"ESTUDO E IDENTIFICAÇÃO DE CENTROS PARAMAGNÉTICOS POR RPE NO CRISTAL DE $K_3Cu(CN)_4$ IRRADIADO POR RAIOS-X"

Aldo Tancredo

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

Orientador: Prof^a Dr^a Maria Cristina Terrille

OK

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1984

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

ALDO TANCREDO

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28 DE março DE 1984.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Otaciro Rangel Nascimento - Orientador substº

Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

Dr. Luis Carlos Scavarda do Carmo

Dr. Aderbal Carlos de Oliveira

Dr. Cesar Augusto Por Deus Evora

DEDICO

À minha esposa Suely e aos
meus filhos André Luiz e
Janaina.

"Manário, name-name"

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Cristina Terrille, pela orientação e dedicação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento, orientador substituto, pelo apoio e sugestões valiosas que muito contribuíram para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Horácio C. Panepucci, pela proposição do trabalho e também pelo apoio e discussões esclarecedoras.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Scavarda do Carmo, por sugestões interessantes na etapa final do trabalho.

Ao Prof. Dr. Renê Ayres de Carvalho, pelo apoio e discussões esclarecedoras.

Aos Profs. Glausius Oliva e Júlio Zukerman e ao Sr. José Geraldo Catharino, pela orientação dos cristais usados neste trabalho.

Aos colegas Márcio F. Colombo, João Ruggiero Neto, Oswaldo Baffa, Ladislau Martins Neto, Ignez Caracelli e Antonio Alonso, pela amizade e apoio.

Aos Srs. Salvador Sanches, Carlos A. Trombella, Odir Adolfo Canevarollo, Domingos Aiello, João Frigo e à Srta. Dermin da Isabel de Moraes, pela amizade e ajuda técnica nos Laboratórios.

Aos Srs. Valdeci Massaro e Valdir de C. Melchior, pela ajuda no Centro de Computação.

Ao pessoal da Oficina Mecânica, pela construção e manutenção da infra-estrutura mecânica utilizada neste trabalho.

Aos colegas do Depto. de Física do IGCE de Rio Claro, pela amizade e ótimo ambiente de trabalho.

À Sra Marta Regina Bastos P. Tessarin, pelo ótimo serviço de datilografia.

Ao IFQSC, UNESP e CNPq pelo apoio financeiro.

INDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	iii
 CAPÍTULO I - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (RPE)...	1
 CAPÍTULO II - HAMILTONIANO DE SPIN	4
2.1. Interações	4
2.2. Hamiltoniano de spin para centro paramagnético com simetria axial	15
 CAPÍTULO III - TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	20
3.1. Introdução	20
3.2. Teoria	20
 CAPÍTULO IV - ESTUDO DA CINÉTICA DO DECAIMENTO DE CENTROS PARAMAGNÉTICOS CRIADOS PELO EFEITO DA RADIA ÇÃO	27
 CAPÍTULO V -- MÉTODOS EXPERIMENTAIS	30
5.1. Estrutura e orientação dos cristais de $K_3Cu(CN)_4$	30
5.2. Irradiação dos cristais e formação de centros paramagnéticos	31
5.3. Cristal irradiado à temperatura ambien- te	32
5.4. Cristal irradiado à temperatura próxi- ma de N_2 -líquido ($T = 186,0^{\circ}C$)	34
 CAPÍTULO VI - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	40
6.1. Generalidades: Aspectos Qualitativos ...	40
6.1.1. Cristal irradiado à temperatura ambiente	40
6.1.2. Cristal irradiado à temperatura próxima de N_2 -líquido ($\approx -186,0^{\circ}C$) ..	40

6.2. Resultados da análise dos espectros de RPE	44
6.2.1. Espectros de RPE dos cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados à temperatura próxima de N_2 -líquido ($\approx -186,0^\circ C$)	44
6.2.2. Espectros de RPE dos cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados à temperatura ambiente	53
6.3. Decaimento dos centros paramagnéticos criados pelo efeito da radiação (raios-X - 90Kv - 10 mA)	61
6.3.1. Decaimento do centro D	62
6.3.2. Decaimento do centro E	65
6.3.3. Decaimento do centro C	67
6.3.4. Outros resultados do decaimento dos centros D, E e C	70
CAPÍTULO VII - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PROPOSTAS DE MODELOS FÍSICOS PARA OS CENTROS A, C e D	
7.1. Formação de Cu^O e Cu^{++}	74
7.1.1. Cu^O	75
7.1.2. Íons Cu^{++}	76
7.2. Formação do centro K^O	95
7.2.1. Estrutura hiperfina do K^O	96
7.2.2. Fator-g para o centro K^O	98
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

RESUMO

Neste trabalho, estudamos e identificamos centros paramagnéticos criados em cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados (raios X), usando a técnica de Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE). Os cristais foram irradiados nas seguintes condições: a) temperatura próxima de N_2 -líquido (77 K) e b) temperatura ambiente.

Os centros paramagnéticos em cristais irradiados a temperatura próxima de N_2 -líquido são: a) Cu^{++} ($g_{//} = 2,0129$ e $g_{\perp} = 2,1615$; $A_{//} = 74,5$ gauss e $A_{\perp} = 88,9$ gauss) e b) K^O ($g_{//} = 2,0090$ e $g_{\perp} = 2,0035$; $A_{//} = 95,3$ gauss e $A_{\perp} = 26,1$ gauss). Propomos modelos de campo cristalino para os centros paramagnéticos que determinaram as seguintes simetrias locais para satisfazerem os resultados experimentais: a) Cu^{++} em simetrias C_{3v} e b) K^O em simetria octaédrica distorcida. Também estudamos o decaimento desses centros e observamos que o íon Cu^{++} é bastante instável e desaparece a $T = 148$ K. O átomo de K^O permanece até $T \approx 300$ K.

Os centros paramagnéticos em cristais irradiados à temperatura ambiente são de K^O ($g_{zz} = 2,0101$, $g_{yy} = 2,0083$ e $g_{xx} = 2,0037$; $A_1 = 100,1$ gauss, $A_2 = 35,0$ gauss e $A_3 = 36,8$ gauss).

O modelo proposto de campo cristalino é octaédrico distorcido que está em acordo com os resultados experimentais dos parâmetros de RPE.

ABSTRACT

In present work, we study and identify paramagnetic centers created in $K_3Cu(CN)_4$ crystals by X-ray irradiation, using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique. The crystals are irradiated in following conditions a) liquid Nitrogen temperatures; b) room temperatures.

The paramagnetic centers in irradiated crystals near liquid nitrogen temperatures are a) Cu^{++} ($g_{//} = 2,0129$, $g_{\perp} = 2,1615$; $A_{//} = 74,5$ gauss, $A_{\perp} = 88,9$ gauss) and b) K^O ($g_{//} = 2,0090$, $g_{\perp} = 2,0035$; $A_{//} = 95,3$ gauss, $A_{\perp} = 26,1$ gauss). We also theoretically propose crystal field models of the paramagnetic centers which determine the following local symetric in order to satisfy experimental results; a) Cu^{++} in C_{3v} symetry and b) K^O in distorted octahedral symetry. We also study the decay of these centers and observe that Cu^{++} ions are very much unstable and disappear at $T = 148$ K. The K^O atom remain up to $T \approx 300$ K.

The paramagnetic centers in crystals irradiied at room temperature are of K^O ($g_{zz} = 2,0101$, $g_{yy} = 2,0083$, $g_{xx} = 2,0037$; $A_1 = 100,1$ gauss, $A_2 = 35,0$ gauss and $A_3 = 36,8$ gauss). The proposed crystal field model of these paramagnetic centers gives distorted octahedral symetry in order to satisfy experimental results.

INTRODUÇÃO

Cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados (raios-X) nas temperaturas ambiente e próxima de N_2 -líquido, sugerem a formação de centros paramagnéticos que podem ser estudados usando a técnica de Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE).

Os centros paramagnéticos mais evidentes que poderiam ser criados seriam: Cu^{++} , Cu^O , CN^O e K^O , os quais imersos na rede cristalina possibilitariam estudos de: simetrias locais, configurações eletrônicas e estados fundamentais através de modelos físicos compatíveis com os resultados experimentais obtidos dos espectros de RPE.

Veremos, ao longo deste trabalho, que a interpretação e estudo dos espectros de RPE, levaram-nos a identificar o íon Cu^{++} e o átomo de K^O com os centros gerados quando irradiamos o cristal à temperatura próxima de N_2 -líquido. Para o cristal irradiado à temperatura ambiente o centro paramagnético é identificado com o átomo de K^O .

A importância do nosso trabalho reside no estudo do íon Cu^{++} em simetria C_{3v} , a qual é rara para esses íons em coordenação ^{1,2,3} quatro. Outro fato importante é o estudo do átomo K^O em matriz sólida, pois existem poucos trabalhos de RPE relatados pela literatura.⁴

Para isso expomos nos Capítulos I e II as noções básicas do fenômeno da ressonância e das interações contidas na hamiltoniana de spins. Nos Capítulos III e IV, respectivamente, apresentamos a teoria do campo cristalino e o estudo da cinética do decaimento. Finalmente, no Capítulo VII estudamos e identificamos os íons e átomos formados através da irradiação, culminando com a proposição dos modelos de campos cristalinos que mais se ajustam aos parâmetros de RPE.

CAPÍTULO I

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS (RPE)^{5,6,7,8}

Pode-se observar o fenômeno de Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE) graças ao fato de certos íons, átomos e moléculas apresentarem elétrons desemparelhados ou seja, com momento de spin eletrônico resultante diferente de zero. Assim, o íon, átomo ou molécula possuirá momento magnético eletrônico escrito como

$$\vec{\mu} = -g \beta_e \vec{S} \quad (1.1)$$

onde β_e é o magneton de Bohr; g o conhecido fator- g e $\vec{S}$ o spin eletrônico.

Aplicando a esse sistema de spins um campo magnético externo $\vec{H}$, a interação entre $\vec{H}$ e o momento magnético $\vec{\mu}$ será dado pelo Hamiltoniano

$$H_{ZE} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

ou

$$H_{ZE} = g \beta_e \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (1.2)$$

A interação H_{ZE} é chamada de interação de Zeeman eletrônica. Supondo $\vec{H}$ orientado na direção z do sistema, ou $\vec{H} = H_z \vec{k}$, a equação (1.2) fica

$$H_{ZE} = g \beta_e S_z H_z \quad (1.3)$$

Como a componente S_z é um operador diagonal, H_{ZE} também será diagonal; e suas autofunções são representadas pelo conjunto $\{|M|\}$,

onde M assume os valores $S, S-1, \dots, -S$. Operando H_{ZE} nessas autofunções, obtemos:

$$H_{ZE}|M\rangle = M g \beta_e H_Z |M\rangle \quad (1.4)$$

e os níveis de energia são dados por

$$E_M = \langle M | g \beta_e H_Z S_z | M \rangle = M g \beta_e H_Z$$

ou

$$E_M = M g \beta_e H_Z \quad . \quad (1.5)$$

Conclui-se, então que o nível de energia fundamental, degenerado inicialmente, desdobra-se pela ação do campo magnético externo H_Z em $(2S+1)$ níveis, cujos espaçamentos entre eles dependerão da intensidade de H_Z , ou seja:

$$\Delta E = g \beta_e H_Z (M+1) - g \beta_e H_Z M$$

portanto,

$$\Delta E = g \beta_e H_Z \quad . \quad (1.6)$$

Observa-se então a possibilidade de induzirem-se transições entre aqueles níveis, através de radiação eletromagnética enviada ao sistema, a qual será absorvida, desde que satisfaça a condição

$$h\nu = g \beta_e H_Z \quad (1.7)$$

onde ν é a frequência da radiação de um campo magnético oscilante (na região de microondas para H_Z da ordem de 3000 Gauss), e , h a constante de Planck. Geralmente, mantém-se a frequência fixa (ν) e varia-se o campo magnético externo (H_Z) até atingir o valor máximo da absorção de energia que corresponde aos picos de RPE. Por

exemplo, se o sistema possui spin $S = 1/2$ temos

FIG. 1.1 - Níveis de Energia para $S = 1/2$

O valor do fator- g para o elétron livre é 2,0023. Mas, quando está no interior de um sólido ou líquido, o campo elétrico criado pelos ligantes vizinhos, ou íons, geralmente altera o movimento orbital dos elétrons, acarretando com isso variações no valor do fator- g . Essas variações são devidas à interação spin-órbita que contribui em 2ª. ordem ao fator- g . É esta contribuição que torna o fator- g uma propriedade característica do íon na rede cristalina. No estado cristalino o valor de g depende da orientação do campo magnético em relação aos eixos de simetria do campo elétrico ao redor do íon.

Tudo isso mostra que o fator- g serve como sonda para estudarmos, através do método de RPE, a simetria local em que está imerso um íon, átomo ou molécula com spin desemparelhado.

CAPÍTULO II

HAMILTONIANO DE SPIN^{5,6,7,8}2.1. Interações

No caso geral podemos supor um íon de metal de transição com elétrons desemparelhados, cujo núcleo apresente spin s , e, que esteja no interior de uma rede cristalina.

O movimento em torno do núcleo, a atração elétrons-núcleo, a repulsão elétron-elétron podem ser representados pelo Hamiltoniano de interação

$$H_0 = \sum_i^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i,k}^N \frac{e^2}{r_{ik}} \quad (2.1)$$

onde, o primeiro termo corresponde à energia cinética e potencial e, o segundo à repulsão entre os elétrons.

Além dessas interações, poderíamos agregar o acoplamento spin-órbita e as interações entre o spin eletrônico e spin nuclear e denominarmos H_0 de Hamiltoniano do "íon livre", mas, sem perder a generalidade vamos considerar como Hamiltoniano do íon livre apenas a equação (2.1), e todos os outros termos adicionais como perturbação de H_0 .

Portanto, H_0 fornece um grupo de níveis de energia com degenerescência $(2L+1)(2S+1)$, ou seja, são degenerados orbitalmente e spinorialmente.

A próxima interação ocorre entre os elétrons do íon e as cargas elétricas dos íons constituintes da rede cristalina na qual estão imersos.

Este termo do Hamiltoniano é extremamente importante, pois é o responsável pelo efeito Stark que deforma os orbitais do

íon paramagnético de maneira a acomodá-los dentro da simetria da vizinhança, acarretando com isso um desdobramento parcial ou total dos níveis de energia do íon.

Ao campo elétrico criado pelos íons vizinhos dá-se o nome de campo cristalino, e a energia potencial tem a forma genérica:

$$V = \sum_i^N \frac{z_i e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

onde o somatório é sobre todos os íons vizinhos; e a carga do elétron e r_{ij} a distância entre a carga do elétron aos vizinhos.

Mais adiante mostraremos em detalhes os efeitos dessa interação.

Vamos considerar o nível fundamental não degenerado orbitalmente. Em geral, os níveis excitados ficam muito afastados um do outro, e as diferenças de energia entre esses níveis é muito maior que um quantum de energia de um campo magnético oscilante necessário para induzir transições. Além disso, os níveis excitados não possuem população suficiente para observarmos diretamente as transições que possam ocorrer entre seus sub-níveis Zeeman.

A importância dos níveis excitados reside no fato de que eles podem perturbar o nível fundamental e, dessa forma podemos estudar as propriedades do íon paramagnético através da Ressonância Paramagnética de Elétrons, concentrando nossa atenção no nível fundamental, e em suas perturbações.

O Hamiltoniano de Perturbação pode ser escrito da seguinte maneira

$$H' = \beta_e H \cdot (\vec{L} + g_O \vec{S}) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + A(\vec{I} \cdot \vec{S}) \quad (2.3)$$

onde, o primeiro termo é o Zeeman eletrônico, o segundo, spin-ór-

bita e o terceiro, a interação hiperfina. Os parâmetros g_0 , λ e A são: fator-g do elétron livre, acoplamento spin-órbita e constante hiperfina, respectivamente, e $\vec{L}$, $\vec{S}$, $\vec{I}$ os operadores de momento angular orbital, spin eletrônico e spin nuclear, respectivamente, e $\vec{H}$ campo magnético externo.

O objetivo é transformar H' em um Hamiltoniano⁹ dependente apenas dos operadores de spin eletrônico e nuclear, e para isso, aplicaremos H' somente na parte orbital das funções de onda. Se, a função de onda orbital do nível fundamental for representada por $|0\rangle$ e a dos níveis excitados por $|k\rangle$, então, usando-se a teoria de perturbação em 1ª. ordem temos:

$$E'_1 = \langle 0 | H' | 0 \rangle = \langle 0 | \beta_e \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + A (\vec{I} \cdot \vec{S}) | 0 \rangle$$

e

$$E'_1 = \beta_e \vec{H} \cdot \langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle + \beta_e g_0 \vec{H} \cdot \vec{S} + \lambda \langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle \cdot \vec{S} + A (\vec{I} \cdot \vec{S}) \quad (2.4)$$

mas, $\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle$ não contribue, porque $|0\rangle$ são funções de onda reais oriundas do Hamiltoniano real ($H_0 + V$) do qual são autofunções, e como o operador $\vec{L}$ é imaginário resultaria em autovalores imaginários. Portanto,

$$\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle = 0$$

restando

$$E'_1 = \beta_e g_0 \vec{H} \cdot \vec{S} + A (\vec{I} \cdot \vec{S}) \quad (2.5)$$

Para 2ª. ordem de perturbação temos

$$E'_2 = - \sum_k \frac{\langle 0 | H' | k \rangle \langle k | H' | 0 \rangle}{E_k - E_0} \quad (2.6)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental, e E_k a energia de um estado excitado.

Substituindo H' a equação (2.6) fica

$$E'_2 = - \sum_k \frac{|\langle 0 | \beta_e \cdot \vec{H} (\vec{L} + g_O \vec{S}) + \lambda (\vec{L} \cdot \vec{S}) + A (\vec{I} \cdot \vec{S}) | k \rangle|^2}{E_k - E_O} \quad (2.7)$$

como

$$\langle 0 | \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{S} g_O | k \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle 0 | A (\vec{I} \cdot \vec{S}) | k \rangle = 0$$

então

$$E'_2 = - \sum_k \frac{|\langle 0 | \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{L} + \lambda (\vec{L} \cdot \vec{S}) | k \rangle|^2}{E_k - E_O} \quad (2.8)$$

finalmente

$$E'_2 = - \sum_{i,j} \left(2\beta_e \lambda \Omega_{ij} H_i S_j + \lambda^2 \Omega_{ij} S_i S_j \right) + \beta_e^2 \Omega_{ij} H_i H_j \quad (2.9)$$

onde $i, j = x, y, z$ e $\Omega_{ij} = \sum_k \frac{\langle 0 | L_i | k \rangle \langle k | L_j | 0 \rangle}{E_k - E_O}$, sendo Ω_{ij} um tensor real e simétrico.

Combinando os resultados da eq. (2.5) com os da eq. (2.9) obtemos o Hamiltoniano de Spin

$$\begin{aligned} H_{\text{spin}} = & \sum_{i,j} (g_O \delta_{ij} - 2\lambda \Omega_{ij}) \beta_e H_i S_j + A (\vec{I} \cdot \vec{S}) - \\ & - \lambda^2 \sum_{i,j} \Omega_{ij} S_i S_j - \sum_{i,j} \beta_e^2 \Omega_{ij} H_i H_j \end{aligned} \quad (2.10)$$

Podemos interpretar os termos da eq. (2.10) derivando -a em relação a uma das componentes do campo magnético estático, obtendo uma componente do momento magnético total, ou seja

$$\mu_i = \frac{-\delta H_{\text{spin}}}{H_i} = \beta_e (g_O \delta_{ij} - 2\lambda \Omega_{ij}) \delta_j - \beta_e^2 \Omega_{ij} H_j \quad (2.11)$$

O 1º termo corresponde ao momento magnético permanente do íon e o 2º termo é o momento paramagnético induzido. Se o campo magnético externo for zero, o momento magnético resultante reduz-se ao momento permanente. Assim,

$$\mu_i = \beta_e g_{ij} S_j \quad (2.12)$$

onde

$$g_{ij} = g_o \delta_{ij} - 2\lambda \Omega_{ij} \quad (2.13)$$

que constitui um tensor.

O tensor g_{ij} é representado por uma matriz 3×3 , e seus valores principais são obtidos pela diagonalização dessa matriz. Se os valores principais do tensor Ω_{ij} são Ω_{xx} , Ω_{yy} e Ω_{zz} então g_{ij} terá como valores principais g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} .

A anisotropia do tensor g_{ij} está relacionada ao acoplamento spin-órbita, porque esta interação corresponde à mistura do estado fundamental $|0\rangle$ com os estados excitados $|k\rangle$. Assim, introduz-se uma contribuição do momento angular orbital ao momento magnético dos elétrons desemparelhados.

Note-se que em simetria axial,

$$\Omega_{xx} = \Omega_{yy} = \Omega_{\perp} \quad \text{e} \quad \Omega_{zz} = \Omega_{\parallel}$$

e conseqüentemente,

$$\begin{aligned} g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} &= g_o - 2\lambda \Omega_{xx} \\ g_{\parallel} &= g_o - 2\lambda \Omega_{\parallel} \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde

$$\Omega_{xx} = \sum_k' \frac{\langle 0 | L_x | k \rangle \langle k | L_x | 0 \rangle}{E_k - E_0} \quad (2.15)$$

e

$$g_{zz} = g_{//} = g_0 - 2\lambda\Omega_{zz} \quad (2.16)$$

onde

$$\Omega_{zz} = \sum_k' \frac{\langle 0 | L_z | k \rangle \langle k | L_z | 0 \rangle}{E_k - E_0} \quad (2.17)$$

Podemos agora interpretar o termo $-\lambda^2 \sum_{ij} \Omega_{ij} S_i S_j$, o qual é responsável pelo dedobrimento do multiplete de spin na ausência do campo magnético externo. Portanto, para $H=0$ e na ausência da interação hiperfina, o Hamiltoniano de spin fica reduzido a

$$H_{\text{spin}} = -\lambda^2 \sum_{ij} \Omega_{ij} S_i S_j \quad (2.18)$$

Se um íon estiver imerso em um campo cristalino que possua um eixo de simetria axial, então

$$\Omega_{xx} = \Omega_{yy} = \Omega_{\perp} \quad \text{e} \quad \Omega_{zz} = \Omega_{//}$$

e todas as outras componentes do tensor serão nulas. Logo,

$$H_{\text{spin}} = -\lambda^2 \Omega_{xx} S_x S_x - \lambda^2 \Omega_{yy} S_y S_y - \lambda^2 \Omega_{zz} S_z S_z$$

e

$$H_{\text{spin}} = -\lambda^2 \Omega_{\perp} (S_x^2 + S_y^2) - \lambda^2 \Omega_{//} S_z^2 \quad (2.19)$$

como

$$S_x^2 + S_y^2 = S(S+1) - S_z^2$$

portanto,

$$H_{\text{spin}} = \lambda^2 (\Omega_{\perp} - \Omega_{\parallel}) S_z^2 - S(S+1) \Omega_{\perp} \lambda^2 .$$

Rearranjando temos:

$$H_{\text{spin}} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] - \frac{1}{3} S(S+1) \lambda^2 (\Omega_{\parallel} + 2\Omega_{\perp}) \quad (2.20)$$

onde $D = \lambda^2 (\Omega_{\perp} - \Omega_{\parallel})$.

O 2º termo é uma constante que desloca os níveis de uma mesma quantidade e, o 1º termo desdobra esses níveis. Note que o desdobramento somente ocorre para íons paramagnéticos com $S \geq 1$.

O Hamiltoniano de spin em sua forma mais geral pode ser escrito como:

$$H_{\text{spin}} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I} + \gamma \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (2.21)$$

onde $\vec{Q}$ é o tensor quadrupolar nuclear; $\gamma \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}$ a interação de Zeeman nuclear; $\vec{g}$ tensor -g; $\vec{A}$ tensor de estrutura hiperfina e $\vec{D}$ o tensor de estrutura fina.

O Hamiltoniano de spin é usado para descrever o íon paramagnético, pois contém as informações necessárias para conhecermos o próprio íon e sua vizinhança. Conhecendo-se certas propriedades do íon (momento magnético de spin eletrônico e nuclear) assim como dados cristalográficos do cristal onde o mesmo está alojado, pode-se construir o Hamiltoniano de spin que melhor concorde com os dados experimentais de RPE, ajustando-se os parâmetros g, A, D , etc.

Resta interpretar o termo da estrutura hiperfina, o qual permite avaliar-se com grande detalhe a distribuição espacial do elétron desemparelhado sobre o íon paramagnético. Pode-se também identificar-se uma espécie paramagnética através da inter-

pretação do espectro de RPE que apresente estrutura hiperfina, assim como determinarem-se a forma e orientação da espécie paramagnética. Os spins nucleares atuam como sondas sensíveis à magnitude e direção do campo devido aos elétrons desemparelhados.

A interação hiperfina é a interação magnética entre o momento magnético de um núcleo e o momento magnético de um elétron. Para um observador situado no núcleo, a interação hiperfina é produzida pelo campo magnético oriundo do movimento do elétron em torno do núcleo. Portanto, a magnitude da interação depende da natureza orbital do elétron, ou seja, se o mesmo está em orbital s, p ou d.

Para elétrons em orbitais s, temos uma grande densidade eletrônica do núcleo, e consequentemente, grande constante de acoplamento hiperfino, além de ser independente da direção, pois, os orbitais s são esfericamente simétricos. Essa interação é chamada de Acoplamento hiperfino isotrópico (A_{iso}), ou termo de contato de Fermi.

Elétrons em orbitais p ou d já não apresentam densidade eletrônica no núcleo, portanto, terão pequenas constantes de acoplamento, e dependerão da direção do orbital em relação ao campo magnético aplicado. Essa interação é denominada de Acoplamento hiperfino anisotrópico (A_{aniso}).

Como qualquer orbital pode ser considerado um híbrido de combinações de orbitais s, p ou d, também o acoplamento hiperfino pode ser composto de contribuições devido a orbitais s, p ou d.

Vamos analisar os dois tipos, A_{iso} e A_{aniso} , de constantes de acoplamento hiperfino.

a) Acoplamento hiperfino isotrópico (A_{iso}).

O acoplamento hiperfino isotrópico (A_{iso}) está relacionado à densidade do spin eletrônico no núcleo e, é expresso

pela equação

$$A_{iso} = \frac{8\pi}{3} \beta_e g \beta_N g_N |\psi(0)|^2 \quad (2.22)$$

onde o valor positivo $|\psi(0)|^2$ é a probabilidade de encontrar o elétron em uma unidade de volume no núcleo. Se, o elétron está em um orbital s puro, a notação usada é A_0 , e, se estiver num orbital híbrido, calculamos o caráter de s pela relação A_{iso}/A_0 .

b) Acoplamento Dipolar Magnético (A_{anis})

O Hamiltoniano representando a interação dipolar magnética é dado por

$$H = -g_I \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad (2.23)$$

onde g_N e β_N são respectivamente o fator-g nuclear e magneton de Bohr nuclear.

Expandindo os produtos escalares na equação (2.23), em um sistema de coordenadas cartesiano, com o núcleo na origem obtemos

$$\begin{aligned} H = & +g \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{(3x^2 - r^2)}{r^5} I_x S_x + \frac{(3y^2 - r^2)}{r^5} I_y S_y + \right. \\ & + \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} I_z S_z + \frac{3xy}{r^5} (I_x S_y + I_y S_x) + \\ & \left. + \frac{3yz}{r^5} (I_y S_z + I_z S_y) + \frac{3xz}{r^5} (I_x S_z + I_z S_x) \right\} \quad (2.24) \end{aligned}$$

onde $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$.

A integração sobre a parte espacial é feita termo a termo, e, assim podemos escrever o Hamiltoniano de spin para o acoplamento dipolar na forma tensorial

$$H_{spin} = \vec{I} \cdot \vec{\bar{A}}_{dip} \cdot \vec{S} \quad (2.25)$$

O tensor de acoplamento $\bar{A}_{\text{dip}}$ é simétrico, pois há seis diferentes coeficientes dos operadores de spin na eq.(2.24). Os elementos diagonal do tensor podem ser escritos como

$$A_{ii} = g \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad (2.26)$$

onde $i = x, y, z$ e $\langle \rangle$ significa o valor médio.

Da mesma maneira os elementos fora da diagonal do tensor são

$$A_{ij} = g \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad (2.27)$$

onde $i, j = x, y, z$.

No caso de simetria axial $A_{zz} = A_{//}$ e $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp}$.

Para ilustrar esse caso, vamos considerar um elétron em um orbital p_z . De acordo com a equação (2.26), o elemento A_{zz} do tensor é dado por

$$A_{zz} = g g_N \beta_e \beta_N \int \psi_{2p_z} \left(\frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right) \psi_{2p_z} d\tau \quad (2.28)$$

Os eixos, o elemento de volume $d\tau$ e o vetor $\vec{r}$ são mostrados na figura (2.1). A função de onda ψ_{2p_z} , normalizada na parte radial e angular é escrita como

$$\psi_{2p_z} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \cdot f(r) \quad (2.29)$$

Substituindo a equação (2.29) na equação (2.28), e usando coordenadas esféricas polares obtemos:

$$A_{zz} = g g_N \beta_e \beta_N \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{f(r)^2}{r^3} \cos^2 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.30)$$

FIG. 2.1 - Orbital p_z em um sistema de coordenadas cartesiano

As integrações sobre θ e ϕ resultam em

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta (3 \cos^2 \theta - 1) d\theta \cdot d\phi = \frac{4}{5} \quad (2.31)$$

e da parte radical indicamos como

$$\int_0^\infty \frac{f(r)^2}{r^3} r^2 dr = \langle r^{-3} \rangle \quad (2.32)$$

Levando (2.31) e (2.32) na equação (2.30), temos

$$A_{zz} = \frac{4}{5} g g_N \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle \quad (2.33)$$

Procedendo de forma análoga para as direções x e y obtemos:

$$A_{xx} = A_{yy} = \frac{-2}{5} g g_N \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle \quad (2.34)$$

Portanto a interação hiperfina pode ser escrita da forma geral,

$$H_{hf} = I \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{S} = I (\bar{\mathbf{A}}_{iso} + \bar{\mathbf{A}}_{dip}) \cdot \mathbf{S} \quad (2.35)$$

Finalmente, podemos interpretar os termos $\vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I}$ e $\gamma \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}$ que aparecem no Hamiltoniano de spin, cujos efeitos podem alterar o desdobramento hiperfino.

a) Interação quadrupolar nuclear ($\vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I}$)

É a interação do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico criado pelos elétrons orbitais na região do núcleo. Resulta em um deslocamento nos níveis de energia e, pode dessa maneira propiciar o aparecimento de transições proibidas e também, um pequeno deslocamento nas linhas hiperfinas.

b) Interação de Zeeman nuclear ($\gamma \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}$)

Representa a interação direta entre o campo magnético externo e o momento magnético nuclear. Em geral, é desprezada porque é calculada entre estados com idênticos m_I (transições permitidas). Mas, quando há transições proibidas torna-se necessário levá-lo em conta.

2.2 - Hamiltoniano de Spin para centro paramagnético com simetria axial

Considerando apenas os dois primeiros termos do Hamiltoniano de spin (2.21), e admitindo que $\vec{g}$ e $\vec{A}$ tenham os mesmos eixos principais, podemos escrevê-lo da forma

$$H_{\text{spin}} = g_z \beta H_z S_z + g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + A_z S_z I_z + \\ + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y \quad (2.36)$$

Existindo simetria axial, onde $g_x = g_y = g_{\perp}$ e $g_z = g_{\parallel}$; $A_x = A_y = A_{\perp}$ e $A_z = A_{\parallel}$, a equação (2.36) fica:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{spin}} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + \\
 & + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)
 \end{aligned}
 \quad (2.37)$$

Se, o campo magnético aplicado está no plano xz e faz ângulo θ com o eixo z, então

$$H_z = H \cos \theta ; H_x = H \sin \theta ; H_y = 0 \quad . \quad (2.38)$$

E, escolhendo novos eixos de quantização para os spins eletrônico e nuclear inclinados de ϕ e, ψ em relação a z (ver fig. 2.2), temos também

$$\begin{aligned}
 S_x &= S_{z'} \sin \phi + S_{x'} \cos \phi \\
 S_y &= S_{y'} \\
 S_z &= S_{z'} \cos \phi - S_{x'} \sin \phi \\
 I_x &= I_{z'} \sin \psi + I_{x'} \cos \psi \\
 I_y &= I_{y'} \\
 I_z &= I_{z'} \cos \psi - I_{x'} \sin \psi
 \end{aligned}
 \quad (2.39)$$

FIG. 2.2 - Eixos de quantização para os spins eletrônico e nuclear

Com estas transformações o Hamiltoniano de spin (2.37)

fica:

$$\begin{aligned}
 H = & \beta H (g_{//} \cos \theta \cos \phi + g_{\perp} \sin \theta \sin \phi) S_{z'} + H (g_{\perp} \sin \theta \cos \phi - \\
 & - g_{//} \cos \theta \sin \phi) S_{x'} + (A_{//} \cos \theta \cos \psi + A_{\perp} \sin \theta \sin \psi) \\
 & S_{z'} I_{z'} + (A_{\perp} \sin \phi \cos \psi - A_{//} \cos \phi \sin \psi) S_{z'} I_{x'} + \\
 & + (A_{\perp} \cos \phi \sin \psi - A_{//} \sin \phi \cos \psi) S_{x'} I_{z'} + \\
 & + (A_{//} \sin \phi \sin \psi + A_{\perp} \sin \phi \sin \psi + A_{\perp} \cos \phi \cos \psi) \\
 & S_{x'} I_{x'} + A_{\perp} I_{y'} S_{y'} \quad .
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Os termos fora da diagonal do Zeeman eletrônico serão nulos na equação (2.40) se escolhermos ϕ tal que

$$g_{\perp} \sin \theta \cos \phi = g_{//} \cos \theta \sin \phi = 0 \tag{2.41}$$

Portanto,

$$\cos \phi = \left(\frac{g_{//}}{g} \right) \cos \theta \quad ; \quad \sin \phi = \left(\frac{g_{\perp}}{g} \right) \sin \theta$$

onde

$$g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad . \tag{2.42}$$

Também o termo hiperfino $S_{z'} I_{x'}$ desaparece se

$$A_{\perp} \sin \phi \cos \psi - A_{//} \cos \phi \sin \psi = 0 \tag{2.43}$$

Assim,

$$\cos \psi = \left(\frac{A_{//} g_{//}}{gk} \right) \cos \theta \quad ; \quad \sin \psi = \left(\frac{A_{\perp} g_{\perp}}{gk} \right) \sin \theta$$

onde

$$(gk)^2 = A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.44)$$

Substituindo na equação (2.40) temos:

$$\begin{aligned} H_{\text{spin}} = & g H S_{z'} + K I_{z'} S_{z'} + (A_{//}^2 - A_{\perp}^2) \frac{g_{//} g_{\perp}}{g^2 K} \cdot \\ & \cdot \sin \theta \cos \theta I_{z'} S_{x'} + \frac{A_{\perp} A_{//}}{K} I_{x'} S_{x'} + A_{\perp} I_{y'} S_{y'} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Escolhendo as funções de base $|M_I \frac{1}{2}\rangle$ e $|M_I - \frac{1}{2}\rangle$ e operando com H_{spin} , as energias em funções de θ e M_I são:

$$\begin{aligned} E(M_I \frac{1}{2}) = & \frac{g\beta H}{2} + \frac{K}{2} M_I + \frac{(A_{//}^2 - A_{\perp}^2)^2}{4K^2} \left(\frac{g_{//} g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \theta M_I^2}{g\beta H} + \\ & + A_{\perp}^2 \frac{(A_{//}^2 + K^2)}{K^2} \frac{\{I(I+1) - M_I^2\}}{8 g\beta H} \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} E(M_I - 1/2) = & \frac{-g H}{2} - \frac{K}{2} M_I - \frac{(A_{//}^2 - A_{\perp}^2)}{4K^2} \left(\frac{g_{//} g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \theta M_I^2}{g\beta H} - \\ & - A_{\perp}^2 \frac{(A_{//}^2 + K^2)}{K^2} \frac{\{I(I+1) - M_I^2\}}{8 g\beta H} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Portanto, as transições permitidas são $|M_I \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |M_I - 1/2\rangle$, e, a energia, ΔE , dessa transição é

$$\begin{aligned} \Delta E = & g\beta H + M_I K + \frac{(A_{//}^2 - A_{\perp}^2)^2}{2K^2} \frac{g_{//} g_{\perp}}{g^2} \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}{g H} M_I^2 + \\ & + A_{\perp}^2 \frac{(A_{//}^2 + K^2)}{K^2} \frac{\{I(I+1) - M_I^2\}}{4 g\beta H} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Dois casos de interesse emergem da equação (2.48), ou

$$1^{\circ}) \quad \theta = 0^{\circ}, \quad g = g_{//} \quad \text{e} \quad K = A_{//}$$

$$\Delta E = g_{//} \beta H + A_{//} M_I + \frac{A_I^2}{2g_{//} \beta H} \{I(I+1) - M_I^2\} \quad (2.49)$$

$$2^{\circ}) \quad \theta = 90^{\circ}, \quad g = g_{\perp} \quad \text{e} \quad K = A_{\perp}$$

$$\Delta E = g_{\perp} \beta H + A_{\perp} M_I + \frac{(A_{//}^2 + A_{\perp}^2)}{4 g_{\perp} \beta H} \{I(I+1) - M_I^2\} \quad (2.50)$$

Concluimos então que a separação entre as transições com mesmo valor absoluto de M_I é $2A_{//} M_I$ para $\theta = 0^{\circ}$, e, $2A_{\perp} M_I$ para $\theta = 90^{\circ}$. Portanto, $A_{//}$ e $A_{\perp}$ podem ser obtidos imediatamente através do espectro nessas duas orientações. Os valores de $g_{//}$ e $g_{\perp}$ podem ser calculados através das posições absolutas das linhas para estas duas orientações.

CAPÍTULO III

TEORIA DO CAMPO CRISTALINO^{10,11,12,13}3.1. Introdução

No capítulo II, construção e interpretação do Hamiltoniano de Spin, comentamos o efeito produzido nos níveis de energia de um íon paramagnético quando colocado no interior de uma rede cristalina. Portanto, vamos desenvolver a teoria do campo cristalino, criado por cargas pontuais dos íons diamagnéticos que coordenam o íon paramagnético, a qual é extremamente importante para interpretar os espectros óticos, o desdobramento dos níveis de energia e a determinação do nível fundamental.

A teoria será aplicável a íons com configuração $d^1(d^9)$, para qualquer número de ligantes e qualquer tipo de arranjo geométrico de cargas pontuais.

3.2. Teoria

Considere-se o sistema de coordenadas na figura 3.1, centrado no íon metálico e os ligantes como cargas pontuais, onde r_z e r_y são as distâncias entre o íon metálico e o elétron j e o ligante i , respectivamente; e, r_{ij} a distância entre o elétron j e o ligante i .

FIG. 3.1 - Sistema de coordenadas para o íon metálico e ligante

Se o ligante $\underline{i}$ possui carga negativa, então o elétron $\underline{j}$ do íon metálico experimenta uma interação repulsiva na vizinhança desse ligante dada por

$$V_i = \frac{Z_i e^2}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

onde Z_i e $\bar{e}$ é a carga negativa do ligante.

A função $1/r_{ij}$ é expandida em termos de harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ centrados na origem, ou

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} \left(\frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \right) Y_{\ell m}(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell m}(\theta_j, \phi_j) \quad (3.2)$$

na qual, $Y_{\ell m}(\theta_j, \phi_j)$ descreve todas posições angulares dos elétrons $\underline{d}$; e $Y_{\ell m}(\theta_i, \phi_i)$ são "números" avaliados de posições (θ_i, ϕ_i) conhecidas do ligante $\underline{i}$.

Para $\underline{N}$ ligantes a interação total $\underline{V}$ corresponde à soma

$$V = \sum_{i=1}^N V_i \quad (3.3)$$

Conhecendo as funções de onda do íon metálico antes de colocá-lo no interior do potencial V , podemos calcular os elementos de matriz

$$H_{pq} = H_{qp} = \int \psi_p^* V \psi_q dV \quad (3.4)$$

onde ψ_p e ψ_q são funções de onda para os elétrons-d, ou

$$\begin{aligned} \psi_1 &= d_{x^2-y^2} = R_{3d} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (Y_{22} + Y_{22}^*) \\ \psi_2 &= d_{xz} = R_{3d} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (Y_{21} + Y_{21}^*) \\ \psi_3 &= d_{z^2} = R_{3d} Y_{20} \\ \psi_4 &= d_{yz} = R_{3d} \left(\frac{-i}{\sqrt{2}} \right) (Y_{21} - Y_{21}^*) \\ \psi_5 &= d_{xy} = R_{3d} \left(\frac{-i}{\sqrt{2}} \right) (Y_{22} - Y_{22}^*) \end{aligned} \quad (3.5)$$

O próximo passo é construir-se a matriz energia, e resolver-se a equação determinantal

$$H_{pq} - S_{pq} E_k = 0 \quad (3.6)$$

na qual,

$$S_{pq} = \int \psi_p^* \psi_q dv \quad (3.7)$$

Como as funções ψ_p , ψ_q são reais e formam um conjunto ortonormal

$$S_{pq} = \begin{cases} 1 & \text{para } p = q \\ 0 & \text{para } p \neq q \end{cases}$$

Portanto, a equação determinantal fica:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_k & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} \\ H_{12} & H_{22} - E_k & H_{23} & H_{24} & H_{25} \\ H_{13} & H_{23} & H_{33} - E_k & H_{34} & H_{35} \\ H_{14} & H_{24} & H_{34} & H_{44} - E_k & H_{45} \\ H_{15} & H_{25} & H_{35} & H_{45} & H_{55} - E_k \end{vmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

que pode ser resolvida por métodos de diagonalização, obtendo os autovalores da energia e as autofunções.

Daremos um exemplo de como se calcula o elemento de matriz H_{pq} .

Seja o elemento de matriz H_{33} , onde usaremos a função

$$\psi_3 = R_{3d} Y_{20} = d \frac{z}{r^2} \quad (3.9)$$

Então, a equação (3.4) é escrita como:

$$\begin{aligned}
H_{33} = & \sum_{i=1}^N \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi Z_i e^2}{(2\ell+1)} Y_{\ell m}^*(\theta_i, \phi_i) \int_0^{\infty} R_{3d} \left[\frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \right]_i R_{3d} r^2 dr \\
& \times \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{20}^*(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{20}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.10)
\end{aligned}$$

Para elétrons - d, os termos diferentes de zero na série infinita ocorrem para $\ell = 0, 2$ e 4 . Então a integração da parte angular é feita apenas com as funções Y_{00} , Y_{20} e Y_{40} .

Introduzindo um parâmetro para a parte radial, ou,

$$\alpha_{\ell}^i = Z_i e^2 \int_0^{\infty} (R_{3d})^2 \left[\frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \right]_i r^2 dr \quad (3.11)$$

Assim a equação (3.10) fica:

$$\begin{aligned}
H_{33} = & \sum_{i=1}^N 2\sqrt{\pi} Y_{00}^*(\theta_i, \phi_i) \alpha_0^i + \frac{4\sqrt{5\pi}}{35} Y_{20}^*(\theta_i, \phi_i) \alpha_2^i + \\
& + \frac{4\sqrt{\pi}}{21} Y_{40}^*(\theta_i, \phi_i) \alpha_4^i \quad (3.12)
\end{aligned}$$

mas

$$\begin{aligned}
Y_{00}^*(\theta_i, \phi_i) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \\
Y_{20}^*(\theta_i, \phi_i) &= \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta_i - 1) \\
Y_{40}^*(\theta_i, \phi_i) &= \frac{9}{16\sqrt{\pi}} \left(\frac{35}{3} \cos^4 \theta_i - 10 \cos^2 \theta_i + 1 \right) \quad (3.13)
\end{aligned}$$

Substituindo (3.13) em H_{33} , e definindo-se

$$D_{00}^i = \alpha_0^i$$

$$D_{20}^i = \alpha_2^i (3 \cos^2 \theta_i - 1)$$

$$D_{40}^i = \alpha_4^i \left(\frac{35}{3} \cos^4 \theta_i - 10 \cos^2 \theta_i + 1 \right)$$

temos

$$H_{33} = D_{00} + \frac{1}{7} D_{20} + \frac{3}{28} D_{40} \quad (3.14)$$

onde

$$D_{\ell m} = \sum_{i=1}^N D_{\ell m}^i$$

Pode-se, então construir a tábua 1, procedendo de maneira análoga para os outros elementos de matriz.

$$D_{00}^i = \alpha_0^i$$

$$D_{20}^i = \alpha_2^i (3 \cos^2 \theta_i - 1)$$

$$D_{40}^i = \alpha_4^i \left(\frac{35}{3} \cos^4 \theta_i - 10 \cos^2 \theta_i + 1 \right)$$

$$D_{21}^i = \alpha_2^i \sin \theta_i \cos \theta_i \cos \phi_i$$

$$D_{22}^i = \alpha_2^i \sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i$$

$$D_{41}^i = \alpha_4^i \sin \theta_i \cos \theta_i \left(\frac{7}{3} \cos^2 \theta_i - 1 \right) \cos \phi_i$$

$$D_{42}^i = \alpha_4^i \sin^2 \theta_i (7 \cos^2 \theta_i - 1) \cos 2\phi_i$$

$$D_{43}^i = \alpha_4^i \sin^3 \theta_i \cos \theta_i \cos 3\phi_i$$

$$D_{44}^i = \alpha_4^i \sin^4 \theta_i \cos 4\phi_i$$

$$G_{21}^i = \alpha_2^i \sin \theta_i \cos \theta_i \sin 2\phi_i$$

$$G_{22}^i = \alpha_2^i \sin^2 \theta_i \sin 2\phi_i$$

$$G_{41}^i = \alpha_4^i \sin \theta_i \cos \theta_i \left(\frac{7}{3} \cos^2 \theta_i - 1 \right) \sin \phi_i$$

$$G_{42}^i = \alpha_4^i \sin^2 \theta_i (7 \cos^2 \theta_i - 1) \sin 2\phi_i$$

$$G_{43}^i = \alpha_4^i \sin^3 \theta_i \cos \theta_i \sin 3\phi_i$$

$$G_{44}^i = \alpha_4^i \sin^4 \theta_i \sin 4\phi_i$$

TABUA 1 - Funções da posição dos ligantes $D_{\ell m}^i$ e $G_{\ell m}^i$

Com auxílio da equação (3.15) montamos a tábua 2, os elementos de matriz H_{pq} .

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= D_{00} - \frac{1}{7} D_{20} + \frac{1}{56} D_{40} + \frac{5}{24} D_{44} \\
 H_{22} &= D_{00} + \frac{1}{14} D_{20} - \frac{1}{14} D_{40} + \frac{3}{14} D_{22} + \frac{5}{42} D_{42} \\
 H_{33} &= D_{00} + \frac{1}{7} D_{20} + \frac{3}{28} D_{40} \\
 H_{44} &= D_{00} + \frac{1}{14} D_{20} - \frac{1}{14} D_{40} - \frac{3}{14} D_{22} - \frac{5}{42} D_{42} \\
 H_{55} &= D_{00} - \frac{1}{7} D_{20} + \frac{1}{56} D_{40} - \frac{5}{24} D_{44} \\
 H_{12} &= \frac{3}{7} D_{21} - \frac{5}{28} D_{41} + \frac{5}{12} D_{43} \\
 H_{13} &= -\frac{\sqrt{3}}{7} D_{22} + \frac{5\sqrt{3}}{84} D_{42} \\
 H_{14} &= -\frac{3}{7} G_{21} + \frac{5}{28} G_{41} + \frac{5}{12} G_{43} \\
 H_{15} &= \frac{5}{24} G_{44} \\
 H_{23} &= \frac{\sqrt{3}}{7} D_{21} + \frac{5\sqrt{3}}{14} D_{41} \\
 H_{24} &= \frac{3}{14} G_{22} + \frac{5}{42} G_{42} \\
 H_{25} &= \frac{3}{7} G_{21} - \frac{5}{28} G_{41} + \frac{5}{12} G_{43} \\
 H_{34} &= \frac{\sqrt{3}}{7} G_{21} + \frac{5\sqrt{3}}{14} G_{41} \\
 H_{35} &= -\frac{\sqrt{3}}{7} G_{22} + \frac{5\sqrt{3}}{84} G_{42} \\
 H_{45} &= \frac{3}{7} D_{21} - \frac{5}{28} D_{41} - \frac{5}{12} D_{43}
 \end{aligned}$$

TÁBUA 2 - Integrais H_{pq} em termos de $D_{\ell m}$ e $G_{\ell m}$

Conhecendo os ângulos θ_i , ϕ_i para os ligantes podemos, com ajuda da tábua 1, calcular os $D_{\ell m}^i$ e $G_{\ell m}^i$ em função dos α_{ℓ}^i , e, com a tábua 2 achar os elementos de matriz H_{pq} .

A avaliação teórica das integrais radiais α_{ℓ}^i , ou

$$\alpha_{\ell}^i = z_i e^2 \int_0^{\infty} (R_{3d})^2 \left[\frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \right]_i r^2 dr \quad (3.11)$$

requer o conhecimento de boas funções radiais R_{ne} para elétrons d. Em geral, as integrais radiais resultam em valores muito pequenos para corresponderem aos desdobramentos observados. Ainda, a razão (α_2/α_4) calculada teoricamente não é sempre realística; então , McClure¹⁴ é a favor do uso de razões (α_2/α_4) determinadas empiricamente.

CAPÍTULO IV

ESTUDO DA CINÉTICA DO DECAIMENTO DE CENTROS PARAMAGNÉTICOS
CRIADOS PELO EFEITO DA RADIAÇÃO^{15,16}

Quando um cristal, formado por íons X e Y é exposto à radiação (raios-X) podem ocorrer uma série de transformações, como, mudanças no estado de valência dos íons, formação de radicais livres e de centros F etc. Vamos admitir que uma dessas transformações é aquela na qual a energia de radiação ($h\nu$) é usada para transferir elétrons de um íon para outro, criando assim novos íons, e até átomos dentro da rede cristalina. Se os novos íons ou átomos forem paramagnéticos, eles podem ser estudados pela técnica de RPE. Dissemos então, que houve formação de centros paramagnéticos pelo efeito da radiação. A transformação de transferência de elétrons pode ser representada pelas equações

onde X e Y são íons da rede cristalina; e^- o elétron transferido de X para Y; X^* e Y^* são os centros paramagnéticos e $h\nu$ a energia da radiação (raios-X).

Uma vez cessada a irradiação, e, se os centros X^* e Y^* formados forem instáveis, deverá ocorrer o processo de recombinação ou o decaimento dos centros paramagnéticos, que pode ser rápido ou lento. As equações abaixo representam esse fato

Supondo que X^* e Y^* decaem simultaneamente no tempo e na temperatura, a equação matemática que descreve esse decaimento

é da forma

$$\frac{dN}{N} = -k_T dt \quad (4.3)$$

onde

$$k_T = A \exp \frac{-E}{RT} \quad (4.4)$$

sendo $\left(\frac{dN}{N}\right)$ a variação do número de centros no decaimento; $R = 1,987 \cdot 10^{-3}$ KCal/mol; T a temperatura absoluta; E a energia de ativação do centro e A o fator pré-exponencial também denominado de frequência de salto.

Para um experimento isotérmico, a equação (4.3) é integrada resultando

$$N(t) = N_0 \exp (-k_T t) \quad (4.5)$$

onde N_0 é o número de centros paramagnéticos no tempo inicial t_0 , e $N(t)$ o número de centros no tempo t .

A equação (4.5) pode também ser escrita como

$$\log N = \frac{-k_T t}{2,303} + \log N_0 \quad (4.6)$$

Fazendo o gráfico $\log N$ versus t , obtemos uma reta, cujo coeficiente angular é $(k_T/2,303)$. Com experimentos de decaimento para várias temperaturas, determinamos um conjunto de valores k_T . Como

$$k_T = A \exp \frac{-E}{RT} ,$$

então

$$\log k_T = \frac{-E}{R \cdot 2,303} \left(\frac{1}{T}\right) + \log A \quad (4.7)$$

Colocando em gráfico $\log k_T$ versus $(1/T)$ determinamos o coeficiente angular $(E/R 2,303)$, e, conseqüentemente calculamos a energia de ativação E , para o centro formado. Voltando à equação (4.7) e substituindo E e T calculamos o fator pré-exponencial A .

A meia vida do centro, ou o tempo em que decai metade dos centros criados pode ser calculado, ou

$$N = \frac{N_0}{2} = N_0 \exp(-k_T t_{1/2})$$

ou

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_T} \quad . \quad (4.8)$$

Mostraremos, mais adiante, que através do cálculo de $t_{1/2}$ para várias temperaturas torna-se possível avaliar a temperatura em que os centros desaparecem.

CAPÍTULO V

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

5.1. Estrutura e orientação dos cristais de $K_3Cu(CN)_4$

Os cristais de $K_3Cu(CN)_4$ foram obtidos no Laboratório de crescimento de cristais da Universidade de Utah, e não temos detalhes referentes ao crescimento.

De acôrdo com estudos cristalográficos de R.B. Roof e colaboradores¹⁷ o $K_3Cu(CN)_4$ pertence ao grupo espacial $R_{3C}(C_{3V}^6)$. O cristal é composto de íons K^+ e tetraédros discretos de $Cu(CN)_4^{3-}$. Nos tetraédros de $Cu(CN)_4^{3-}$ a distância entre o Cu^+ e os $(CN)^-$ da base é $1,992 \pm 0,007 \text{ \AA}$, e, entre o Cu^+ e o $(CN)^-$ da altura é $2,014 \pm 0,011 \text{ \AA}$. Cada íon K^+ possui seis vizinhos mais próximos que são átomos de nitrogênio de grupos cianetos $(CN)^-$ pertencentes a cinco diferentes tetraédros $Cu(CN)_4^{3-}$. A figura 5.1 mostra a estrutura cristalográfica.

FIG. 5.1 - Estrutura Cristalográfica do $K_3Cu(CN)_4$

Com esses dados, e, com auxílio do difratômetro modelo , orientamos os cristais e determinamos duas direções: C_3 e perpendicular a C_3 . Após a orientação, colamos uma fibra de vidro ao longo de cada uma dessas direções. Cada fibra de vidro foi introduzida em um orifício de um dedo de cobre, conforme a figura 5.2.

FIG. 5.2 - Cristais Orientados: Fibra $\parallel C_3$ e $\perp C_3$

5.2. Irradiação dos cristais e formação de centros paramagnéticos.

Todos os íons que compõem o $K_3Cu(CN)_4$, ou K^+ , Cu^+ e $(CN)^-$ são diamagnéticos e os cristais são incolores. Submetendo o cristal à irradiação (raios-X, 90 KV, 10 mA), este adquire coloração violeta independentemente da temperatura em que é irradiado (ambiente e próxima de N_2 líquido). O cristal irradiado apresentou espectro de RPE e de absorção ótica, havendo portanto a formação de centros paramagnéticos.

Os espectros de RPE foram obtidos com um espectrômetro Varian, série "Line Century", modelo E-109, banda X e frequência de modulação de 100 kHz.

As melhores condições para operação e registro dos

espectros de RPE em geral foram: Potência: 20,0 mW; modulação de campo: 2,0 gauss; ganho da ordem de 10^4 e constante de tempo 0,128 segundos.

A variação angular (campo magnético versus ângulo) do espectro de RPE foi feita usando cavidade cilíndrica rotativa Varian (E - 233).

Para a determinação dos campos de ressonância e do fator-g, usamos os marcadores de campo: $D_{pp}H$ ($g_D = 2,0036$) e cromo (Cr^{3+}) em matriz sólida de MgO ($g_{Cr} = 1,9797$). Em outras palavras, para o cálculo do desdobramento hiperfino usamos o intervalo padrão $\Delta H = H_D - H_{Cr}$, e, para a determinação do fator-g dos centros paramagnéticos o fator-g do $D_{pp}H$.

Os espectros de absorção ótica foram obtidos com um espectrofotômetro Cary modelo 17, operando no intervalo: 2500-210 nm.

5.3. Cristal irradiado à temperatura ambiente

O cristal foi envolvido em papel alumínio e irradiado em intervalos de 30 minutos até completar três horas de irradiação. Os espectros de RPE foram tirados, assim como os de absorção ótica.

Para o espectro de absorção ótica os cristais foram convenientemente preparados (placas de faces paralelas).

Mostramos nas figuras 5.3 e 5.4 o espectro típico de RPE e de absorção ótica, respectivamente.

FIG. 5.3 - Espectro de RPE do $K_3Cu(CN)_4$ irradiado à temperatura ambiente

FIG. 5.4 - Espectro de absorção ótica do $K_3Cu(CN)_4$ irradiado à temperatura ambiente.

5.4. Cristal irradiado à temperatura próxima de N_2 líquido ($T = -186,0^\circ C$)

Para irradiação e obtenção dos espectros de RPE e de absorção ótica à baixa temperatura usamos o criostato, projetado por J.P. Von der Weid,¹⁸ mostrado na figura 5.5.

FIG. 5.5 - Criostato

O cristal orientado é colado ao "dedo" de cobre conforme as figuras 5.2, e fixado no reservatório de N_2 líquido do criostato.

A medida da temperatura é feita usando termopar cobre-constantan, onde uma junção é introduzida no interior do "dedo" de cobre, ficando assim muito próximo do cristal. Os terminais do termopar são conectados a um medidor de temperatura Fluke modelo 2100 digital que opera no intervalo de -200°C a $+400^{\circ}\text{C}$ com erro máximo, especificado pelo fabricante, de $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$.

O cristal é isolado do meio exterior através de um tubo de alumínio (filtro). O sistema é evacuado e esfriado até temperaturas próximas de N_2 líquido (-186°C), e a seguir é exposto à irradiação (raios-X, 90KV, 10 mA).

Após cinco minutos de irradiação o cristal toma a coloração violeta.

Para fazermos as medidas de RPE, efetuamos a troca do tubo de alumínio por um tubo de quartzo usando uma câmara, projetada por J.P. Von der Weid¹⁸ e construída em nossas oficinas, conforme a figura 5.6.

A operação de troca dos tubos de alumínio pelo de quartzo se resume no seguinte:

- 1º) O criostato é acoplado à câmara.
- 2º) A câmara é evacuada, e o tubo de alumínio é despreendido do criostato.
- 3º) O criostato é girado, juntamente com a tampa da câmara, de 180° , e o tubo de quartzo é ligado ao criostato.
- 4º) Quebra-se o vácuo da câmara e retira-se o criostato.
- 5º) O criostato é colocado num suporte preso à guia de onda do espectrometro, onde o tubo de quartzo com a amostra irradiada é introduzido no interior da cavidade cilíndrica.
- 6º) Registra-se o espectro de RPE e faz-se a variação angular.

FIG. 5.6 - Câmara de troca

Na figura 5.7 mostramos um espectro típico de RPE do cristal irradiado a baixa temperatura ($\approx N_2$ líquido).

FIG. 5.7 - Espectro de RPE do cristal irradiado a $T \approx N_2$ líquido

Para o espectro de absorção ótica, preparamos placas (de faces paralelas) de $K_3Cu(CN)_4$, as quais são prêsas em um "dedo" de cobre conforme mostra a figura 5.8.

FIG. 5.8 - "Dedo" de cobre

Posteriormente, o dedo é fixado ao reservatório de nitrogênio líquido do criostato, e isolado do meio exterior através de um cubeta de quartzo com duas faces opacas para irradiar o cristal, e outras duas faces para fazer as medidas óticas (FIG. 5.9)

FIG. 5.9 - Cubeta para irradiar cristais à baixas temperaturas

O sistema é evacuado e esfriado até temperatura próxima de N_2 líquido ($\approx -186,0^\circ C$). Irradia-se o cristal até tomar coloração violeta. Na figura 5.10 mostramos um espectro de absorção ótica à temperatura próxima de N_2 líquido.

FIG. 5.10 - Espectro de absorção ótica do cristal irradiado à temperatura próxima do N_2 líquido

CAPÍTULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1. Generalidades : Aspectos Qualitativos

6.1.1. Cristal irradiado à temperatura ambiente

Os cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados à temperatura ambiente apresentaram o espectro de RPE exibido na figura 5.3. Nota mos a formação de dois centros paramagnéticos que denominamos de centro A e centro B.

O centro A é constituído de quatro picos de ressonância equidistantes com grande variação angular dos parâmetros hiperfinos e pequena variação do fator g. Apresenta largura de linha independente da variação angular ($\approx 10,0$ gauss). Esse centro, em função do número de linhas, pode ser explicado como um sistema de spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 3/2$.

O centro B apresenta três picos de ressonância de bai xa intensidade e pouco resolvido. Observamos também que ele acompanha a variação angular do centro A.

O espectro de absorção ótica do cristal irradiado à temperatura ambiente é mostrado na figura 5.4. Notamos uma banda de absorção bastante larga centrada em 540 nm.

Na figura 6.1 mostramos o crescimento relativo dos pi cos de RPE do centro A em função do tempo de irradiação, assim co mo o crescimento da banda de absorção a 540 nm.

6.1.2. Cristal irradiado à temperatura próxima de N_2 líquido ($\approx -186,0^\circ C$)

O cristal irradiado em intervalos de 5 minutos até completar 30 minutos, mostrou a formação de três tipos de centro paramagnéticos que denotaremos de: centro C, centro D e centro E. (ver figura 5.7).

FIG. 6.1 - Crescimento do pico de RPE e da banda de absorção (540 nm) em função do tempo de irradiação

Observamos as seguintes características dos centros paramagnéticos C, D e E.

Centro C - Sistema de spins com quatro picos de RPE equidistantes de $S=1/2$ e $I=3/2$. Notamos grande variação angular no fator g , e pequena variação no parâmetro hiperfino. Esse centro não é detectável quando o cristal é irradiado à temperatura ambiente. Nos picos extremos verificamos a presença de sinais de um possível isótopo do íon responsável por esse centro.

É bastante instável em relação à elevação da temperatura, ou seja, desaparece em torno de $+148^{\circ}\text{K}$ (como veremos mais adiante).

Centro D - Possui as mesmas características do centro A criado à temperatura ambiente. São quatro picos intensos de RPE, equidistantes e apresenta grande variação angular do parâmetro hiperfino, e fator g aproximadamente isotrópico. Acreditamos ser o mesmo centro formado à temperatura ambiente. É bastante estável e pode ainda ser observado à temperaturas altas.

Centro E - Constitue um conjunto de três picos de RPE que aparece sempre no interior do centro D. Apresenta a mesma variação angular do centro D, e, há evidências de que o mesmo seja parte integrante do centro D (transições proibidas). Esse grupo de linhas também aparece quando o cristal é irradiado à temperatura ambiente.

No espectro de absorção ótica mostrado na figura 5.10 podemos notar a presença de duas bandas de absorção, uma a 540 nm que é a mesma que aparece quando o cristal é irradiado à temperatura ambiente, e outra a 420 nm.

O crescimento dos sinais de RPE (centros C, D e E) e do de absorção ótica (540 nm) em função do tempo de irradiação estão na figura 6.2.

Fizemos também experimentos para estudar o decaimento dos centros criados quando os cristais são irradiados a baixa temperatura. Na figura 6.3, mostramos o decaimento do centro D observado por RPE, juntamente com o centro observado por espectroscopia de absorção ótica (540 nm).

FIG. 6.2 - Crescimento dos sinais de RPE (centros C, D e E) e da banda de absorção (540 nm) em função do tempo de irradiação ($T \approx N_2$ líquido).

FIG. 6.3 - Decaimento do centro D (RPE) e da banda de absorção (540 nm) em função da temperatura

6.2. Resultados da análise dos espectros de RPE

6.2.1. Espectros de RPE dos cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados à temperatura próxima de N_2 líquido ($\approx -186,0^\circ C$)

Aplicando um campo magnético externo $\vec{H}$ nas direções paralela e perpendicular ao eixo de simetria C_3 do cristal, e, variando o ângulo (entre $\vec{H}$ e C_3) no plano que contém C_3 , assim como girando $\vec{H}$ no plano perpendicular a C_3 , obtivemos resultados experimentais importantes para determinação dos parâmetros: fator-g e constante hiperfina.

Como veremos, o fator-g e a constante hiperfina possibilitam-nos desvendar a natureza eletrônica e a simetria local do

centro paramagnético, e, conseqüentemente levam à sua identificação.

Apresentaremos, a seguir, os resultados experimentais obtidos dos espectros de RPE.

6.2.1.1. Variação angular do espectro de RPE no plano que contém o eixo C_3 .

A figura 6.4 mostra a orientação do campo magnético externo, $\vec{H}$, em relação ao eixo de simetria C_3 do cristal.

FIG. 6.4 - Orientação do campo magnético externo em relação ao eixo de simetria C_3

Como dissemos anteriormente, o cristal irradiado à temperaturas próximas de N_2 líquido mostra a formação dos centros paramagnéticos C, D e E (fig. 5.7). Girando $\vec{H}$ no plano que contém C_3 , obtivemos a variação angular ($\vec{H}$ versus θ) do espectro de RPE mostrado na figura 6.5.

6.2.1.2. Variação angular do espectro de RPE no plano perpendicular ao eixo C_3

Mostramos na figura 6.6 a orientação do campo magnético externo, $\vec{H}$, em relação ao eixo C_3 do cristal.

FIG. 6.5 - Variação angular do espectro de RPE ($\vec{H}$ versus θ) para $\vec{H}$ no plano que contém C_3

FIG. 6.6 - Orientação do campo magnético externo em relação ao eixo de simetria C_3 ($H \perp C_3$)

figura 6.7 corresponde à variação angular de $\vec{H}$ ao
redor do eixo C_3

FIG. 6.7 - Variação angular do espectro
de RPE para $\vec{H}$ girando ao re-
dor do eixo C_3 .

6.2.1.3. Determinação do fator-g e parâmetro hiperfino dos centros paramagnéticos formados (C,D)

Os resultados qualitativos do comportamento da variação angular nas duas situações experimentais, ou seja, nenhuma variação dos parâmetros magnéticos (fator-g e parâmetro hiperfino) no plano perpendicular ao eixo de simetria C_3 (Fig. 6.7), assim como o aspecto da variação angular no plano que contém C_3 , conduzem-nos a admitir simetria axial para os centros paramagnéticos formados no cristal de $K_3Cu(CN)_4$ após a irradiação.

O Hamiltoniano de spin para centros paramagnéticos com simetria axial é dado pela equação (2.37), ou

$$H_{\text{spin}} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (2.37)$$

onde os fatores $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ podem ser calculados ajustando os dados experimentais à equação (2.42), ou

$$g^2(\theta) = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.42)$$

e os parâmetros hiperfinos $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ através da equação (2.44),

$$(gA)^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.44)$$

Portanto, para os centros C e D temos:

a) Centro D - Mostramos na Fig. 6.8 os pontos experimentais (círculos vazios) do fator-g, calculados através da variação angular das figuras 6.5 e 6.7, assim como a curva teórica representada pela equação:

$$g(\theta) = \left[g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}$$

de onde resultam os parâmetros

$$g_{//} = 2,0090 \pm 0,001$$

e

$$g_{\perp} = 2,0035 \pm 0,001$$

FIG. 6.8 - Variação angular do fator-g para o centro D

Com os dados experimentais de $g(\theta)$ e de $A(\theta)$ construímos o gráfico de (gA) versus θ , mostrado na figura 6.9. Nesse gráfico, os pontos representam os valores de (gA) experimental, e a curva cheia corresponde à equação

$$(gA) = \left[A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}$$

onde

$$A_{//}^2 g_{//}^2 = 36725$$

e

$$A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 = 2736$$

logo, substituindo os valores de $g_{\perp}$ e $g_{//}$ temos

$$A_{//} = 95,3 \text{ gauss}$$

e

$$A_{\perp} = 26,1 \text{ gauss}$$

FIG. 6.9 - Variação angular de (gA) para o centro D

b) Centro C - O centro C é representado pelo círculo cheio nos gráficos das figuras 6.5 e 6.7. Adotando o mesmo procedimento usado para o centro D, construímos o gráfico da figura 6.10.

FIG. 6.10 - Variação angular do fator-g para o centro C

Onde os pontos são os valores experimentais de $g(\theta)$, e a curva cheia a equação

$$g(\theta) = \left[g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}$$

resultando

$$|g_{//}| = 2,0129$$

e

$$|g_{\perp}| = 2,1615$$

Para o cálculo dos parâmetros hiperfinos $A_{//}$ e $A_{\perp}$, construímos o gráfico da figura 6.11.

FIG. 6.11 - Variação angular de (gA) para o centro C

Os pontos na figura 6.11 representam valores experimentais de (gA) , e a curva corresponde à equação:

$$(gA) = \left[A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}$$

onde

$$A_{//}^2 g_{//}^2 = 22500$$

e

$$A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 = 37000$$

e com auxílio dos valores de $g_{//}$ e $g_{\perp}$, temos

$$|A_{//}| = 74,5 \text{ gauss}$$

$$|A_{\perp}| = 88,9 \text{ gauss}$$

Apresentamos um resumo dos parâmetros magnéticos para os centros C e D.

Centro D:

$$|g_{//}| = 2,0090$$

$$|g_{\perp}| = 2,0035$$

$$|A_{//}| = 95,3 \text{ gauss}$$

$$|A_{\perp}| = 26,1 \text{ gauss}$$

Centro C:

$$|g_{//}| = 2,0129$$

$$|g_{\perp}| = 2,1615$$

$$|A_{//}| = 74,5 \text{ gauss}$$

$$|A_{\perp}| = 88,9 \text{ gauss}$$

6.2.2. Espectros de RPE dos cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados à temperatura ambiente

Nos cristais irradiados à temperatura ambiente fixa - mos arbitrariamente um sistema de eixos a, b e c perpendiculares entre si. Foi feita a variação angular e obtidos os espectros de RPE nos três planos ab, bc e ac.

O fator g e o parâmetro hiperfino foram medidos nos três planos, e, ajustados às expressões teóricas que dão a variação angular em cada plano, ou

$$(g)_{ij} = \sqrt{g_{ii}^2 \cos^2 \theta + g_{jj}^2 \sin^2 \theta + 2g_{ij}^2 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

e

$$(gA)_{ij} = \sqrt{g_{ii}^2 A_{ii}^2 \cos^2 \theta + g_{jj}^2 A_{jj}^2 \sin^2 \theta + 2g_{ij}^2 A_{ij}^2 \sin \theta \cos \theta}$$

onde $i \neq j = a, b, c$.

Nas figuras 6.12, 6.13 e 6.14 mostramos os gráficos do fator-g em função do ângulo θ para os planos ab, bc e ac respectivamente.

A curva cheia representa a expressão teórica ajustada, e os pontos são os valores experimentais.

Os ajustes teórico-experimental permitiram determinar-se os elementos do tensor $\bar{g}^2$ no sistema a,b,c, então

$$\begin{aligned} g_{aa}^2 &= 4,02690 & , & & g_{ab}^2 &= -0,0016 \\ g_{bb}^2 &= 4,0334 & , & & g_{ac}^2 &= -0,0125 \\ g_{cc}^2 &= 4,02830 & , & & g_{bc}^2 &= 0,000190 \end{aligned}$$

Com isso o tensor $\bar{g}^2$ é construído e diagonalizado, obtendo-se dessa forma os autovalores: $g_{xx}^2 = 4,01502$, $g_{yy}^2 = 4,03324$ e $g_{zz}^2 = 4,04034$, ou

$$\begin{aligned} g_{xx} &= 2,0037 \\ g_{yy} &= 2,0083 \\ g_{zz} &= 2,0101 \end{aligned}$$

que corresponde aos valores principais do tensor-g para o centro A.

O mesmo procedimento foi feito para determinar os valores principais do tensor hiperfino.

Nas figuras 6.15, 6.16 e 6.17 mostramos os gráficos do parâmetro (gA) em função do ângulo θ para os planos ab, bc e ac, respectivamente.

Desses ajustes resultaram os elementos do tensor $\bar{A}$ no sistema a,b,c, ou

FIG. 6.12 - Variação angular do
fator-g no plano ab

FIG. 6.13 - Variação angular do
fator-g no plano bc

FIG. 6.14 - Variação angular do
fator-g no plano ac

FIG. 6.15 - Variação angular de
(gA) no plano ab

FIG. 6.16 - Variação angular de
(gA) no plano bc

FIG. 6.17 - Variação angular de
(gA) no plano ac

$$A_{aa}^2 = 6293,86 \text{ (gauss)}^2, \quad A_{ab}^2 = 40,375 \text{ (gauss)}^2$$

$$A_{bb}^2 = 1283,09 \text{ (gauss)}^2, \quad A_{ac}^2 = 4314,85 \text{ (gauss)}^2$$

$$A_{cc}^2 = 5045,57 \text{ (gauss)}^2, \quad A_{bc}^2 = -49,144 \text{ (gauss)}^2$$

O tensor $\bar{A}$ é construído e diagonalizado, gerando os valores principais

$$A_{xx} = 100,1 \text{ gauss}$$

$$A_{yy} = 35,0 \text{ gauss}$$

$$A_{zz} = 36,8 \text{ gauss}$$

6.3. Decaimento dos centros paramagnéticos criados pelo efeito da radiação (raios-X - 90 Kv - 10 mA)

O estudo do decaimento de um centro paramagnético resulta na determinação da Energia de ativação e da meia vida.

Pode-se então, com essas informações, avaliar a estabilidade e cinética do centro criado por irradiação.

Na seção 4 do Capítulo I, descrevemos o método pelo qual podemos estudar e determinar os parâmetros físicos envolvidos em um processo de decaimento. Aplicaremos esse método aos centros C, D e E.

Os cristais de $K_3Cu(CN)_4$ foram irradiados nas temperaturas $98,8^\circ K$; $100,0^\circ K$; $103,2^\circ K$ e $106,6^\circ K$. Como consequência formaram-se os centros C, D e E. Para cada temperatura, mantida constante durante todo experimento, observamos o decaimento no tempo medindo a intensidade relativa, (S/S_0) , do espectro de RPE.

Os dados experimentais (S/S_0) foram colocados em gráficos mono-log. A seguir damos os detalhes do procedimento para os centros C, D e E.

6.3.1. Dcaimento do centro D

Como vimos, esse centro possui as mesmas características do centro A formado quando o cristal é irradiado à temperatura ambiente.

Ele decai no tempo e na temperatura, portanto vamos estudá-lo num processo isotérmico.

Conforme a equação (4.6) temos:

$$\log \left(\frac{S}{S_0} \right) = \left(\frac{-K_T}{2,303} \right) t \quad (4.6)$$

onde K_T é função da temperatura, e, (S/S_0) a intensidade relativa do centro no tempo t .

Apresentamos nas figuras 6.18, 6.19, 6.20 e 6.21 os gráficos em escala mono-log o decaimento de (S/S_0) nas temperaturas $98,8^\circ\text{K}$; $100,0^\circ\text{K}$; $103,2^\circ\text{K}$ e $106,6^\circ\text{K}$, respectivamente.

FIG. 6.18 - Decaimento do centro D na temperatura fixa $T = 98,8^\circ\text{K}$

FIG. 6.19 - Decaimento do centro D em $T = 100,0^{\circ}\text{K}$

FIG. 6.20 - Decaimento do centro D em $T = 103,2^{\circ}\text{K}$

FIG. 6.21 - Decaimento do centro D em $T = 106,6^{\circ}\text{K}$

Com esses gráficos, calculamos os coeficientes angulares das retas, e, de acordo com a equação (4.6) determinamos os valores de K_T , ou

$$K_{98,8^\circ\text{K}} = 0,001393$$

$$K_{100,0^\circ\text{K}} = 0,001478$$

$$K_{103,2^\circ\text{K}} = 0,001980$$

$$K_{106,6^\circ\text{K}} = 0,002484$$

Mas, K_T pode ser escrito da forma,

$$K_T = A \exp \frac{-E}{kT} \quad (4.4)$$

ou

$$\log K_T = \frac{-E}{k(2,303) T} + \log A \quad , \quad (4.7)$$

que colocado em gráfico mono-log resulta a figura 6.22 (indicado como centro D).

FIG. 6.22 - K_T versus $(10^3/T)$ para os centros D e C

Calculando o coeficiente angular do gráfico da figura 6.22, e comparando com o coeficiente angular da equação (4.7) determinamos a energia de ativação do centro D, então

$$E_D = 1811,6 \text{ cal/mol}$$

ou

$$E_D = 0,0785 \text{ eV} \quad .$$

Voltando à equação (4.7) e substituindo E_A e T , calculamos o fator pré-exponencial médio $\bar{A}$, ou

$$\bar{A} = 13,4/\text{minutos} \quad .$$

As meia-vidas ($t_{1/2}$) do centro D são calculadas usando a equação (4.8),

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K_T} \quad . \quad (4.8)$$

Substituindo K_T , obtemos

$T = 98,8^\circ\text{K}$	$t_{1/2} = 497 \text{ minutos}$
$T = 100,0^\circ\text{K}$	$t_{1/2} = 468 \text{ minutos}$
$T = 103,2^\circ\text{K}$	$t_{1/2} = 350 \text{ minutos}$
$T = 106,6^\circ\text{K}$	$t_{1/2} = 279 \text{ minutos} \quad .$

A equação que representa o decaimento o centro D é

$$S = S_0 \exp \left(-13,4 e^{-\frac{1811,6}{1,987T}} \right) t \quad .$$

6.3.2. Decaimento do centro E

O decaimento desse centro é praticamente o mesmo do centro D, conforme mostram as figuras 6.23; 6.24 e 6.25. Portanto,

a energia de ativação e fator pré-exponencial são as mesmas do centro D.

FIG. 6.23 - Decaimento do centro E nas temperaturas 98,8°K e 100,0°K

FIG. 6.24 - Decaimento do centro E na temperatura 103,2°K

FIG. 6.25 - Decaimento do centro E para $T = 106,6^{\circ}\text{K}$

6.3.3. Decaimento do centro C

O centro C é criado somente quando o cristal de $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ é irradiado à temperaturas próximas de N_2 líquido. Decai rapidamente com a temperatura, e desaparece à $T = 149^{\circ}\text{K}$.

Adotando o mesmo procedimento, no estudo do decaimento, apresentamos as figuras 6.26; 6.27; 6.28 e 6.29 que mostram o decaimento do centro C no tempo, para temperaturas constantes de $98,8^{\circ}\text{K}$; $100,0^{\circ}\text{K}$; $103,2^{\circ}\text{K}$ e $106,6^{\circ}\text{K}$, respectivamente.

FIG. 6.26 - Decaimento do centro C para $T = 98,8^{\circ}\text{K}$

FIG. 6.27 - Decaimento do centro C para $T=100,0^{\circ}\text{K}$

FIG. 6.28 - Decaimento do centro C para $T=103,2^{\circ}\text{K}$

FIG. 6.29 - Decaimento do centro C para $T=106,6^{\circ}\text{K}$

Os coeficientes angulares K_T são:

$$K_{98,8^{\circ}\text{K}} = 0,002705$$

$$K_{100,0^{\circ}\text{K}} = 0,003052$$

$$K_{103,2^{\circ}\text{K}} = 0,006200$$

$$K_{106,6^{\circ}\text{K}} = 0,01236$$

Com esses dados construímos o gráfico da figura 6.22 (indicado como centro C). Desse gráfico, determinamos a energia de ativação,

$$E_C = 4.457,9 \text{ cal/mol} = (0,193 \text{ eV})$$

e, o fator pré-exponencial,

$$A_C = 1,73 \cdot 10^7 / \text{minutos} \quad .$$

As meia-vidas do centro C são:

$$T = 98,8^{\circ}\text{K} \longrightarrow t_{1/2} = 287,0 \text{ minutos}$$

$$\begin{aligned}
 T = 100,0^{\circ}\text{K} & \quad \text{---} \quad t_{1/2} = 213,0 \text{ minutos} \\
 T = 103,2^{\circ}\text{K} & \quad \text{---} \quad t_{1/2} = 109,0 \text{ minutos} \\
 T = 106,6^{\circ}\text{K} & \quad \text{---} \quad t_{1/2} = 55,0 \text{ minutos}
 \end{aligned}$$

A equação do decaimento do centro C é expressa por

$$S = S_0 \exp \left(-1,73 \times 10^7 e^{\frac{-4457,9}{1,987T}} \right) t$$

6.3.4. Outros resultados do decaimento dos centros D, E e C

Um resultado interessante pode ser obtido através da meia-vida ($t_{1/2}$) de um centro paramagnético. O centro C, por exemplo, possui a meia-vida $t'_{1/2}$ à temperatura T' , e $t''_{1/2}$ à T'' . Fazendo a relação entre $t'_{1/2}$ e $t''_{1/2}$ obtemos

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = e^{\frac{4457,9}{1,987} \left[\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right]}$$

arrumando a equação acima chegamos a

$$\log \left(\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} \right) = \frac{-4457,9}{(2,303)(1,987)} \left[\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right]$$

e tomando $t''_{1/2} = 287$ minutos para $T'' = 98,8^{\circ}\text{K}$ então,

$$\log \left(\frac{t'_{1/2}}{287} \right) = \frac{-4457,9}{(2,303)(1,987)} \left[0,01011 - \frac{1}{T'} \right]$$

Portanto, para

$$T' = 100,0^{\circ}\text{K} \quad \frac{t'_{1/2}}{287} = 0,742$$

$$T' = 103,2^{\circ}\text{K} \quad \frac{t'_{1/2}}{287} = 0,379$$

$$T' = 106,6^{\circ}\text{K} \quad \frac{t'_{1/2}}{287} = 0,191$$

e

$$\left[0,01011 - \frac{1}{T'}\right] = 0,00013 \quad \text{para } T' = 100,0^{\circ}\text{K}$$

$$\left[0,01011 - \frac{1}{T'}\right] = 0,00043 \quad \text{para } T' = 103,2^{\circ}\text{K}$$

$$\left[0,01011 - \frac{1}{T'}\right] = 0,00073 \quad \text{para } T' = 106,6^{\circ}\text{K}$$

A figura 6.24 representa o gráfico $(t'_{1/2}/t''_{1/2})$ versus $\left[0,01011 - \frac{1}{T'}\right] 10^5$, para os centros C e D.

FIG. 6.30 - $\left(\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}}\right)$ versus $\left[0,01011 - \frac{1}{T'}\right] 10^5$

Se fizermos a extrapolação gráfica para o centro C até $\left(\frac{t'_{1/2}}{287}\right) = 0,001$, então, $t'_{1/2} = 0,287$ minutos e

$$\left[0,01011 - \frac{1}{T'}\right] = (307) \times 10^{-5}$$

ou

$$T' = 142^{\circ}\text{K}$$

temperatura essa que o centro C praticamente desaparece. Experimentalmente verificamos que o centro C desaparece a $T \approx 149^{\circ}\text{K}$.

Outro resultado interessante para o centro C é extraído da equação

$$\frac{S}{S_0} = \exp \left(1,73 \times 10^7 \frac{-4457,9}{e^{\frac{1,987T}{T'}}} \right) t$$

Se tomarmos $t = 1,0$ minuto para $S/S_0 = 0,01$, então resulta

$$T = 148^{\circ}\text{K}$$

ou seja, nessa temperatura praticamente não observamos sinal de RPE do centro paramagnético.

A extrapolação do gráfico para o centro D leva-nos à aproximadamente

$$t'_{1/2} = 0,497 \text{ minutos}$$

e $T' \approx 320^{\circ}\text{K}$, mostrando que o centro D é bastante estável, e, é encontrado ainda a temperaturas altas.

O centro E, como tivemos oportunidade de observar, tem decaimento idêntico ao centro D.

Resumo

a) Se irradiamos o cristal à temperatura ambiente há formação dos centros D e E, e ausência do centro C.

b) Os centros D, E e C são formados quando irradiamos o cristal à temperatura próxima de N_2 líquido. O centro C desaparece à $T \approx 148^{\circ}K$, e os centros D e E à $T \approx 320^{\circ}K$.

c) As energias de Ativação são:

$$\text{Centro D,E} \text{ ————— } E_{D,E} = 1811,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = (0,0785 \text{ eV})$$

$$\text{Centro C} \text{ ————— } E_C = 4457,9 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = (0,193 \text{ eV})$$

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PROPOSTAS DE
MODELOS FÍSICOS PARA OS CENTROS A, C e D

O objetivo dessa seção é estudar e identificar os centros paramagnéticos A, C e D criados pela irradiação (raios-X, 90 Kv, 10 mA) dos cristais de $K_3Cu(CN)_4$. Para isto lançaremos mão das informações cristalográficas, teoria de campo cristalino e simetrias compatíveis com os centros paramagnéticos observados.

Podemos, a priori, baseando apenas nos íons componen-tes do $K_3Cu(CN)_4$, admitir as seguintes transformações durante o processo de irradiação:

e) Podem ocorrer simultaneamente, todas ou combina-ções, de a), b), c) e d).

Todos os íons, átomos e moléculas formados após a ir-radiação são paramagnéticos, e podem, em princípio, ser caracteri-zados e identificados pela técnica de RPE através da análise e interpretação do fator g e do tensor hiperfino.

7.1. Formação de Cu^0 e Cu^{++}

Discutiremos aqui a possibilidade de formação destes dois centros e suas compatibilidades com os centros observados.

Tanto o Cu^0 quanto o Cu^{++} constituem uma mistura de dois isótopos estáveis: ^{63}Cu (69,09%) e ^{65}Cu (30,91%). O spin nuclear de ambos os isótopos é $I = 3/2$, mas, como possuem diferentes momentos magnéticos nuclear, $^{63}\mu_N = 2,226$ e $^{65}\mu_N = 2,385$, apresentam diferentes desdobramentos hiperfinos.

7.1.1. Cu^0

Os átomos de Cu^0 têm configuração eletrônica: $3d^{10}4s^1$. Como apresenta um elétron desemparelhado ele é paramagnético. Seu estado fundamental é $^2S_{1/2}$, conseqüentemente o fator g é isotrópico e próximo ao do elétron livre ($g_e = 2,0023$).

O desdobramento hiperfino do Cu^0 livre já foi estudado,¹⁹ resultando em:

$$^{63}\text{Cu}^0 \longrightarrow A = 2093,3 \text{ gauss}$$

$$^{65}\text{Cu}^0 \longrightarrow A = 2242,0 \text{ gauss}$$

Para o Cu^0 no interior de matriz de KCl¹⁹ temos

$$^{63}\text{Cu}^0 (T=77^\circ\text{K}) \longrightarrow A = 920 \text{ gauss}$$

$$^{65}\text{Cu}^0 (T=77^\circ\text{K}) \longrightarrow A = 985 \text{ gauss}$$

$$^{63}\text{Cu}^0 (T=300^\circ\text{K}) \longrightarrow A = 992 \text{ gauss}$$

$$^{65}\text{Cu}^0 (T=300^\circ\text{K}) \longrightarrow A = 1062 \text{ gauss}$$

e, em matriz de NaCl²⁰

$$^{63}\text{Cu}^0 (T=100^\circ\text{K}) \longrightarrow A = 1.009,0 \text{ gauss}$$

$$^{65}\text{Cu}^0 (T=100^\circ\text{K}) \longrightarrow A = 1.084,7 \text{ gauss}$$

Os centros paramagnéticos A, C e D dos nossos espectros de RPE apresentaram desdobramentos hiperfinos muito aquêm

(uma grandeza menor) desses para que possamos associá-los ao Cu^0 . Além disso os centros não são isotrópicos como o esperado para o Cu^0 .

Varrendo o campo magnético $\vec{H}$ entre zero e 10.000 gauss não observamos nenhuma linha compatível com o do Cu^0 . Podemos, então, concluir que não há formação do mesmo no $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ irradiado.

7.1.2. Íons Cu^{++}

Os íons Cu^{++} possuem configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^9$, com spin eletrônico $S=1/2$ e estado fundamental ^2D .

O espectro de RPE do Cu^{++} , quando imerso em matriz sólida (monocristais), normalmente se apresenta com quatro picos de ressonância equidistantes ($S=1/2$ e $I=3/2$). O fator g depende da simetria local e pode-se observar os espectros dos dois isótopos.

No espectro do centro C (ver figura 5.7) observamos fatores que nos levam a associá-los com o íon Cu^{++} , que são:

- a) O espectro é constituído de quatro picos de ressonância equidistantes.
- b) O desdobramento dos picos de ressonância que aparecem nas linhas extremas do espectro são associados à existência dos isótopos. A relação de intensidades destes picos valem

$$\frac{I}{I'} \approx 2,8$$

onde I e I' são as intensidades dos dois picos desdobrados em campo alto.

O desdobramento hiperfino destes picos valem

$$A' \approx 90 \pm 1 \text{ gauss} \quad \text{e} \quad A \approx 84 \pm 1 \text{ gauss}$$

e

$$\frac{A'}{A} = 1,07 \pm 0,01$$

que estão em muito boa concordância com os parâmetros dos isótopos $^{65}\text{Cu}^{++}$ e $^{63}\text{Cu}^{++}$ apresentados na literatura, cujos valores são

$$\frac{^{63}\text{I}}{^{65}\text{I}} \approx 2,23 \quad \text{e} \quad \frac{^{65}\mu_{\text{N}}}{^{63}\mu_{\text{N}}} = 1,07$$

Descartamos a hipótese de o centro C ser explicado pelo K^0 pelos argumentos acima mencionados no item b, e, também pelo fato do centro ter um fator g muito anisotrópico. O que não é esperado para o átomo K^0 , cujo elétron desemparelhado está essencialmente num orbital s.

Diante desses fatores, o centro C deve ser o íon Cu^{++} , criado somente quando irradiamos o cristal a baixa temperatura ($\approx \text{N}_2$ líquido), sendo bastante instável em temperaturas mais altas e desaparecendo a $T = 148 \pm 1 \text{ K}$.

Vamos agora estudar a simetria local no íon Cu^{++} . De acordo com estudos cristalográficos¹⁷, o íon Cu^{++} no $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ é coordenado por quatro íons cianetos (CN^-).

As possíveis simetrias locais para esse tipo de coordenação são as seguintes:

- a) T_d - tetraédrica pura
- b) D_{4h} - quadrada planar
- c) D_{2d} - Tetraédrica distorcida
- d) C_{3v} - trigonal piramidal

Como sabemos, o fator g é sensível à simetria local, e dessa maneira, podemos através da análise desse parâmetro determinar a simetria na posição do íon Cu^{++} . Então:

- a) T_d - Tetraédrica Pura

Nessa simetria o fator g deveria ser isotrópico e próximo do fator g do elétron livre. Esse fato discorda dos resulta-

dos experimentais do centro D, pois o fator g apresentou grande variação angular (anisotrópico).

b) D_{4h} = Quadrada Planar

É bastante comum, nessa coordenação, o íon Cu^{++} estar numa simetria D_{4h} . Se assim fosse, o nível de energia fundamental do íon livre se desdobraria sob o efeito do campo cristalino, como é mostrado na figura (7.1).

FIG. 7.1 - Diagrama dos níveis de energia para Cu^{++} em simetria D_{4h}

Como num quadrado planar há simetria axial, o fator g é dado por $g_{//}$ e $g_{\perp}$. Sendo o nível fundamental representado pela função de onda $|x^2-y^2\rangle$, então

$$g_{//} = 2,0023 - \frac{8\lambda}{E_{xy} - E_{x^2-y^2}} \quad (7.1)$$

e

$$g_{\perp} = 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{yz} - E_{x^2-y^2}} \quad (7.2)$$

Então para o Cu^{++} , $\lambda = -830 \text{ cm}^{-1}$ ou $\lambda < \text{zero}$, e

$E_{xy} - E_{x^2-y^2} < E_{yz} - E_{x^2-y^2}$ temos que $g_{//} > g_{\perp}$, contrariando dessa

forma os resultados experimentais de RPE, onde $g_{\perp} > g_{\parallel}$

c) D_{2d} - Tetraédrica Distorcida

Nessa simetria, como na D_{4h} , o nível fundamental é representado por $|x^2 - y^2\rangle$, e teremos $g_{\parallel} > g_{\perp}$, que não correspondem aos dados experimentais de RPE ($g_{\perp} > g_{\parallel}$).

As simetrias D_{2d} e D_{4h} seriam mudanças drásticas, após a irradiação, da simetria determinada pela cristalografia¹⁷ do $K_3Cu(CN)_4$ para o grupo $Cu(CN)_4$.

d) C_{3v} - Trigonal Piramidal

Essa simetria corresponde a uma simetria tetraédrica com distorção trigonal. Como é aquela que mais se aproxima aos resultados da cristalografia¹⁷ do $K_3Cu(CN)_4$, faremos uma análise mais detalhada.

De acordo com a cristalografia, o íon Cu^+ ocupa o centro de um tetraédro formado por íons cianetos (CN^-) como é mostrado na figura (7.2)

FIG. 7.2 - Tetraédro formado por CN^-

Através da irradiação o Cu^+ passa a Cu^{++} , podendo ocorrer mudanças nas distâncias R_S , R_L e no ângulo θ . Essas mudanças são devidas ao fato de que há variação no raio iônico do íon cobre quando $Cu^+ \rightarrow Cu^{++}$ (raio iônico do Cu^+ > raio iônico do Cu^{++}), e consequentemente passa a atrair mais os íons cianetos. Com isso

podemos derivar expressões, aplicando teoria do campo cristalino, que nos dão as energias orbitais dos elétrons-d do íon Cu^{++} em função das distâncias e ângulos (R_L , R_S e θ) que posicionam os íons cianetos.

Vamos adotar o seguinte sistema de coordenadas para os íons cianetos (CN^-), centrado no íon Cu^{++} :

	θ	ϕ	R
C_LN^-	180°	-	R_L
C_SN^-	θ	0°	R_S
C_SN^-	θ	120°	R_S
C_SN^-	θ	240°	R_S

De acordo com a tábua 1, obtemos

$$\begin{aligned} D_{20} &= 3 D'_{20} \alpha_2^S + 2,0 \alpha_2^L \\ D_{40} &= 3 D'_{40} \alpha_4^S + 2,666 \alpha_4^L \\ D_{43} &= 3 D'_{43} \alpha_4^S \end{aligned} \quad (7.3)$$

onde

$$\begin{aligned} D'_{20} &= (3 \cos^2 \theta - 1) \\ D'_{40} &= \left(\frac{35}{3} \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1 \right) \\ D'_{43} &= \sin^3 \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (7.4)$$

Note que não estamos considerando D_{00} , pois, ele apenas eleva todos os níveis de energia de uma mesma quantidade constante.

Usando a equação (3.11) podemos estabelecer as seguintes relações:

$$\frac{\alpha_2^S}{\alpha_4^S} = \frac{\langle r^2 \rangle_{R_S}^5}{\langle r^4 \rangle_{R_S}^3} \quad (7.5)$$

e, como para o íon Cu^{++} $\langle r^2 \rangle = 0,28786 \text{ \AA}^2$ e $\langle r^4 \rangle = 0,19555 \text{ \AA}^4$, então

$$\alpha_2^S = 1,47 R_S^2 \alpha_4^S \quad (7.6)$$

Considerando que há uma maior liberdade de movimento ao longo do eixo de simetria C_3 , de acordo com os elipsóides térmicos calculados pela cristalografia¹⁷, podemos admitir uma contração da distância R_L , compatível com a mudança de carga, do tipo

$$R_L \longrightarrow R_L - d$$

Dessa forma, ainda da equação (3.11) temos:

$$\frac{\alpha_2^L}{\alpha_4^S} = \frac{\langle r^2 \rangle R_S^5}{\langle r^4 \rangle (R_L - d)^3} \quad (7.7)$$

e

$$\frac{\alpha_4^L}{\alpha_4^S} = \frac{R_S^5}{(R_L - d)^5} \quad (7.8)$$

Finalmente, as relações entre os α^S ficam

$$\begin{aligned} \alpha_2^S &= 1,47 R_S^2 \alpha_4^S \\ \alpha_2^L &= 1,47 \left(\frac{R_S^5}{R_L^3} \right) \beta \alpha_4^S \\ \alpha_4^L &= \left(\frac{R_S^5}{R_L^5} \right) \sigma \alpha_4^S \end{aligned} \quad (7.9)$$

onde

$$\beta = \frac{1}{\left(1 - \frac{d}{R_L}\right)^3} \quad \text{e} \quad \sigma = \frac{1}{\left(1 - \frac{d}{R_L}\right)^5} \quad (7.10)$$

Se fixarmos $R_S = 1,992 \text{ \AA}$ e $R_L = 2,014 \text{ \AA}$ as equações (7.9) ficam

$$\begin{aligned}
\alpha_2^S &= 5,83 \alpha_4^S \\
\alpha_2^L &= 5,637 \alpha_4^S \beta \\
\alpha_4^L &= 0,946 \alpha_4^S \sigma
\end{aligned} \tag{7.11}$$

e substituindo nas equações (7.3) obtemos

$$\begin{aligned}
D_{20} &= (17,49 D'_{20} + 11,275 \beta) \alpha_4^S \\
D_{40} &= (3,0 D'_{40} + 2,522 \sigma) \alpha_4^S \\
D_{43} &= 3,0 D'_{43} \alpha_4^S
\end{aligned} \tag{7.12}$$

Podemos agora construir os elementos de matriz com as expressões da tábua-2, então

$$\begin{aligned}
H_{11} = H_{55} &= (-2,498 D'_{20} - 1,610 \beta + 0,053 D'_{40} + 0,045 \sigma) \alpha_4^S \\
H_{22} = H_{44} &= (1,249 D'_{20} + 0,805 \beta - 0,214 D'_{40} - 0,180 \sigma) \alpha_4^S \\
H_{33} &= (2,498 D'_{20} + 1,610 \beta + 0,321 D'_{40} + 0,270 \sigma) \alpha_4^S \\
H_{21} = H_{12} &= \frac{15}{12} D'_{43} \alpha_4^S \\
H_{45} = H_{54} &= -\frac{15}{12} D'_{43} \alpha_4^S
\end{aligned} \tag{7.13}$$

A matriz-energia fica

$$\begin{vmatrix}
H_{11} - E & H_{12} & 0 & 0 & 0 \\
H_{21} & H_{22} - E & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & H_{33} - E & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & H_{44} - E & H_{54} \\
0 & 0 & 0 & H_{45} & H_{55} - E
\end{vmatrix} = 0$$

Portanto, substituindo os elementos de matriz (7.13), e, resolvendo os determinantes temos:

$$\begin{aligned}
E_1 &= (2,498 D'_{20} + 0,321 D'_{40} + 1,610 \beta + 0,270 \sigma) \alpha_4^S \\
E_{2,3} &= (-0,624 D'_{20} - 0,080 D'_{40} - 0,402 \beta - 0,067 \sigma \pm \\
&\quad \pm \sqrt{(-1,873 D'_{20} + 0,133 D'_{40} - 1,207 \beta + 0,112 \sigma)^2 + 1,562 (D'_{43})^2}
\end{aligned}
\tag{7.14}$$

Como vimos, a equação (3.4) estabelece que

$$H_{pq} = \int \psi_p^* V \psi_q dV \tag{3.4}$$

onde as funções de onda ψ_i^S correspondem às funções d mostradas em (3.5). Então a autofunção para o nível de energia E_1 será $|d_{z^2}\rangle$, e, para os níveis E_2 e E_3 serão combinações lineares das funções $|d_{x^2-y^2}\rangle$, $|d_{xz}\rangle$, $|d_{yz}\rangle$ e $|d_{yx}\rangle$. Os coeficientes dessas combinações lineares são calculados através das equações:

- Para o nível de energia E_2 :

$$\begin{aligned}
C_1 (H_{11} - E) + C_2 H_{12} &= 0 \\
C_1 (H_{12}) + C_2 (H_{22} - E_2) &= 0 \\
C_1^2 + C_2^2 &= 1
\end{aligned}
\tag{7.15}$$

ou

$$\begin{aligned}
C_1 &= \frac{H_{12}}{\sqrt{H_{12}^2 + (H_{11} - E_2)^2}} \\
C_2 &= \frac{(H_{11} - E_2)}{\sqrt{H_{12}^2 + (H_{11} - E_2)^2}}
\end{aligned}
\tag{7.16}$$

portanto

$$\psi_1 = C_1 |x^2 - y^2\rangle + C_2 |xz\rangle \tag{7.17}$$

e, como $H_{45} = -H_{12}$, $H_{11} = H_{55}$ e $H_{22} = H_{44}$, então

$$C_4 = -C_1 \quad \text{e} \quad C_5 = C_2 \tag{7.18}$$

logo

$$\psi_2 = -C_1 |yz\rangle + C_2 |xy\rangle \quad (7.19)$$

Da mesma forma, para o nível de energia E_3 teremos as funções de onda

$$\begin{aligned} \psi_3 &= -C_2 |x^2 - y^2\rangle + C_1 |xz\rangle \\ \psi_4 &= C_2 |yz\rangle + C_1 |xy\rangle \end{aligned} \quad (7.20)$$

Finalmente, verificamos que teremos os seguintes desdobramentos devido ao efeito do campo cristalino: um singlete ($E_1; |d_{z^2}\rangle$) e dois dubletes ($E_2; \psi_1, \psi_2$) e ($E_3; \psi_3, \psi_4$).

Através das expressões generalizadas (7.14) para o efeito do campo cristalino de simetria C_{3v} sobre as energias orbitais 3d podemos analisar o comportamento desses níveis de energia variando os parâmetros σ , β e θ .

Consideramos dois casos:

a) $\sigma = 1$, $\beta = 1$ e θ variável

Neste caso, calculamos as energias dos orbitais, E_1 , E_2 e E_3 e obtemos o gráfico da figura 7.3, onde invertemos o sinal dos níveis de energia, pois estamos tratando da interação entre um buraco e as cargas negativas dos íons cianetos.

b) Neste caso fixamos o ângulo θ dado pela cristalografia ($\theta = 70,8^\circ$) e variamos σ e β obtendo o gráfico da figura 7.4, com E/α_4^S versus $\underline{d}$ no intervalo $\underline{d} = 0 \leftrightarrow 0,28 \text{ \AA}$.

Antes de tirarmos qualquer conclusão à respeito dos nossos modelos, vamos apresentar resultados de dois modelos desenvolvidos por B. Bleaney²¹ e Kamimura³.

A) B. Bleaney²¹ estudou o desdobramento dos níveis de energia do íon Cu^{++} pela ação de um campo tetraédrico com distorção trigonal.

FIG. 7.3 - Energia orbital para $\sigma=1$,
 $\beta=1$ e θ variável

FIG. 7.4 - Energia orbital versus $\underline{d}$

O campo tetraédrico desdobra os níveis de energia do íon livre Cu^{++} em um dublete e um triplete. O triplete fica no estado fundamental, e está separado do dublete por uma quantidade de energia Δ . Bleaney²¹ considerou o caso em que $\Delta \gg \lambda \approx \delta$, e tomou a interação spin-órbita (λ) + campo trigonal (δ) como perturbação do campo tetraédrico, e, estudou apenas o triplete fundamental. Fi-

nalmente, aplicou a interação Zeemann e desenvolveu as equações para o fator g , ou

$$g_{//} = -1 + 3 \cos 2\alpha \quad (7.21)$$

$$g_{\perp} = 1 + \cos 2\alpha - \sqrt{2} \sin 2\alpha$$

onde

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\delta + \frac{1}{2} \lambda} \quad (7.22)$$

B) Dietz e Kamimura³ desenvolveram equações semelhantes para o mesmo caso, mas com a vantagem de considerar efeitos de covalência e também a influência dos níveis excitados (E_g) no nível fundamental (T_{2g}). Então obteve os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} g_{//} &= -2 \cos 2\alpha' - 2k_{//} \sin^2 \alpha' + \frac{2k'}{\Delta E} \left\{ 2[\lambda' - 2K'] \sin^2 \alpha' - \sqrt{2} \lambda' \sin 2\alpha' \right\} \\ g_{\perp} &= 2 \cos^2 \alpha' + \frac{2}{\sqrt{2}} k_{\perp} \sin 2\alpha' - \frac{2K'}{\Delta E} \left[\frac{(\lambda' - 2K')}{\sqrt{2}} \sin 2\alpha' - 2\lambda' \cos^2 \alpha' \right] \end{aligned} \quad (7.23)$$

e

$$\operatorname{tg} 2\alpha' = \frac{-\sqrt{2} \lambda_{\perp}}{(3K + \frac{\lambda_{//}}{2})} \quad (7.24)$$

onde $k_{//}$, $k_{\perp}$ e k' são fatores de redução orbital, os quais são iguais à unidade para funções de ondas-d puras. Os desvios da unidade são atribuídos aos efeitos de covalência. Os parâmetros $\lambda_{\perp}$, $\lambda_{//}$ e λ' são respectivamente constantes de acoplamento spin-órbita para o estado fundamental e estado excitado (λ'). $2K'$ e $3K$ são respectivamente desdobramento do nível excitado e do nível fundamental pelo efeito do campo trigonal.

Procuramos nesse estágio ajustar os resultados experi

mentais, $g_{//} = 2,012$ e $g_{\perp} = 2,161$, aos modelos de Bleaney²¹ e Dietz.³

No modelo de Bleaney²¹ verificamos que se tentarmos ajustar o valor de $g_{//}$, então o ângulo α é $\alpha \approx$ zero, acarretando em um campo trigonal δ extremamente alto. Por outro lado a variação de $g_{//}$ com o ângulo α em torno do valor experimental é muito pequena, enquanto que a variação de $g_{\perp}$ é significativamente maior, e por isso usaremos este valor para determinar α .

Neste caso o ajuste resulta em

$$\alpha = -3,45^{\circ} \quad (7.25)$$

Calculando o valor de $\text{tg } 2\alpha$, e usando $\lambda = -830 \text{ cm}^{-1}$ obtemos

$$\delta = 10115 \text{ cm}^{-1} \quad (7.26)$$

Para o modelo de Dietz³, fazendo $k_{//} = k_{\perp} = 1$, ou seja, desprezando o efeito de covalência e também a influência dos níveis excitados as expressões para o fator-g ficam

$$\begin{aligned} g_{//} &= -2 \cos 2\alpha' - 2 \sin^2 \alpha' \\ g_{\perp} &= 2 \cos^2 \alpha' - \frac{2}{\sqrt{2}} \sin 2\alpha' \end{aligned} \quad (7.27)$$

Calculando o ângulo α pelo valor de $g_{\perp}$ obtemos

$$\alpha' = 3,45^{\circ} \quad (7.28)$$

e, finalmente calculando o campo trigonal temos $3K = -10115 \text{ cm}^{-1}$.

A diferença entre os dois modelos, sem considerar efeitos de covalência, é que Bleaney toma $\lambda < 0$ e Dietz $\lambda > 0$.

Agora sabemos que o desdobramento em T_{2g} entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado corresponde a $\delta = -3K = 10115 \text{ cm}^{-1}$ obtidos dos modelos de Bleaney e Dietz para ajustar o fator-g (teórico-experimental).

Voltando aos gráficos das figuras 7.3 e 7.4 resultantes dos nossos modelos observamos os seguintes fatos:

19) O fator $g_{//}$ experimental sendo igual a 2,012 só é obtido se o nível fundamental for representado por $|d_{z^2}\rangle$, pois

$$g_{//} = g_{zz} = 2,0023 - 2\lambda \sum \frac{\langle \psi_0 | L_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_{\psi_0}}$$

onde se $\psi_0 = |d_{z^2}\rangle$, então $L_z |d_{z^2}\rangle = 0$, e $g_{//} = 2,0023$ para qualquer que seja $|\psi_n\rangle$. Portanto, no gráfico 7.3, $|d_{z^2}\rangle$ é o estado fundamental apenas para $\theta < 70^\circ$ e para o gráfico 7.4 em $d > 0,03 \text{ \AA}$.

29) Como $\delta = 10115 \text{ cm}^{-1}$, e considerando que a transição ótica a $420 \text{ nm } (\Delta) (23.800 \text{ cm}^{-1})$ seja entre o nível fundamental e o nível excitado de maior energia, observamos que em nenhuma variação do ângulo θ no gráfico 7.3 é possível associar a relação

$$\frac{\delta}{\Delta} = 0,425 \quad (7.29)$$

39) No gráfico 7.4 pode-se notar que para a contração do ligante CN^- , ao longo do eixo de simetria C_3 , de $d = 0,138 \text{ \AA}$ é a que mais se aproxima da relação δ/Δ .

Assim com $\theta = 70,8^\circ$, $\sigma = 1,426$ e $\beta = 1,237$ substituídos nas equações 7.14, resultam as energias

$$\begin{aligned} E_1 &= 0,708 \alpha_4^S \\ E_2 &= 0,172 \alpha_4^S \\ E_3 &= -0,525 \alpha_4^S \end{aligned} \quad (7.30)$$

Tomando esses valores com sinal invertido obtemos o diagrama abaixo:

e, se $\Delta = 23.800 \text{ cm}^{-1}$, então $\delta = 10345 \text{ cm}^{-1}$ com $\alpha_4^S = 19302 \text{ cm}^{-1}$.

Como $H_{55} = H_{11} = 0,238 \alpha_4^S$, $H_{44} = H_{22} = 0,104 \alpha_4^S$,
 $H_{12} = -0,345 \alpha_4^S$ e $H_{45} = 0,345$, então substituindo nas equações 7.16
temos os coeficientes C_1 e C_2 das combinações lineares das auto-
funções, ou

$$E_2: \begin{cases} \psi_1 = -0,64 |x^2 - y^2\rangle + 0,77 |xz\rangle \\ \psi_2 = 0,77 |yz\rangle + 0,64 |xy\rangle \end{cases} \quad (7.31)$$

$$E_3: \begin{cases} \psi_3 = -0,77 |x^2 - y^2\rangle - 0,64 |xz\rangle \\ \psi_4 = 0,64 |yz\rangle - 0,77 |xy\rangle \end{cases} \quad (7.32)$$

$$E_1: \psi_0 = |d_{z^2}\rangle \quad (7.33)$$

Com auxílio dessas funções de ondas e da equação 2.13
tem-se

$$g_{zz} = 2.0023$$

$$g_{xx} = 2.0023 - 2\lambda \sum_n \frac{\langle d_{z^2} | L_x | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_x | d_{z^2} \rangle}{E_{\psi_n} - E_{d_{z^2}}} \quad (7.34)$$

$$g_{yy} = 2.0023 - 2\lambda \sum_n \frac{\langle d_{z^2} | L_y | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_y | d_{z^2} \rangle}{E_{\psi_n} - E_{d_{z^2}}}$$

e como $L_x |d_{z^2}\rangle = -i\sqrt{3} |d_{yz}\rangle$; ψ_n deve conter $|d_{yz}\rangle$, logo $\psi_n = \psi_2, \psi_4$
portanto

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | L_x | d_{z^2} \rangle &= -0,77\sqrt{3} i & \langle \psi_4 | L_x | d_{z^2} \rangle &= 0,64\sqrt{3} i \\ \langle d_{z^2} | L_x | \psi_2 \rangle &= 0,77\sqrt{3} i & \langle d_{z^2} | L_x | \psi_4 \rangle &= 0,64\sqrt{3} i \end{aligned}$$

Consequentemente,

$$g_{xx} = 2.0023 - 2\lambda \left\{ \frac{(0,77)^2 (3)}{\delta} + \frac{(0,64)^2 (3)}{\Delta} \right\} \quad (7.35)$$

procedendo da mesma forma para g_{yy} temos

$$g_{yy} = 2.0023 - 2\lambda \left\{ \frac{(0,77)^2 (3)}{\delta} + \frac{(0,64)^2 (3)}{\Delta} \right\} \quad (7.36)$$

vemos então que há simetria axial com $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$.

Substituindo $\lambda = -830 \text{ cm}^{-1}$, $\delta = 10345 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta = 23.800 \text{ cm}^{-1}$ resulta

$$g_{\perp} = 2,373, \text{ que é maior que } g_{\perp} \text{ experimental.} \quad (7.37)$$

Admitindo que há efeito de covalência teremos uma redução no momento angular, ou

$$L \longrightarrow kL \quad \text{onde } 0 < k \leq 1$$

Com isso a equação para o fator- $g_{\perp}$ fica da forma

$$g_{\perp} = 2,0023 - 2\lambda k^2 \left\{ \frac{(0,77)^2 (3)}{\delta} + \frac{(0,64)^2 (3)}{\Delta} \right\} \quad (7.38)$$

e para $g_{\perp} \text{ experimental} = 2,1615$ teremos

$$k^2 = 0,43 \quad . \quad (7.39)$$

É interessante mostrar que o nosso modelo é consistente ao de Dietz quando consideramos $3K \gg \lambda$. Então, voltando às equações 7.23 e 7.24, ou

$$g_{\parallel} = -2 \left\{ \cos 2\alpha' - k_{\parallel} \sin^2 \alpha' - \frac{k'}{\Delta E} \left(2[\lambda' - 2K'] \sin^2 \alpha' - \sqrt{2} \lambda' \sin 2\alpha' \right) \right\}$$

$$g_{\perp} = 2 \left\{ \cos^2 \alpha' + \frac{k_{\perp}}{\sqrt{2}} \sin 2\alpha' - \frac{k'}{\Delta E} \left(\frac{[\lambda' - 2K']}{\sqrt{2}} \sin 2\alpha' - 2\lambda' \cos^2 \alpha' \right) \right\}$$

para $3K \gg \lambda$

$$\text{tg } 2\alpha' \approx 2\alpha' \longrightarrow 2\alpha' \approx \frac{-\sqrt{2} \lambda}{3K + \frac{\lambda}{2}} \approx \frac{-\sqrt{2} \lambda}{3K}$$

mas

$$3K = -\delta \longrightarrow 2\alpha' = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\delta}$$

também

$$\sin 2\alpha \approx 2\alpha' = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\delta} \quad \text{e} \quad \cos 2\alpha' \approx 1 \quad .$$

Substituindo nas equações acima obtemos

$$g_{//} = -2,0$$

e

$$g_{\perp} = 2 \left\{ 1 + \frac{k_{\perp} \lambda}{\delta} - \frac{k'}{\Delta E} \left[\frac{(\lambda' - 2K')}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{2} \lambda}{\delta} - 2\lambda' \right] \right\} \quad (7.39)$$

também de acordo com Dietz

$$k' = \frac{\lambda'}{\lambda} \longrightarrow k' \lambda = \lambda' \quad (7.40)$$

então para $k = k_{\perp} = k'$ e $\Delta E = \Delta$ a equação (7.39) fica

$$g_{\perp} = 2,0 + \frac{2k\lambda}{\delta} + \frac{4k^2\lambda}{\Delta} \quad (7.41)$$

Como vimos em nosso modelo $k^2 = 0,43$, $\Delta = 23.800 \text{ cm}^{-1}$, $\delta = 10345 \text{ cm}^{-1}$, logo, substituindo na equação (7.41) resulta

$$g_{\perp} = 2,165$$

Concluimos então que o modelo de Dietz³ para $3K \gg \lambda$ é consistente com o nosso modelo.

Analisaremos a seguir a interação hiperfina, usando as equações desenvolvidas por Dietz³, desprezando a influência do estado excitado.

As equações para os parâmetros hiperfino A e B são as seguintes:

$$\begin{aligned} A &= \frac{2\beta\mu}{IN} \left\{ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left[\frac{4}{7} \cos^2 \alpha' - \frac{12}{7} \sin^2 \alpha' - \frac{2}{7\sqrt{2}} \sin 2\alpha' \right] + \frac{2 \cos 2\alpha'}{3} \chi \right\} \\ B &= \frac{2\beta\mu}{IN} \left\{ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left[-\frac{2}{7} \cos^2 \alpha' - \frac{2}{7} \sin^2 \alpha' + \frac{30}{14\sqrt{2}} \sin 2\alpha' \right] + \frac{2 \cos^2 \alpha'}{3} \chi \right\} \end{aligned} \quad (7.42)$$

Onde β é o magneton de Bohr, μ é o momento magnético do núcleo de Cobre, I o spin nuclear, χ é a densidade total de

spin no núcleo do cobre e, N é o fator de normalização que vem da combinação linear das funções de onda do íon Cu^{++} com as funções de onda dos ligantes, ou

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\phi_{d_\sigma} - \rho \phi \right] \quad (7.43)$$

e

$$N = 1 - 4\rho S + \rho^2 \quad (7.44)$$

onde ϕ_{d_σ} são funções de onda do íon Cu^{++} , ϕ funções de onda dos ligantes e S é a integral de overlap entre ϕ_{d_σ} e ϕ .

Também o fator de redução do momento angular orbital k é dado por²²

$$\langle \psi_i | L_i | \psi_j \rangle = k \langle \phi_{d_\sigma} | L_i | \phi_{d_\sigma} \rangle \quad (7.45)$$

onde

$$k = 1 - \frac{\rho^2}{N} \quad (7.46)$$

Então vimos que $\alpha' = 3,45^\circ$, e colocando nas equações (7.42) resultam

$$\begin{aligned} A &= \frac{2\beta\mu}{IN} \left\{ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle [0,5386] + 0,6618 \chi \right\} \\ B &= \frac{2\beta\mu}{IN} \left\{ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle [-0,1036] + 0,6642 \chi \right\} \end{aligned} \quad (7.47)$$

mas

$$\left(\frac{2\beta\mu}{I} \right) = 47,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{a.u}$$

e com os resultados experimentais

$$\begin{aligned} A &= 70 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\ B &= 89 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (7.48)$$

e

então

$$\begin{aligned} 70 &= \frac{1}{N} \left[25,373 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle + 31,177 \chi \right] \\ -89 &= \frac{1}{N} \left[-4,880 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle + 31,290 \chi \right] \end{aligned} \quad (7.49)$$

Eliminando o fator de normalização e substituindo $\chi = -3,0$ a.u²³ obtemos

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = 7,759 \text{ a.u} \quad (7.50)$$

sendo que o valor de $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ para o íon livre é ²⁴

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = 8,25 \text{ a.u} \quad (7.51)$$

Notamos então, que as funções de onda do Cu^{++} se expandem quando estão no interior do campo cristalino criado pelos íons cianetos (CN^-).

Voltando à equação (7.49) calculamos N, ou

$$N = 1,476 \quad (7.52)$$

Como $k \approx 0,66$ e $N = 1,476$ a equação 7.46 nos dá

$$\rho^2 = 0,501 \quad (7.53)$$

e substituindo ρ^2 na equação (7.44) resulta

$$S = 0,0088 \quad (7.54)$$

que é o valor da integral de overlap.

Dessa forma a função de onda (7.43) pode ser escrita como

$$\psi = 0,82 \phi_{d_\sigma} - 0,579 \phi \quad (7.55)$$

e como a covalência é dada por

$$\Lambda = \frac{\rho^2}{1 + \rho^2} \quad (7.56)$$

então substituindo ρ temos

$$\Lambda = 0,33 \quad .$$

Concluimos então que o buraco fica 67% de seu tempo sobre o íon Cu^{++} e o restante do tempo (33%) sobre os quatro íons vizinhos.

7.2. Formação do centro K^{O}

Os centros paramagnéticos A e D formados quando o cristal de $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ é irradiado à temperatura ambiente e próxima de N_2 líquido respectivamente, apresentam as seguintes características:

- 1) Quatro picos de RPE aproximadamente equidistantes correspondendo a centros paramagnéticos com $S = 1/2$ e $I = 3/2$.
- 2) Pequena variação angular do fator-g, sendo que os valores ajustados foram:

Centro A

$$g_{xx} = 2,0037$$

$$g_{yy} = 2,0083$$

$$g_{zz} = 2,0101$$

Centro D

$$g_{//} = 2,0090$$

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} = 2,0035$$

- 3) Grande variação angular do parâmetro hiperfino, ou

Centro A

$$A_1 = 100,1 \text{ gauss}$$

$$A_2 = 35,0 \text{ gauss}$$

$$A_3 = 36,8 \text{ gauss}$$

Centro D

$$A_{//} = A_{zz} = 95,3 \text{ gauss}$$

$$A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} = 26,1 \text{ gauss}$$

4) São centros paramagnéticos de estabilidade maior que o centro C.

O Cu^0 satisfaz 1) mas não pode ser associado aos centros A e D pelas razões apresentadas na seção 7.1.A.

O íon Cu^{++} apresenta as características 1), poderia satisfazer 2) se estivesse em simetria tetraédrica, mas a condição 3) não é possível, pois o ajuste do parâmetro α do campo cristalino gera um desdobramento δ enorme, da mesma forma $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ fica muito pequeno comparado com o do íon livre²⁴. Um outro argumento é que não se observa nos espectros dos centros A e D, a presença do isótopo $^{65}\text{Cu}^{++}$.

Resta então o íon K^+ que, pelo processo de irradiação receberia um elétron e se transformaria no átomo K^0 , que é paramagnético. Os átomos de K^0 tem a seguinte configuração eletrônica:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

e estado fundamental $^2S_{1/2}$. Essas informações impõem que o fator-g e parâmetro hiperfino devam ser isotrópico. Mostraremos a seguir os modelos físicos que nos possibilitam associar o átomo K^0 aos centros A e D. Começaremos analisando a estrutura hiperfina e em seguida o fator g.

7.2.1. Estrutura hiperfina do K^0

A interação hiperfina entre um elétron desemparelhado e o núcleo é representando pelo hamiltoniano da equação 2.35, ou

$$H_{hf} = \vec{I}(\bar{A}_{iso} + \bar{A}_{dip}) \cdot \vec{S} \quad (2.35)$$

Para simetria axial os elementos do tensor $\bar{A}_{dip}$ são $A_{zz} = A_{//}$ e $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp}$ e todos os outros nulos, assim de acordo com a equação (2.26) temos explicitamente

$$A_{ii} = g\beta_e\beta_N g_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad (2.26)$$

onde $i = x, y, z$.

A parte isotrópica do tensor hiperfino é dado pela equação (2.22) ou

$$A_{iso} = \frac{8\pi}{3} \beta_e g\beta_N g_N |\psi(0)|^2 \quad (2.22)$$

Podemos então escrever a equação (2.35) como

$$H_{spin} = g\beta_N\beta_e g_N \left[\left\{ \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 + 2(\alpha - 3\beta) \right\} I_z S_z + \left\{ \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 - (\alpha - 3\beta) \right\} (I_x S_x + I_y S_y) \right] \quad (7.56)$$

onde

$$\alpha = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad e \quad \beta = \left\langle \frac{x^2}{r^5} \right\rangle = \left\langle \frac{y^2}{r^5} \right\rangle$$

portanto vemos que fazendo

$$o = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \quad e \quad P = \alpha - 3\beta \quad (7.57)$$

temos

$$H_{spin} = A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y) \quad (7.58)$$

onde

$$A = g\beta_N\beta_e g_N \{o + 2P\} \quad (7.59)$$

e

$$B = g\beta_N\beta_e g_N \{o - P\}$$

Podemos calcular o caráter s e p (ou d) através de o e p respectivamente. Então

$$A_{//} = o + 2P \quad (\text{gauss}) \quad (7.60)$$

$$A_{\perp} = o - P \quad (\text{gauss})$$

Quando não há simetria axial podemos calcular a contribuição isotrópica e anisotrópica através da relação⁶

$$A_{iso} = \frac{1}{3} (A_1 + A_2 + A_3) \quad (7.61)$$

ou seja $(\frac{1}{3})$ do traço do tensor hiperfino.

Como vimos o centro D exibe simetria axial. Substituindo $A_{//} = 95,3$ gauss e $A_1 = 26,1$ gauss nas equações (7.60) obtemos

$$A_{iso} = 0 = 49,1 \text{ gauss} \quad (7.62)$$

De acordo com P. Kuch e V.W. Hughes²⁵, a constante hiperfina isotrópica (caráter s puro) do potássio atômico é

$$A_0 = 82,4 \text{ gauss} \quad (7.63)$$

então devemos ter aproximadamente 60% de caráter s e o restante, 40%, de caráter p ou d.

O centro A resultou em $A_1 = 100,1$ gauss, $A_2 = 35,0$ gauss e $A_3 = 36,8$ gauss. Portanto

$$A_{iso} = \frac{1}{3} (A_1 + A_2 + A_3)$$

ou

$$A_{iso} = 57,3 \text{ gauss} \quad (7.64)$$

que corresponde à 70% de caráter s e 30% de caráter p ou d.

7.2.2 - Fator-g para o centro K⁰

De uma maneira geral, tanto para o centro A quanto para o centro B verificamos que o fator-g é maior que o do elétron livre ($g_e = 2,0023$).

A análise do parâmetro hiperfino mostrou que o elétron desemparelhado pode ter, além de caráter s, caráter p ou d. Pode-se mostrar que se o elétron estiver em orbitais p do átomo de po

tássio deverá apresentar fator-g menor ou igual a 2,0023, que contraria os resultados experimentais.

Propomos então que o elétron deve ocupar os orbitais 4s e 3d. A configuração eletrônica nesse caso, será

com 60% de caráter s e 40% de caráter d para o centro D, e, 70% de s e 30% de d para o centro A.

Assim, apenas o caráter d do elétron contribuirá para os desvios do fator-g através das expressões

$$g_{ii}^{(D)} = 2,0023 - 2\lambda \sum_n \frac{\langle d | Li | n \rangle \langle n | Li | d \rangle (0,40)}{E_n - E_d} \quad (7.65)$$

$$g_{ii}^{(A)} = 2,0023 - 2\lambda \sum_n \frac{\langle d | Li | n \rangle \langle n | Li | d \rangle (0,30)}{E_n - E_d}$$

A cristalografia¹⁷ do $K_3Cu(CN)_4$ mostra que o K^+ está no centro de um octaédro distorcido, portanto quando $K^+ \rightarrow K^0$ o nível de energia do elétron-d sofrerá o efeito do campo cristalino dessa simetria e será desdobrado.

O modelo que propomos para os centros A e D é representado na figura 7.6

FIG. 7.6 - Átomo de K^0 no interior do octaédro formado por (CN^-)

As coordenadas dos ligantes são dadas abaixo:

	θ	ϕ	R
a	0°	-	R_L
b	180°	-	R_L
c	90°	0°	R_S
d	90°	180°	R_S
e	90°	270°	R_S
f	90°	90°	R_S

Com auxílio da tábua-1 e das coordenadas acima obtemos

$$\begin{aligned} D_{20} &= 4\alpha_2^L - 4\alpha_2^S \\ D_{40} &= \frac{16}{3} \alpha_4^L + 4\alpha_4^S \\ D_{44} &= 4\alpha_4^S \end{aligned} \tag{7.66}$$

Usando a equação (3.11) podemos estabelecer as seguintes relações

$$\frac{\alpha_2^S}{\alpha_4^S} = \frac{\langle r^2 \rangle_{R_S}^5}{\langle r^4 \rangle_{R_S}^3} ,$$

e, tomando para o potássio²⁵

$$\langle r^2 \rangle \approx 4,0 \text{ \AA}^2 \quad \text{e} \quad \langle r^4 \rangle \approx 16,0 \text{ \AA}^4$$

$$\begin{aligned} \alpha_2^S &= 0,25 R_S^2 \alpha_4^S \\ \alpha_2^L &= R_L^2 0,25 \gamma \alpha_4^S \\ \alpha_4^L &= \gamma \alpha_4^S \end{aligned} \tag{7.67}$$

onde

$$\gamma = \left(\frac{R_S}{R_L} \right)^5 .$$

Substituindo essas relações nas equações (7.66) temos:

$$\begin{aligned} D_{20} &= (R_L^2 \gamma - R_S^2) \alpha_4^S \\ D_{40} &= \left(\frac{16}{3} \gamma + 4 \right) \alpha_4^S \\ D_{44} &= 4 \alpha_4^S \end{aligned} \quad (7.68)$$

Os elementos de matriz são escritos conforme a tabela 2, ou

$$\begin{aligned} H_{11} &= (0,095 - 0,142 R_L^2) \gamma + 0,142 R_S^2 + 0,904 \\ H_{22} = H_{44} &= (-0,308 + 0,071 R_L^2) \gamma - 0,071 R_S^2 - 0,285 \\ H_{33} &= (0,571 + 0,142 R_L^2) \gamma - 0,142 R_S^2 + 0,428 \\ H_{55} &= (0,095 - 0,142 R_L^2) \gamma + 0,142 R_S^2 - 0,761 \end{aligned} \quad (7.69)$$

A matriz energia é diagonal, portanto

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{11} \rightarrow |d_{x^2-y^2}\rangle \\ E_2 &= H_{22} = H_{44} \rightarrow |d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle \\ E_3 &= H_{33} \rightarrow |d_{z^2}\rangle \\ E_4 &= H_{55} \rightarrow |d_{xy}\rangle \end{aligned} \quad (7.70)$$

Tomando a distância $R_S = 3,1 \text{ \AA}$ como a distância média daquelas dadas pela cristalografia e fazendo variar R_L obtemos o gráfico da figura 7.7.

FIG. 7.7 - Energia orbital em função de R_L

Do gráfico da figura 7.7 verificamos que o estado fundamental é $|d_{xy}\rangle$ para $R_L < 3,1 \text{ \AA}$, e $|d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle$ para $R_L > 3,1 \text{ \AA}$. Note que para $R_L = 3,1 \text{ \AA}$ temos um octaédro perfeito.

Se o estado fundamental for $|d_{xy}\rangle$ o ajuste do fator-g torna impraticável para ambos os centros, pois teríamos

$$\begin{aligned} g_{zz} &= 2,0023 - \frac{8\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{xy}} \\ g_{xx} &= 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{xz} - E_{xy}} \\ g_{yy} &= 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{yz} - E_{xy}} \end{aligned} \quad (7.71)$$

então para o centro D

$$\begin{aligned} 0,0067 &= \frac{4(2\lambda)}{\Delta_1} \quad (0,4) \\ 0,0012 &= \frac{2\lambda}{\Delta_2} \quad (0,4) \end{aligned} \quad (7.72)$$

com $\Delta_1 = E_{x^2-y^2} - E_{xy}$ e $\Delta_2 = E_{xz} - E_{xy}$ ou $\Delta_2 = 1,39 \Delta_1$ resultado que poderia ser encontrado em caso de uma contração muito grande dos ligantes axiais. O centro A não se ajusta.

Os ajustes só foram possíveis tomando o estado fundamental representado pelo dublete ($|d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle$), ou seja, na região do gráfico para $R_L > 3,1 \text{ \AA}$.

Se admitirmos que a banda de 540 nm do espectro ótico, para o cristal irradiado à temperatura ambiente e próxima de N_2 líquido sejam transições d-d dos centros A e D, então os ajustes teórico-experimental do fator-g serão possíveis para as seguintes condições:

Centro A: $R_S = 3,1 \text{ \AA}$, $R_L = 3,11 \text{ \AA}$

Centro D: $R_S = 3,1 \text{ \AA}$, $R_L = 3,17 \text{ \AA}$

Para o ajuste do fator-g, vamos admitir que o nível fundamental, o dublete, tenha sua degenerescência levantada por alguma variação angular dos íons ligantes situados no eixo axial. Podemos então considerar duas situações:

a) Orbital $|d_{xz}\rangle$ representando o nível fundamental, onde teremos

$$\begin{aligned} g_{xx} &= 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{xy} - E_{xz}} \\ g_{yy} &= 2,0023 - \frac{6\lambda}{E_{z^2} - E_{xz}} - \frac{2\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{xz}} \\ g_{zz} &= 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{yz} - E_{xz}} \end{aligned} \quad (7.73)$$

b) Orbital $|d_{yz}\rangle$ representando o nível fundamental, então

$$\begin{aligned} g_{xx} &= 2,0023 - \frac{6\lambda}{E_{z^2} - E_{yz}} - \frac{2\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{yz}} \\ g_{yy} &= 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{xy} - E_{yz}} \\ g_{zz} &= 2,0023 - \frac{2\lambda}{E_{xz} - E_{yz}} \end{aligned} \quad (7.74)$$

Para isso, propomos dois modelos de variações angulares que podem levantar a degenerescência do nível fundamental.

O primeiro modelo seria o deslocamento de um pequeno ângulo θ dos ligantes axiais no plano zy, gerando assim o nível fundamental $|d_{xz}\rangle$, e o segundo modelo esse deslocamento será no plano xz, resultando o nível fundamental $|d_{yz}\rangle$. Em ambos os modelos as coordenadas (c,d,e,f) permanecem fixas. Já, no eixo axial,

os íons terão as seguintes coordenadas:

<u>PLANO zy</u>				<u>PLANO zx</u>			
	θ	ϕ	R		θ	ϕ	R
a	θ	90°	R_L	a	θ	180°	R_L
b	$180+\theta$	270°	R_L	b	$180+\theta$	0°	R_L

Os elementos de matriz obtidos para esses casos são de uma forma geral,

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \{(-0,071)R_L^2 \gamma D'_{20} + (0,035) \gamma D'_{40} + 0,142 R_S^2 + 0,904\} \alpha_4^S \\
 H_{22} &= \{(0,035)R_L^2 \gamma D'_{20} - (0,142) \gamma D'_{40} + (0,053)R_L^2 \gamma D'_{22} + \\
 &\quad + (0,119) \gamma D'_{42} - 0,071 R_S^2 - 0,285\} \alpha_4^S \\
 H_{33} &= \{(0,071)R_L^2 \gamma D'_{20} + (0,214) \gamma D'_{40} - 0,142 R_S^2 + 0,428\} \alpha_4^S \\
 H_{44} &= \{(0,035)R_L^2 \gamma D'_{20} - (0,142) \gamma D'_{40} - (0,053)R_L^2 \gamma D'_{22} - \\
 &\quad - (0,119) \gamma D'_{42} - 0,071 R_S^2 - 0,285\} \alpha_4^S \\
 H_{55} &= \{(-0,071)R_L^2 \gamma D'_{20} + (0,0358) \gamma D'_{40} + 0,142 R_S^2 + 0,762\} \alpha_4^S
 \end{aligned}
 \tag{7.75}$$

onde $D'_{20} = (3 \cos^2 \theta - 1)$; $D'_{40} = \left(\frac{35}{3} \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1\right)$; $\gamma = \left(\frac{R_S}{R_L}\right)^5$, e as relações entre os α^S são as das equações (7.67).

Particularizando para as situações:

a) Plano zy - $R_S = 3,1 \text{ \AA}$, $R_L = 3,17 \text{ \AA}$, $\gamma = 0,8943$ e variando θ de 1° a 7° obtemos o gráfico da figura 7.8 (xz) que mostra o valor do desdobramento entre o estado fundamental, $|d_{xz}\rangle$, e $|d_{yz}\rangle$ em função do ângulo θ .

b) Plano zx - $R_S = 3,1 \text{ \AA}$, $R_L = 3,11 \text{ \AA}$, $\gamma = 0,9836$. Variando θ de 1° a 7° obtemos o gráfico da figura 7.8 (yz) que mostra o valor do

FIG. 7.8 - Variação da energia orbital do duplete ($|d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle$) com o ângulo θ em duas situações: $R_L = 3,11 \text{ \AA}$ e $R_L = 3,17 \text{ \AA}$

desdobramento entre o estado fundamental, $|d_{yz}\rangle$, e $|d_{xz}\rangle$ em função do ângulo .

Os resultados experimentais para o fator-g, levam-nos a associar o modelo com $|d_{xz}\rangle$ no estado fundamental ao centro D , e o modelo com $|d_{yz}\rangle$ ao centro A.

Centro D (plano yz)

Os parâmetros otimizados para esse centro são: $\theta = 6^\circ$, $R_S = 3,1 \text{ \AA}$, $R_L = 3,17 \text{ \AA}$, $\gamma = 0,8943 \text{ \AA}^5$ e $\alpha_4^S = 10770 \text{ cm}^{-1}$.

Utilizando esses parâmetros obtemos o diagrama de níveis de energia

Com as equações para o fator-g em (7.73), $\lambda^{26} = -2,33 \text{ cm}^{-1}$ e com 40% de caráter-d obtemos

$$g_{zz} = 2,0094$$

$$g_{xx} = 2,0039$$

$$g_{yy} = 2,0027$$

que é bastante razoável quando comparado aos resultados experimentais.

Centro A (plano xz)

Os melhores valores de ajuste são: $\theta = 4,5^\circ$, $R_S = 3,1 \text{ \AA}$,

$$R_L = 3,11 \text{ \AA}, \gamma = 0,9836 \text{ e } \alpha_4^S = 10770 \text{ cm}^{-1}.$$

O diagrama de níveis de energia obtidos com esses parâmetros fica

Com 30% de caráter-d e estado fundamental $|d_{yz}\rangle$ ajustamos o fator-g com as equações (7.74) com $\lambda^{26} = -2,33 \text{ cm}^{-1}$

$$g_{zz} = 2,0109$$

$$g_{xx} = 2,0026$$

$$g_{yy} = 2,0067$$

Resta explicar as razões pelas quais as linhas do centro A (ver figura 5.3) possuem larguras e alturas diferentes.

O centro A é criado quando o cristal de $K_3Cu(CN)_4$ é irradiado à temperatura ambiente. Devido à grande mobilidade dos íons cianetos (CN^-), o potássio (K^0) pode ficar no interior de duas simetrias ligeiramente diferentes que se alternam rapidamente. Podemos então, supor a ocorrência do efeito Jahn-Teller dinâmico, assim os parâmetros de EPR que medimos corresponderão àquelas da superposição dos espectros das duas simetrias. O reflexo desse fato pode ser visto nas diferentes larguras (ΔH) e alturas (h) entre as linhas das extremidades e as do centro do espectro. É importante notar que a área correspondente a cada uma das qua-

tro (calculados por $h(\Delta H)^2$) linhas é sempre a mesma.

No centro D, formado a temperaturas próximas de N_2 líquido, o átomo de K^0 fica no interior de uma única simetria bem definida, onde os íons cianetos (CN^-) tem pouca mobilidade. Assim as linhas do espectro de RPE possuem aproximadamente as mesmas larguras (ΔH) e alturas (h), como observamos experimentalmente (ver figura 5.7).

CONCLUSÕES

O centro paramagnético C, criado somente a temperaturas próximas de N_2 líquido, é identificado com o íon Cu^{++} gerado pela transformação:

O ajuste teórico-experimental do fator-g mostra que o íon Cu^{++} está numa simetria trigonal piramidal (C_{3v}) caracterizado pelo modelo da figura 7.9.

FIG. 7.9 - Íon Cu^{++} em coordenação C_{3v}

onde $\theta = 70,8^\circ$, $R_S = 1,992 \text{ \AA}$ e $R_L = 1,876 \text{ \AA}$.

Verificamos também que somente a teoria do campo cristalino foi insuficiente para explicar o fator-g, assim consideramos o efeito de covalência resultando $k^2 = 0,43$, mostrando que o

buraco deve ficar 67% sobre o íon Cu^{++} e 33% sobre os quatro íons vizinhos de cianetos.

Outro centro paramagnético que se forma no cristal de $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ irradiado a temperatura próxima de N_2 líquido é o Centro D. Os resultados mostram que esse centro deve corresponder ao átomo de potássio, K^0 , cuja transformação é dada pela equação:

O desdobramento hiperfino e o fator-g observados possibilitam-nos a concluir que o elétron desemparelhado fica num orbital híbrido com 60% de caráter s e 40% de caráter d.

O ajuste do fator-g foi possível considerando o átomo de K^0 no interior de uma simetria octaédrica, constituída de íons cianetos (CN^-), com distorção rômbrica. O modelo aproximado é mostrado na figura 7.10

FIG. 7.10 - Átomo de K^0 em simetria octaédrica distorcida ($T \approx \text{N}_2$ líquido).

onde $\theta = 6^\circ$ no plano zy, $R_S = 3,10 \text{ \AA}$ e $R_L = 3,17 \text{ \AA}$.

Para o cristal irradiado à temperatura ambiente há a formação do centro paramagnético A, que é identificado com o átomo de potássio (K^0). A transformação:

cria o átomo K^O , onde o elétron desemparelhado está num orbital híbrido com 70% de caráter-s e 30% de caráter-d.

O ajuste do fator-g possibilitou-nos a propor o seguinte modelo para a simetria local no K^O (figura 7.11).

FIG. 7.11 - Átomo de K^O em simetria octaédrica distorcida (T = ambiente)

onde $\theta = 4,5^\circ$ no plano zx , $R_S = 3,10 \text{ \AA}$ e $R_L = 3,11 \text{ \AA}$.

Como vimos anteriormente, essa simetria local deve corresponder à média entre duas outras simetrias em virtude dos saltos que o íon cianeto (CN^-) faz à temperatura ambiente, provocando o alargamento das linhas das extremidades do espectro.

De uma maneira geral, as transformações que ocorrem no $K_3Cu(CN)_4$ irradiado são:

1) Temperatura ambiente:

2) Temperatura próxima de N_2 líquido

À temperatura ambiente ocorre a formação do K^0 tendo como fonte de elétrons o íon CN^- que se transforma na molécula paramagnética de CN^0 . Propomos então, que o espectro do CN^0 seja a linha central do espectro correspondente ao "Centro B" ($g=2,0063$). O desdobramento hiperfino do CN^0 deveria ser constituído por um triplete caso o elétron desemparelhado ocupasse orbital sobre o nitrogênio ($I_N=1$). A não observância deste triplete nos leva a concluir que o elétron desemparelhado deve ficar quase inteiramente sobre o átomo de carbono, ($I_C=0$). As demais linhas do espectro do "Centro B" podem ser devidas às transições proibidas ($\Delta m = \pm 1, \pm 2$) do K^0 .

À temperatura próxima de N_2 líquido temos duas fontes de elétrons, os íons Cu^+ e CN^- , gerando assim o íon Cu^{++} , o átomo K^0 e a molécula CN^0 (provavelmente a linha central do espectro do "Centro E").

O estudo do decaimento mostrou que o íon Cu^{++} é bastante instável, e desaparecendo totalmente à temperatura $T=148K$. Essa instabilidade deve ser oriunda da simetria local, C_{3v} , pouco comum para esse tipo de coordenação. Então o íon Cu^{++} deve "escolher" dois caminhos para atingir uma maior estabilidade: a) permanecer como Cu^{++} e provocar uma mudança estrutural em toda a rede cristalina, ou b) transformar-se em Cu^+ . É claro que os resultados experimentais mostram que ele decai a Cu^+ . Assim uma fração de átomos K^0 decaem à K^+ , e a parte restante continua a decair juntamente com as moléculas de CN^0 .

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Estudar, detalhadamente, as linhas devidas aos espectros dos centros B e E que aparecem nos cristais de $K_3Cu(CN)_4$ irradiados à temperatura ambiente e próxima de N_2 líquido, respectivamente. Podendo assim determinar mais precisamente a natureza dos responsáveis pelos espectros, ou seja, o centro de CN° e possíveis transições proibidas do K° .
2. Ampliar o estudo do centro K° . Para isso crescer e estudar cristais de $K_3Cu(CN)_4$ enriquecidos com o isótopo ^{41}K ($I=3/2$, $\mu=0,21488$, ocorrência: 6,91%), ou tentar substituir no complexo o potássio por outro íon mais conveniente.
3. Estudar o comportamento dos centros de Cu^{++} e K° à temperaturas mais baixas que 77 K. Um dos resultados úteis será observar os espectros desdobrados do centro K° em duas simetrias - próximas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BATES, C.A., Proc. Phys. Soc. 83, 465 (1964).
2. WIT, de M. REINBERG, A.R., Phys. Rev. 163, 261 (1967).
3. DIETZ, R.E., KAMIMURA, H., STURGE, M.D., YARIV, A, Phys.Rev. 132, 1559 (1963).
4. THOMPSON, G.A., LINDSAY, D.M., J. Chem. Phys. 74(2), 959 (1981).
5. CARRINGTON, A. & MCLACHLAN, A.D., Introduction to magnetic Resonance. New York, Harper & Row, 1967.
6. WERTZ, J.E. & BOLTON, J.R., Electron Spin Resonance. New York, Mac Graw-Hill, 1972.
7. SLICHTER, C.P., Principles of Magnetic Resonance. New York, Harper & Row, 1963.
8. ABRAGAM, A. & BLEANEY, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford, Clarendon Press, 1970.
9. PRYCE, M.H.L., Proc. Phys. Soc. A 63, 25 (1950).
10. COMPANION, A.L., KOMARYNSKY, M.A., J. Chem. Educ. 41(5), 257 (1964).
11. SCHLAFER, H.L., GLIEMANM, G., Basic Principles of Ligand Field Theory. New York, Wiley-Interscience, 1969.
12. GRIFFITH, J.S., The Theory of Transition Metal Ions. Cambridge University Press, 1964.
13. BALLHAUSEN, C.J., Introduction to Ligand Field Theory. New York, Mc Graw-Hill, 1962.
14. MCCLURE, D.S. J. Chem. Phys. 36, 2757 (1962).
15. DANIELS, F., ALBERTY, R.A., Physical Chemistry, New York, Wiley Interscience (1975).

16. SMITH, J.C., POOLE, C.P. & FARACH, H.A., J. Chem. Phys. 74(2), 993 (1981).
17. ROOF, R.B., LARSON, A.C., CROMER, D.T., Acta. Cryst. B.24, 269 (1968).
18. Von der WEID, J.P., Rev. Bras. Fis., 6(1), 1 (1976).
19. BARONOV, P.G., VESHCHUNOV, T.P. ZHITNIKOV, R.A. & ROMANOV, N. G., Phys. Stat. Sol. (b) 79, K27 (1977).
20. ZHITNIKOV, R.A., KOLTISOV, V.B. & MELNIKOV, N.I., Phys. Stat. Sol. 26, 371 (1968).
21. ABRAGAM, A. & BLEANEY, B., (Ver Capítulo VII).
22. STEVENS, K.W.H., Proc. Roy. Soc. (London), A236, 549 (1956).
23. ABRAGAM, A., HOROWITZ, J. & PRYCE, M.H.L., Proc. Roy. Soc. (London), A230, 169 (1955).
24. CLEMENTI, E. & MCLEAN, A.D., Phys. Rev. 133, A419 (1964).
25. KUSCH, P. & HUGHES, V.W., Handbuch der Physik, edited by S. Flugge (springer, Berlin, 1959).
26. MORE, C.E., Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 487 (1952).