_s = \beta g_0 \vec{S} \cdot \vec{H} + A_0^N \vec{S} \cdot \vec{I}^N + A_0^C \vec{S} \cdot \vec{I}^C \quad (4-10)$$

aqui g_0 , é o fator-g eletrônico isotrópico A_0^N e A_0^C são as constantes hfs isotrópicas do nitrogênio e carbono respectivamente, e $\vec{I}^N$ e $\vec{I}^C$ são os spins nucleares correspondentes. Os valores das constantes magnéticas de (4-10) estão mostradas na tabela III.

Novamente usando a aproximação de campo magnético grande, encontramos que os níveis de energia para este sistema de spin está dado por:

$$E = \beta g_0 H M_s + A_0^N M_s M_I^N + A_0^C M_s M_I^C \quad (4-11)$$

aquí M_s , M_I^N e M_I^C são os auto-valores de $\hat{S}_z$, $\hat{I}_z^N$ e $\hat{I}_z^C$ respectivamente

Um esquema destes níveis de energia a campo magnético constante é mostrado na figura 16a.

Aplicando as regras de transição de RPE: $\Delta M_s = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$, obtemos o esquema de transições mostrados na figura 16b.

Como foi dito no início desta seção estes resultados não permitem identificar o radical, mais já estamos em condições de iniciar uma discussão sobre a possível identidade do mesmo.

Até agora tem-se a informação de que o radical contém em sua estrutura os elementos nitrogênio e carbono. Inicialmente, podê-se pensar que o radical fôsse a molécula CN^0 , mais as seguintes razões indicam o contrario:

FIGURA 16.- a) Níveis de energia do nitrogênio ($I=1$) e do carbono ($I=1/2$) a campo magnético constante. A constante hfs isotrópica do nitrogênio é maior que a do carbono. b) Níveis de energia dos mesmos elementos com campo magnético variável, e as transições permitidas a frequência constante. As seis transições correspondem ao espectro de RPE do radical CNO^{2-} .

- a) Esta molécula inicialmente foi estudada em matrizes sólidas de Argônio^{14,15}, Neônio e Kriptônio¹⁵ no intervalo de temperatura de 37 - 4 °K, e os valores encontrados para os parâmetros magnéticos isotrópicos são diferentes dos mostrados na tabela III.
- b) Em cristais de KCNO irradiado com raios-gamma¹⁶ também foi produzida a molécula CN⁰. A 77 °K os parâmetros magnéticos desta mostram simetria axial e novamente seus valores isotrópicos das constantes magnéticas são diferentes dos resultados da tabela III.

4.4.1 ESPECTRO DE RPE A 20 °K

O esfriamento do cristal a temperaturas menores que 77 °K mostra que o espectro de RPE do radical começa a perder resolução e chega a ser anisotrópico. Aproximadamente a 20 °K foi feita uma variação angular do campo magnético no plano cristalográfico (100); os espectros de RPE mostram formas complicadas devido à superposição das linhas hiperfinas, de tal modo que foi impossível determinar-se a dependência, com a orientação do campo magnético, de cada uma das linhas individuais.

A forma do espectro de RPE quando o campo magnético, é paralelo às direções <100> e <010> do cristal cúbico, é similar, à forma do espectro a 77 °K (fig. 15) com a diferença que a largura pico a pico das linhas ΔH_{pp} (fig. 7) é maior no caso dos espectros a 20 °K.

Esta forma dos espectros de RPE a 20 °K, quando o campo magnético é paralelo às direções cristalográficas <100> e mostrado na figura 17, permite tirar a seguinte conclusão importante: "estes espectros são característicos de um centro paramagnético cujo hamiltoniano de spin é axialmente simétrico, com seu eixo de simetria principal ao longo de cada uma das quatro direções cristalográficas não equivalentes <111>".

Assim, nesta temperatura, o radical está rodando em torno dos eixos de simetria axial do hamiltoniano de spin. Os espectros de RPE são uma resultante da superposição de quatro espectros individuais correspondentes a cada um dos radicais que estão rodando nas direções cristalográficas não equivalentes <111>.

O hamiltoniano de spin que descreve satisfatoriamente os espectros a esta temperatura de 20 °K têm a forma:

$$H_{ax} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g}_{ax} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A}_{ax}^N \cdot \vec{I}^N + \vec{S} \cdot \vec{A}_{ax}^C \cdot \vec{I}^C \quad (4-12)$$

FIGURA 17.- Espectro de RPE a 20°K do radical CNO_2^- , quando o campo magnético $\vec{H}$ é paralelo à direção $\langle 010 \rangle$. A diferença relativamente ao espectro a 77°K é que agora as linhas têm uma largura maior.

aquí $\bar{g}_{ax}$, é o tensor fator-g eletrônico $\bar{A}_{ax}^N$ e $\bar{A}_{ax}^C$, são os tensores hfs do nitrogênio e carbono respetivamente, estes três tensores têm simetria axial, com seus eixos de simetria em cada uma das direções cristalográficas $\langle 111 \rangle$.

Os espectros de RPE, quando o campo magnético é para lelo às direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$ (fig.17) permite encontrar os seguintes dados:

- O valor do fator-g eletrônico $g(\theta)$ (onde θ , é o ângulo entre as direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$), calculado a partir do centro de simé - tria dos espectros.
- A constante hfs do nitrogênio $A^N(\theta)$, que está relacionada com a distancia entre os centros dos dobletes.
- A constante hfs do carbono $A^C(\theta)$, que está relacionada com a dis - tancia que separa os centros de cada uma das linhas que compõem os dobletes.

Estes três dados nos permitem dispor de três equações que são de segundo grau e da forma (será justificado posteriormen - te com as equações: 4-24,32,40):

$$3g^2(\theta) = g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2 \quad (4-13)$$

$$3\{g(\theta)A^N(\theta)\}^2 = (g_{\parallel}A_{\parallel}^N)^2 + 2(g_{\perp}A_{\perp}^N)^2 \quad (4-14)$$

$$3\{g(\theta)A^C(\theta)\}^2 = (g_{\parallel}A_{\parallel}^C)^2 + 2(g_{\perp}A_{\perp}^C)^2 \quad (4-15)$$

as quais, juntamente com outras três equações obtidas das relações que existem entre as componentes principais de cada um dos tenso - res magnéticos e seus valores isotrópicos quando o centro está re - orientandose muito rapidamente (definidos como: g_0 , A_0^N e A_0^C):

$$3g_0 = g_{\parallel} + 2g_{\perp} \quad (4-16)$$

$$3A_0^i = A_{\parallel}^i + 2A_{\perp}^i \quad i = N, C \quad (4-17)$$

nós permitem determinar os valores das seis incognitas: $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, $A_{\parallel}^N$, $A_{\perp}^N$, $A_{\parallel}^C$, e $A_{\perp}^C$.

Devido serem as equações de segundo grau, encontram - se dois valores para cada uma das componentes de cada um dos tenso

FIGURA 18.-a) As quatro direções não equivalentes $\langle 111 \rangle$. Por simplicidade estão representados em uma única cela unitária.

b) Sistema de eixos principais dos diferentes tensores que definem o hamiltoniano de spin do CNO^{2-} a 20°K . Aqui o eixo de simetria axial é a direção $\langle 111 \rangle$. θ e ϕ definem a orientação de $\vec{H}$.

res de (4-12). Os espectros experimentais encontrados para outras orientações de campo magnético são tão complexos que não nós ajudam a determinar o valor correto de cada uma destas componentes.

Para levantar o impasse na determinação dos valores das componentes dos tensores de (4-12) foi necessário fazer-se uma simulação dos espectros até obter-se um fitting perfeito com os espectros experimentais para cada uma das orientações do campo magnético

A continuação descrevemos sucintamente o processo seguido para obterem-se os espectros simulados. Isto é conseguido uma vez que se encontre uma expressão para as transições de RPE a frequência constante, em função do ângulo formado pelo campo magnético com os eixos de rotação dos radicais,

As quatro direções não equivalentes $\langle 111 \rangle$, por simplicidade estão desenhadas em uma cela unitária da rede cúbica como é mostrado na figura 18a. O campo magnético como foi dito gira no plano cristalográfico (100).

O hamiltoniano de spin (4-12) pode ser escrito da forma seguinte:

$$H_{ax} = H_0 + H' + H'' \quad (4-18)$$

onde $H_0 = \beta \vec{S} \cdot \vec{g}_{ax} \cdot \vec{H}$, $H' = \vec{S} \cdot \vec{A}_{ax}^N \cdot \vec{I}^N$ e $H'' = \vec{S} \cdot \vec{A}_{ax}^C \cdot \vec{I}^C$. As energias correspondentes aos termos H' e H'' são bem menores que a correspondente ao termo Zeeman eletrônico H_0 , e portanto é possível considerarem-se H' e H'' como perturbação de H_0 .

Em (4-18), H_0 tem uma dimensão $(2S + 1) = 2$ para o caso $S = 1/2$, e há um número correspondente de funções bases $|S, M_S\rangle$ ou simplesmente $|M_S\rangle$, onde $M_S = \pm 1/2$. H' tem uma dimensão $(2S + 1)(2I^N + 1) = 6$ para o caso $I^N = 1$, com funções base $|M_S, M_I^N\rangle$, onde $M_I^N = \pm 1, 0$. H'' tem uma dimensão $(2S + 1)(2I^C + 1) = 4$ para o caso em que $I^C = 1/2$, com funções bases $|M_S, M_I^C\rangle$, onde $M_I^C = \pm 1/2$. Portanto H_s tem uma dimensão $(2S + 1)(2I^N + 1)(2I^C + 1) = 12$.

Vamos desenvolver H_0 em um sistema de eixos coordenados, onde o eixo-z coincide com a direção $\langle 111 \rangle$ (o mesmo processo é feito para as outras três direções $\langle 111 \rangle$) e os outros dois eixos estão em um plano perpendicular a este eixo de simetria. Este será o sistema de eixos principais do tensor $\vec{g}_{ax}$ e dos tensores hfs

$\bar{A}_{ax}^N$ e $\bar{A}_{ax}^C$. O campo magnético $\vec{H}$ tem uma orientação nêste sistema de eixos dado pelos ângulos θ e ϕ , como é mostrado na figura 18b.

Portanto H_0 fica na forma:

$$H_0 = \beta (g_{\perp} H_x \hat{S}_x + g_{\perp} H_y \hat{S}_y + g_{\parallel} H_z \hat{S}_z) \quad (4-19)$$

Como estamos com um caso de spin efetivo $S = 1/2$, então em sua notação matricial os operadores $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ e $\hat{S}_z$ são proporcionais às matrizes de spin de Pauli:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-20)$$

substituindo-se estas matrizes em (4-19), H_0 terá a forma matricial:

$$H_0 = \frac{\beta}{2} \begin{pmatrix} g_{\parallel} H_z & g_{\perp} (H_x - i H_y) \\ g_{\perp} (H_x + i H_y) & -g_{\parallel} H_z \end{pmatrix} \quad (4-21)$$

A diagonalização de (4-21), dá a seguinte equação para os auto-valores ϵ :

$$0 = \epsilon^2 - \frac{1}{4} \beta^2 g_{\parallel}^2 H_z^2 - \frac{1}{4} \beta^2 g_{\perp}^2 (H_x^2 + H_y^2) \quad (4-22)$$

e substituindo, $H_x = H \sin \theta \cos \phi$, $H_y = H \sin \theta \sin \phi$ e $H_z = H \cos \theta$, encontra-se:

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2} \beta H g(\theta), \quad \epsilon_2 = -\frac{1}{2} \beta H g(\theta) \quad (4-23)$$

$$\text{onde: } g^2(\theta) = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (4-24)$$

Se as auto-funções bases correspondentes a S_z são: $|1/2\rangle = |+\rangle$ e $|-1/2\rangle = |-\rangle$, então as auto-funções que diagonalizam H_0 (4-21), correspondentes aos auto-valores ϵ_1 e ϵ_2 são respectivamente:

$$\psi_1 = \alpha |+\rangle + \gamma |-\rangle \quad (4-25a)$$

$$\Psi_2 = -\gamma^* |+\rangle + \alpha^* |-\rangle \quad (4-25b)$$

onde:

$$\alpha = \frac{g_{\perp} \sin \theta e^{-i\phi}}{\sqrt{2g(g-g_{\parallel} \cos \theta)}} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{g - g_{\parallel} \cos \theta}{\sqrt{2g(g-g_{\parallel} \cos \theta)}} \quad (4-26)$$

Até aqui já se determinaram os auto-valores e as auto-funções de H_0 , tal que:

$$\epsilon_j \delta_{ij} = \langle \Psi_i | H_0^d | \Psi_j \rangle \quad i, j = 1, 2 \quad (4-27)$$

onde H_0^d , é o hamiltoniano H_0 em sua forma diagonalizada.

Agora vamos encontrar os auto-valores e as auto-funções do hamiltoniano $H_0^d + H'$, para isso, tomemos como auto-funções bases o produto de funções, $\Psi_i |M_I^N\rangle = |\Psi_i, M_I^N\rangle$, onde, $M_I^N = \pm 1, 0$, implica: $|+1\rangle = |+\rangle$, $|-1\rangle = |-\rangle$ e $|0\rangle = |0\rangle$.

No sistema de eixos principais do tensor $\bar{A}_{ax}^N$ tem-se:

$$H' = (\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z) \begin{pmatrix} A_{\perp}^N & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp}^N & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel}^N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{I}_x^N \\ \hat{I}_y^N \\ \hat{I}_z^N \end{pmatrix}$$

$$= \hat{S}_x A_{\perp}^N \hat{I}_x^N + \hat{S}_y A_{\perp}^N \hat{I}_y^N + \hat{S}_z A_{\parallel}^N \hat{I}_z^N \quad (4-28)$$

então usando as auto-funções bases ϕ_i :

$$\begin{aligned} \phi_1 &= |\Psi_1, +\rangle, & \phi_2 &= |\Psi_1, 0\rangle, & \phi_3 &= |\Psi_1, -\rangle \\ \phi_4 &= |\Psi_2, +\rangle, & \phi_5 &= |\Psi_2, 0\rangle, & \phi_6 &= |\Psi_2, -\rangle \end{aligned}$$

pode-se encontrar os elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | H_0^d + H' | \phi_j \rangle &= \langle \phi_i | H_0^d | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | H' | \phi_j \rangle \\ &= \epsilon_j \delta_{ij} + \langle \phi_i | H' | \phi_j \rangle \quad i, j = 1, 2, \dots, 6 \end{aligned}$$

onde: $\epsilon_j = \epsilon_1$ se $j < 4$ e $\epsilon_j = \epsilon_2$ se $j > 3$.

A matriz resultante têm a forma:

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6
ϕ_1	$\epsilon_1 + \frac{1}{2} A''^N (\alpha ^2 - \gamma^2) \frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha \gamma$	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha \gamma$	0	$-A''^N \alpha^* \gamma$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \gamma^2$	0
ϕ_2	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^* \gamma$	ϵ_1	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha \gamma$	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^* \alpha^*$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \gamma^2$
ϕ_3	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^* \gamma \epsilon_1 - \frac{1}{2} A''^N (\alpha ^2 - \gamma^2)$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^* \alpha^*$	$A''^N \alpha^* \gamma$	
ϕ_4	$-A''^N \alpha \gamma$	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^2$	0	$\epsilon_2 - \frac{1}{2} A''^N (\alpha ^2 - \gamma^2) - \frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha \gamma$	0	
ϕ_5	$-\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \gamma^2$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^2$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^* \gamma$	ϵ_2	$-\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha \gamma$
ϕ_6	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \gamma^2$	$A''^N \alpha \gamma$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^N \alpha^* \gamma$	$\epsilon_2 + \frac{1}{2} A''^N (\alpha ^2 - \gamma^2)$

(4-29b)

onde os valores de α e γ estão dados por (4-26).

A matriz (4-29b) pode também ser escrita na seguinte forma simplificada:

$$\left(\begin{array}{c|c} \bar{\bar{M}}_{3 \times 3} & \bar{\bar{\Delta}}_{3 \times 3} \\ \hline \bar{\bar{\Delta}}_{3 \times 3}^+ & -\bar{\bar{M}}_{3 \times 3} \end{array} \right) \quad (4-29a)$$

Ao encontrarem-se os auto-valores aproximados desta matriz, por teoria de perturbação até segunda ordem, foi observado que as contribuições dos elementos d_{ij} das sub-matrizes $\bar{\bar{\Delta}}$ e $\bar{\bar{\Delta}}^+$ são da ordem (para o caso de campos magnéticos grandes): $\sim O(d_{ij}^2/2\epsilon_1) \approx 0.5$ gauss. Enquanto que as contribuições dos elementos fora da diagonal das sub-matrizes $\bar{\bar{M}}$ e $-\bar{\bar{M}}$ são importantes. Por esta razão pode-se considerar desprezíveis as contribuições dos elementos das sub-matrizes $\bar{\bar{\Delta}}$ e $\bar{\bar{\Delta}}^+$ aos auto-valores da matriz completa (4-29b).

Assim, a matriz (4-29a) pode ser considerada muito aproximadamente composta de dois blocos $\bar{\bar{M}}$ e $-\bar{\bar{M}}$. Então para encontrarem-se os auto-valores e as auto-funções que diagonalizam a matriz total (4-29b) é suficiente diagonalizar-se cada uma das sub-matrizes $\bar{\bar{M}}$ e $-\bar{\bar{M}}$, aplicando os métodos correspondentes à teoria de perturbação para o caso de estados-estacionários degenerados,

Ao diagonalizar a sub-matriz $\bar{\bar{M}}$, encontramos a seguinte equação para os auto-valores λ :

$$0 = (\epsilon_1 - \lambda) \{ (\epsilon_1 + p - \lambda)(\epsilon_1 - p - \lambda) - 2|q|^2 \} \quad (4-30)$$

onde:

$$p = \frac{A_{11}^N g_{11} \cos \theta}{2g(\theta)} \quad \text{e} \quad q = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{A_{12}^N g_{12} \sin \theta e^{-i\phi}}{2g(\theta)}$$

então, os auto-valores da sub-matriz $\bar{\bar{M}}$ são:

$$\lambda_1 = \epsilon_1 + \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)}, \quad \lambda_2 = \epsilon_1, \quad \lambda_3 = \epsilon_1 - \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} \quad (4-31a)$$

e os auto-valores da sub-matriz $-\bar{\bar{M}}$ são:

$$\lambda_4 = \varepsilon_2 - \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)}, \quad \lambda_5 = \varepsilon_2, \quad \lambda_6 = \varepsilon_2 + \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} \quad (4-31b)$$

$$\text{onde: } A^N(\theta) = \{ (g_{\parallel} A_{\parallel}^N \cos\theta)^2 + (g_{\perp} A_{\perp}^N \sin\theta)^2 \}^{1/2} \quad (4-32)$$

As auto-funções que diagonalizam a matriz (4-29) são:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= u_{11}\phi_1 + u_{21}\phi_2 + u_{31}\phi_3 & \chi_4 &= u_{11}\phi_4 + u_{21}\phi_5 + u_{31}\phi_6 \\ \chi_2 &= u_{12}\phi_1 + u_{22}\phi_2 + u_{32}\phi_3 & \chi_5 &= u_{12}\phi_4 + u_{22}\phi_5 + u_{32}\phi_6 \\ \chi_3 &= u_{13}\phi_1 + u_{23}\phi_2 + u_{33}\phi_3 & \chi_6 &= u_{13}\phi_4 + u_{23}\phi_5 + u_{33}\phi_6 \end{aligned} \quad (4-33)$$

onde os coeficientes u_{ij} ($i, j=1, 2, 3$) são os elementos da matriz unitária $\bar{U}$, que diagonaliza a sub-matriz $\bar{M}$ da matriz total (4-29):

$$\bar{\Lambda} = \bar{U}^{-1} \cdot \bar{M} \cdot \bar{U} \quad (4-34a)$$

dessenvolvendo este produto matricial na forma: $\bar{M} \cdot \bar{U} = \bar{U} \cdot \bar{\Lambda}$,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 + p & q^* & 0 \\ q & \varepsilon_1 & q^* \\ 0 & q & \varepsilon_1 - p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{31} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (4-34b)$$

A condição de normalização das auto-funções χ_i , implicam as relações adicionais:

$$\begin{aligned} 1 &= |u_{11}|^2 + |u_{21}|^2 + |u_{31}|^2 \\ 1 &= |u_{12}|^2 + |u_{22}|^2 + |u_{32}|^2 \\ 1 &= |u_{13}|^2 + |u_{23}|^2 + |u_{33}|^2 \end{aligned} \quad (4-35)$$

além das relações obtidas da condição de ortogonalidade destas auto-funções χ_i .

Assim, já logramos encontrar as auto-funções e os auto-valores do hamiltoniano $H_0^d + H'$ (4-33) e (4-31) respectivamente.

Portanto, definindo-se $(H_0^d + H')_d$ como o hamiltoniano $H_0^d + H'$ em sua forma diagonal, se tem:

$$\lambda_j \delta_{ij} = \langle \chi_i | (H_0^d + H')_d | \chi_j \rangle \quad i, j=1, 2, \dots, 6$$

A continuação vamos considerar a contribuição do hamiltoniano H'' aos resultados (4-31) e (4-33). Novamente o problema fica reduzido a encontrarem-se os auto-valores e as auto-funções do operador $(H_0^d + H')_d + H''$. Para isto, consideramos como auto-funções bases o produto de funções: $\chi_i |M_I^C\rangle = |\chi_i, M_I^C\rangle$, onde, $M_I^C = \pm 1/2$ implica nas auto-funções: $|\chi_i, +\rangle$ e $|\chi_i, -\rangle$.

No sistema de eixos principais de tensor $\bar{A}_{ax}^C$, e operando de maneira similar a (4-28), tem-se:

$$H'' = \sum_x A_x^C I_x^C + \sum_y A_y^C I_y^C + \sum_z A_z^C I_z^C \quad (4-36)$$

então usando as auto-funções bases ϕ_i :

$$\begin{array}{llll} \phi_1 = |\chi_1, +\rangle & \phi_2 = |\chi_1, -\rangle & \phi_3 = |\chi_2, +\rangle & \phi_4 = |\chi_2, -\rangle \\ \phi_5 = |\chi_3, +\rangle & \phi_6 = |\chi_3, -\rangle & \phi_7 = |\chi_4, +\rangle & \phi_8 = |\chi_4, -\rangle \\ \phi_9 = |\chi_5, +\rangle & \phi_{10} = |\chi_5, -\rangle & \phi_{11} = |\chi_6, +\rangle & \phi_{12} = |\chi_6, -\rangle \end{array}$$

pode-se encontrar os elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | (H_0^d + H')_d + H'' | \phi_j \rangle &= \langle \phi_i | (H_0^d + H')_d | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | H'' | \phi_j \rangle \\ &= \lambda_j \delta_{ij} + \langle \phi_i | H'' | \phi_j \rangle \quad i, j=1, 2, \dots, 12. \end{aligned}$$

onde: $\lambda_j = \lambda_1$ se $j=1, 2$; $\lambda_j = \lambda_2$ se $j=3, 4, \dots$, $\lambda_j = \lambda_6$ se $j=11, 12$.

Definindo as variáveis:

$$t = \frac{A_x^C g_x \cos \theta}{4g(\theta)} \quad e \quad r = \frac{A_z^C g_z \sin \theta e^{-i\phi}}{4g(\theta)}$$

a matriz resultante é da forma:

$$\begin{array}{c}
 \phi_1 \quad \phi_2 \quad \phi_3 \quad \phi_4 \quad \phi_5 \quad \phi_6 \quad \phi_7 \quad \phi_8 \quad \phi_9 \quad \phi_{10} \quad \phi_{11} \quad \phi_{12} \\
 \begin{array}{c}
 \phi_1 \\
 \phi_2 \\
 \phi_3 \\
 \phi_4 \\
 \phi_5 \\
 \phi_6 \\
 \phi_7 \\
 \phi_8 \\
 \phi_9 \\
 \phi_{10} \\
 \phi_{11} \\
 \phi_{12}
 \end{array}
 \left(\begin{array}{cccccc}
 \bar{\bar{M}}_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \bar{\bar{M}}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \bar{\bar{M}}_3 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \bar{\bar{M}}_4 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{\bar{M}}_5 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{\bar{M}}_6
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

(4-37a)

onde, cada sub-matriz $\bar{\bar{M}}_i$ é de 2x2, e tem a forma geral:

$$\begin{array}{c}
 \phi_j \quad \phi_{j+1} \\
 \phi_j \quad \left(\begin{array}{cc} \lambda_i + t & r \\ r^* & \lambda_i - t \end{array} \right) \quad j=1,3,5,7,9,11. \\
 \phi_{j+1}
 \end{array} \quad (4-37b)$$

Em (4-37a), $\bar{\bar{M}}_4 = -\bar{\bar{M}}_1$, $\bar{\bar{M}}_5 = -\bar{\bar{M}}_2$ e $\bar{\bar{M}}_6 = -\bar{\bar{M}}_3$. Isto é consequência da aproximação usada que nos levou às funções χ_1 (4-33).

Para encontrar as auto-funções que diagonalizam a matriz (4-37) e os auto-valores correspondentes, devemos observar que $t \ll \lambda_1$ e portanto os elementos diagonais da sub-matriz $\bar{\bar{M}}_1$ são mui aproximadamente iguais, logo de acordo à teoria de perturbação pa-ra o caso de estados estacionarios degenerados, é necessario diago-nalizar exatamente esta sub-matriz $\bar{\bar{M}}_1$.

A diagonalização de $\bar{\bar{M}}_1$ dá a seguinte equação para os auto-valores E:

$$0 = (\lambda_1 + t - E)(\lambda_1 - t - E) - |r|^2 \quad (4-38)$$

então, os auto-valores de $\bar{\bar{M}}_1$ são:

$$E_1 = \lambda_1 + \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_2 = \lambda_1 - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad (4-39a)$$

operando de forma similar com as sub-matrizes $\bar{\bar{M}}_2$ e $\bar{\bar{M}}_3$ encontram-se os auto-valores respetivos:

$$E_3 = \lambda_2 + \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_4 = \lambda_2 - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad (4-39b)$$

$$E_5 = \lambda_3 + \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_6 = \lambda_3 - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad (4-39c)$$

$$\text{onde: } A^C(\theta) = \{(g_{11}A_{11}^C \cos \theta)^2 + (g_{11}A_{11}^C \sin \theta)^2\}^{1/2} \quad (4-40)$$

Tendo em conta os valores de λ_1 (4-31), os auto-valores de (4-37) são da forma:

$$E_1 = \epsilon_1 + \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} + \frac{A^C(\theta)}{2g(\theta)} \quad E_2 = \epsilon_1 + \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_3 = \epsilon_1 + \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)}$$

$$E_4 = \epsilon_1 - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_5 = \epsilon_1 - \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} + \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_6 = \epsilon_1 - \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)}$$

$$E_7 = \epsilon_2 - \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_8 = \epsilon_2 - \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} + \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_9 = \epsilon_2 - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)}$$

$$E_{10} = \epsilon_2 + \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_{11} = \epsilon_2 + \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)} \quad E_{12} = \epsilon_2 + \frac{A^N(\theta)}{2g(\theta)} - \frac{A^C(\theta)}{4g(\theta)}$$

(4-41a)

ou escrito em forma compacta:

$$E(\theta) = \beta H g(\theta) M_S + \frac{A^N(\theta)}{g(\theta)} M_S M_I^N + \frac{A^C(\theta)}{g(\theta)} M_S M_I^C \quad (4-41b)$$

As auto-funções correspondentes aos auto-valores E_i (4-41a) são da forma:

$$F_i = a_{11}\phi_i + a_{21}\phi_{i+1} \quad i=1,3,5,7,9,11 \quad (4-42a)$$

$$F_j = a_{12}\phi_{j-1} + a_{22}\phi_j \quad j=2,4,6,8,10,12 \quad (4-42b)$$

onde, os coeficientes a_{kl} ($k,l=1,2$) são os elementos da matriz unitária que diagonaliza a sub-matriz $\bar{M}_1$ do operador $(H_0^d + H')_d + H''$:

$$\begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* \\ a_{12}^* & a_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 + t & r \\ r^* & \lambda_1 - t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (4-43)$$

tendo em conta a condição de normalização das auto-funções F_i e F_j encontra-se:

$$a_{12} = -a_{21} \quad \text{e} \quad a_{22} = a_{11} \quad (4-44a)$$

$$a_{11} = \left\{ \frac{1}{2} + \frac{A'' g'' \cos \theta}{2A^C(\theta)} \right\}^{1/2} e^{-i\phi} \quad a_{21} = \left\{ \frac{1}{2} - \frac{A'' g'' \cos \theta}{2A^C(\theta)} \right\}^{1/2} \quad (4-44b)$$

Portanto, encontramos as auto-funções (4-42) e os auto-valores (4-41) do hamiltoniano $(H_0^d + H')_d + H''$, tal que:

$$E_j \delta_{ij} = \langle F_i | \{ (H_0^d + H')_d + H'' \}_d | F_j \rangle \quad i, j = 1, 2, \dots, 12 \quad (4-45)$$

onde, $\{ (H_0^d + H')_d + H'' \}_d$ é o hamiltoniano $(H_0^d + H')_d + H''$ diagonalizado.

Como foi dito ao início destes cálculos nosso objetivo é encontrar uma expressão para as transições de RPE, $\Delta E(\theta)$ a frequência conatante; porque desta maneira vão se conhecer as posições de cada uma das linhas do espectro em função da orientação do campo magnético.

As transições permitidas induzidas pela radiação de microondas de frequência $\omega = 2\pi\nu$, são dadas pela relação geral (1-7):

$$P_{if} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\langle F_f | H_1(t) | F_i \rangle|^2 \delta(\omega_{if} - \omega)$$

onde, F_i e F_f são os estados iniciais e finais, e $\hbar\omega_{if}$ é a diferença entre as energias do estado final E_f e inicial E_i . O hamiltoniano $H_1(t)$ é da forma:

$$H_1(t) = \beta \vec{S} \cdot \vec{g}_{ax} \cdot \vec{H}_1(t) \quad (4-46a)$$

aqui, $\vec{H}_1(t)$ é o campo magnético oscilante da radiação de microondas (1-6). Este é perpendicular ao campo magnético estático $\vec{H}$.

De maneira similar a (4-19), no sistema de eixos principais do tensor $\vec{g}$ (fig. 16b), $H_1(t)$ é da forma:

$$H_1(t) = \beta (g_x H_{1x} \hat{S}_x + g_y H_{1y} \hat{S}_y + g_z H_{1z} \hat{S}_z) \quad (4-46b)$$

portanto,

$$\begin{aligned} \langle F_f | H_1(t) | F_i \rangle &= \beta g_x H_{1x} \langle F_f | \hat{S}_x | F_i \rangle + \beta g_y H_{1y} \langle F_f | \hat{S}_y | F_i \rangle + \\ &\quad \beta g_z H_{1z} \langle F_f | \hat{S}_z | F_i \rangle \end{aligned}$$

Usando as funções F dadas por (4-42) e tendo em conta (4-44), juntamente com a condição de ortogonalidade das funções χ_i (4-33), encontra-se que:

$$0 \neq \langle F_f | H_1(t) | F_i \rangle \quad \text{se } |i-f| = 6 \quad (4-47)$$

esta condição, está de acordo com as regras de transição para o caso de RPE: $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I^N = \Delta M_I^C = 0$.

Tendo em conta (4-47), encontra-se para $f=i+6$:

$$\langle F_f | H_1(t) | F_i \rangle = \frac{\beta}{2} g_x H_{1x} (\alpha^* \alpha^* - \gamma^2) - \frac{i}{2} \beta g_y H_{1y} (\alpha^* \alpha^* + \gamma^2) + \beta g_z H_{1z} \alpha^* \gamma \quad (4-48)$$

onde, α e γ estão dados por (4-26).

Como $\vec{H}_1(t)$ é perpendicular a $\vec{H}$, e no sistema de eixos principais de tensor $\vec{g}$ a orientação de $\vec{H}$ é definido pelos ângulos θ e ϕ (fig.18b), então os cossenos diretores de $\vec{H}_1(t)$ neste sistema de eixos são: $\cos\theta\cos\phi$, $\cos\theta\sin\phi$, $-\sin\theta$. Logo (4-48) nos leva ao seguinte resultado:

$$|\langle F_f | H_1(t) | F_i \rangle|^2 = \frac{\beta^2 H_1^2}{4} \left(\frac{g_{\parallel}^2 g_{\perp}^2}{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta} \right) \quad (4-49)$$

o fator entre parenteses deve multiplicar a intensidade das linhas de RPE correspondentes a cada uma das seguintes transições permitidas:

$$\begin{aligned} P_1(\theta_1) &= E_1 - E_7 = \beta H g(\theta_1) + \frac{A^N(\theta_1)}{g(\theta_1)} + \frac{A^C(\theta_1)}{2g(\theta_1)} \\ P_2(\theta_1) &= E_2 - E_8 = \beta H g(\theta_1) + \frac{A^N(\theta_1)}{g(\theta_1)} - \frac{A^C(\theta_1)}{2g(\theta_1)} \\ P_3(\theta_1) &= E_3 - E_9 = \beta H g(\theta_1) + \frac{A^C(\theta_1)}{2g(\theta_1)} \\ P_4(\theta_1) &= E_4 - E_{10} = \beta H g(\theta_1) - \frac{A^C(\theta_1)}{2g(\theta_1)} \\ P_5(\theta_1) &= E_5 - E_{11} = \beta H g(\theta_1) - \frac{A^N(\theta_1)}{g(\theta_1)} + \frac{A^C(\theta_1)}{2g(\theta_1)} \\ P_6(\theta_1) &= E_6 - E_{12} = \beta H g(\theta_1) - \frac{A^N(\theta_1)}{g(\theta_1)} - \frac{A^C(\theta_1)}{2g(\theta_1)} \end{aligned} \quad (4-50)$$

onde fizemos a mudança de θ para θ_1 , para ressaltar que (4-50) corresponde às posições das linhas de RPE produzidas pelos radicais, que estão rodando em torno da direção $\langle 111 \rangle$.

O campo magnético estático $\vec{H}$ está rodando no plano cristalográfico (100) e sua orientação está definida pelo ângulo θ (fig. 18a) que forma com a direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$.

Então em função deste ângulo θ , o valor de θ_1 que deve ir em (4-50) é dado por:

$$\operatorname{tg}\theta_1 = \frac{(2 - 2\operatorname{sen}\theta\cos\theta)^{1/2}}{\operatorname{sen}\theta + \cos\theta} \quad (4-51a)$$

De maneira similar encontram-se as posições das linhas de RPE correspondentes aos radicais que estão rodando em torno das outras três direções $\langle 111 \rangle$ não equivalentes.

Assim para os radicais que estão rodando em torno das direções: $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ e $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$ as posições das linhas de RPE que estão dadas respectivamente por: $P_i(\theta_2)$, $P_i(\theta_3)$ e $P_i(\theta_4)$ (onde, $i = 1, 2, \dots, 6$) têm a mesma forma que (4-50), com a diferença que as variáveis θ_2 , θ_3 e θ_4 substituí θ_1 em cada caso. Estes ângulos θ_2 , θ_3 e θ_4 são os formados pelo campo magnético $\vec{H}$ e as direções respectivas $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ e $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$; e seus valores em função de θ são:

$$\operatorname{tg}\theta_2 = - \frac{(2 - 2\operatorname{sen}\theta\cos\theta)^{1/2}}{\operatorname{sen}\theta + \cos\theta} \quad (4-51b)$$

$$\operatorname{tg}\theta_3 = \frac{(2 + 2\operatorname{sen}\theta\cos\theta)^{1/2}}{\cos\theta - \operatorname{sen}\theta} \quad (4-51c)$$

$$\operatorname{tg}\theta_4 = \frac{(2 + 2\operatorname{sen}\theta\cos\theta)^{1/2}}{\operatorname{sen}\theta - \cos\theta} \quad (4-51d)$$

Os espectros de RPE obtidos experimentalmente são, para cada orientação de campo magnético, a resultante da superposição das 24 linhas $P_i(\theta_1)$, $P_i(\theta_2)$, $P_i(\theta_3)$, $P_i(\theta_4)$ ($i=1, 2, \dots, 6$).

A complexidade dos espectros depende principalmente, dos valores das componentes anisotrópicas de cada um dos tensores:

$\bar{g}$, $\bar{A}_{ax}^N$, $\bar{A}_{ax}^C$ e do movimento de rotação dos radicais.

Conhecendo as posições de cada uma das linhas em função do ângulo que forma o campo magnético $\vec{H}$ ao girar no plano cristalográfico (100), já estamos em condições de simular os espectros experimentais mediante o uso de um computador.

O próximo passo é dar algum tipo de forma de linha às linhas do espectro de RPE, além de dar valores adequados à largura

FIGURA 19.- Espectro de RPE experimental (—) e simulado (----) do radical CNO^{2-} a 20°K , quando o campo magnético está orientado na direção $\langle 110 \rangle$.

ΔH_{pp} destas linhas, e aos diferentes parâmetros magnéticos que intervêm em (4-50):

Em nosso caso simulamos os espectros (no computador, IBM 1130 do CPD da EESC) usando formas de linhas Gaussianas (1-29) e Lorentzianas (1-30), sendo que estas últimas reproduziram fielmente os espectros experimentais para as diferentes orientações do campo magnético. O valor usado para a largura da linha: $\Delta H_{pp} = 7.3$ gauss (que é aproximadamente o mesmo para as linhas de campo baixo e alto), foi determinado dos espectros experimentais quando o campo magnético é paralelo às direções $\langle 100 \rangle$ (fig. 17). Os valores das componentes dos tensores $\bar{g}_{ax}$, $\bar{A}_{ax}^N$ e $\bar{A}_{ax}^C$ que produzem as melhores simulações dos espectros experimentais são:

$$g_{||} = 2.0050 \quad A_{||}^N = |38.6 \pm 0.6| \text{ G} \quad A_{||}^C = |22.8 \pm 0.6| \text{ G}$$

$$g_{\perp} = 1.9994 \quad A_{\perp}^N = |50.7 \pm 0.3| \text{ G} \quad A_{\perp}^C = |9.6 \pm 0.3| \text{ G}$$

Um resumo destes resultados é mostrado na tabela III onde os valores das componentes dos tensores hfs do nitrogênio e do carbono correspondem a suas componentes anisotrópicas (1-20). Na figura 19 está mostrado o espectro experimental e simulado superpostos, para o caso em que o campo magnético é paralelo à direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$.

Das expressões para $g(\theta)$ (4-24), $A^N(\theta)$ (4-32) e $A^C(\theta)$ (4-40), é fácil provar que, quando o campo magnético é paralelo à direção $\langle 100 \rangle$ ($\theta = 0$) ou à direção $\langle 010 \rangle$ ($\theta = 90$), se obtêm as equações (4-13), (4-14) e (4-15) que faltavam ser justificadas.

A análise de todos os resultados encontrados devido ao comportamento dos radicais à temperatura de 20°K , nos dão as seguintes informações sobre o radical:

- 1) O "tumbling" do radical fica reduzido a um movimento de reorientação em torno das direções cristalográficas não equivalentes $\langle 111 \rangle$, isto manifesta-se experimentalmente em um aumento da largura das linhas hiperfinas; este efeito será discutido com mais detalhe na seção 4.4.3
- 2) Com os valores das componentes anisotrópicas dos tensores hfs do nitrogênio e carbono pode-se estimar as densidades de spin do eletron desemparelhado nos orbitais atômicos destes elementos (será discutido na seção 4.5), e saber se o radical contém em sua estrutura algum outro elemento de spin nuclear nulo. Adiantamos

que nossos resultados indicam que o radical detectado tem em sua estrutura no mínimo três elementos; e tendo em conta a caraterística dos espectros de RPE a 77 °K pode-se concluir que a estrutura do radical não deve conter um número grande de elementos.

Levando-se em conta estas novas conclusões, suspeitariamos inicialmente que nosso radical fôsse a molécula linear CNO° e que sua "provavel" formação estaria dado pela equação:

aconteçe que esta molécula já foi estudada mui cuidadosamente por Carrington et al,¹⁷ êles encontraram valores para os parâmetros magnéticos da molécula que são diferentes dos nossos. Outras caraterísticas deduzidas dos espectros a 1.6 °K também nos levam a excluir a possibilidade de que o radical seja a molécula linear CNO° .

Uma impureza iônica que se forma com facilidade no momento de crescer os cristais de KCl dopados com cianêto de potasio sobretudo quando existem grandes quantidades de impurezas de oxigênio, são os íons NO_2^- e NO_3^- . Estes íons são produzidos por oxidação do íon CN^- ¹⁸. Estas impurezas não foram detectadas em nossos cristais antes ou após da irradiação com luz ultra-violeta, porque não foi obtida nenhuma banda de absorção em 1285 e 1395 cm^{-1} (ver seção 2.4) que correspondem ao NO_2^- e NO_3^- respetivamente. Portanto é excluido também a possibilidade de que o radical detectado seja formado por carbono combinado com alguns dêstes íons.

4.4.2 ESPECTRO DE RPE A 1.6 °K

Se continuamos esfriando o cristal a temperaturas menores que 20 °K novamente o espectro de RPE perde resolução, as linhas hiperfinas se alargam continuamente de tal maneira que o espectro resultante fica extremamente complexo (figura 20). A anistrópia do tensor $\bar{g}$ e dos tensores de hfs manifesta-se mudando a forma do espectro ao variar-se a orientação do campo magnético.

Aproximadamente a 1.6 °K foi estudado o comportamento dos espectros ao se fazer uma variação ângular do campo magnético nos planos cristalográficos (100) e (110). Nenhuma orientação do campo magnético permitiu-nos conseguir um espectro que mostrasse suas linhas resolvidas para poder determinar diretamente os valores das componentes dos tensores magnéticos a esta temperatura, e

assim proceder da maneira análoga ao caso da análise dos espectros a 20 °K.

Obviamente, também nesta temperatura de 1.6 °K foi impossível determinar-se diretamente a dependência com a orientação do campo magnético de cada uma das linhas individuais.

Nós admitimos que a esta temperatura o hamiltoniano, perdeu a simetria axial devido à reorientação que possuía a 20 °K, agora o radical deve estar muito aproximadamente quieto dentro da matriz hospedeira. O congelamento do "tumbling" do radical faz com que agora se tenha uma simetria ortorrômbica e consequentemente cada um dos tensores magnéticos é definido por suas três componentes principais.

Estas características do movimento de reorientação do radical ao esfriar o cristal de 77 °K a 1.6 °K, já foi observado anteriormente em outros radicais que também estão atrapados em matrizes de KCl^{13,18,19}, e foi sempre conclusivo que estes radicais têm uma estrutura dobrada; o que é um resultado de se esperar. Porque, um radical (ou uma molécula) linear não apresentaria este comportamento para seu movimento de reorientação.

Este resultado suporta a exclusão do radical linear CNO⁰ que foi antecipado na seção anterior com base nos valores dos parâmetros magnéticos.

Supondo-se uma estrutura dobrada para o radical detectado por nós e tendo em conta que este radical não pode conter um número grande de elementos; vamos proceder à identificação do radical a partir do ião CNO⁻, que ocupa um lugar substitucional na matriz de KCl e cuja presença é demonstrada pelo espectro infra-vermelho.

Se o efeito da irradiação ultra-violeta é produzir elétrons livres e estes são capturados pelos íons CNO⁻ então se formará o radical paramagnético CNO²⁻, que tem a seguinte característica: este radical tem em sua estrutura 17 elétrons de valência e portanto deve ser de geometria dobrada de acordo às conclusões de Walsh²⁰, em seu estudo de moléculas triatômicas.

Por estas razões nós "identificamos o radical detectado como CNO²⁻". É consistente com esta identificação a discussão feita na seção 4.3 ao se explicar porque os radicais CNN⁻/CNON⁻ formam-se em menor concentração que os radicais NCN⁻/NCNO⁻, devido à formação competitiva desta nova espécie. Também os cálculos que vamos desenvolver para encontrar as componentes de cada um dos ten-

FIGURA 20.- Espectro de RPE (—) a 1.6°K do radical CNO^{2-} , quando o campo magnético $\vec{H}$ é paralelo à direção $\langle 001 \rangle$. Também é mostrado o espectro correspondente à segunda derivada da linha de absorção (---).

sores magnéticos é consistente com a identidade atribuída ao radical
O hamiltoniano de spin apropriado para os espectros,
a esta temperatura (1.6 °K) é da forma:

$$H = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A}^N \cdot \vec{I}^N + \vec{S} \cdot \vec{A}^C \cdot \vec{I}^C \quad (4-52a)$$

aqui, $\vec{g}$ é o tensor fator-g eletrônico, $\vec{A}^N$ e $\vec{A}^C$ são os tensores hfs do nitrogênio e carbono respectivamente.

Quando o campo magnético gira no plano (100), os espectros de RPE correspondentes à orientação do campo nas direções cristalográficas <100> e <010> têm a mesma forma, isto significa (como é provado pelos outros espectros com orientações de campo magnético diferentes) que a estrutura e orientação do radical, é tal que sua hamiltoniana de spin (4-52a) é invariável por uma reflexão no plano cristalográfico (110). Esta informação nos ajudará a determinar as diferentes constantes magnéticas do radical e sua orientação na matriz de KCl. A forma do espectro de RPE quando o campo magnético é paralelo à direção <001> e sua segunda derivada é mostrado na figura 20.

Para encontrar os valores das componentes de cada um dos tensores que intervêm em (4-52a), foi necessário fazer-se uma simulação dos espectros de RPE em função da orientação do campo magnético. O processo agora é mais complicado que no caso da análise dos espectros a 20 °K, porque, excetuando a condição geral referente ao traço destes tensores, nós não dispomos de algum dado quantitativo, e somente de observações qualitativas extraídas do comportamento dos espectros a esta temperatura

A melhor simulação dos espectros de RPE a 1.6 °K foi obtida procedendo-se na seguinte ordem:

- 1) Atribuímos alguma orientação plausível relativamente à matriz hospedeira do enlace dos elementos do radical detectado.
- 2) Associamos sistemas de eixos principais plausíveis a cada um dos tensores que definem o hamiltoniano de spin.
- 3) Calculamos, usando teoria de perturbação a posição de cada uma das linhas que compõem o espectro e,
- 4) Admitimos formas de linhas Lorentzianas ou Gaussianas e comparamos os espectros simulados com os espectros experimentais para diferentes orientações do campo magnético.

Para o primeiro passo devemos levar em conta a análise inicial já feita, o seja que o hamiltoniano de spin é simétrico

com respeito ao plano cristalográfico (110), logo pode-se supor que os radicais estão contidos nos seis planos cristalográficos (110) não equivalentes.

Outra observação que deve-se levar em conta é a seguinte: ao descer a temperatura do cristal de 20 °K a 1.6 °K a forma dos espectros não sofrem uma mudança drástica para algumas orientações do campo magnético ($\vec{H} \parallel \langle 100 \rangle$ e $\vec{H} \parallel \langle 010 \rangle$). O que muda muito claramente é a largura das linhas, este efeito nos induz a pensar que o radical modifica muito pouco a simetria axial que os tensores apresentam a 20 °K.

Depois desta última observação é razoável admitir-se que o enlace do nitrogênio e do carbono "N-C" está orientado nas direções $\langle 111 \rangle$. É bom adiantar, que se consideramos que os tensores magnéticos permanecem muito aproximadamente com simetria axial ainda a 1.6 °K, as direções dos enlaces N-C não correspondem aos eixos de simetria destes tensores e portanto do radical (discussão a este respeito é feita na seção 4.5).

Como em cada plano (110) existem duas direções $\langle 111 \rangle$ não equivalentes, estarão serão 12 as direções $\langle 111 \rangle$ que devem ser levadas em conta para os enlaces N-C. Na figura 21a, está mostrado o plano (110) e os dois enlaces nas direções $\langle 111 \rangle$ não equivalentes.

Com respeito à direção do enlace do nitrogênio com o oxigênio "N-O" somente sabemos que esta direção deve formar com a direção do enlace N-C um ângulo compreendido entre 90° e 180°¹⁰. Isto faz com que, para cada enlace N-C do radical, existam duas direções não equivalentes do enlace N-O. Assim, no momento de ser feito a simulação dos espectros de RPE, deve-se levar em conta a contribuição de um total de 24 radicais CNO²⁻.

Agora iniciaremos a discussão do segundo passo: depois de tentar as mais prováveis orientações dos eixos principais, de cada um dos tensores $\vec{g}$, $\vec{A}^N$ e $\vec{A}^C$, chegamos à conclusão de que a melhor simulação dos espectros experimentais se obtém com um único sistema de eixos principais para os três tensores. Na figura 21b. está mostrado o sistema de eixos principais "xyz" para o caso em que o radical esteja no plano (110) e com o enlace N-C na direção $\langle 111 \rangle$. Aqui, $\vec{i}_1$ é paralelo à direção $\langle 111 \rangle$, $\vec{i}_2$ é perpendicular a $\vec{i}_1$ e encontram-se no plano (110), $\vec{i}_3$ é perpendicular ao plano (110) que contém o radical. xyz, formam um sistema direito de eixos coordenados e $\vec{i}_1$, $\vec{i}_2$ e $\vec{i}_3$ são os vetores unitários respectivos em cada uma das direções x, y e z.

FIGURA 21.- a) Plano cristalográfico (110) com dois enlaços C-N paralelas a duas direções $\langle 111 \rangle$ não equivalentes (na verdade dentro do cristal cada plano contem um só radical). b) Sistema de eixos principais dos tensores $\bar{g}$, $\bar{A}^N$ e $\bar{A}^C$, quando o enlaço C-N está orientado na direção $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ a qual está no plano-xy

Note-se que estes eixos não são os mesmos, que aqueles usados na descrição do espectro axial na seção 4.4.1 (fig.18b) Em particular o eixo-z, definido na direção <111> no caso de simetria axial, agora o chamamos eixo-x.

Até aqui fizemos uma discussão sobre a identificação e forma geométrica do radical, além disso, foi feita considerações razoáveis sobre a simetria do tensor $\bar{g}$ e dos tensores hfs. Para determinarem-se os valores das componentes destes tensores, inicialmente devemos desenvolver os cálculos que nos dão as posições das linhas hiperfinas.

O terceiro passo vai ser desenvolvido de maneira similar ao seguido no estudo dos espectros de RPE a 20 °K. A diferença notável é que agora cada um dos tensores tem três valores principais diferentes, e isto evidentemente complica um pouco mais os cálculos a ser feitos.

O hamiltoniano de spin (4-52a) pode ser escrito como:

$$H = H_0 + H' + H'' \quad (4-52b)$$

onde, $H_0 = \beta \vec{S} \cdot \bar{g} \cdot \vec{H}$, $H' = \vec{S} \cdot \bar{A}^N \cdot \vec{I}^N$ e $H'' = \vec{S} \cdot \bar{A}^C \cdot \vec{I}^C$. Como as energias, correspondentes aos termos de interação hiperfina H' e H'' são muito menores que o correspondente ao termo Zeeman eletrônico H_0 , então é possível fazer-se o cálculo das energias correspondentes ao hamiltoniano H pelo uso da teoria de perturbação, mais, nós tentaremos fazer uma solução mais exata do problema.

Todos os cálculos vão ser feitos no sistema de eixos principais "xyz" dos tensores $\bar{g}$, $\bar{A}^N$ e $\bar{A}^C$. Se o campo magnético tem uma orientação no sistema de eixos xyz dado pelos cossenos diretores (m,n,l), então H_0 é dado por:

$$H = \beta (\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z) \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} mH \\ nH \\ lH \end{pmatrix}$$

$$= \beta H (mg_x \hat{S}_x + ng_y \hat{S}_y + lg_z \hat{S}_z) \quad (4-53a)$$

ou utilizando-se as matrizes de spin para o caso $S = 1/2$ (4-20) encontra-se:

$$H_0 = \frac{\beta H}{2} \begin{pmatrix} lg_z & mg_x - ing_y \\ mg_x + ing_y & -lg_z \end{pmatrix} \quad (4-53b)$$

a diagonalização desta matriz dá os seguintes auto-valores para H_0 :

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2} \beta H g \quad \epsilon_2 = -\frac{1}{2} \beta H g \quad (4-54)$$

onde: $g^2 = (mg_x)^2 + (ng_y)^2 + (lg_z)^2 \quad (4-55)$

As auto-funções bases para $S = 1/2$: $|1/2\rangle = |+\rangle$ e $|-1/2\rangle = |-\rangle$ que dão a matriz (4-53b), agora devem mixturarse para dar as auto-funções cujos auto-valores são ϵ_1 e ϵ_2 (4-54). Se ψ_1 e ψ_2 são as auto-funções de auto-valores ϵ_1 e ϵ_2 respetivamente então

$$\begin{aligned} \psi_1 &= a|+\rangle + b|-\rangle \\ \psi_2 &= c|+\rangle + e|-\rangle \end{aligned} \quad (4-56a)$$

os coeficientes a , b , c , e são os elementos da matriz unitaria que diagonaliza H_0 :

$$\begin{pmatrix} a^* & b^* \\ c^* & e^* \end{pmatrix} \cdot H_0 \cdot \begin{pmatrix} a & c \\ b & e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} = H_0^d \quad (4-57)$$

daquí encontramos: $c = -b^*$, $e = a^*$,

$$a = \frac{mg_x - ing_y}{\sqrt{2g(g - lg_z)}}, \quad b = \frac{g - lg_z}{\sqrt{2g(g - lg_z)}} \quad (4-58)$$

Estão êstes resultados podem sêr escritos ressumidamente na forma:

$$\epsilon_j \delta_{ij} = \langle \psi_i | H_0^d | \psi_j \rangle \quad i, j=1, 2 \quad (4-59)$$

A continuação deve-se encontrar os auto-valores e as auto-funções do operador $H_0^d + H'$ para isto, vamos encontrar os elementos de matriz dêste hamiltoniano, tomando como funções bases o

produto de funções: $\Psi_i |M_I^N\rangle = |\Psi_i, M_I^N\rangle : |\Psi_i, +\rangle, |\Psi_i, 0\rangle$ e $|\Psi_i, -\rangle$.

No sistema de eixos principais "xyz", H' é dado por:

$$H' = S_X^A N \hat{I}_X^N + S_Y^A N \hat{I}_Y^N + S_Z^A N \hat{I}_Z^N \quad (4-60)$$

então, tomando as funções bases ϕ_i :

$$\begin{aligned} \phi_1 &= |\Psi_1, +\rangle & \phi_2 &= |\Psi_1, 0\rangle & \phi_3 &= |\Psi_1, -\rangle \\ \phi_4 &= |\Psi_2, +\rangle & \phi_5 &= |\Psi_2, 0\rangle & \phi_6 &= |\Psi_2, -\rangle \end{aligned}$$

os elementos de matriz do operador $H_0^d + H'$, são:

$$\langle \phi_i | H_0^d + H' | \phi_j \rangle = \epsilon_j \delta_{ij} + \langle \phi_i | H' | \phi_j \rangle \quad i, j=1, 2, \dots, 6$$

onde, $\epsilon_j = \epsilon_1$ se $j < 4$, e $\epsilon_j = \epsilon_2$ se $j > 3$.

A matriz resultante é da forma:

$$\begin{array}{c} \phi_1 \quad \phi_2 \quad \phi_3 \quad \phi_4 \quad \phi_5 \quad \phi_6 \\ \begin{pmatrix} & & & & & \\ & \bar{M} & & & \bar{\Delta} & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ \bar{\Delta}^+ & & & & -\bar{M} & \\ & & & & & \end{pmatrix} \end{array} \quad (4-61a)$$

os elementos da matriz $\bar{\Delta}$ (e de seu adjunto $\bar{\Delta}^+$) pelas mesmas razões usadas no caso de simetria axial (4-29a), podem ser consideradas de contribuição desprezível a os auto-valores da matriz (4-61a). Enquanto que os elementos da matriz $\bar{M}$ e $-\bar{M}$ dão contribuição importante

Con tudo, deixamos dito que também foi calculado os auto-valores da matriz (4-61a) levando em conta as contribuições dos elementos da matriz $\bar{\Delta}$ e $\bar{\Delta}^+$, e foi comprovado que os espectros simulados são insensíveis às contribuições destes elementos.

Então, para diagonalizar a matriz (4-61a), é suficiente diagonalizar as sub-matrizes $\bar{M}$ e $-\bar{M}$.

Usando os valores a e b, definidos em (4-58), a sub-matriz $\bar{M}$ tem a forma:

$$\left(\begin{array}{ccc} \epsilon_1 + \frac{1}{2} A_z^N (|a|^2 - b^2) & \frac{\sqrt{2}}{4} b \{ A_x^N (a+a^*) + A_y^N (a-a^*) \} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{4} b \{ A_x^N (a+a^*) - A_y^N (a-a^*) \} & \epsilon_1 & \frac{\sqrt{2}}{4} b \{ A_x^N (a+a^*) + A_y^N (a-a^*) \} \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{4} b \{ A_x^N (a+a^*) - A_y^N (a-a^*) \} & \epsilon_1 - \frac{1}{2} A_z^N (|a|^2 - b^2) \end{array} \right)$$

Esta sub-matriz, é hermitiana como era de se esperar. A diagonalização desta sub-matriz, dá os seguintes auto-valores:

$$\lambda_1 = \epsilon_1 + \frac{A^N}{2g}, \quad \lambda_2 = \epsilon_1 \quad \lambda_3 = \epsilon_1 - \frac{A^N}{2g} \quad (4-62a)$$

$$\text{onde: } (A^N)^2 = (mg_x A_x^N)^2 + (ng_y A_y^N)^2 + (lg_z A_z^N)^2 \quad (4-63)$$

e os auto-valores da sub-matriz - $\bar{M}$ são:

$$\lambda_4 = \epsilon_2 - \frac{A^N}{2g}, \quad \lambda_5 = \epsilon_2 \quad \lambda_6 = \epsilon_2 + \frac{A^N}{2g} \quad (4-62b)$$

As auto-funções que correspondem a estes auto-valores λ , são agora combinações lineares das auto-funções iniciais ϕ . Procedendo-se de maneira análoga à discussão feita no caso dos espectros a 20 °K, encontramos que estas auto-funções são:

$$x_i = \sum_{j=1}^3 u_{ji} \phi_j \quad (i=1,2,3), \quad x_k = \sum_{j=1}^3 u_{jk-3} \phi_{j-3} \quad (k=4,5,6) \quad (4-33)$$

onde os coeficientes u_{ji} , são os elementos da matriz unitária $\bar{U}$, que diagonaliza a sub-matriz $\bar{M}$ do operador $H_0^d + H'$ (4-34).

Estas funções x devem satisfazer a condição de ortogonalização:

$$\delta_{ij} = \langle x_i | x_j \rangle \quad i, j=1,2,\dots,6 \quad (4-35)$$

então, agora pode-se escrever:

$$\lambda_j \delta_{ij} = \langle \chi_i | (H_0^d + H')_d | \chi_j \rangle \quad i, j=1, 2, \dots, 6 \quad (4-64)$$

aqui, $(H_0^d + H')_d$ é o hamiltoniano $H_0^d + H'$ diagonalizado.

Agora vamos considerar o efeito do hamiltoniano H'' , nos resultados até agora encontrados. O problema fica reduzido à de terminação dos auto-valores e auto-funções do hamiltoniano:

$$(H_0^d + H')_d + H''$$

para isto, construímos as auto-funções bases, $\chi_i |M_I^C\rangle = |\chi_i, M_I^C\rangle$; $|\chi_i, +\rangle$ e $|\chi_i, -\rangle$. Já que $M_I^C = 1/2$.

No sistema de eixos principais "xyz", H'' é dado por:

$$H'' = S_x A_x^C \hat{I}_x^C + S_y A_y^C \hat{I}_y^C + S_z A_z^C \hat{I}_z^C \quad (4-65)$$

estão usando-se as auto-funções ϕ_j ($j=1, 2, \dots, 12$) que têm a mesma forma que aquelas usadas no caso da discussão dos espectros a 20 °K, (pag. 61, eq. 4-37) pode-se determinar os elementos de matriz do operador $(H_0^d + H')_d + H''$:

$$\langle \phi_i | (H_0^d + H')_d + H'' | \phi_j \rangle = \lambda_j \delta_{ij} + \langle \phi_i | H'' | \phi_j \rangle \quad i, j=1, 2, \dots, 12$$

onde, $\lambda_j = \lambda_1$ se $j=1, 2$, $\lambda_j = \lambda_2$ se $j=3, 4$, ... $\lambda_j = \lambda_6$ se $j=11, 12$

A matriz resultante é da mesma forma que a matriz da da pela equação (4-37a), somente que agora os elementos da sub-matriz $\bar{M}_i$ ($i=1, 2, 3$) têm valores diferentes aos de (4-37b).

A sub-matriz $\bar{M}_i$ tem a forma geral:

$$\begin{matrix} & \phi_j & \phi_{j-1} \\ \phi_j & \left(\begin{array}{cc} \lambda_j + t & r \\ r^* & \lambda_j - t \end{array} \right) & \\ \phi_{j+1} & & \end{matrix} \quad j=1, 3, 5, 7, 9, 11 \quad (4-37c)$$

onde: $t = \frac{lg_z A_z^C}{4g}$, $r = \frac{mg_x A_x^C}{4g} - i \frac{ng_y A_y^C}{4g}$

Procedendo da maneira análoga ao caso da simetria a

20 °K, para diagonalizar a matriz total (4-37a), é suficiente diagonalizar-se uma das sub-matrizes $\bar{M}_1$. Lembrando que estamos considerando $\bar{M}_4 = -\bar{M}_1$, $\bar{M}_5 = -\bar{M}_2$ e $\bar{M}_6 = -\bar{M}_3$, a diagonalização de $\bar{M}_1$ dá os auto-valores:

$$E_1 = \lambda_1 + \frac{A^C}{4g}, \quad E_2 = \lambda_1 - \frac{A^C}{4g} \quad (4-66a)$$

$$\text{onde: } (A^C)^2 = (mg_x A_x^C)^2 + (ng_y A_y^C)^2 + (lg_z A_z^C)^2 \quad (4-67)$$

a diagonalização de $\bar{M}_2$ e $\bar{M}_3$ dá os auto-valores respectivos:

$$E_3 = \lambda_2 + \frac{A^C}{4g}, \quad E_4 = \lambda_2 - \frac{A^C}{4g} \quad (4-66b)$$

$$E_5 = \lambda_3 + \frac{A^C}{4g}, \quad E_6 = \lambda_3 - \frac{A^C}{4g} \quad (4-66c)$$

os auto-valores de $\bar{M}_4$, $\bar{M}_5$ e $\bar{M}_6$ serão os negativos dos auto-valores de $\bar{M}_1$, $\bar{M}_2$ e $\bar{M}_3$ respectivamente.

Levando-se em conta os valores de λ_i (4-62), os auto-valores do hamiltoniano $(H_0^d + H')_d + H''$ são:

$$E_1(mn1) = \epsilon_1 + \frac{A^N}{2g} + \frac{A^C}{4g} \quad E_2(mn1) = \epsilon_1 + \frac{A^N}{2g} - \frac{A^C}{4g} \quad E_3(mn1) = \epsilon_1 + \frac{A^C}{4g}$$

$$E_4(mn1) = \epsilon_1 - \frac{A^C}{4g} \quad E_5(mn1) = \epsilon_1 - \frac{A^N}{2g} + \frac{A^C}{4g} \quad E_6(mn1) = \epsilon_1 - \frac{A^N}{2g} - \frac{A^C}{4g}$$

$$E_7(mn1) = \epsilon_2 - \frac{A^N}{2g} - \frac{A^C}{4g} \quad E_8(mn1) = \epsilon_2 - \frac{A^N}{2g} + \frac{A^C}{4g} \quad E_9(mn1) = \epsilon_2 - \frac{A^C}{2g}$$

$$E_{10}(mn1) = \epsilon_2 + \frac{A^C}{2g} \quad E_{11}(mn1) = \epsilon_2 + \frac{A^N}{2g} - \frac{A^C}{4g} \quad E_{12}(mn1) = \epsilon_2 + \frac{A^N}{2g} + \frac{A^C}{4g} \quad (4-68a)$$

ou escrito em forma compacta;

$$E(mn1) = \beta H g(mn1) + \frac{A^N(mn1)}{g(mn1)} M_S M_I^N + \frac{A^C(mn1)}{g(mn1)} M_S M_I^C \quad (4-68b)$$

Esta última expressão dá os níveis de energia para um sistema de três spins S , I^N , I^C quando o hamiltoniano de spin é da forma (4-52).

As suto-funções F_k ($k=1,2,...,12$) correspondentes aos auto-valores E_k (4-68), são da mesma forma que àquelas encontradas no caso de simetria axial, com a diferença de que os coeficientes a_{11} e a_{21} (4-44a) agora têm os valores,

$$a_{11} = \left(\frac{mg_x A_x^C - mg_y A_y^C}{A^C - lg_z A_z^C} \right) \left\{ \frac{1}{2} - \frac{lg_z A_z^C}{2A^C} \right\}^{1/2} \quad a_{21} = \left\{ \frac{1}{2} - \frac{lg_z A_z^C}{2A^C} \right\}^{1/2} \quad (4-69)$$

Finalmente encontramos os auto-valores (4-68) e as auto-funções (4-42) do hamiltoniano $H_0 + H' + H''$, tal que:

$$E_j \delta_{ij} = \langle F_i | \{ (H_0^d + H')_d + H'' \}_d | F_j \rangle \quad i,j=1,2,...,12 \quad (4-70)$$

onde, $\{ (H_0^d + H')_d + H'' \}_d$ é o hamiltoniano $(H_0^d + H') + H''$ diagonalizado.

Para conhecerem-se as posições de cada uma das linhas do espectro em função da orientação do campo magnético, nos falta calcular as transições de RPE $\Delta E(mn1)$ a frequência constante. Pelo que já foi dito, os espectros experimentais são a resultante da superposição das linhas correspondentes aos radicais orientados em 24 direções dentro da rede sólida.

As transições induzidas pela radiação de microondas, estão dadas pela formula geral (1-7). Similar ao caso de simetria axial, os estados entre os quais se produzem as transições são as auto-funções F_k ($k=1,2,...,12$) correspondentes aos auto-valores dados por (4-68).

A interação entre o campo magnético oscilante $\vec{H}_1(t)$ da microonda e o spin do eletrón desemparelhado, está dado pelo hamiltoniano dependente do tempo:

$$H_1(t) = \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_1(t) \quad (4-71a)$$

se $(m'n'l')$ são os cosenos diretores de $\vec{H}_1(t)$ no sistema de eixos principais "xyz" (fig. 21b) do tensor $\bar{g}$, então:

$$H_1(t) = \beta H_1 (m'g_x \hat{S}_x + n'g_y \hat{S}_y + l'g_z \hat{S}_z) \quad (4-71b)$$

como $\vec{H}_1(t)$ deve ser perpendicular ao campo magnético estático $\vec{H}$ se tem a condição adicional:

$$0 = mm' + nn' + ll' \quad (4-72)$$

Procedendo-se de maneira idêntica ao caso de simetria axial, novamente encontra-se a condição:

$$0 \neq \langle F_f | H_1(t) | F_i \rangle \quad \text{se } |i-f| = 6 \quad (4-47)$$

que é consequência das regras de transição para RPE: $\Delta M_S = \pm 1$, e $\Delta M_I^N = \Delta M_I^C = 0$.

Levando em conta a condição (4-47) e usando (4-71b), encontra-se para $f = i + 6$:

$$|\langle F_j | H_1(t) | F_i \rangle|^2 = \frac{\beta^2 H_1^2(t)}{4} \{ (m'g_x)^2 + (n'g_y)^2 + (l'g_z)^2 - \frac{1}{g^2} (mm'g_x^2 + nn'g_y^2 + ll'g_z^2) \} \quad (4-73)$$

esta expressão (4-73) tem validade para qualquer orientação do campo magnético $\vec{H}$ no sistema de eixos principais dos tensores $\bar{g}$, $\bar{A}^N$ e $\bar{A}^C$; para seu uso devemos levar em conta a condição (4-72).

O fator entre chaves de (4-73) deve multiplicar a intensidade de cada uma das linhas correspondentes às transições permitidas:

$$P_i(mnl) = E_i(mnl) - E_{i+6}(mnl) \quad (4-50)$$

que têm a mesma forma que as expressões obtidas no caso de simetria axial, somente que agora as variáveis são: $g(mnl)$, $A^N(mnl)$, $A^C(mnl)$.

Recapitulando, as seis linhas dadas por (4-50) correspondem aos radicais que têm seu enlace N-C orientados na direção $\langle \bar{l}\bar{l}\bar{l} \rangle$, e como já foi discutido, devemos levar em conta um total de 24 di-

reções para o enlace N-C ao fazer-se a simulação dos espectros experimentais.

Quando o campo magnético $\vec{H}$ está girando no plano cristalográfico (100) ou no plano (110), as 24 direções do enlace N-C produzem um conjunto de oito valores independentes para os cosenos diretores (mnl) do campo magnético $\vec{H}$. Agora, como estes valores (mnl) precisam ser elevados ao quadrado quando se calcula $g(mnl)$, $A^C(mnl)$, $A^N(mnl)$, o resultado final fica dependendo de somente quatro conjuntos de valores (mnl). Portanto os espectros resultantes representam a superposição de 24 linhas hiperfinas, sendo cada uma delas seis vezes degeneradas, ou seja, têm-se a superposição de quatro espectros distintos.

Como exemplo vamos encontrar os cosenos diretores de $\vec{H}$ com respeito ao sistema de eixos principais "xyz" quando o campo está girando no plano cristalográfico (110). Na fig. 24b este plano coincide com o plano "xy". Seja θ , o ângulo que forma $\vec{H}$ com a direção $\langle 110 \rangle$, então, se os enlaces N-C estão orientados nas quatro direções não equivalentes $\langle 111 \rangle$ mostrados na fig. 18a, obtemos:

$$a) \text{ N-C } \parallel \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle: m = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} \cos\theta + \sin\theta), \quad n = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} \sin\theta - \cos\theta), \quad l=0$$

$$b) \text{ N-C } \parallel \langle 111 \rangle: m = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sin\theta - \sqrt{2} \cos\theta), \quad n = -\frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} \sin\theta + \cos\theta), \quad l=0$$

$$c) \text{ N-C } \parallel \langle 1\bar{1}1 \rangle: m = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin\theta, \quad n = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \sin\theta, \quad l = \cos\theta$$

$$d) \text{ N-C } \parallel \langle \bar{1}11 \rangle: m = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin\theta, \quad n = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \sin\theta, \quad l = \cos\theta$$

Cada conjunto de valores (mnl) nos dá a dependência $g(\theta)$ (4-55), $A^N(\theta)$ (4-63) e $A^C(\theta)$ (4-67), então estamos em condições de acompanhar no espectro simulado as posições das linhas em função da orientação do campo magnético.

Finalmente como quarto passo, associamos formas de linhas Lorentzianas (1-30) ou Gaussianas (1-29) a cada uma das linhas que compõem o espectro, faltaria somente para iniciar a simulação dos espectros (no computador IBM 1130 do CPD da EESC) dar valores adequados à largura das linhas ΔH_{pp} e às componentes de cada um dos tensores $\bar{g}$, $\bar{A}^N$ e $\bar{A}^C$.

A largura da linha é um parâmetro importante quando

se tenta encontrar o melhor fitting entre os espectros simulados e experimentais. Em nosso caso as formas de linhas gaussianas reproduziram fielmente os espectros experimentais, com um valor para a largura da linha de:

$$\Delta H_{pp} = (11.3 \pm 0.3) \text{ gauss} \quad (4-74)$$

Para encontrarem-se os melhores valores dos diferentes parâmetros magnéticos, foi levada em conta a condição:

$$3g_0 = g_x + g_y + g_z \quad (4-75a)$$

$$3A_0^i = A_x^i + A_y^i + A_z^i \quad (i = N, C) \quad (4-75b)$$

e a condição resultante da simetria dos tensores magnéticos:

$$g_{xx} = g_x, \quad A_{xx}^i = A_x^i \quad (i = N, C) \quad (4-75c)$$

esta última condição leva em conta nossa definição dos eixos principais para o caso dos espectros a 1.6 °K (fig. 21b), onde o eixo-x esta na direção <111>. Assim, os melhores ajustes entre os espectros experimentais e simulados foram obtidos com os seguintes valores para os parâmetros magnéticos:

$$\begin{aligned} g_x &= 2.0050 & g_y &= 1.9984 & g_z &= 2.0004 \\ A_x^N &= |38.6 \pm 0.6| \text{ G.} & A_y^N &= |52.7 \pm 0.3| \text{ G.} & A_z^N &= |48.7 \pm 0.3| \text{ G} \\ A_x^C &= |22.8 \pm 0.6| \text{ G.} & A_y^C &= |9.9 \pm 0.3| \text{ G} & A_z^C &= |9.3 \pm 0.3| \text{ g} \end{aligned}$$

Estes resultados estão mostrados na tabela III. Deve-se observar que nesta tabela os valores das componentes dos tensores $\bar{A}^N$ e $\bar{A}^C$ correspondem a sua parte anisotrópica (1-20). Na figura 22, mostramos o espectro simulado e experimental, para o caso em que o campo magnético está orientado na direção <110>.

A análise dos resultados obtidos dos espectros experimentais e simulado devido ao comportamento dos radicais à temperatura de 1.6 °K, nos permitiu obter as seguintes informações:

1) O "tumbling" do radical desaparece quase totalmente a esta tem-

FIGURA 22.- Espectro de RPE experimental (—) e simulado (---) do radical CNO^{2-} a 1.6°K , quando o campo magnético está orientado na direção $\langle 110 \rangle$.

peratura. Agora o radical fica quase quieto na matriz e os espectros são consequência da simetria ortorrômbica dos tensores magnéticos. Este congelamento progressivo do movimento de reorientação do radical ao ir de 20 °K a 1.6 °K manifesta-se aumentando a largura das linhas hiperfinas (maior discussão a este respeito vai ser feita na próxima seção).

- 2) A característica do movimento de reorientação do radical com a variação da temperatura, nos serviu como um bom argumento para sua identificação. Efetivamente CNO^{2-} é um radical não linear.
- 3) A estabilidade do radical CNO^{2-} , é um indicio de que a "afinidade eletrônica" do ião CNO^- deve ser positiva, isto é:

$$A(\text{CNO}^-) = E(\text{CNO}^-) - E(\text{CNO}^{2-}) > 0$$

aqui, $E(\text{CNO}^-)$ e $E(\text{CNO}^{2-})$ são as energias do estado fundamental, dos íons indicados entre parenteses. Por exemplo o ião CO_2^- , que é isoeletrônico do radical CNO^{2-} , é mui estável; e foi encontrado ²¹ que a afinidade eletrônica da molécula CO_2 é positiva (aproximadamente 2.0 eV). Este valor é suficientemente grande como para compensar a repulsão devido à carga negativa extra no CNO^- , particularmente se o elétron desemparelhado adicional está principalmente localizado em um orbital do oxigênio. O que como veremos é sugerido pelos nossos resultados (seção 4.5). Também foi encontrado que a afinidade eletrônica da molécula N_2O^{22} (isoeletrônica do CNO^-) é maior que 1.9 eV.

- 4) Os valores encontrados para as componentes dos tensores hfs do nitrogênio e carbono, mostram que estes tensores são aproximadamente axialmente simétricos. O eixo de simetria coincidiria com a direção-x do sistema de eixos principais dos tensores magnéticos (fig. 21b)
- 5) A escolha de forma de linhas gaussianas, e do valor da largura de linha (4-74) também reproduzem satisfatoriamente os espectros experimentais correspondentes à segunda derivada da linha de absorção.

4.4.3 COMPORTAMENTO COM A TEMPERATURA DAS LINHAS DE RPE

A mudança da largura das linhas de RPE ao variar-se a temperatura do cristal é um dos efeitos que agora tentaremos explicar. Geralmente está associado a este efeito o "tumbling" da espe-

cie, particularmente quando se encontra dentro de uma matriz rígida

A mudança observada por nós, é um "estreitamento" das linhas individuais do espectro ao ir-se de 1.6 - 77 °K. Isto é devido principalmente à variação da liberdade rotacional do radical, conforme vamos mudando a temperatura. Sabemos que um incremento na liberdade rotacional faz uma média parcial das anisotropias magnéticas e portanto se obtém uma diminuição da largura da linha.

O fenômeno de "estreitamento" toma duas formas: "estreitamento por movimento", que é causado pelos movimentos dos átomos em gases, líquidos e ainda em alguns sólidos; e "estreitamento por intercâmbio", que é causado por interações ou movimentos de intercâmbio dos momentos magnéticos eletrônicos.

O mecanismo é em princípio o mesmo em ambas formas de "estreitamento", para entendê-lo devemos distinguir claramente que interações podem ou não afetar diretamente a linha de absorção.

Como foi dito na seção 1.4 a linha é um resultado da precessão do momento magnético, e portanto interações não-magnéticas não podem afetá-la diretamente. Isto é, estas interações ignoram a direção do momento magnético, sendo portanto escalares magnéticas; na linguagem quântica, elas conmutam com as componentes do momento magnético e, pela equação do movimento de Heisenberg, não podem afetar seus movimentos. Somente interações magnéticas tais como interações dipolares, acoplamento spin-orbita ou interações hiperfinas, podem ter um efeito direto. No entanto estas interações são em si mesmas afetadas por interações não-magnéticas que não podem afetar diretamente a linha, e isto produz o fenômeno de "estreitamento".

A largura da linha observada pode conter duas informações: primeiro a magnitude das interações magnéticas e segundo a razão e a magnitude dos movimentos de tipo não-magnético. Esta segunda classe de informação é a que estamos mais interessados em analisar para entender o fenômeno de "estreitamento" das linhas de RPE do radical CNO²⁻.

Uma teoria sobre o fenômeno de "estreitamento" inicialmente foi feita por Anderson²³ e pouco depois por Kubo & Tomita^{3a} como parte de um tratamento geral da teoria de ressonância magnética. Nós usaremos os resultados de Anderson para estimar os tempos de correlação (tempo empregado pelo radical ao deslocarse um radiano em seu movimento de reorientação) a partir do estreitamento, das linhas por movimento.

Anderson desenvolveu um caso simples para mostrar a aplicação de sua teoria. Neste caso explícito chegou às seguintes conclusões, em função dos parâmetros ω_e (razão de reorientação) e ω_0 ($2\omega_0$ é a máxima separação que adquirem duas linhas, no limite de movimento muito lento):

- a) se, $\omega_0 > \omega_e$ (caso de splitting predominante), as duas linhas que no caso limite $\omega_0 \gg \omega_e$ estão centradas em $\pm\omega_0$, têm agora suas posições variando de acordo à relação $P = \pm(\omega_0^2 - \omega_e^2)^{1/2}$ de tal maneira que começam a contrair-se conforme aumenta a razão de reorientação; porém cada linha terá sempre a largura $\Delta\omega = \omega_e$,
- b) se, $\omega_e > \omega_0$ (caso de reorientação predominante) ambas as linhas ficarão centradas em $P = 0$, uma das quais tendo largura da ordem de $(\Delta\omega)' = \omega_e + (\omega_e^2 - \omega_0^2)^{1/2}$ estará além da detecção. A outra com largura $\Delta\omega = -\omega_e + (\omega_e^2 - \omega_0^2)^{1/2}$ que no limite de razão de reorientação grande ($\omega_e \gg \omega_0$) se reduz ao valor $\Delta\omega \approx \omega_0^2 / 2\omega_e$ mostra a forma usual de estreitamento.

Na figura 23a é vista a variação da largura de linha $\Delta\omega$ em função de ω_e , e a figura 23b mostra a forma de linha em função da razão ω_e / ω_0 .

Ao aplicarem-se estes resultados a nosso problema relativo com a reorientação do radical CNO^{2-} devemos observar que $\Delta\omega$ corresponde ao incremento da largura de linha devido ao efeito de reorientação, então aos valores encontrados para ΔH entre 1.6 °K e 20 °K devemos subtrair a "largura de linha intrínseca" ΔH_0 , que é definida como a largura que a linha terá quando o efeito das anisotropias magnéticas é nulo.

O parâmetro ω_0 , tem a seguinte interpretação:

- a) No intervalo de temperaturas de 20 - 77 °K, onde os tensores hfs vão desde uma simetria axial até um comportamento isotrópico, ω_0 está relacionada com a diferença que existe entre os valores das componentes paralela e perpendicular dos tensores hfs do nitrogênio e do carbono, portanto seu valor aproximado seria:

$$\omega_0 = \gamma_e (|A_{||}^C - A_{\perp}^C| + |A_{||}^N - A_{\perp}^N|)$$

onde, $\gamma_e = 17.61 \times 10^6 \text{ seg}^{-1} \text{ G}^{-1}$ é a razão giromagnética correspondente ao elétron livre.

- b) No intervalo de temperaturas de 1.6 - 20 °K, onde os tensores h_i perfinos vão desde uma simetria ortorrômbica até uma axial, ω_0

FIGURA 23.- a) Variação da largura de linha $\Delta\omega$ com a razão de reorientação ω_e . Na região de estriçamento predominante ($\omega_e > \omega_0$) somente a linha estreita é observada. b) Colapso de duas linhas posicionadas em $\pm\omega_0$. Haverá uma única linha estreitada por movimento, quando incrementam-se os valores da razão ω_e/ω_0 .

está relacionada com a diferença entre os valores das componentes y e z dos tensores hfs do nitrogênio e do carbono. Estas componentes estão no plano perpendicular ao eixo de simetria axial do radical (definido como eixo-x na fig. 21b), portanto seu valor aproximado seria:

$$\omega_0 = \gamma_e (|A_Y^C - A_Z^C| + |A_Y^N - A_Z^N|)$$

O fato de considerarem-se as componentes A_Y^i e A_Z^i ($i = N, C$) neste segundo caso, está relacionado com a característica do movimento de reorientação do radical. Efetivamente ao ir-se de 20 °K a 1.6 °K, o movimento em torno dos eixos paralelos às direções $\langle 111 \rangle$ fica cada vez mais lento, de tal maneira que as componentes dos tensores hfs nos planos perpendiculares a estas direções $\langle 111 \rangle$ começam a mostrar a anisotropia destas componentes. Esta anisotropia não se detecta a 20 °K, porque o movimento em torno dos eixos $\langle 111 \rangle$ é muito rápido e assim as componentes dos tensores hfs nos planos perpendiculares a estas direções $\langle 111 \rangle$ mostram um valor médio, que é a chamada componente perpendicular dos tensores hfs.

A continuação faremos a análise do estreitamento das linhas no intervalo de temperatura de 1.6 - 20 °K. Usando os valores das componentes y e z dos tensores hfs do nitrogênio e do carbono, encontramos que:

$$\omega_0 = \gamma_e (4.6 \text{ gauss}) \approx 8.1 \times 10^7 \text{ rad/seg} \quad (4-76a)$$

Dos resultados da tabela III e as relações (1-31) que transformam ΔH_{pp} em ΔH , encontra-se que: a 1.6 °K, $\Delta H = 2.74 \text{ gauss}$ ou $\Delta\omega = \gamma_e \Delta H = 30.31 \times 10^7 \text{ rad/seg}$ e, a 20 °K, $\Delta H = 0.39 \text{ gauss}$ ou $\Delta\omega = \gamma_e \Delta H = 3.98 \times 10^7 \text{ rad/seg}$.

Na região de temperaturas muito baixas (1.6 °K) $\omega_0 > \omega_e$ e portanto o tempo de correlação τ_c , tem o valor:

$$\tau_c(1.6^\circ\text{K}) = \frac{1}{\omega_e} = \frac{1}{\Delta\omega} = 2.07 \times 10^{-8} \text{ seg.} \quad (4-77a)$$

Na região de temperaturas próximas a 20 °K, $\omega_e \gg \omega_0$ e o tempo de correlação tem o valor aproximado de:

$$\tau_c(20^\circ\text{K}) = \frac{1}{\omega_e} \approx \frac{2\Delta\omega}{\omega_0^2} \approx 2.1 \times 10^{-9} \text{ seg.} \quad (4-77b)$$

Então usando (4-76a) e (4-77) encontramos:

$$\frac{\omega_e(1.6^\circ\text{K})}{\omega_0} \approx 0.6, \quad \frac{\omega_e(20^\circ\text{K})}{\omega_0} \approx 5.9, \quad \frac{\tau_c(1.6^\circ\text{K})}{\tau_c(20^\circ\text{K})} \approx 10 \quad (4-78)$$

o que está de acordo com nossas considerações referentes a ω_e e ω_0 nas temperaturas de 1.6°K e 20°K .

Os resultados (4-78) ao serem comparados com os da figura 23, mostram que a 1.6°K obtemos uma linha muito alargada, fato que contribui para que nosso espectro a esta temperatura não mostre boa resolução, e a 20°K o efeito do movimento do radical na largura da linha é pequeno.

Devemos notar que o valor de ω_0 (4-76a) pode ser comparado com o valor que se obteria usando os resultados de Bloembergen et al,²⁴ que trataram o problema do "estreitamento por movimento" de uma maneira mais física e usando o mecanismo básico de estreitamento explicado no início desta seção. Eles estimaram que no caso de movimento muito rápido ($\omega_e \gg \omega_0$) a largura da linha é dada satisfatoriamente por, $\Delta\omega \approx \omega_p^2 / \omega_e$, onde ω_p^2 é a largura intrínica quadrática média. Logo,

$$\omega_0 \approx (2\overline{\omega_p^2})^{1/2} \approx 5.56\gamma_e \approx 9.8 \times 10^7 \text{ rad/seg} \quad (4-76b)$$

Este valor de ω_0 (4-76b), tem o mesmo ordem de grandeza que aquele calculado em (4.76a).

A análise do efeito de estreitamento no intervalo de temperatura de $77 - 20^\circ\text{K}$, não vai ser discutido, devido a que os espectros medidos neste intervalo de temperaturas mostram muita pouca resolução, o que não nos permite fazer estimativas quantitativas dos tempos de correlação.

4.5 ESTRUTURA DO RADICAL CNO^{2-}

As medidas de RPE a 1.6°K permitiram conhecer-se o valor de cada uma das componentes do tensor $\bar{g}$ e dos tensores hfs do nitrogênio e do carbono. Estes resultados experimentais juntamente com certas considerações básicas da teoria de moléculas poliatômicas, são suficientes para iniciar uma discussão sobre a provável es-

estrutura do radical. O grau de exatidão destes resultados pode ser avaliado ao compará-los com os resultados que se obteria através de um processo de cálculo de orbitais moleculares (OM).

As componentes de cada um dos tensores hfs permite estimar: a densidade de carga do eletron desemparelhado nos orbitais atômicos (OA) de cada um dos elementos do radical, o ângulo do radical dobrado e portanto a orientação do radical na matriz hospedeira e, os coeficientes de cada um dos OA que se combinam linearmente (LCAO) para formar o OM ocupado pelo eletron desemparelhado.

As componentes do tensor $\bar{g}$ permite estimar: o grau de contribuição dos OA dos elementos de spin nuclear nulo ao OM do eletron desemparelhado e, as simétrias do radical.

Iniciaremos, considerando o acoplamento hiperfino para um eletron em um orbital-2p em um átomo com spin nuclear não nulo. Os eixos principais do tensor hiperfino são faceis de se determinar pela simétria destes orbitais-2p; chamaremos ao eixo do orbital-2p de " ζ " e, podemos antecipar, que o tensor hiperfino apresentará simétria axial em tórno desta direção- ζ .

De acordo à discussão da seção 1.3 o elemento $\zeta\zeta$ do tensor hfs (1-21) é dado por:

$$A_{\zeta\zeta} = \beta g \beta_n g_n \left\langle \frac{3\zeta^2 - r^2}{r^5} \right\rangle$$

$$= \beta g \beta_n g_n \int \psi_{2p}^* \left(\frac{3\zeta^2 - r^2}{r^5} \right) \psi_{2p} d\tau \quad (4-79a)$$

os eixos principais, o elemento de volume e o vetor $\vec{r}$ são mostrados na figura 24.

Usando a forma normalizada usual do orbital- p_ζ ,

$$\psi_p = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{f(r)}{r} \cos \theta \quad (4-80)$$

onde, $f(r)$ depende da carga efetiva e o ângulo θ é definido na figura 24; e substituindo (4-80) em (4-79a), obtemos:

$$A_{\zeta\zeta} = \beta g \beta_n g_n \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{f^2(r)}{r^5} \cos^2 \theta (3\cos^2 \theta - 1) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= \frac{4}{5} \beta g \beta_n g_n \langle r^{-3} \rangle \quad (4-79b)$$

onde foi definido:

$$\langle r^{-3} \rangle = \int_0^\infty \left(\frac{f^2(r)}{r^3} \right) dr \quad (4-81a)$$

procedendo-se de maneira análoga para as direções ξ e η obtemos:

$$A_{\xi\xi} = A_{\eta\eta} = - \frac{2}{5} \beta g \beta_n g_n \langle r^{-3} \rangle \quad (4-79c)$$

Vemos que o tensor tem simetria axial, e por suposto é de traço nulo. Efetivamente se definimos a quantidade B_0 como:

$$B_0 = \frac{2}{5} \beta g \beta_n g_n \langle r^{-3} \rangle \quad (4-81b)$$

então o tensor hfs tem componentes $(-B_0, -B_0, 2B_0)$.

O cálculo da quantidade $\langle r^{-3} \rangle$ (4-81a) depende do átomo particular e da escolha de sua função de onda. Para alguns átomos de interesse em estudos de RPE estes cálculos já foram feitos usando-se funções de onda de campo auto-consistente por Morton et al,²⁵. Exemplos de alguns resultados que usaremos estão mostrados, na tabela IV.

Na equação (1-24) foi mostrado que a constante de hfs isotrópico "a" é uma função linear da densidade de spin do eletrôn desemparelhado nos núcleos. A densidade de spin nos núcleos para um eletrôn em um orbital-ns é dado por:

$$|\psi_{ns}(0)|^2 = \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{4\pi} \left(\frac{f(r)}{r} \right)^2 \right\} \quad (4-82)$$

onde, $f(r)$ é o valor da função radial apropriada a uma distância r dos núcleos. A_0 , o hfs isotrópico teórico para um átomo com um eletrôn desemparelhado em um orbital-ns, é dado por:

$$A_0^{ns} = \frac{8\pi}{3} \beta g \beta_n g_n |\psi_{ns}(0)|^2 \quad (4-83)$$

alguns valores de A_0 calculados por Morton et al, estão na tabela IV.

Núcleo	B_0 (gauss)	A_0^{2s} (gauss)
^{13}C	32.5	1110
^{14}N	17.0	550
^{17}O	51.5	1653

Tabela IV.- Algumas constantes de acoplamento hiperfina nuclear calculadas, tiradas do "Atomic properties for interpreting e.s.r data" (ref. 25). B_0 é definido por (4-81b) e A_0 por (4-83)

É aparente que, somente para aqueles átomos em que o eletrón desemparelhado existe em um orbital-s puro, o hfs observado "a" (1-24) será igual a A_0 (4-83). Reciprocamente nenhum splitting isotrópico é esperado para átomos em que o eletrón desemparelhado está em um orbital-p. Quando é observado splitting isotrópico em tais sistemas, pode-se concluir que as funções de onda do estado fundamental destes átomos incluem pequenas contribuições de orbitais-s. Estas contribuições podem ser estimadas pela relação:

$$a = A_0^{ns} \cdot c_{ns}^2 \quad (4-84)$$

onde, c_{ns} é um coeficiente que expressa a proporção do spin desemparelhado que reside no orbital-ns.

Deve ser notado que (4-84) é válida para espécies poliatômicas, da mesma maneira que o OM de um eletrón pode ser considerado como a soma de OA.

Uma dificuldade encontrada ao se usar (4-84) para avaliar-se a densidade de spin c_{ns}^2 , é que não há maneira de distinguirem-se contribuições de diferentes orbitais-s. Quando se considera, o espectro de radicais livres poliatômicos o problema da quantidade de caráter-s que deve-se atribuir ao eletrón desemparelhado assume grande importância.

Uma equação análoga a (4-84) relaciona a interação hfs à contribuição dos orbitais-p:

$$a_{||} = 2B_0 \cdot c_{np}^2 \quad \text{ou} \quad a_{\perp} = -B_0 \cdot c_{np}^2 \quad (4-85)$$

onde, c_{np} é o coeficiente do orbital-p no OM do eletrão desemparelhado.

As relações (4-84) e (4-85) podem ser aplicadas aos valores dos parâmetros magnéticos do radical CNO^{2-} (tabela III).

Aqui devemos fazer a observação seguinte: as densidades de spin desemparelhado vão ser distribuídas nos orbitais ocupados pelos eletrões de valência dos elementos do radical. Assim, conhecendo a estrutura do estado fundamental do: C, $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$, N, $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ e O, $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$, os orbitais ocupados pelos eletrões de valência em cada um dos elementos são os orbitais-2s e 2p.

É conveniente agora considerarmos os sinais dos parâmetros listados na tabela III. As componentes hfs anisotrópicas do carbono ($\pm 8.8, \mp 4.1, \mp 4.7$), mostram muito aproximadamente uma simetria axial em torno da direção-x. Ao associarmos o sinal positivo ao valor da componente dipolar na direção-x, isto significa que a densidade de spin do eletrão desemparelhado no carbono estará no orbital- $2p_x$. Por outro lado esta escolha de sinal nos levará a um valor positivo da constante hfs isotrópica A_0^C , ou seja, a densidade do spin desemparelhado ocupará o orbital-2s do carbono. Esta escolha de sinal como veremos é consistente com a geometria do radical.

Portanto, as componentes hfs anisotrópicas do carbono ficam: (8.8, -4.1, -4.7). Um resumo das densidades do spin desemparelhado nos orbitais do carbono é mostrado na tabela V.

Com respeito às componentes hfs anisotrópicas do nitrogênio ($\pm 8.1, \mp 6.0, \mp 2.0$), podemos dizer que são aproximadamente de simetria axial. Se escolhemos o sinal positivo para o valor da componente dipolar na direção-x, então a densidade do spin desemparelhado no nitrogênio estará no orbital- $2p_x$. Isto, daria o sinal negativo para a constante hfs isotrópica do nitrogênio. Este tipo de resultado já foi encontrado anteriormente no estudo do $CN^{0\ 15}$; e, como o faremos mais adiante poderemos explicá-lo levando-se em conta a possibilidade de polarização de spin do orbital-1s. A escolha do sinal negativo para o valor da componente-x, pode ser entendida somente se a densidade de spin desemparelhado estiver nos orbitais p_y e p_z em quantidades comparáveis. Isto requer que a energia de ambos orbitais seja aproximadamente a mesma, o que não é consistente com o modelo que vamos desenvolver.

Pelas razões acima, vamos admitir que as componentes hfs anisotrópicas do nitrogênio sejam: (8.1, -6.0, -2.0). O desvio da

simetria axial devido à contribuição do orbital- p_x , provavelmente resulta da densidade de spin no orbital- p_z . Efetivamente pode-se escrever:

$$\begin{pmatrix} 8.1 & & \\ & -6.0 & \\ & & -2.0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 9.4 & & \\ & -4.7 & \\ & & -4.7 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1.3 & & \\ & -1.3 & \\ & & 2.7 \end{pmatrix}$$

Logo, o tensor hfs do nitrogênio pode ser resolvido, em duas componentes axialmente simétricas com seus eixos de simetria nas direções x e z.

Pelas discussões feitas na seção 4.4.2, chegou-se à conclusão que o radical CNO^{2-} deve ser dobrado. A determinação do ângulo formado pelos enlaços N-C e N-O, exige a presença de uma densidade de spin desemparelhado no orbital-2s do nitrogênio. A porcentagem desta densidade de spin no orbital-2s, é obtida ajustando-se o ângulo do radical CNO^{2-} a valores mui próximos àqueles correspondentes à molécula isoeletrônica $\text{NO}_2^{26,27}$ ou do radical isoeletrônico $\text{CO}_2^{-28,29}$.

Vamos considerar o caso em que o enlaço N-C esteja na direção $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ e que o enlaço N-O forme um ângulo " θ " com esta direção. Assumiremos que o eletron desemparelhado esta parcialmente localizado em um orbital hibrido- sp^2 do nitrogênio, e em um orbital $2p_x$ do carbono, ambos orbitais estão contidos no plano (110) do radical.

Se admitirmos que o nitrogênio é hibridizado de maneira que os enlaços N-C e N-O são formados por "híbridos equivalentes" sp^2 do nitrogênio, então, de acordo à figura 25, estes orbitais híbridos- sp^2 serão:

$$\psi_{\text{NO}} = \alpha(2s) + \gamma \{m(2p_x) + n(2p_y)\} \quad (4-86a)$$

$$\psi_{\text{NC}} = \alpha(2s) + \gamma \{m'(2p_x) + n'(2p_y)\} \quad (4-86b)$$

$$\psi_{\text{Ne}} = \alpha'(2s) + \gamma' \{m''(2p_x) + n''(2p_y)\} \quad (4-86c)$$

onde, (m,n) , (m',n') e (m'',n'') são os cosenos diretores dos enlaços N-O, N-C e do orbital ocupado pelo eletron desemparelhado. α e γ são coeficientes dependentes do ângulo formado pelo radical.

As funções (4-86) devem ser normalizadas e mutuamente

FIGURA 24.- Coordenadas e elemento de volume para calcular-se o ten sor de acoplamento dipolar para um eletron desemparelhado em um or bital-2p.

FIGURA 25.- Orbitais híbridos- sp^2 do nitrogênio construido de mix- turas dos orbitais atômicos: $2s$, $2p_x$ e $2p_y$. Os orbitais híbridos nas direções N-C e N-O são considerados equivalentes. Também mos- tra-se os orbitais-2p do carbono e do oxigênio no plano molecular.

ortogonais. Estes requerimentos implicam:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{NO} | \Psi_{NO} \rangle &= \langle \Psi_{NC} | \Psi_{NC} \rangle = 1 \quad + \quad \alpha^2 + \gamma^2 = 1 \\ \langle \Psi_{NO} | \Psi_{Ne} \rangle &= \langle \Psi_{NC} | \Psi_{Ne} \rangle = 0 \quad + \quad \alpha\alpha' + \gamma\gamma'\cos\psi = 0 \\ \langle \Psi_{NC} | \Psi_{NC} \rangle &= 0 \quad + \quad \alpha^2 + \gamma^2 \cos\theta = 0 \\ \langle \Psi_{Ne} | \Psi_{Ne} \rangle &= 1 \quad + \quad \alpha'^2 + \gamma'^2 = 1 \end{aligned}$$

a solução simultânea destas quatro equações juntamente com a condição $\theta + 2\psi = 2\pi$, dão os valores:

$$\alpha'^2 = \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}, \quad \gamma'^2 = - \frac{2\cos\theta}{1 - \cos\theta}$$

portanto o orbital híbrido-sp² do nitrogênio ocupado pelo elétron desemparelhado é:

$$\Psi_{Ne} = \sqrt{\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}} (2s) + \sqrt{\frac{-2\cos\theta}{1 - \cos\theta}} (2p_x) \quad (4-87a)$$

por outro lado, se c_{2p}^2 e c_{2s}^2 são das densidades do spin desemparelhado nos orbitais-2p e 2s do nitrogênio, então Ψ_{Ne} é dado por:

$$\Psi_{Ne} = \sqrt{c_{2s}^2} (2s) + \sqrt{c_{2p}^2} (2p_x) \quad (4-87b)$$

Da comparação de (4-87a) e (4-87b) encontra-se que o ângulo " θ " formado pelo radical é dado por:

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \quad (4-88)$$

onde, $\lambda^2 = c_{2p}^2 / c_{2s}^2$. Utilizando-se o valor do c_{2p}^2 mostrado na tabela V, e limitando " θ " aos valores:

$$125^\circ < \theta < 128^\circ \quad (4-89)$$

o que é consistente com os valores encontrados para os isoeletrônicos NO₂ (125°) e CO₂⁻ (126°) e com a simetria associada ao radi-

cal, encontramos que a densidade de spin desemparelhado no orbital 2s do nitrogênio deve ser 0,085. Um resumo dêstes resultados é mos-
trado na tabela V.

Elemento	c_{2s}^2	c_{2p}^2	total(%)
^{13}C	0.013	0.135	15
^{14}N	0.085	0.355	44

Tabela V.- Densidade de spin nos elementos ^{13}C e ^{14}N do radical CNO^{2-} . O valor c_{2p}^2 do nitrogênio é a soma $c_{2p_x}^2 + c_{2p_z}^2$. Estes valores foram calculados usando-se os resultados da tabela IV.

A densidade de spin restante 41% é pressumida distribuída nos orbitais-2s e $2p_x$ do oxigênio. Spin desemparelhado neste orbital- $2p_x$ introduz uma interação dipolar adicional com os núcleos de nitrogênio e do carbono, porém esta contribuição é pequena e seu efeito principal é sobre o orbital- $2p_z$ do nitrogênio.

O valor de c_{2s}^2 no nitrogênio corresponde a uma densidade de spin no núcleo de: 0.4055 u.a (unidades atômicas). Por outro lado o valor $A_0^{\text{N}} = 46.7$ gauss, implica em uma densidade de spin total no núcleo de nitrogênio de:

$$c_{\text{tot}}^2 = c_{1s}^2 + c_{2s}^2 = -0.4055 \text{ u.a}$$

de onde obtemos, segundo Watson & Freeman ³⁰, que o efeito da polarização de spin do orbital-1s deveria ser:

$$c_{1s}^2 = \{ |\psi_{1s+}(\vec{r})|^2 - |\psi_{1s-}(\vec{r})|^2 \} = -0.8109 \text{ u.a}$$

Aqui, $\psi_{1s}(r)$ é a função de onda do orbital-1s que depende somente das variáveis espaciais e os índices +, - referem-se às orientações relativas do par de eletrons que ocupam este orbital.

Este valor da densidade de spin no orbital-1s, está em concordância com o valor $c_{1s}^2 = -0.7418$ u.a estimado a partir da aproximação "unrestricted Hartree-Fock" por Goodings ³¹.

FIGURA 26.- Orientação do radical CNO^{2-} na matriz de KCl. Aquí está representado o plano molecular (110) com o orbital híbrido- sp^2 , do nitrogênio e o orbital- $2p_x$ do carbono ocupados pelo eletrão desemparelhado. I_1 , I_2 e I_3 formam o sistema de eixos principais representado na fig. 21b. (I_3 é perpendicular ao plano (110) e portanto não está representado nesta figura).

FIGURA 27.- Esquema de níveis de energia para CNO^{2-} . Nenhuma tentativa foi feita para indicar as energias relativas entre os diferentes níveis. Algumas linhas pontilhadas são omitidas para simplificar o diagrama,

FIGURA 28.- O radical CNO^{2-} está no plano $\xi\zeta$. Os eixos η , η_1 e η_2 , não mostrados, são perpendiculares ao plano $\xi\zeta$. ψ_{Ne} refere-se ao orbital híbrido- sp^2 do nitrogênio ocupado pelo elétron desemparelhado.

Conhecendo-se o ângulo formado pelo radical e as densidades de spin nos diferentes OA de cada um de seus elementos, então tem-se determinado sua "estrutura eletrônica" e sua "orientação" na matriz hospedeira. Na figura 26 está representada a estrutura do radical para o caso em que o enlace N-C é paralelo à direção $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. Observa-se que o orbital híbrido- sp^2 do nitrogênio e o orbital- $2p_x$ do carbono estão orientados na direção do eixo de simetria do radical. O resultado (4-89) indica que o enlace N-O está orientado aproximadamente na direção $\langle \bar{1}00 \rangle$.

O ângulo θ (4-89) do radical, é aproximadamente bisectado pela direção do orbital híbrido- sp^2 ψ_{Ne} , este resultado é considerado aceitável se levamos em conta a natureza aproximada de nossos cálculos.

Um esquema de orbitais moleculares a um elétron para o radical CNO^{2-} , deve levar em conta a simetria C_s do radical. Este grupo de simetria tem duas representações irreductíveis as quais chamaremos a' e a". A primeira representação está relacionada com a operação identidade, e a segunda é relacionada com a operação reflexão no plano molecular.

O esquema de OM pode ser obtido a partir dos correspondentes aos isoeletrônicos NO_2 ou CO_2^{32} , cujos orbitais são caracterizados de acordo com as operações de simetria do grupo C_{2v} . Na figura 27 é mostrado um esquema de OM correspondente ao radical triatômico CNO^{2-} ; a definição dos eixos ξ , η , ζ , é dada na figura 28. Da comparação desta figura com a figura 25, pode-se obter a relação entre os orbitais p_ξ , p_η , p_ζ e os orbitais p_x , p_y e p_z usado no texto.

Logo, a função de onda eletrônica correspondente ao estado fundamental do radical CNO^{2-} pode ser escrita como:

$$\psi_0 = (a_1')^2 (a_2')^2 (a_3')^2 (a_1'')^2 (a_4')^2 (a_5')^2 (a_2'')^2 (a_6')^2 (a_7') \quad (4-90)$$

o que está de acordo com a nomenclatura usada por Walsh²⁰ para os OM de moléculas poliatômicas da forma ABC, que dispõem em sua estrutura de um total de 16-22 elétrons de valência.

De acordo com (4-90) e levando em conta os resultados da tabela V, a composição do OM ocupado pelo elétron desemparelhado pode ser escrita como:

$$a_7' = c_{2s}^N(2s) + c_{2p}^N(2p_x) + c_{2s}^C(2s) + c_{2p}^C(2p_x) + c_{2s}^O(2s) + c_{2p}^O(2p_x) + c_{2p}^O(2p_y) \quad (4-91)$$

Aquí, estamos considerando que 41% da densidade do spin desemparelhado esteja distribuída nos orbitais-2s, $2p_x$ e $2p_y$ do oxigênio; os quais, de acordo com a figura 25, estão no plano molecular. Também, $2p_x = a(2p_\xi) + b(2p_\zeta)$ e $2p_y = c(2p_\xi) + d(2p_\zeta)$, onde, a, b, c, d, dependem do valor do ângulo θ .

De acordo com nossos resultados, podemos dispor do valor absoluto de alguns dos coeficientes que intervêm em (4-91), e consequentemente encontrar uma relação adicional entre os coeficientes desconhecidos. Assim, da tabela V tem-se:

$$c_{2s}^N = \pm 0.292, \quad c_{2p}^N = \pm 0.596, \quad c_{2s}^C = \pm 0.114, \quad c_{2p}^C = \pm 0.367$$

e da equação (4-91) se conclui, desprezando-se o overlap entre os diferentes OA:

$$(c_{2s}^O)^2 + (c_{2p_x}^O)^2 + (c_{2p_y}^O)^2 \approx 0.41 \quad (4-92)$$

os coeficientes referentes aos OA do oxigênio não estamos em condições de estimá-los, porque nossas medidas foram feitas com o elemento ^{16}O presente no radical que como sabemos tem spin nuclear nulo. Seria necessário fazer-se um enriquecimento do composto com o isótopo ^{17}O que tem spin nuclear $I = 5/2$ e portanto os espectros de RPE mostrariam interação hiperfina com o spin desemparelhado. Assim poder-se-ia estimar as contribuições dos orbitais 2s e 2p do oxigênio ao OM a_7' (4-91).

Agora analisaremos porque os valores das componentes principais do tensor $\bar{g}$ eletrônico (tabela III) estão deslocadas do valor correspondente ao fator-g do elétron livre ($g_e = 2.0023$). Como foi dito na seção 1.3 ao discutir-se o termo Zeeman eletrônico (1-10), estes deslocamentos das componentes do tensor $\bar{g}$ são o resultado da interação spin-orbita que mistura estados excitados com o estado fundamental.

No caso de espécies poliatômicas em que os elétrons estão espalhados sobre os diversos elementos da espécie, uma teoria

para encontrar uma expressão para os deslocamentos das componentes do tensor $\bar{g}$ é muito complexa. Stone ³³ discutiu este tratamento em detalhe, nós usaremos seus resultados, mas antes descreveremos qualitativamente as aproximações feitas para chegar a eles.

Uma primeira aproximação é a de que o hamiltoniano para o acoplamento spin-orbita pode ser expressa como uma soma de termos para cada eletron em torno de cada átomo:

$$H_{LS} = \sum_i \sum_k \xi_k(r_{ik}) \vec{l}_{ik} \cdot \vec{s}_i$$

onde, $\vec{l}_k$ é o momento angular orbital em torno do k-esimo átomo, $\vec{s}_i$ é o spin do i-esimo eletron. $\xi_k(r_{ik})$ são os coeficientes de acoplamento que decrescem rapidamente com o incremento de r_{ik} . Então a perturbação que produz o deslocamento do fator-g é dado pelo operador H_{LS} mais o termo Zeeman do momento magnético orbital $\vec{l}_k$.

Se consideramos uma especie com n eletrons, onde n-1 estão emparelhados, e se os estados excitados e fundamental desta especie são caracterísados por OM unicamente ocupados, então, as componentes principais do tensor $\bar{g}$ podem ser calculadas por teoria de perturbação até segunda ordem. O resultado encontrado por Stone é:

$$\Delta g_{\alpha\alpha} = g_{\alpha\alpha} - g_e = -2 \sum_n \sum_k \sum_j \frac{\langle 0 | \zeta_k \vec{l}_{\alpha k} \delta_k | n \rangle \langle n | \vec{l}_{\alpha j} \delta_j | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (\alpha=x,y,z)$$

(4-93)

Aqui a soma refere-se a pares de átomos k, j, δ_k significa que, quando o operador $\vec{l}_{\alpha k}$ atua sobre algum OA, se obtém sempre zero a menos que o orbital pertença ao átomo k. $|0\rangle$ e $|n\rangle$ são OM unicamente ocupados no estado fundamental e nos estados excitados respectivamente. E_0 e E_n são as energias destes orbitais e ζ_k é a constante de acoplamento spin-orbita para o átomo k.

Ao se usar (4-93) é suposto que os OM possam ser expandidos em termos de OA, e que o overlap destes orbitais são desprezíveis, tal que, quando os elementos de matriz são expandidos em termos dos OA, são retidos os termos que são diagonais em k.

Os estados excitados formados pela promoção do eletron desemparelhado a um OM vazio dá uma contribuição negativa a o elemento $g_{\alpha\alpha}$, porque $E_n > E_0$, então $g_{\alpha\alpha} < g_e$. Se os estados excitados são formados pela promoção de um eletron dentro de um OM semi-

cheio, $E_n - E_0$ será negativo e portanto $g_{\alpha\alpha} > g_e$. Assim considerações qualitativas do tensor $\bar{g}$ ajudaram a decidir se é ou não razoável um esquema de níveis de OM proposto para a espécie que está sendo estudada. Além disso análises quantitativas tornam-se árduas, porque em geral tem-se mais parâmetros desconhecidos do que informação experimental. Mesmo se há somente um estado excitado a considerar é preciso conhecerem-se os coeficientes em dois orbitais e a energia de excitação; este último é conhecido do espectro ótico da espécie. Desta forma o melhor que se pode fazer é uma interpretação semi-quantitativa dos deslocamentos $\Delta g_{\alpha\alpha} = g_{\alpha\alpha} - g_e$.

Dos resultados da tabela III, tem-se para o radical CNO^{2-} :

$$\Delta g_{xx} = 0.0027, \quad \Delta g_{yy} = -0.0039, \quad \Delta g_{zz} = -0.0019 \quad (4-94)$$

Os elementos Δg_{yy} e Δg_{zz} por causa de seu sinal deve ser originado por transições eletrônicas do OM unicamente ocupado a'_1 a um OM vazio e portanto de energia maior. O elemento g_{yy} é o que se desvia mais do fator-g do spin livre g_e . Agora o operador momento angular I_y atuando sobre os orbitais-2p vai dar:

$$I_y |p_y\rangle = 0, \quad I_y |p_z\rangle = i |p_x\rangle, \quad I_y |p_x\rangle = -i |p_z\rangle \quad (4-95)$$

isto é, I_y mistura o orbital-2p_x modificado de a'_1 (4-91) com o orbital-2p_z do estado excitado mais perto do OM a'_1 , se é suposto que um único OM está envolto nesta transição eletrônica.

De nosso esquema de níveis mostrado na fig. 27, observamos que o OM mais perto de a'_1 é o OM a''_3 , então se consideramos que o estado excitado:

$$\psi_1 = (a'_1)^2 (a'_2)^2 (a'_3)^2 (a''_1)^2 (a'_4)^2 (a'_5)^2 (a''_2)^2 (a'_6)^2 (a''_3) \quad (4-96)$$

domina a contribuição a g_{yy} , e tendo em conta de que este estado deve ter considerável caráter-2p_z, pode-se supor que:

$$a''_3 = c_{2p}^{N'}(2p_z) + c_{2p}^{C'}(2p_z) + c_{2p}^{O'}(2p_z) \quad (4-97)$$

O que é consistente com o esquema proposto na figura 27.

Colocando (4-97) e (4-91) em (4-93) encontra-se:

$$\Delta g_{YY} = -2 \sum_k \sum_j \frac{\langle a_7^I | \zeta_k \mathbf{l}_{yk} \delta_k | a_3^{II} \rangle \langle a_3^{II} | \mathbf{l}_{yj} \delta_j | a_7^I \rangle}{E(a_3^{II}) - E(a_7^I)} = -\frac{2}{\Delta} \{ c_{2p}^N c_{2p}^{'N} \zeta_N$$

$$\langle p_x | \mathbf{l}_y | p_z \rangle + c_{2p}^C c_{2p}^{'C} \zeta_C \langle p_x | \mathbf{l}_y | p_z \rangle + c_{2p}^O c_{2p}^{'O} \zeta_O \langle p_x | \mathbf{l}_y | p_z \rangle \} \{ c_{2p}^{'N} c_{2p}^N$$

$$\langle p_z | \mathbf{l}_y | p_x \rangle + c_{2p}^{'C} c_{2p}^C \langle p_z | \mathbf{l}_y | p_x \rangle + c_{2p}^{'O} c_{2p}^O \langle p_z | \mathbf{l}_y | p_x \rangle \} \quad (4-98a)$$

onde, Δ é a diferença de energia entre os orbitais a_3^{II} e a_7^I . Tendo em conta (4-95) obtemos:

$$\Delta g_{YY} = -\frac{2}{\Delta} \{ c_{2p}^N c_{2p}^{'N} \zeta_N + c_{2p}^C c_{2p}^{'C} \zeta_C + c_{2p}^O c_{2p}^{'O} \zeta_O \} \{ c_{2p}^{'N} c_{2p}^N + c_{2p}^{'C} c_{2p}^C + c_{2p}^{'O} c_{2p}^O \} \quad (4-98b)$$

Esta expressão ilustra as dificuldades mencionadas a respeito da interpretação dos deslocamentos do fator-g: as quantidades desconhecidas estão em número maior que as quantidades medidas experimentalmente. Contudo se medimos Δ por espectroscopia ótica e conhecendo-se ζ_N (76 cm^{-1}), ζ_C (28 cm^{-1}), ζ_O (151 cm^{-1}), então (4-98b) e (4-92) dão uma relação que deve ser satisfeita pelos coeficientes do OM a_3^{II} e do OM a_7^I .

O método que foi seguido, de combinar os resultados da análise do tensor $\bar{g}$ e dos tensores hfs para determinar-se experimentalmente o OM ocupado pelo eletrón desemparelhado, é muito aproximado, porém é provavelmente mui razoável.

Evidentemente é difícil obter-se uma descrição precisa do OM que contem o eletrón desemparelhado, desde que há um certo número de parâmetros de valor incerto. Mesmo assim se obtém uma boa descrição qualitativa; e portanto o método de RPE é provavelmente mais preferível que outros métodos de espectroscopia

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

As espécies paramagnéticas estudadas foram produzidas por fotólisis ultra-violeta de cristais de KCl dopados com cianeto e/ou cianato de potasio.

Os radicais produzidos a 77 °K (HCNO^- , $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ e $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$) foram estudados até esta temperatura, e os espectros de RPE permitiram-nos conhecer os valores dos parâmetros magnéticos isotrópicos destas espécies. Experiências de anihiling foram feitas para se determinar até que temperaturas são estáveis estes radicais.

O radical CNO^{2-} , produzido por fotólisis a temperatura ambiente no cristal $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{K}^{13}\text{CN}$, foi o mais extensamente estudado por nós. O entendimento dos espectros de RPE foi possível devido ao movimento de reorientação que apresentou o radical ao variar-se sua temperatura. Este movimento deu a seguinte característica aos diferentes tensores magnéticos ($\bar{g}$, $\bar{A}^{\text{N}}$, $\bar{A}^{\text{C}}$) que definem o hamiltoniano de spin desse radical:

$$\xrightarrow{77^\circ\text{K}} T_{\text{iso}} \xrightarrow{20^\circ\text{K}} \begin{pmatrix} T_1 & & \\ & T_1 & \\ & & T_{\parallel} \end{pmatrix} \xrightarrow{1.6^\circ\text{K}} \begin{pmatrix} T_1 & & \\ & T_2 & \\ & & T_3 \end{pmatrix}$$

onde: $3T_{\text{iso}} = 2T_1 + T_{\parallel} = T_1 + T_2 + T_3$, $T_1 + T_2 = T_{\parallel}$ e $T_3 = T_{\parallel}$. E on tensor $\bar{T}$ representa simbolicamente qualquer um dos tensores magnéticos: $\bar{g}$, $\bar{A}^{\text{N}}$ ou $\bar{A}^{\text{C}}$.

A determinação dos parâmetros a 20 °K e 1.6 °K foi feita simulando-se os espectros de RPE. Enquanto que a 20 °K logramos medir um espectro resolvido, quando $\vec{H} \parallel \langle 100 \rangle$ (o que facilitou a determinação de T_1 e $T_{\parallel}$), a 1.6 °K não foi observado nenhum espectro resolvido; porem, as relações entre as componentes dos tensores magnéticos a 20 °K e 1.6 °K permitiram-nos determinar os valores daquelas componentes a 1.6 °K.

Outro efeito interessante apresentado pelo radical CNO^{2-} ao se ir de 77 - 1.6 °K, é o fenômeno de estreitamento das linhas de RPE. Explicamos este comportamento, no intervalo de 20 °K-

1.6 °K, adaptando a teoria de Anderson a nosso problema. A estimativa do fator de splitting w_0 foi feita usando-se os resultados de Anderson e depois, para efeito de comparação, usamos o resultado de Bloembergen et al, a concordância entre esses resultados é boa.

Do CNO^{2-} foi estimada sua provável estrutura e sua orientação na matriz hospedeira usando-se os valores dos parâmetros magnéticos a 1.6 °K. A interpretação dos sinais das componentes dipolares do tensor hfs do nitrogênio permitiu-nos concluir que a polarização de spin dos elétrons no orbital-1s é importante, e deve ser levado em conta para determinar-se a estrutura do radical.

O conhecimento dos níveis de energia do NO_2 e do CO_2^- que são isoeletrônicos do CNO^{2-} , permitiu-nos fazer um esquema de níveis de energia para o CNO^{2-} a partir da redução da simetria C_{2v} (NO_2 e CO_2^-) para C_s (CNO^{2-}).

Para identificar-se o radical CNO^{2-} levaram-se em conta as informações dadas pelos espectros de absorção infra-vermelha e ótica do cristal $\text{KCl} + 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{13}\text{CN}$.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre as possibilidades de pesquisa que o presente trabalho gerou pode-se mencionar:

- 1) Estudo do comportamento do radical HCNO^- a temperaturas menores que 77 °K, e determinação de sua forma e orientação na matriz hospedeira. Análise de sua estrutura eletrônica.
- 2) Entender-se melhor o isomerismo dos radicais $\text{CNN}^-/\text{CNON}^-$ e $\text{NCN}^-/\text{NCNO}^-$, e identificarem-se de maneira mais precisa estes radicais. Além, fazer-se um estudo destas espécies, similar ao feito com CNO^{2-} .
- 3) Análise detalhada do espectro ótico do CNO^{2-} . As transições eletrônicas produzidas devem permitir-nos entender melhor os estados excitados do radical e assim poderíamos determinar de maneira mais consistente os OM que se encontram vazios no estado fundamental, além de avaliarmos as separações relativas entre alguns dos níveis de energia.
- 4) Estudar o efeito de estreitamento das linhas de RPE do CNO^{2-} no intervalo de temperatura 77 - 20 °K.
- 5) Análisar o efeito de tensões uniaxiais no movimento de reorientação do radical CNO^{2-} .
- 6) Estender os resultados obtidos do CNO^{2-} , enriquecendo-se a amostra com o isótopo ^{17}O .

BIBLIOGRAFIA

- 1 D.E.Milligan and M.E.Jacox, J.Chem.Phys., 47,5157(1967)
- 2 J.C.Decius, J.L.Jacobson, W.F.Sherman and G.R.Wilkinson, J.Chem
Phys., 43,2180(1965)
- 3 M.A.Cundill and W.F.Sherman, Phys. Rev., 168,1007(1968)
- 4 A.Maki and J.C.Decius, J.Chem.Phys., 31,772(1959)
- 5 V.Schettino and J.C.Hisatsune, J.Chem.Phys., 52,9(1970)
- 6 Yu.P.Tsyashchenko, J.P.Pinkevich and V.M.Zaporozhets, Phys.Stat
Solid B, 67,561(1975)
- 7 T.J.Neubert and S.Susman, J.Chem.Phys., 42,1848(1965)
- 8 R.N.Dixon, Phil.Trans.R.Soc.A., 252,165(1960)
- 9 P.S.H.Bolman, J.M.Brown, A.Carrington, I.Kopp and D.A.Ramsay,
Proc.R.Soc.Lond.A., 343,17(1975)
- 10 E.von DER Heyden and F.Fischer, Phys.Stat.Solid.B, 69,63(1975)
- 11 K.D.J.Root, M.C.R.Symons and B.C.Weatherley, Mol.Phys., 11,161
(1966)
- 12 G.Buermann and A.Hausmann, Z.Physik, 204,425(1967)
- 13 F.J.Adrian, E.L.Cochran, V.A.Bowers and B.C.Weatherley, Phys.
Rev., 177,129(1969)
- 14 E.L.Cochran, F.J.Adrian and V.A.Bowers, J.Chem.Phys., 36,1938
(1962)
- 15 W.C.Easley and W.Weltner, J.Chem.Phys., 52,197(1970)
- 16 F.Owens, R.A.Breslow and O.R.Gilliam, J.Chem.Phys., 54,833(1971)
- 17 A.Carrington, A.R.Fabris, B.J.Howard and N.J.D.Lucas, Mol.Phys.,
20,961(1971)
- 18 F.J.Adrian, E.L.Cochran and V.A.Bowers, J.Chem.Phys., 51,1018
(1969)
- 19 J.R.Brailsford and J.R.Morton, J.Mag.Res., 1,575(1969)
- 20 A.D.Walsh, J.Chem.Soc., 2288(1953)
- 21 G.J.Schulz, Phys.Rev., 128,178(1962)
- 22 G.J.Schulz, J.Chem.Phys., 34,1778(1961)
- 23 P.W.Anderson, J.Phys.Soc.Japan, 9,316(1954)
- 24 N.Bloembergen, E.M.Purcell and R.V.Pound, Phys.Rev., 73,679(1948)
- 25 J.R.Morton, J.R.Rowlands and D.H.Whiffen, Nat.Phys.Lab.Circular
N^o BPR 13 (Aug. 1962)
- 26 H.Zeledes and R.Livingston, J.Chem.Phys., 35,563(1961)
- 27 Z.Luz, A.Reuveni, R.W.Holmberg and B.L.Silver, J.Chem.Phys., 51,
4017(1969)

- 28 D.W.Ovenall and D.H.Whiffen, Mol.Phys., 4,135(1961)
29 S.Schlick, B.L.Silver and Z.Luz, J.Chem.Phys., 54,867(1971)
30 R.E.Watson and A.J.Freeman, Hyperfine Interactions, cap.2, pag.
62 (Edited by A.J.Freeman and R.B.Frankel, Academic Press 1967)
31 D.A.Goodings, Phys. Rev., 123,1706(1961)
32 C.J.Ballhausen and H.B.Gray, Molecular Orbital Theory, cap. 6 ,
(W.A.Benjamin, Inc. New York, 1965.)
33 A.J.Stone, Proc.Roy.Soc., A271,424(1963).

REFERENCIAS GERAIS

- 1.- Teória geral do fenômeno de ressonância magnética:
 - Introduction to Magnetic Resonance, A.Carrington & A.D.McLachlan Harper & Row, New York, 1967.
 - Electron Spin Resonance, J.E.Wertz & J.R.Bolton., Mc Graw-Hill New York, 1972.
 - Electron Spin Resonance, N.M.Atherton., John Wiley & Sons Inc, New York, 1973.
 - Electron Spin Resonance in Chemistry, P.W.Ayscough., Barnes & Noble, Inc. New York, 1967.
 - Principles of Magnetic Resonance, C.P.Slichter, Harper & Row, New York, 1963.
 - The Theory of Magnetic Resonance, C.P.Poole & H.A.Farach, John Wiley & Sons Inc. New York, 1972.
- 2.- Teória do Hamiltoniano de spin:
 - M.H.L.Pryce, Proc.Phys.Soc. A, 63,25(1950a)
 - A.Abragam and M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc., A205,135(1951)
 - H.Statz and G.F.Koster, Phys.Rev., 115,1568(1959)
 - A.Abragam and M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc., 277,76(1963)
- 3.- Discussão da teória de formas de linhas em RPE:
 - R.Kubo and K.Tomita, J.Phys.Soc.Japan, 9,888(1954)
 - J.H.Freed and G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys., 39,326(1963)
 - D.Kivelson, J.Chem.Phys., 41,1904(1964)
 - R.G.Gordon and T.Messenger, Electron Spin Relaxation in Liquids Edited by L.T.Muus & P.W.Atkins, Plenum Press New York, 1972.
- 4.- RPE de impurezas moleculares em cristais halogenetos alcalinos:
 - J.J.Markhan, F-Centers in Alkali Halides, Solid State Physics, Supplement 8, Academic Press, New York, 1966.
 - R.H.Silsbee, Electron Paramagnetic Resonance, Edited by S.Geschwind, Plenum Press, New York, 1972.