Walter L.

SBI-IFUSP

305M810T2118

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**CENTROS
PARAMAGNÉTICOS**

**DO
 $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$**

Iberê Luiz Caldas

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

EDUARDO DI MAURO

Defesa: 20/04/93

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências.

SÃO PAULO

(1992)

538.364

D582c

e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Di Mauro, Eduardo

Centros paramagnéticos do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$. São Paulo,
1992.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Insti-
tuto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Prof^º Dr^º Walter Sano

Unitermos: 1. Brometo de amônia; 2. Ressonância pa-
ramagnética eletrônica do íon cobre; 3. Centros para-
magnéticos; 4. Transições de fase.

USP/IF/SBI - 45/92

a Carmen,

Ercilia

e Luísa.

*"Aprender caminhos
ensaiando metáforas abertas frente à lua cinza
dos melhores e piores dias
ao menos livre, como um vôo de pombos em céu claro
e sóbrio, como uma casa
de muitas portas e janelas abre-se indefesa
à paisagem de um horizonte tardio
que não chega nunca a ameaçar-nos."*

Carlos Lima

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial:

- Ao Prof. Sano pela orientação e participação durante todo o trabalho.

- Ao Prof. Ochi e ao João Botelho pelas discussões e sugestões.

- À Rita pela ajuda na preparação das amostras.

- Ao Douglas pelas medidas, e à Profa. Márcia C. A. Fantini pela interpretação dos resultados, de Raio-X.

- Ao Prof. Otaciro R. Nascimento por permitir o uso do espectrômetro de RPE para as medidas na banda Q.

- Ao Prof. Paulo Sérgio Santos e principalmente ao Norberto pelas medidas de Absorção Óptica.

- À Profa. Elisabeth de Oliveira pela análise química das amostras.

- À Ieda Cunha pelas medidas de
Análise por Ativação.

- Aos colegas do Departamento de
Física da UEL pelo incentivo e colaboração.

- À UEL por me conceder licença
remunerada, sem a qual este trabalho não seria possível.

- À CAPES, FAPESP, FINEP e CNPq
pelo apoio financeiro.

RESUMO

Com o objetivo de entendermos como as duas transições de fase, abaixo da temperatura ambiente, modificam o comportamento dos centros paramagnéticos formados em torno do Cu^{2+} , estudamos o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ crescido em soluções cujo pH variou de zero a 8,26. Utilizando principalmente, a RPE nas bandas X e Q, realizamos um estudo térmico e angular desde 77 K à temperatura ambiente, com o qual verificamos que o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ forma três centros paramagnéticos distintos, de acordo com o pH das soluções, sendo um deles descrito pela primeira vez. Pelas simetrias apresentadas para cada uma das fases do cristal, pudemos propor modelos para estes centros compatíveis com as transições de fase. Mostramos que em virtude da forte covalência apresentada pelos centros, a interação superhiperfina supera a hiperfina.

'Cu POT. 2+'

'NH IND. 4'

ABSTRACT

In order to understand how the two phase transitions, below the room temperature, change the behavior of the paramagnetic centres formed around the Cu^{2+} , we have been studying the $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, grown in solutions with pH varying from zero to 8.26. Using mainly EPR at X and Q bands, we performed a thermal and angular study from 77 K to room temperature. We verified that the $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ forms three distinct paramagnetic centres depending on the pH of the solution, one of them we described for the first time. According to the symmetries of each phase, satisfactory models have been proposed for these centres. As a result of the strong covalency exhibited by Cu^{2+} and its neighbourhood, we have shown that the superhyperfine interaction is greater than the hyperfine one.

ÍNDICE

	página
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I: TEORIA	
1.1. Estrutura do NH_4Br	6
1.2. O Cu^{2+} no NH_4Br	8
1.3. O íon Cu^{2+} e o efeito Jahn-Teller	8
1.4. A hamiltoniana de spin	12
1.5. Os centros do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$:	18
1.5.1. O centro com amônia	18
1.5.2. O centro com água	21
1.5.3. O centro com arsina	24
CAPÍTULO II: EXPERIÊNCIA	
2.1. Crescimento dos cristais	26
2.2. Medidas de Raio-X	28
2.3. Medidas de RPE	28
2.4. Medidas de Absorção Óptica	29
2.5. Análise química das amostras	30
CAPÍTULO III: RESULTADOS	
3.1. Identificação dos centros do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$	31

3.2. Centro I:	38
3.2.1. Variação térmica das linhas de RPE	43
3.2.2. Variação térmica dos parâmetros da hamiltoniana de spin	47
3.2.3. Variação angular do centro I	51
3.2.4. Análise química das amostras de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com o centro I	55
3.3. Centro II:	58
3.3.1. Variação térmica das linhas de RPE	65
3.3.2. Variação térmica dos parâmetros da hamiltoniana de spin	65
3.3.3. Variação angular do centro II	70
3.3.4. Medidas ópticas	74
3.3.5. Análise química das amostras de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com o centro II	79
3.4. Centro III:	81
3.4.1. Variação térmica das linhas de RPE	86
3.4.2. Variação térmica dos parâmetros da hamiltoniana de spin	86
3.4.3. Variação angular do centro III	89
3.4.4. Medidas ópticas	92
3.4.5. Análise química das amostras de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com o centro III	94

CAPÍTULO IV: DISCUSSÃO

4.1. Formação de centros no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$	96
4.2. Centro I	97
4.3. Centro II	99
4.4. Centro III	100
4.5. O campo ligante e a função de onda do Cu^{2+}	101
4.6. A fração de covalência	106

CONCLUSÕES	109
------------------	-----

REFERÊNCIAS	111
-------------------	-----

INTRODUÇÃO

O brometo de amônia apresenta propriedades interessantes tais como duas transições de fase, abaixo da temperatura ambiente, relacionadas ao ordenamento do tetraedro de NH_4^+ e alteração na estrutura cristalina⁽¹⁻³⁾. Tal tetraedro ocupa aleatoriamente duas posições possíveis na temperatura ambiente (fase II) mas, se ordenam anti-paralelamente e a estrutura que era cúbica, tipo CsCl, muda para tetragonal a $T=234$ K (fase III). A média do parâmetro de rede da fase tetragonal é 0,14% maior do que na fase cúbica que era de $a=4,049$ Å⁽¹⁾. Esfriando a amostra, uma transição lenta^(1,2) é detectada à $T=78$ K relacionada ao ordenamento paralelo do tetraedro NH_4^+ (fase IV). Abaixo desta temperatura a rede torna-se novamente cúbica e o valor $a=4,008$ Å é neste caso 0,59% menor do que da fase III⁽¹⁾. Este salto experimentado pelo parâmetro de rede à 78 K dá ênfase a forte característica de primeira ordem para a transição III→IV acompanhado de efeitos marcantes de histerese. Em virtude disso a transição ocorre à 108 K em vez de 78 K quando a amostra é aquecida.

Os fatos mencionados acima estimularam o estudo de impurezas no NH_4Br . Nestes estudos, os pesquisadores investigaram as características dos centros formados pelas impurezas e a sensibilidade dos centros como provas para detectar as transições de fase, sofridas pela rede cristalina.

O $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ diferentemente do $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ ainda não foi detalhadamente investigado, apesar de apresentar uma série de propriedades muito diferentes do cloreto. Geralmente, os poucos trabalhos até agora existentes sobre o

$\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ apresentaram interpretações semelhantes, quanto ao seu comportamento, às apresentadas para o $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ devido à isomorfia entre ambos. No entanto mostraremos que o cobre no brometo de amônia é muito mais sensível às transições de fase, apresenta uma interação superhiperfina mais intensa que a própria hiperfina, e além disso produz um novo centro que será descrito pela primeira vez.

O $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ foi inicialmente estudado por Larin e outros⁽⁴⁾, com amostras crescidas em solução de pH neutro. A investigação da dependência angular do espectro de RPE mostrou a presença de três tipos de íons Cu^{2+} magneticamente equivalentes. A conclusão dos autores foi que o Cu^{2+} se encontrava no centro da face quadrada de Br^- , com duas moléculas de H_2O ocupando as posições dos NH_4^+ das unidades de célula cujo Cu^{2+} ocupa o centro da face comum (figura 1). Anteriormente a este trabalho, Trappeniers e Hagen^(5,6) já haviam proposto este mesmo modelo para o $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ crescido em solução com pH ácido.

Posteriormente, Sastry e Venkateswarlu⁽⁷⁾ em um estudo mais detalhado, com variação térmica, em cristais crescidos em solução com pH neutro apresentaram praticamente as mesmas conclusões, mas acreditaram que havia mais do que um íon de Cu^{2+} magneticamente não equivalentes devido a um número muito grande de linhas de RPE na região de g_1 , que mostraremos serem linhas da interação superhiperfina de um único tipo de centro.

Alguns autores^(8,9) que trataram de cristais obtidos em soluções ácidas, propuseram exatamente o modelo ilustrado na figura 1. Outros⁽¹⁰⁾, tratando de cristais obtidos em soluções com pH neutro, também propuseram este modelo, ou então⁽¹¹⁾, um modelo em que o Cu^{2+} se encontrava no centro da face quadrada de Br^- , com duas moléculas de NH_3 ocupando

FIGURA 1. Um modelo para o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ crescido em solução ácida. O Cu^{2+} coloca-se intersticialmente no centro de uma face. Nota-se que os vizinhos mais próximos são duas moléculas de H_2O axiais e quatro Br^- nos vértices do quadrado que contém o Cu^{2+} .

as posições vacantes dos NH_4^+ (figura 2). Este mesmo modelo foi adotado por todos os trabalhos mais recentes para cristais obtidos em solução básica⁽¹²⁻¹⁴⁾.

Quando introduzimos o Cu^{2+} no cristal é possível por meio dos espectros de RPE estudarmos as interações entre o Cu^{2+} e sua vizinhança mais próxima, de tal forma que as transições de fase do brometo de amônia podem ser tratadas com a utilização da técnica de RPE. No entanto, até o momento o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ não foi completamente entendido mesmo na temperatura ambiente. Nenhum estudo detalhado foi

realizado com o objetivo de entender as modificações ocorridas quando o cristal muda de fase.

FIGURA 2. Um modelo para o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (solução básica). Aqui o Cu^{2+} tem como vizinhos, quatro Br^- nos vértices do quadrado que o contém e duas moléculas de NH_3 axiais.

Com o objetivo de elucidar algumas questões como as apresentadas acima e muitas outras como as relativas as simetrias de cada um dos centros formados no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, bem como as modificações que estes centros sofrem quando o cristal muda de fase, realizamos um estudo detalhado do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ crescido em soluções cujo pH variou de aproximadamente zero até o valor de 8,26. Utilizamos neste estudo a técnica de RPE aliada a outras técnicas complementares como Absorção Óptica, Espectrometria de

Emissão Atômica de Plasma de Argônio Induzido, Medidas de Raio-X e Análise por Ativação. Propusemos um modelo para cada um dos centros formados e justificamos quantitativamente cada um dos modelos apresentados.

CAPÍTULO I: TEORIA

1.1. Estrutura do NH_4Br

Num estudo de difração de neutrons, Levy e Peterson⁽¹⁵⁾ mostraram que o NH_4Br tem três fases possíveis, dependendo do intervalo de temperatura a que o cristal está submetido. Para temperaturas superiores à 410 K (fase I) a estrutura é do tipo NaCl, enquanto que, para o intervalo entre 235 K e 410 K (fase II) é do tipo CsCl desordenado (figura 3). Para baixas temperaturas ($T < 235$ K) o NH_4Br tem uma fase tetragonal (fase III), que é uma distorção da estrutura do CsCl devido ao deslocamento de íons Br^- de 0,012 Å em relação ao plano dos íons NH_4^+ (figura 4). A transição da fase II para a fase III é também uma transição ordem-desordem devido a reorientação dos íons NH_4^+ .

FIGURA 3. Estrutura tipo CsCl NH_4Br para $235 \text{ K} < T < 410 \text{ K}$. Com $a = 4,0594 \text{ Å}$ (26°C). Os NH_4^+ ocupam aleatoriamente duas posições possíveis.

FIGURA 4. Estrutura do NH_4Br tem fase tetragonal para $T < 235 \text{ K}$. Os íons Br^- se deslocam na direção do eixo c (de $0,012 \text{ \AA}$) como mostram as setas. Os NH_4^+ se ordenam anti-paralelamente.

Posteriormente, Stephenson e Adams⁽¹⁶⁾ encontraram uma nova transição à 78 K quando o cristal está sendo resfriado, e à 108 K quando aquecido, e corresponde a conversão da fase tetragonal ordenada anti-paralelamente para a fase cúbica ordenada paralelamente tipo CsCl .

Resumindo temos o seguinte diagrama:

FASE I F_{m3m} 1ª ordem tipo NaCl desordenado	-410 K -	FASE II P_{m3m} λ tipo CsCl desordenado	-235 K -	FASE III $P_{4/nmm}$ tipo PH_4I tetragonal anti-paralelo	-78 K+ +108 K-	FASE IV $P_{\bar{m}3m}$ tipo CsCl paralelo
--	----------	--	----------	--	-------------------	--

1.2. O Cu^{2+} no NH_4Br

Para o NH_4Br dopado com cobre teremos o Cu^{2+} no centro de um quadrado de Br^- com a remoção dos íons NH_4^+ vizinhos ao quadrado na direção perpendicular que passa pelo Cu^{2+} (figura 1 ou 2) (4,7-14).

As vacâncias dos íons NH_4^+ são necessárias para manter o equilíbrio de cargas no cristal e abrem espaços para a entrada de moléculas neutras nestes locais. Que moléculas serão admitidas, dependerá fundamentalmente do pH da solução em que as amostras forem crescidas. Como mostraremos posteriormente, o íon Cu^{2+} poderá estar acompanhado de NH_3 , H_2O ou AsH_3 . Em todos os casos o Cu^{2+} se encontra numa vizinhança octaédrica (figura 1 ou 2).

1.3. O íon Cu^{2+} e o efeito Jahn-Teller

Conforme Orgel⁽¹⁷⁾ o esquema dos níveis de energia para os orbitais d num arranjo octaédrico obedece a figura 5. O símbolo ν foi usado para representar o desdobramento total entre os orbitais $t_{2g}(\text{d}_{xy}, \text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})$ e $e_g(\text{d}_z^2, \text{d}_x^2 - \text{y}^2)$. Os orbitais t_{2g} possuem sua densidade eletrônica concentrada no íon Cu^{2+} e são relativamente mais estáveis do que os orbitais e_g , para os quais a densidade eletrônica principal está concentrada perto dos ligantes.

Como estamos tratando do íon paramagnético $\text{Cu}^{2+}(3\text{d}^9)$, teremos a presença de 6 elétrons nos orbitais t_{2g} e os 3 elétrons restantes acomodar-se-ão nos orbitais e_g , portanto a configuração eletrônica d deste íon é $(t_{2g})^6(e_g)^3$, que num meio octaédrico dá origem ao estado

fundamental duplamente degenerado, pois duas configurações e_g são possíveis, $(d_z^2)^2(d_{x^2-y^2})^1$ e $(d_z^2)^1(d_{x^2-y^2})^2$.

FIGURA 5. Esquema dos níveis de energia para um arranjo octaédrico.

Supondo inicialmente o íon Cu^{2+} com configuração $(t_{2g})^6(d_z^2)^2(d_{x^2-y^2})^1$, desde que o orbital $d_{x^2-y^2}$ combine somente com ligantes no plano xy , podemos esperar que as ligações neste plano sejam menores do que aquelas ao longo do eixo z (figura 6). Analogamente, para a configuração $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_z^2)^1$ as ligações ao longo do eixo z serão menores (figura 7).

Não existe teoricamente um meio de afirmar qual dessas distorções leva a uma maior estabilidade do complexo⁽¹⁷⁾, no entanto a compreensão da natureza das distorções pode ser obtida considerando-se a forma em que variam os níveis de energia dos elétrons d , quando o

octaedro regular é deformado. Supondo quatro ligações fortes no plano xy e duas fracas na direção z, teremos o orbital d_z^2 como o mais estável (figura 8), enquanto que a deformação inversa torna mais estável o orbital $d_{x^2-y^2}$. Se considerarmos 3 elétrons, fica evidente que, para octaedros distorcidos a energia total é menor do que a energia do octaedro regular (figura 8).

FIGURA 6. Distorção Jahn-Teller devido a ausência do elétron $d_{x^2-y^2}$. Os ligantes no plano xy são atraídos devido à menor proteção da atração nuclear.

Se a ausência na camada d reside no orbital $d_{x^2-y^2}$, as ligações no plano xy serão relativamente mais fortes do que as situadas ao longo do eixo z, mesmo que os ligantes não sejam iguais⁽¹⁷⁾. Também é possível, uma série de distorções mais complicadas em que o elétron extra e_g é colocado numa combinação linear dos orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$.

FIGURA 7. Distorção Jahn-Teller devido à ausência do elétron d_z^2 . Os ligantes ao longo do eixo z são atraídos.

FIGURA 8. Energias dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 em função da distorção da simetria cúbica regular.

1.4. A hamiltoniana de spin

Suponhamos o íon Cu^{2+} localizado intersticialmente no NH_4Br conforme figura 1 ou 2. Os eixos x e y estarão no plano formado pelos quatro íons Br^- vizinhos do Cu^{2+} , e o eixo z será perpendicular a esse plano.

Como o Cu^{2+} tem configuração eletrônica $3d^9$, podemos considerá-la como uma configuração efetiva $3d^1$, só que para buraco em vez de elétron. Este buraco estaria no orbital $d_{3z^2-r^2}$, ou então no orbital $d_{x^2-y^2}$, pois a degenerescência orbital no estado fundamental é removida na presença de um campo cristalino com simetria tetragonal ou ortorrômbica. É importante salientar que as propriedades magnéticas do orbital singlete fundamental são modificadas levemente por uma mistura dos estados excitados, via interação spin-órbita, ocasionando um valor anisotrópico para o fator espectroscópico g.

A hamiltoniana de spin para o Cu^{2+} sujeito a um campo cristalino tetragonal, pode ser escrita pelos seguintes termos dominantes (não incluiremos inicialmente a interação superhiperfina),

$$H = \beta g_{\parallel} H_z S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y), \quad (1)$$

onde β é o magneton de Bohr, $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ são as componentes do fator espectroscópico g, $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ são os parâmetros da interação hiperfina, S é o operador de spin do elétron e I é o operador de spin do núcleo, ambos do Cu^{2+} .

A expressão para a frequência de transição

correspondente a $m_I=0$ foi encontrada por Bleaney⁽¹⁸⁾ com aproximação de segunda ordem na interação hiperfina, sendo $h\nu$ a energia da microonda de transição, temos

$$h\nu = g\beta H_0 + Km_I + (A_{\perp}^2/4g\beta H_0) [(A_{\parallel}^2 + K^2)/K^2] [(I(I+1) - m_I^2)] + \\ + (1/2g\beta H_0) [(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)/K] (g_{\parallel}g_{\perp}/g^2)^2 \sin^2\theta \cos^2\theta m_I^2, \quad (2)$$

onde: $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta$,
 $K^2 g^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2\theta$, e θ é o angulo entre H_0 e o eixo z.

Não temos condições de decidir, só com as informações relativas à simetria do campo cristalino, se o buraco desemparelhado estará no orbital $d_{3z^2-r^2}$ ou no orbital $d_{x^2-y^2}$. No entanto, conhecendo os valores de $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$, poderemos determinar em qual dos dois orbitais estará. Resolvendo a hamiltoniana (1) para os estados $|x^2-y^2\rangle$ e $|3z^2-r^2\rangle$, temos^(19,20)

$$|x^2-y^2\rangle : \quad \begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,002 + 8W - 3u^2 - 4uW, \\ g_{\perp} &= 2,002 + 2u - 4W^2; \end{aligned} \quad (3)$$

$$|3z^2-r^2\rangle : \quad \begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,002 - 3v^2, \\ g_{\perp} &= 2,002 + 6v - 6v^2, \end{aligned} \quad (4)$$

onde $v = -\lambda/\Delta_1$; $u = -\lambda/\Delta_2$; $W = -\lambda/\Delta_3$. Sendo λ o parâmetro de interação spin-órbita para o Cu^{2+} e Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 são as energias mostradas na figura 9. Como λ é negativo para o Cu^{2+} , teremos de (3) e (4) que

$$\begin{aligned} |3z^2-r^2\rangle &: & g_{\parallel} &< 2,002 < g_{\perp} \\ |x^2-y^2\rangle &: & g_{\parallel} &> g_{\perp} > 2,002 \end{aligned}$$

ÍON	CAMPO	CAMPO	CAMPO	ORBITAL
LIVRE	CÚBICO	TETRAGONAL	ORTORRÔMBICO	

FIGURA 9. Diagrama dos níveis de energia do Cu^{2+} em função da simetria do campo cristalino.

Se o Cu^{2+} estiver na presença de um campo cristalino ortorrômbico, podemos descrevê-lo pela hamiltoniana,

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z, \quad (5)$$

onde os termos acima têm seus significados usuais.

A dependência angular do espectro esperado para um tensor g tetragonal tendo seus eixos principais paralelos as direções $[110]$, $[\bar{1}10]$ e $[001]$ de um cristal cúbico é ilustrado esquematicamente na figura 10a, e para um tensor g rômico na figura 10b.

FIGURA 10. Posição da linha esperada quando o campo magnético é aplicado no plano (001) . Tensor g tetragonal (10a); Tensor g rômico (10b).

Como para o $\text{Cu}^{2+}(\dagger)$ temos, $S=1/2$ e $I=3/2$, podemos esperar a presença de quatro linhas no espectro de RPE (não estamos considerando ainda a interação superhiperfina), portanto cada um dos ramos representados nas figuras 10a e 10b se desdobrará em quatro ao considerarmos apenas a interação hiperfina.

Vamos agora considerar a interação superhiperfina

$\dagger$ O cobre tem dois isótopos Cu^{63} e Cu^{65} . Seus momentos magnéticos são aproximadamente iguais.

entre o ion Cu^{2+} e sua vizinhança mais próxima (figura 11). Os termos dominantes na parcela relativa a interação superhiperfina podem ser escritos da seguinte forma,

$$H_{\text{shf}} = A'_{\parallel} (S_Z I_Z^{(3)} + S_Z I_Z^{(6)}) + A'_{\perp} (S_X I_X^{(1)} + S_X I_X^{(4)} + S_Y I_Y^{(2)} + S_Y I_Y^{(5)}), \quad (6)$$

onde $A'_{\parallel}$ e $A'_{\perp}$ são parâmetros da interação superhiperfina, os I 's são provenientes dos spins nucleares dos elementos da vizinhança do Cu^{2+} , que recebem números de 1 a 6 conforme ilustrado na figura 11. Omitimos pequenas contribuições dos núcleos vizinhos do Cu^{2+} consideradas por Hagen e Trappeniers⁽²¹⁾, pois por serem insignificantes para simetria tetragonal⁽²²⁾, só provocam pequenos alargamentos nas linhas observadas nos espectros⁽²³⁾.

Podemos observar na hamiltoniana acima, que cada núcleo da vizinhança do Cu^{2+} é representado por um termo, de tal forma que a intensidade do termo $A'_{\perp} S_X I_X^{(1)}$ é proporcional à componente de $\mathbf{S}$ ao longo do eixo x . Se chamarmos de θ o ângulo entre o campo magnético $\mathbf{H}$ e o eixo x , a intensidade do termo acima será proporcional a $\cos\theta$.

Uma maneira qualitativa de entendermos o que acabamos de afirmar é imaginarmos, o buraco desemparelhado do Cu^{2+} gastando uma parte do seu tempo se movimentando nos orbitais p_y e p_z ao redor do núcleo 1 (ver figura 11), dando uma distribuição de carga ao redor deste núcleo, que é grosseiramente da forma de um disco cuja normal é o eixo x ⁽²³⁾. O campo magnético que aparecerá no centro do disco, isto é no núcleo 1, terá um máximo se o disco estiver magnetizado paralelamente a x , e será zero se o disco estiver magnetizado perpendicularmente a x . Portanto, para uma direção arbitrária do campo magnético externo, todos os seis núcleos da vizinhança a priori contribuiriam, dando um

espectro complicado, com um grande número de linhas que geralmente não podem ser resolvidas experimentalmente. Porém, quando H é paralelo a x , y ou z , o espectro se torna mais simples, pois apenas os dois núcleos que são interceptados pelo eixo (x , y ou z) contribuirão. Uma outra situação que produz um espectro simples, ocorre quando H é paralelo ao plano xy e forma um ângulo de 45° com x ou y , neste caso a contribuição dos quatro núcleos no plano xy é a priori a mesma.

FIGURA 11. A vizinhança do Cu^{2+} . Os íons que recebem os números 1, 2, 4, 5 são os Br^- , enquanto que as moléculas na direção axial recebem os números 3 e 6. Os orbitais ilustrados grosseiramente ao redor dos núcleos 1 e 4 estarão também nos pontos 2 e 5, 3 e 6 com lóbulos perpendiculares aos eixos y e z , respectivamente.

1.5. Os centros do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$

Como identificamos entre as várias amostras de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ que estudamos, três centros distintos formados pelo Cu^{2+} , vamos desenvolver um modelo para cada um destes centros, que justifique os espectros de RPE obtidos para cada caso.

1.5.1. O centro com amônia- centro I

Chamaremos de centro com amônia, aquele em que o Cu^{2+} se encontra no centro do quadrado de Br^- e possui na direção perpendicular ao quadrado, duas moléculas de NH_3 . Estas ocupam os lugares deixados pelos NH_4^+ das células onde o Cu^{2+} ocupa o centro da face comum (figura 2). Assim, o íon Cu^{2+} estará no centro de um octaedro formado por quatro íons de Br^- e duas moléculas de NH_3 . Vamos supor que cada nitrogênio do NH_3 ocupe exatamente os centros geométricos das células (figura 2).

Portanto, o Cu^{2+} ($3d^9$) está sujeito a um campo cristalino octaédrico com simetrias, tetragonal nas fases II e IV, tetragonal e ortorrômbica na fase III (vide capítulo de resultados), e o buraco desemparelhado com spin efetivo $S=1/2$ estaria localizado preferencialmente no orbital $|3z^2-r^2\rangle$ (figura 9). Segundo Boettcher e Spaeth^(24,25), que utilizaram ENDOR para estudar o $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$, as moléculas de amônia estariam rodando ao redor da direção $[001]$ para todo o intervalo de temperaturas pesquisadas (figura 12), este modelo se aplica para o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ quando o campo cristalino tem simetria tetragonal. Para simetria ortorrômbica proporemos que as moléculas de NH_3 estejam orientadas antiparalelamente conforme figura 13.

FIGURA 12. Modelo para o centro com amônia (simetria tetragonal). A molécula de NH_3 está rodando ao redor da direção $[001]$. O orbital $d_{3z^2-r^2}$ do Cu^{2+} está também ilustrado.

Vamos considerar estas duas possíveis simetrias submetidas a um campo magnético externo orientado nas seguintes direções:

a) $\underline{H} \parallel \underline{z}$

Como vimos na secção anterior, os únicos termos diferentes de zero na Hamiltoniana (6) são $A' \parallel (S_z I_z^{(3)} + S_z I_z^{(6)})$. Como $I=1$ para o nitrogênio, e temos dois núcleos de nitrogênio, teremos um $I_{\text{total}}=2$, isto significa que cada uma das quatro linhas hiperfinas do espectro, com separação $A' \parallel$, se desdobraria em cinco novas linhas, com espaçamento $A' \parallel$, e com intensidades relativas de 1,2,3,2,1. As cinco linhas correspondem a cinco valores

possíveis para o número quântico magnético total $I_z^{(3)} + I_z^{(6)} = 2, 1, 0, -1, -2$, e as intensidades ao número de maneiras diferentes de formar cada valor.

FIGURA 13. Modelo para o centro com amônia (simetria ortorrômbica). As moléculas de NH_3 estão orientadas antiparalelamente. O orbital $d_{3z^2-r^2}$ do Cu^{2+} está também ilustrado. Os lóbulos da NH_3 representam os orbitais não-ligantes desta molécula.

b) $\underline{H} \parallel x$ ou $\underline{H} \parallel y$

Para simetria tetragonal os termos diferentes de zero na Hamiltoniana (6) são $A'_1(S_x I_x^{(1)} + S_x I_x^{(4)})$ ou $A'_1(S_y I_y^{(2)} + S_y I_y^{(5)})$ se $\underline{H}$ é paralelo à x ou à y respectivamente. Como $I = 3/2$ para o bromo ($\dagger$), teremos $I_{\text{total}} = 3$, isto significa que cada uma das quatro linhas hiperfinas, com separação A'_1 , se desdobrará em sete linhas com intensidades relativas 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1, e com espaçamento A'_1 .

$\dagger$ O bromo tem dois isótopos Br^{70} e Br^{81} . Seus momentos magnéticos são aproximadamente iguais.

Para simetria ortorrômbica, os termos diferentes de zero na Hamiltoniana (6) serão $A'_\perp(S_X I_X^{(1)} + S_X I_X^{(4)})$ ou então $A'_\perp(S_Y I_Y^{(2)} + S_Y I_Y^{(5)})$, porém jamais ambos, isto significa que quando H é paralelo à x ou à y teremos dois tipos de situações possíveis, uma em que a reta que une os núcleos dos bromos que interagem com o buraco desemparelhado do Cu^{2+} é paralela à H , e outra que a mesma linha é perpendicular à H . Quando a linha for paralela, cada uma das quatro linhas hiperfinas, com separação $A_\perp$, se desdobrará em sete linhas com intensidades relativas 1,2,3,4,3,2,1, e com espaçamento $A'_\perp$, enquanto que, quando a linha for perpendicular, não haverá desdobramento das linhas hiperfinas. É importante salientar, que num mesmo espectro encontraremos não só as linhas correspondentes a estas duas possíveis situações, mas também outras, pois o cristal cúbico terá três orientações possíveis para um mesmo centro.

c) H no plano xy , formando 45° com x ou y

Para simetria tetragonal os quatro núcleos de bromo no plano xy contribuirão igualmente, com espaçamento $A'_\perp \cos\theta = A'_\perp / \sqrt{2}$. Como $I_{total} = 4 \times 3/2 = 6$, teremos 13 linhas com intensidades relativas 1,4,10,20,31,40,44,40,31,20,10,4,1. Portanto, cada uma das quatro linhas hiperfinas, com separação $A_\perp$, será desdobrada em 13 linhas, com separação $A'_\perp / \sqrt{2}$ e com as intensidades relativas acima.

Para simetria ortorrômbica, apenas dois bromos no eixo x ou no eixo y contribuirão para a interação superhiperfina. Como $I_{total} = 3$, teremos o desdobramento de cada uma das linhas hiperfinas, com espaçamento $A_\perp$, em sete linhas com intensidades relativas 1,2,3,4,3,2,1, e espaçamento $A'_\perp / \sqrt{2}$.

1.5.2. O centro com água- centro II

Chamaremos de centro com água, aquele em que o Cu^{2+} se encontra no centro do quadrado de Br^- e possui na direção perpendicular ao quadrado, duas moléculas de H_2O ocupando os lugares deixados pelos NH_4^+ das unidades de célula cujo Cu^{2+} ocupa o centro da face comum (figura 1). O Cu^{2+} é envolvido por um octaedro formado por quatro íons de Br^- e duas moléculas de H_2O . Vamos supor, os oxigênios ocupando exatamente os centros das células onde estão localizadas as moléculas de H_2O (figura 1).

Aqui, o Cu^{2+} ($3d^9$) está sujeito a um campo cristalino com simetria tetragonal ou ortorrômbica, dependendo da fase em que se encontra (vide capítulo de resultados), e o buraco desemparelhado também está localizado preferencialmente no orbital $|3z^2-r^2\rangle$ (figura 9). Baseando-nos principalmente nos trabalhos de Boettcher e Spaeth^(24,25), proporemos um modelo em que as moléculas de H_2O estejam ambas no mesmo plano (110), como ilustrado na figura 14. Quando se tratar de simetria ortorrômbica, veremos no capítulo de resultados que isto ocorrerá para temperaturas inferiores à temperatura de transição λ , enquanto que, para temperaturas superiores à transição λ , proporemos que haja uma reorientação das moléculas de H_2O , de tal forma que as moléculas saltariam ao redor da direção [001] entre os dois possíveis planos (110), proporcionando assim simetria tetragonal.

Vamos considerar estas duas possíveis simetrias submetidas à um campo magnético externo orientado nas seguintes direções:

a) $\underline{H} \parallel \underline{z}$

Como os termos diferentes de zero na Hamiltoniana (6) são $A' \parallel (S_z I_z^{(3)} + S_z I_z^{(6)})$, e $I=0$ para o oxigênio, teremos

$I_{\text{total}}=0$, isto significa que não haverá interação superhiperfina. Portanto, as quatro linhas hiperfinas do espectro, com separação $A_{\parallel}$, não se desdobrarão. Caso os hidrogênios das águas desempenhassem alguma atuação, isto seria notado nos espectros de RPE.

b) Outras

Para as outras orientações do campo magnético ($H \parallel x$ ou $H \parallel y$; H no plano xy , formando 45° com x ou y), valem exatamente os mesmos comentários que fizemos para o centro com amônia.

FIGURA 14. Modelo para o centro com água. As moléculas de H_2O estão ambas no mesmo plano (110) . O orbital $d_{3z^2-r^2}$ do Cu^{2+} está também ilustrado.

1.5.3. O novo centro com arsina- centro III

Chamaremos de centro com arsina(este centro não foi descrito em nenhum outro trabalho) aquele em que o Cu^{2+} se encontra no centro do quadrado de Br^- e possui na direção perpendicular ao quadrado, duas moléculas de AsH_3 ocupando os lugares deixados pelos NH_4^+ das unidades de célula cujo Cu^{2+} ocupa o centro da face comum (figura 13, trocando as NH_3 por AsH_3). O Cu^{2+} é envolvido por um octaedro formado por quatro íons de Br^- e duas moléculas de AsH_3 . Vamos supor, os arsênios ocupando exatamente os centros da células onde estão localizadas as moléculas de AsH_3 (figura 13).

Neste caso, o Cu^{2+} ($3d^9$) está sujeito a um campo cristalino com simetria ortorrômbica (vide capítulo de resultados), e o buraco desemparelhado também está localizado preferencialmente no orbital $|3z^2-r^2\rangle$ (figura 9). Proporemos um modelo em que as moléculas de AsH_3 estejam orientadas antiparalelamente, como ilustrado na figura 13. Desta forma, como veremos no capítulo de resultados, teremos simetria ortorrômbica para todo o intervalo de temperaturas pesquisadas. Acreditamos que a molécula de AsH_3 desempenha um papel diferente da molécula NH_3 em virtude principalmente das dimensões destas duas moléculas.

Vamos considerar este centro submetido a um campo magnético externo orientado nas seguintes direções:

a) $\underline{H} \parallel \underline{z}$

Os termos diferentes de zero na Hamiltoniana (6) são $A' \parallel (S_z I_z^{(3)} + S_z I_z^{(6)})$, e $I=3/2$ para o arsênio, teremos então $I_{\text{total}}=3$, o que significa que cada uma das quatro linhas hiperfinas do espectro, com separação $A' \parallel$, se desdobrará em sete novas linhas, com espaçamento $A' \parallel$, e com intensidades relativas de 1,2,3,4,3,2,1.

b) Outras

Para as outras orientações do campo magnético ($H \parallel x$ ou $H \parallel y$; H no plano xy , formando 45° com x ou y), valem exatamente os mesmos comentários que fizemos para o centro com anômia de simetria ortorrômbica.

CAPÍTULO II: EXPERIÊNCIA

2.1. Crescimento dos cristais

Para crescer os cristais de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ procedemos da seguinte forma:

a) Realizamos inicialmente as reações:

b) Adicionamos algumas gotas do produto da reação (II) à solução de brometo de amônia formado na reação (I). À 100 ml da solução final adicionamos de 10 a 20 ml da solução de brometo de cádmio resultante da reação (III). A finalidade de usarmos o CdBr_2 se deve ao fato de evitarmos o crescimento dendrítico dos cristais. Também crescemos alguns cristais usando diferentes quantidades de uréia^(†) em vez de CdBr_2 para evitar o mesmo problema, no entanto os cristais crescidos com CdBr_2 apresentaram uma forma mais regular.

c) Usamos quantidades variáveis de HBr ou NH_4OH para deixar a solução final mais ácida ou mais básica, respectivamente para se conseguir diferentes centros. O arsênio existente como impureza no HBr utilizado deu origem ao novo centro que descrevemos pela primeira vez no presente trabalho.

d) Mantivemos as soluções num banho de água à temperatura controlada. Após vários testes, concluímos que os cristais

[†] O fato de usarmos quantidades razoáveis de uréia pode sugerir a entrada desta nos cristais. Levy e Peterson⁽¹⁵⁾ num trabalho de raio-X do NH_4Cl descartam esta possibilidade.

crescem mais facilmente e ficam com uma forma mais regular quando a temperatura do banho está no intervalo de 35 a 40°C, isto para soluções ácidas ou neutras. No caso de soluções básicas, obtivemos cristais melhores quando a solução foi mantida numa geladeira.

e) Quando os primeiros cristais apareceram, foram retirados e descartados, em geral, por serem irregulares e pequenos e a solução filtrada e novamente mantida à temperatura constante para crescer novos cristais. Se necessário repetíamos este procedimento mais de uma vez, até que a concentração e a temperatura se tornassem favoráveis. Em geral os cristais adquiriam um formato mais regular quando o crescimento ocorria lentamente.

f) Após alguns dias os cristais tinham aproximadamente a forma de um cubo com ~3mm de aresta. Foram então retirados da solução, limpos com acetona e após a secagem com lenço de papel, submetidos às medidas de RPE. A solução resultante, na qual os cristais cresceram, foi submetida imediatamente a uma análise de pH.

Os cristais crescidos em solução cujo pH foi excessivamente baixo (solução muito ácida) apresentavam uma cor verde-amarelada, enquanto que, aqueles crescidos em solução cujo pH foi mais elevado (solução pouco ácida, neutra ou básica) apresentavam cor verde claro.

Para a preparação das amostras utilizamos um reservatório que foi mantido à uma temperatura constante por meio de um termostato com contatos de mercúrio. Utilizamos também um circulador de água para uniformizar a temperatura do banho. Para cristais crescidos a baixa temperatura utilizamos um refrigerador comum.

2.2. Medidas de Raio-X

Quando obtivemos os primeiros cristais, queríamos constatar que se tratava do brometo de amônia. Resolvemos então levar algumas amostras ao laboratório de Cristalografia para analisá-las com o uso de Raio-X. Após algumas medidas, com um difratômetro de pó e utilizando o método de Laue num cristal simples, foi verificado que se tratava de um cristal cúbico com parâmetro de rede igual ao parâmetro do NH_4Br . Estas medidas foram realizadas com equipamentos da marca RIGAKU.

2.3. Medidas de RPE

Nossa principal técnica de estudo dos cristais foi a RPE. Efetuamos várias séries de medidas nas bandas X e Q. Destacam-se as medidas de variação angular detalhada dos cristais em algumas temperaturas, como por exemplo no N_2 líquido, e a variação térmica no intervalo que vai do N_2 líquido até a temperatura ambiente, com variação detalhada próximas às temperaturas das transições de fase do NH_4Br .

Nosso objetivo com as medidas de RPE é o de entender vários aspectos relacionados com as interações que ocorrem entre os íons que fazem parte do cristal, entre os quais destacamos: a identificação, composição e simetria dos centros do Cu^{2+} ; o comportamento destes centros com a temperatura e suas variações com as transições de fase; as características das ligações entre o Cu^{2+} e sua vizinhança para cada um dos centros formados.

Para as medidas na banda X, utilizamos um espectrômetro JEOL, modelo JES-PE-3X de cavidade cilíndrica,

que dispõe de vários acessórios como o goniômetro para realizar as medidas de variação angular, um "dewar" para ser introduzido na cavidade afim de realizar as medidas no N_2 líquido e um sistema para produzir fluxo controlado de N_2 . Nas medidas de variação térmica utilizamos um termopar de cobre-constantan prêso na amostra e acoplado a um registrador ECB, modelo RB 201. O campo magnético foi aferido por um gaussímetro F.W.Bell, modelo 640, enquanto que para as medidas de frequência usamos um frequencímetro Hewlett Packard 5342 A.

Para as medidas na banda Q, utilizamos um espectrômetro VARIAN, console E-line com ponte de microonda E-110, do IFQSC. A cavidade cilíndrica deste equipamento dispõe de uma extremidade metálica em sua parte inferior, para ser imersa num "dewar" contendo N_2 líquido. Aqui usamos uma amostra de $MgO:Cr^{3+}$ ($g=1,9797$) para a calibração.

2.4. Medidas de Absorção Óptica

Resolvemos utilizar como técnica suplementar a Absorção Óptica, pois como citamos na introdução do presente trabalho, temos referências de sua utilização com sucesso no estudo do $NH_4Br:Cu^{2+}$, bem como do $NH_4Cl:Cu^{2+}$. Medidas de absorção de luz Infra-vermelha foram também realizadas, mas estas se mostraram insensíveis a presença de centros.

Nosso objetivo com estas medidas é o de confirmar os resultados obtidos com o uso de RPE sobre a identificação dos centros do Cu^{2+} e encontrar pela primeira vez as bandas de absorção correspondentes do novo centro com arsina, por nós descoberto.

As medidas foram realizadas na temperatura ambiente, utilizando os equipamentos: Bomem, modelo DA 3.16;

Beckman, modelo DU-70 e Guided wave, modelo 260. Todos do IQUSP.

2.5. Análise química das amostras

Resolvemos submeter nossas amostras à análise química para determinar não só as quantidades de Cu^{2+} nelas encontradas, como também outros elementos que porventura venham a fazer parte do cristal. Como usamos pequenas quantidades de Cu^{2+} , resolvemos lançar mão da Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma de Argônio Induzido, a qual fornece resultados com precisão de até 1 ppb (parte por bilhão). As medidas foram realizadas num equipamento da marca Spectro, modelo Spectroflame(IQUSP).

Os resultados obtidos com a análise acima indicam a presença do cobre, cádmio e arsênio nas amostras analisadas. Isto nos levou a acreditar que outras impurezas não metálicas, que não são detectadas pela técnica acima, contidas nos reagentes poderiam estar também nos cristais. Após um estudo detalhado das possibilidades de cada um dos elementos que aparecem como impureza nos reagentes e podem fazer parte do cristal, chegamos a conclusão que o fósforo era o mais provável deles e o único em quantidade suficiente para ser detectado. Resolvemos então, submeter algumas amostras à técnica de Análise por Ativação para detectar a presença do fósforo. As amostras foram irradiadas no reator do IPEN durante uma hora, juntamente com um padrão de fósforo, e a seguir acompanhadas num contador Geiger Müller capaz de detectar as partículas beta dos radioisótopos do fósforo-32 formados durante a irradiação do cristal. Não foi encontrado nenhuma evidência da presença do fósforo nas amostras.

CAPÍTULO III: RESULTADOS

Conforme verificaremos a seguir, três centros distintos com Cu^{2+} são formados no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, dependendo do valor do pH da solução em que as amostras são crescidas.

3.1. Identificação dos centros do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$

As amostras crescidas numa solução cujo pH se encontra no intervalo $2,5 < \text{pH} < 8,5$, apresenta claramente a presença de um único centro (vide espectro de RPE da figura 15), que o classificaremos como centro I (cobre no centro do quadrado de Br^- com duas moléculas de NH_3). O grupo de linhas à esquerda no espectro (figura 15b) é devido ao centro I na direção perpendicular ao campo magnético externo, enquanto que as quatro linhas que aparecem à direita são relativas ao centro I na direção paralela ao campo. A variação angular mostra (figura 28) este fato mais claramente.

No intervalo $1,5 < \text{pH} < 2,5$ é possível identificar a presença de dois centros distintos nas amostras, um deles é o centro I já descrito acima e um outro centro II (cobre no centro do quadrado de Br^- com duas moléculas de H_2O). Como exemplo temos um espectro (figura 16) de uma amostra crescida numa solução de $\text{pH}=2,5$, onde podemos verificar que embora o centro I tenha presença majoritária, já é possível identificar traços da presença deste centro II (figura 16). Ao tratarmos de uma amostra crescida numa solução com pH um pouco abaixo de 2,5, constatamos o aumento da presença do centro II e simultaneamente a diminuição do centro I. As figuras 17a e 17b apresentam espectros de uma amostra

FIGURA 15. Espectros de RPE do centro I no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ à temperatura ambiente, com $\mathbf{H} \parallel [001]$. Amostra crescida numa solução cujo $\text{pH}=8,26$. Em (15a) espectro na banda X com $\nu=9,230$ GHz e (15b) espectro na banda Q com $\nu=34,566$ GHz.

crescida numa solução de $\text{pH}=1,6$. Neste caso o centro II já tem presença majoritária (vide figura 17b).

FIGURA 16. Espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ crescido numa solução cujo $\text{pH}=2,5$, à temperatura ambiente, com $H \parallel [001]$ na banda X ($\nu=9,405$ GHz).

No intervalo de $0,8 < \text{pH} < 1,5$ verificamos apenas o centro II, com total desaparecimento do centro I.

Já no intervalo $0,2 < \text{pH} < 0,6$ encontramos novamente a presença de dois centros, só que desta vez um deles é o centro II, e o outro é novo e o classificaremos como centro

FIGURA 17. Espectros de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ crescido numa solução cujo $\text{pH}=1,6$, à temperatura ambiente, com $\mathbf{H} \parallel [001]$. Em (17a) temos um espectro na banda X ($\nu=9,230$ GHz) e (17b) um espectro na banda Q ($\nu=34,759$ GHz).

III (cobre no centro do quadrado de Br^- com duas moléculas de AsH_3). Este não foi descrito em nenhum outro trabalho até o momento. Descreveremos melhor este centro posteriormente. Na figura 18 apresentamos um espectro relativo a uma amostra crescida numa solução cujo $\text{pH}=0,52$, onde é possível verificar a presença dos dois centros (centro II e centro III).

FIGURA 18. Espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ crescido numa solução cujo $\text{pH}=0,52$, à temperatura ambiente, com $\mathbf{H} \parallel [001]$ na banda X ($\nu=9,230$ GHz).

À medida que as amostras são preparadas em soluções ainda mais ácidas, a presença do centro II irá diminuir, enquanto que o centro III vai atingindo uma presença majoritária. Na figura 19 tratamos de uma amostra crescida numa solução cujo pH~zero, neste caso vemos que a priori só é possível identificar a presença do centro III.

Salientamos que os intervalos definidos acima são apenas aproximados, uma vez que se torna extremamente difícil definir intervalos com precisão devido ao aparecimento de mais do que um centro num mesmo intervalo de pH.

Todos os trabalhos sobre o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ não fornecem o pH da solução em que os cristais foram crescidos. Estes trabalhos relatam apenas se as amostras foram preparadas em solução ácida, neutra ou básica. Apenas Sorokin e Chirkin^(26,27), que trabalharam com o $\text{ND}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, divulgaram os pHs das soluções em que as amostras foram crescidas (solução ácida pH~2 e solução básica pH~8).

Ao compararmos nossos espectros de RPE com os obtidos em outros trabalhos, verificamos que o centro I corresponde ao obtido em cristais crescidos em solução básica ou neutra^(4,7,10,13,26,27). Já o centro II corresponde ao obtido em cristais crescidos em solução ácida^(8,26,27). A região de $2 < \text{pH} < 7$ não foi investigada em nenhum trabalho de nosso conhecimento.

Como as propriedades apresentadas por cada um dos três centros identificados no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ são distintas, dividimos nossos resultados em três partes, uma para cada centro.

FIGURA 19. Espectros de RPE do centro III no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ à temperatura ambiente, com $\mathbf{H} \parallel [001]$. Amostra crescida numa solução cujo pH~zero. Em (19a) espectro na banda X ($\nu=9,230$ GHz) e (19b) espectro na banda Q ($\nu=34,668$ GHz).

3.2. Centro I

Na figura 15 apresentamos espectros de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, $\text{pH}=8,26$, na temperatura ambiente. Esta mesma amostra, medida na temperatura de 77 K, resultou num espectro que ilustramos na figura 20. As linhas do espectro à 77 K são bem mais intensas do que para a temperatura ambiente, sendo assim, às utilizaremos para encontrarmos o espectro de absorção correspondente, através de integração.

FIGURA 20. Espectro de RPE do centro I no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ à 77 K, com $H \parallel [001]$. Amostra crescida numa solução de $\text{pH}=8,26$. Espectro na banda X ($\nu=9,221$ GHz).

A integral do espectro da figura 20 está representada na figura 21. Como o espectro é na banda X, temos a sobreposição dos grupos de linhas relativos às direções paralela e perpendicular. O grupo relativo à direção paralela é composto por quatro linhas, duas que aparecem separadas à direita no espectro (figura 20) e outras duas sobrepostas às linhas da direção perpendicular (grupo de várias linhas localizadas à esquerda). A partir destas duas linhas separadas, simulamos as linhas que estão sobrepostas com a direção perpendicular por rebatimento. Efetuando uma subtração (Integral do espectro menos Integral do grupo paralelo) encontramos a integral relativa ao grupo perpendicular. As quatro linhas do grupo paralelo, com aproximadamente a mesma intensidade (vide figura 21), são relativas à interação hiperfina do Cu^{2+} .

A interação superhiperfina é praticamente imperceptível nas quatro linhas da direção paralela da figura 20. Apenas na figura 15b, no espectro obtido na banda Q para a temperatura ambiente, a interação superhiperfina na direção paralela se torna mais visível, sendo possível verificarmos a presença de 13 linhas superhiperfinas, dentro de cada uma das linhas hiperfinas. Já em relação ao grupo à esquerda não podemos dizer o mesmo, aqui a interação superhiperfina atinge intensidade suficiente para causar sobreposição das quatro linhas hiperfinas do Cu^{2+} na direção perpendicular. Neste grupo, relativo à direção perpendicular ao campo externo, a identificação das linhas hiperfinas do Cu^{2+} não é tarefa imediata, sendo necessário inicialmente encontrarmos as linhas relativas a interação superhiperfina do Cu^{2+} com os Br^- mais próximos.

FIGURA 21. Integral do espectro da figura 20.

- Integral do espectro da figura 20.
- Simulação da integral das linhas relativas à direção paralela.
- Simulação da integral das linhas relativas à direção perpendicular.

Se adotarmos para o centro I o modelo descrito no capítulo 1 para o centro com amônia (secção 1.5.1), temos que quando o campo H estiver no plano xy , formando 45° com x ou y (que é exatamente o caso da figura 21), os quatro núcleos de bromo no plano xy contribuirão igualmente para a interação superhiperfina (quando a simetria do centro for tetragonal), desdobrando cada uma das linhas hiperfinas em 13 linhas com intensidades relativas 1,4,10,20,31,40,44,40,31,20,10,4,1, e espaçamento $A'_1/\sqrt{2}$. Portanto as intensidades das linhas do grupo relativo à direção perpendicular na figura 21, deve ser o resultado de uma sobreposição conveniente de quatro grupos de 13 linhas com as intensidades relativas acima. Concluimos que a melhor forma de reproduzirmos as intensidades da figura 21 é considerarmos a sobreposição ilustrada na figura 22. Nesta figura cada linha da interação hiperfina é desdobrada em 13 linhas superhiperfinas com intensidades assinaladas acima de cada linha, a primeira linha do segundo grupo coincide com a segunda linha do primeiro grupo, a primeira do terceiro grupo coincide com a segunda do segundo grupo e a primeira do quarto com a segunda do terceiro. Podemos observar que o resultado da sobreposição dos grupo3 linhas, nos fornecerá 16 linhas com intensidades relativas 1,5,15,35,65,101,135,155,155,135,101,65,35,15,5,1. Tomando a linha mais intensa, ou seja a 9a linha e igualando sua intensidade a 155, teremos

LINHA	6a	7a	8a	9a	10a	11a
INTENSIDADE						
CALCULADA	116	140	152	155	149	132
INTENSIDADE						
ESPERADA	101	135	155	155	135	101

FIGURA 22. Integral relativa ao grupo perpendicular. Cada uma das quatro linhas hiperfinas é desdobrada em 13 linhas superhiperfinas com intensidades relativas assinaladas acima de cada linha. Representamos também a resultante da sobreposição.

Podemos afirmar que o resultado acima confirma nosso modelo, sendo as discrepâncias justificadas a seguir:

1º) Devido a proximidade entre as linhas superhiperfinas, teremos sobreposição nas bordas destas linhas e consequentemente as intensidades se tornarão um pouco maior do que o valor previsto.

2º) Para os valores previstos para as intensidades pressupomos que as sobreposições entre os grupos de 13 linhas ocorram de forma perfeita, ou seja a 1a linha do segundo grupo coincide exatamente com a 2a linha do primeiro grupo e assim por diante.

3º) Como há mistura das linhas correspondentes à direção paralela com as linhas relativas à direção perpendicular, a resultante considerada já tem uma imprecisão inerente do processo de subtração.

Não encontramos em nenhum dos outros trabalhos a interpretação que fizemos do grupo de linhas referentes à direção perpendicular. A maioria dos outros autores^(4,7,10) considerou nula a interação hiperfina e imaginou que todas as linhas superhiperfinas pertenciam a um único grupo, consequentemente não conseguiram explicar o número e as intensidades destas linhas, bem como outras propriedades do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ que passaremos a abordar.

3.2.1. Variação térmica das linhas de RPE

Passaremos a tratar agora do comportamento das linhas dos espectros de RPE com a temperatura. Na figura 23 apresentamos a variação térmica do centro das linhas para a

FIGURA 23. Variação térmica das linhas dos espectros de RPE da amostra de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ cujo $\text{pH}=8,26$. Com $\mathbf{H} \parallel [001]$.

amostra de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com $\text{pH}=8,26$. A figura mostra claramente uma transição de fase entre 235 e 240 K onde houve descontinuidade ou alteração brusca no comportamento das linhas. Abaixo desta temperatura nota-se o aparecimento de novas linhas. Isto corresponde a transição de 235 K que ocorre entre as fases II e III do NH_4Br (figura 24).

FIGURA 24. Espectros de RPE do centro I no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ ($\text{pH}=8,26$). Com $\mathbf{H} \parallel [001]$ e $\nu=9,230$ GHz.
a) $T=239,5$ K; b) $T=236,5$ K; c) $T=235$ K;
d) $T=232$ K.

Nas proximidades da transição entre as fases III e IV (vide capítulo 1, secção 1.1) verificamos que os nossos espectros de RPE apresentam mudanças muito significativas. Podemos observar a nítida diferença entre o espectro da figura 20 (espectro da amostra de $\text{pH}=8,26$ na temperatura de 77 K) e o da figura 25 (espectro da mesma amostra numa temperatura de cerca de 80 K).

FIGURA 25. Espectro de RPE do centro I no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ à temperatura de cerca de 80 K, com $\mathbf{H} \parallel [001]$. Amostra crescida numa solução de $\text{pH}=8,26$. Espectro na banda X ($\nu=9,221$ GHz).

Para realizar um estudo mais detalhado do comportamento térmico do centro I, ou centro com amônia, vamos apresentar o comportamento dos parâmetros da hamiltoniana de spin com a temperatura.

3.2.2. Variação térmica dos parâmetros da hamiltoniana de spin

Antes de apresentarmos os resultados da variação térmica dos parâmetros da hamiltoniana de spin é importante adiantar que o centro I apresenta na fase III tanto simetria tetragonal como ortorrômbica (veja figura 30), e como nossa variação térmica foi realizada com o campo na direção [001], teremos na fase III para simetria ortorrômbica

$$g_{\perp}^2 = (1/2)(g_x^2 + g_y^2) \quad \text{e} \quad A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 = (1/2)(A_x^2 g_x^2 + A_y^2 g_y^2).$$

É interessante também salientar que não foi possível determinar todos os parâmetros da hamiltoniana de spin na fase III, para o centro I com ambas as simetrias, pois a identificação de todas as linhas dos espectros se tornou impossível. Sendo assim, os parâmetros que aparecem nas figuras 26 e 27 apresentam uma indicação referente a simetria do centro I em que os mesmos foram calculados.

Na figura 26 temos a variação térmica do parâmetro g . Vemos pela figura que tanto $g_{\parallel}$ como $g_{\perp}$, apresentam uma anomalia por volta de 235 K o que corresponde à temperatura da transição λ . Para temperaturas inferiores à 235 K verificou-se diminuição no valor de $g_{\perp}$ até a região onde ocorre a transição entre as fases III e IV ($T=78$ K, quando estamos resfriando a amostra), nesta temperatura $g_{\perp}$ sofre uma variação brusca, voltando a assumir aproximadamente o mesmo valor que assumia na temperatura ambiente. Já o valor de $g_{\parallel}$ se mantém aproximadamente constante abaixo de 235 K até o valor de 189 K, tornando-se novamente identificáveis por volta de 164 K. Para temperaturas inferiores à 164 K

ocorre um crescimento de $g_{\parallel}$ e posteriormente o valor se mantém aproximadamente constante até a transição à 78 K, quando sofre uma diminuição brusca assumindo um valor ligeiramente inferior ao valor que assumia para a temperatura ambiente.

FIGURA 26. Variação térmica do parâmetro g . Amostra crescida numa solução de pH=8,26.
(O) $\rightarrow$ Ortorrômbico e (T) $\rightarrow$ Tetragonal.

Quanto aos outros parâmetros da hamiltoniana de spin, temos na figura 27, a variação térmica de $A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$. O parâmetro $A'_{\parallel}$ que não apresentamos na figura, tem um valor de aproximadamente 10 G para algumas temperaturas onde foi possível determiná-lo, pois em geral não observamos linhas resolvidas da interação superhiperfina na direção paralela.

FIGURA 27. Variação térmica dos parâmetros $A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ da hamiltonina de spin para o centro I. Amostra crescida numa solução de pH=8,26.
(O) $\rightarrow$ Ortorrômico e (T) $\rightarrow$ Tetragonal.

Pela figura 27 vemos que o parâmetro da interação hiperfina $A_{\parallel}$ apresenta um pequeno crescimento desde a temperatura ambiente até 239 K (próximo da temperatura de transição λ), abaixo desta temperatura diminuiu rapidamente até 189 K. Em 164 K o valor já é bem superior ao obtido na temperatura ambiente e continua aumentando até sofrer uma queda brusca à 78 K, indicando nova transição de fase do cristal.

Os parâmetros $A_{\perp}$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ apresentam o mesmo valor desde a temperatura ambiente até a transição à 236 K, sendo que logo abaixo desta só foi possível determinar o parâmetro $A'_{\perp}$. Na temperatura de 197,5 K o valor de $A_{\perp}$ é bem superior ao valor que este parâmetro apresenta na temperatura ambiente (figura 27), e ao abaixarmos mais a temperatura ele é praticamente constante até 79 K, quando ocorre uma diminuição brusca devido à transição de fase, de tal forma que à 77 K seu valor é ligeiramente maior que na temperatura ambiente.

O parâmetro $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ apresenta comportamento idêntico a $A_{\perp}$, mas caracteriza melhor as duas transições de fase do NH_4Br (vide figura 27), confirmando os valores das temperaturas críticas conhecidas (à 235 K e à 78 K). Um fato notável é que o parâmetro de interação superhiperfina $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ é maior que o parâmetro de interação hiperfina $A_{\perp}$, quando o cristal apresenta distorção rômica, fato esse a ser discutido posteriormente.

Outro fato importante que pudemos constatar é o aumento da intensidade do centro I com simetria ortorrômica, em relação ao mesmo centro com simetria tetragonal, quando a temperatura diminui na fase III.

Na tabela I apresentamos os parâmetros da hamiltoniana de spin do centro I publicado por diferentes autores. Nesta mesma tabela colocamos nossos parâmetros para confrontação. Vemos que a maior parte dos parâmetros apresenta boa concordância, no entanto algumas diferenças merecem destaque:

1º) Nossos valores para $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ na temperatura de 143 K não coincide com os valores encontrados por Sastry. As diferenças ocorrem em razão dos nossos valores serem relativos ao centro I com simetria ortorrômbica e o de Sastry com simetria tetragonal.

2º) Quanto ao valor de $A_{\parallel}$, vemos que em 77 K encontramos o mesmo resultado de Sorokin, porém para 79 K encontramos um valor bem superior ao divulgado por Kawamori para simetria ortorrômbica, isto provavelmente se deve a identificação incorreta dele dos grupos de linhas relativas a cada uma das simetrias.

3º) Para os valores de $A_{\perp}$ e $A'_{\perp}$, as diferenças se devem a nova interpretação que demos para as linhas relativas a estes parâmetros (vide figura 22). É importante salientar que nossa interpretação é totalmente coerente com a variação angular que passaremos a abordar agora.

3.2.3. Variação angular do centro I

Trataremos agora da variação angular dos centros das linhas de RPE do centro I em três temperaturas distintas.

Inicialmente apresentamos na figura 28 a variação angular na temperatura ambiente e na banda Q. As quatro linhas que aparecem na região de campo mais elevado para $\theta=0$ são as linhas correspondentes ao centro I na direção paralela, enquanto que as linhas na região de campo mais baixo são relativas à direção perpendicular. Ao realizarmos a variação angular, estes grupos vão se aproximando de tal forma que, para $\theta=45^\circ$ eles acabam se sobrepondo (figura 29). Salientamos que como já era esperado (vide figura 10a) um dos dois grupos perpendiculares não deve se movimentar (no caso de centro com simetria tetragonal), pois nossa variação angular é no plano (001). Este resultado confirma as previsões do capítulo de teoria para centros com simetria tetragonal. Esse mesmo comportamento ocorre para este centro I em toda a fase II do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$.

Na figura 30 temos a variação angular à 152 K, na banda X. Vemos que a figura 30 se identifica com a figura 10b do capítulo de teoria. Este comportamento caracteriza centros com simetria ortorrômbica, e é verificada em toda a fase III do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ que contém o centro I. É possível também verificar o aparecimento de algumas linhas referentes ao centro I com simetria tetragonal.

Já na figura 31 apresentamos a variação angular na temperatura do N_2 líquido (77 K). As medidas foram realizadas na banda X. Este resultado mostra que o centro I voltou a apresentar um comportamento de centro com simetria tetragonal agora que estamos na fase IV. Observe que o espectro na temperatura do N_2 líquido (veja figura 20) é semelhante ao espectro para a temperatura ambiente na mesma direção (figura 15a), sendo que, para os espectros no N_2 líquido, as linhas da interação superhiperfina são bem mais intensas do que para a temperatura ambiente.

FIGURA 28. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro I) no plano (001) à temperatura ambiente e 34,566 GHz.

- Curva teórica calculada à partir de $g_{\parallel}=2,032\pm0,002$; $g_{\perp}=2,190\pm0,002$; $A_{\parallel}=183\pm1$ G e $A_{\perp}=33\pm2$ G.
- Posições dos centros das linhas experimentais.
- Posições dos centros das linhas mais intensas.

FIGURA 29. Espectro de RPE do centro I no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (pH=8,26) à temperatura ambiente. Com $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ e $\nu=34,566$ GHz.

3.2.4. Análise química das amostras de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com o centro I

A análise das amostras que apresentaram o centro I foi realizada por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma de Argônio Induzido. Os resultados encontrados foram basicamente os seguintes:

FIGURA 30. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro I) no plano (001) à 152 K e 9,230 GHz.

- Curva teórica calculada à partir de
 $g_{\parallel}=2,063\pm0,02$; $g_{\perp}=2,155\pm0,02$; $A_{\parallel}=251\pm15$ G;
 $A_{\perp}=65\pm2$ G e $g_x=2,312\pm0,02$; $g_y=2,000\pm0,02$;
 $A_x=72\pm2$ G; $A_y=52\pm2$ G.
- Posições dos centros das linhas experimentais.
 - Posições dos centros das linhas hiperfinas.
 - Posições de algumas linhas do centro I com simetria tetragonal.

FIGURA 31. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro I) no plano (001) à 77 K e 9,221 GHz.

— Curva teórica calculada à partir de $g_{\parallel}=2,038\pm0,005$; $g_{\perp}=2,190\pm0,005$; $A_{\parallel}=246\pm3$ G e $A_{\perp}=41\pm2$ G.

- Posições dos centros das linhas experimentais.
- Posições dos centros das linhas hiperfinas.

1º) Nas amostras em que utilizamos uréia para evitar o crescimento dendrítico, o único elemento detectado pela técnica acima foi o cobre com aproximadamente 0,30% em média da massa total do cristal.

2º) Para amostras em que o CdBr_2 foi utilizado para evitar o crescimento dendrítico, encontramos em média concentrações de 0,070% para o arsênio, 0,062% para o cádmio e 0,21% para o cobre da massa total do cristal.

Apesar de encontrarmos cádmio e arsênio no item 2, verificamos que os dois tipos de amostras apresentaram exatamente os mesmos tipos de espectros de RPE. Isto nos leva a concluir que para soluções básicas o cádmio e o arsênio encontrados nos cristais não produzem centros paramagnéticos, nem afetam o centro I que é essencialmente formado por cobre e duas amônias.

3.3. Centro II

Na figura 17 apresentamos espectros de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, $\text{pH}=1,6$, temperatura ambiente. Esta mesma amostra submetida a uma temperatura de 77 K produzirá um espectro conforme ilustrado na figura 32.

Comparando as figuras 17 e 32 observamos que o centro II, diferentemente do centro I, apresenta para baixas temperaturas um comportamento diferente do observado na temperatura ambiente. Este mesmo comportamento observado na temperatura de 77 K (figura 32) foi também observado em toda a fase III (figura 33).

FIGURA 32. Espectro de RPE do centro II no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ à 77 K, com $\mathbf{H} \parallel [001]$. Amostra crescida numa solução de $\text{pH}=1,6$. Espectro na banda X ($\nu=9,221$ GHz).

FIGURA 33. Espectro de RPE do centro II no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ a uma temperatura de cerca de 100 K, com $\mathbf{H} \parallel [001]$. Amostra crescida numa solução de $\text{pH}=1,6$. Espectro na banda Q ($\nu=34,843$ GHz).

As figuras 32 e 33 mostram que a separação entre as linhas do grupo perpendicular é aproximadamente o dobro da distância entre as linhas do mesmo grupo da figura 17, além de outros aspectos que passaremos a abordar.

A integral do espectro da figura 32 está representada na figura 34. Vemos pela integral que existe a contribuição majoritária do centro II, mas existe também uma contribuição minoritária do centro I. Por meio da diferença entre a integral do espectro e a simulação do centro I encontramos a integral do centro II.

A partir da integral simulamos as linhas dos grupos paralelo e perpendicular deste centro II (figura 35). O procedimento para a construção desta figura foi semelhante ao utilizado na figura 21 para o centro I, só que desta vez partimos das seis primeiras linhas do espectro referentes ao grupo perpendicular e simulamos as linhas restantes. Por meio da diferença, entre a integral do espectro e a integral do grupo perpendicular, encontramos a integral relativa ao grupo paralelo.

As quatro linhas do grupo paralelo com aproximadamente a mesma intensidade (figura 35) são relativas à interação hiperfina do Cu^{2+} . A interação superhiperfina está presente nestas quatro linhas (vide figuras 32 e 33), no entanto se torna difícil qualquer tentativa de estudá-las, pois não se encontram totalmente resolvidas. Quanto ao grupo perpendicular, vemos que a interação superhiperfina atinge intensidade suficiente para causar sobreposição das quatro linhas hiperfinas do Cu^{2+} . Com o mesmo procedimento utilizado para o grupo perpendicular do centro I, ou seja, reproduzindo o espectro de absorção da direção perpendicular da figura 35 por meio

FIGURA 34. Integral do espectro da figura 32.

- Integral do espectro da figura 32.
- Simulação da integral do espectro relativo ao centro II.
- Simulação da integral do espectro relativo ao centro I (utilizamos a última linha como base).

FIGURA 35. Simulação dos grupos de linhas paralelas e perpendiculares do centro II.

- Integral relativo ao centro II.
- Simulação da integral das linhas relativas à direção paralela.
- Simulação da integral das linhas relativas à direção perpendicular.

de sobreposição dos quatro grupos de linhas superhiperfinas de forma conveniente, simulamos as linhas hiperfinas do Cu^{2+} .

Levando em conta o modelo descrito no capítulo I para o centro com água (secção 1.5.2), temos que quando o campo H estiver no plano xy , formando 45° com x ou y (que é exatamente o caso da figura 35), dois núcleos de bromo no eixo x ou no eixo y contribuirão para a interação superhiperfina (quando a simetria do centro for ortorrômbica), desdobrando cada uma das linhas hiperfinas em 7 linhas com intensidades relativas 1,2,3,4,3,2,1, e espaçamento $A'_\perp/\sqrt{2}$. Portanto as intensidades das linhas do grupo relativo à direção perpendicular na figura 35, será o resultado de uma sobreposição conveniente de quatro grupos de 7 linhas com as intensidades relativas acima. Concluimos que a melhor forma de reproduzirmos as intensidades da figura 35 é a sobreposição ilustrada na figura 36. Nesta figura cada linha da interação hiperfina é desdobrada em 7 linhas superhiperfinas com intensidades assinaladas acima de cada linha, a primeira linha do segundo grupo coincide com a segunda linha do primeiro grupo, a primeira do terceiro grupo coincide com a segunda do segundo grupo e a primeira do quarto com a segunda do terceiro. O resultado total da sobreposição dos grupos de 7 linhas, nos fornecerá 10 linhas com intensidades relativas 1,3,6,10,12,12,10,6,3,1. Tomando a linha mais intensa, ou seja a 5a linha e igualando sua intensidade a 12, teremos

LINHA	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a
INTENSIDADE										
CALCULADA	1,1	3	6,2	10,1	12	11,8	10,1	6,2	3	1,1
INTENSIDADE										
ESPERADA	1	3	6	10	12	12	10	6	3	1

FIGURA 36. Integral relativa ao grupo perpendicular. Cada uma das quatro linhas hiperfinas é desdobrada em 7 linhas superhiperfinas com intensidades relativas assinaladas acima de cada linha. Representamos também a resultante da sobreposição.

Vemos que o resultado obtido é excelente.

3.3.1. Variação térmica das linhas de RPE

Considerando o comportamento das linhas dos espectros de RPE com a temperatura (figura 37), nota-se claramente uma transição de fase próxima de 235 K, onde houve descontinuidade das linhas. Além disso verificamos o aparecimento de algumas linhas e o desaparecimento de outras abaixo de 235 K. Isto corresponde a transição λ que ocorre entre as fases II e III do NH_4Br (figura 38).

Relativamente à transição entre as fases III e IV podemos afirmar que os espectros do centro II, diferentemente do centro I, não apresentam mudanças, podendo-se dizer que o espectro apresentado na figura 32 é idêntico aos espectros que encontramos em toda a fase III.

3.3.2. Variação térmica dos parâmetros da hamiltoniana de spin

É importante adiantar que o centro II apresenta nas fases III e IV simetria ortorrômbica (veja figuras 43 e 45), como nossa variação térmica foi realizada na direção [001], teremos:

$$g_{\perp}^2 = (1/2)(g_x^2 + g_y^2) \quad \text{e} \quad A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 = (1/2)(A_x^2 g_x^2 + A_y^2 g_y^2)$$

Na figura 39 temos a variação térmica do parâmetro g , vemos que $g_{\parallel}$ apresenta uma anomalia por volta de 231 K (aproximadamente a temperatura da transição λ). Não pudemos

FIGURA 37. Variação térmica das linhas dos espectros de RPE da amostra de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com $\text{pH}=1,6$. Com $\mathbf{H} \parallel [001]$.

FIGURA 38. Espectros de RPE do centro II no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ ($\text{pH}=1,6$). Com $H \parallel [001]$ e $\nu=9,229 \text{ GHz}$.
 a) $T=238,5 \text{ K}$; b) $T=236 \text{ K}$; c) $T=233 \text{ K}$; d) $T=231 \text{ K}$;
 e) $T=228,5 \text{ K}$.

determinar $g_{\perp}$ na região desta transição devido a dificuldade na identificação de algumas linhas dos espectros. Para temperaturas inferiores à transição, temos uma pequena diminuição de $g_{\parallel}$ até 104 K. Para $T=77$ K verificamos que $g_{\parallel}$ voltou a apresentar o mesmo valor da temperatura ambiente. Já $g_{\perp}$, para temperaturas inferiores à transição λ , apresentou uma pequena diminuição até aproximadamente 160 K, quando então passou a aumentar até atingir a temperatura de 77 K.

FIGURA 39. Variação térmica do parâmetro g . Amostra crescida numa solução cujo $\text{pH}=1,6$.

Quanto aos outros parâmetros, temos na figura 40 a variação térmica de $A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$. O parâmetro $A'_{\parallel}$, que não apresentamos na figura, tem um valor de aproximadamente 15 G e um total de 7 linhas (vide figura 32) para algumas temperaturas onde foi possível determiná-lo, pois em geral não observamos linhas resolvidas da interação superhiperfina na direção paralela.

FIGURA 40. Variação térmica dos parâmetros $A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ da hamiltoniana de spin. Amostra crescida numa solução cujo pH=1,6.

Pela figura 40 vemos que o parâmetro $A_{\parallel}$ se manteve aproximadamente constante quando a temperatura variou de 291,5 K até 104 K, apresentando uma leve distorção na temperatura de transição λ . Exatamente para 77 K o valor de $A_{\parallel}$ é ligeiramente superior do que para as outras regiões pesquisadas.

Já os parâmetros $A_{\perp}$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ são aproximadamente iguais para todos os valores de temperatura. Apresentaram um valor praticamente constante para $T > 261$ K, uma região aproximadamente constante para 79 K $< T < 233$ K, abaixo desta verificamos o aparecimento de um pequeno degrau na região de 77 K $< T < 79$ K (transição da fase III para a fase IV).

Na tabela II encontramos nossos parâmetros da hamiltoniana de spin do centro II comparados com os poucos trabalhos existentes para este centro. Verificamos que a maior parte dos parâmetros apresenta boa concordância, no entanto alguns pontos merecem destaques:

1º) Os nossos valores de $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ apresentam uma diferença significativa em relação aos encontrados por Sorokin para o $\text{ND}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ à 77 K. Como o cristal sofre transição de fase à 78 K quando está sendo resfriado e verificamos que mesmo mantido à 77 K, o tempo para a transição ocorrer é de aproximadamente 2 horas, é provável que Sorokin tenha feito suas medidas antes da transição ocorrer, pois seus valores à 77 K para $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ concordam com os nossos para $T \sim 100$ K.

2º) O nosso $A_{\perp}$, devido a nova interpretação mais coerente das linhas relativas a este parâmetro (figura 36), difere dos existentes na literatura.

3.3.3. Variação angular do centro II

Mostraremos a variação angular dos centros das linhas de RPE do centro II para três temperaturas distintas. Na figura 41 temos a variação angular na temperatura ambiente. Estas medidas foram realizadas na banda Q.

TABELA II

Parâmetros da hamiltoniana de spin do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro II) publicado por diferentes autores.

Autores	T(K)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (Gauss)	$A_{\perp}$ (Gauss)	$A_{\parallel}'$ (Gauss)	$A_{\perp}'$ (Gauss)	Obs.
Trappeniers (8)	300	2,035	2,204	70	0			
Sorokin (26)	300	2,035 $\pm$ 0,002	2,205 $\pm$ 0,002	72 $\pm$ 2	66 $\pm$ 2	12,5 $\pm$ 0,5	45 $\pm$ 2	ND ₄ Br
	77	2,027 $\pm$ 0,003	2,259 $\pm$ 0,001 2,175 $\pm$ 0,001	114 $\pm$ 0,5				:Cu ²⁺ (pH=2)
Presente trabalho	300	2,036 $\pm$ 0,002	2,203 $\pm$ 0,002	73 $\pm$ 1	32 $\pm$ 2	14 $\pm$ 1	46 $\pm$ 3	
	100	2,033 $\pm$ 0,002	2,266 $\pm$ 0,002 2,164 $\pm$ 0,002	82 $\pm$ 1	127 $\pm$ 1 47 $\pm$ 3		81 $\pm$ 3	
	77	2,048 $\pm$ 0,005	2,268 $\pm$ 0,005 2,205 $\pm$ 0,005	113 $\pm$ 3	68 $\pm$ 3 71 $\pm$ 3	16 $\pm$ 1	75 $\pm$ 3

FIGURA 41. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br:Cu}^{2+}$ (centro II) no plano (001) à temperatura ambiente e 34,759 GHz.

— Curva teórica calculada à partir de $g_{\parallel}=2,036\pm0,002$; $g_{\perp}=2,203\pm0,002$; $A_{\parallel}=73\pm1$ G e $A_{\perp}=32\pm2$ G.

- Posições dos centros das linhas.
- Posições dos centros das linhas mais intensas.
- Posições dos centros de algumas linhas relativas ao centro I.

Verificou-se o aparecimento de algumas linhas do centro I, estas linhas estão também representadas na figura 41.

Pela figura 41 vemos que o comportamento do centro II na temperatura ambiente é idêntico ao comportamento do centro I na mesma temperatura (vide figura 28). Portanto, valem aqui os mesmos comentários feitos para o centro I, o que nos leva a concluir que o centro II tem também simetria tetragonal em toda a fase II do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (figura 42). Resultado idêntico ao obtido por Trappeniers e outros⁽⁸⁾.

FIGURA 42. Espectro de RPE do centro II no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (pH=1,6) à temperatura ambiente. Com $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$ e $\nu=34,759$ GHz.

Na figura 43 temos a variação angular do centro II à uma temperatura de cerca de 100 K, as medidas foram também realizadas na banda Q. Novamente como ocorreu no centro I (vide figura 30) o comportamento da variação angular mostra claramente que o centro II tem simetria ortorrômbica nesta temperatura (veja também figura 44). Este mesmo comportamento foi verificado para o centro II em toda a fase III do cristal.

Já na figura 45 encontra-se a variação angular do centro II à 77 K, as medidas foram realizadas na banda X. Desta vez, diferentemente do centro I (vide figura 31), não foi verificado mudança na simetria do centro II quando o cristal sofreu a transição de fase III-IV, portanto o centro II continuará com simetria ortorrômbica na fase IV à 77 K.

3.3.4. Medidas ópticas

Realizamos medidas de Absorção Óptica, para a amostra cujo pH=1,6, região de comprimento de onda de 200 à 1600 nm. Os espectros de absorção são mostrados na figura 46. Vemos pela figura que o íon Cu^{2+} apresenta três bandas de absorção, a primeira ao redor de 9.225 cm^{-1} com baixa intensidade, a segunda por volta de 13.708 cm^{-1} com intensidade superior, e a terceira na região de transferência de carga ocorre ao redor de 35.149 cm^{-1} e tem alta intensidade. As outras linhas dos espectros são devidas apenas ao NH_4Br puro.

FIGURA 43. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br:Cu}^{2+}$ (centro II) no plano (001) a uma temperatura de cerca de 100 K e 34,858 GHz.

- Curva teórica calculada à partir de $g_{\parallel}=2,033\pm0,002$; $g_{\perp}=2,216\pm0,002$; $A_{\parallel}=82\pm1$ G; $A_{\perp}=58\pm2$ G e $g_x=2,266\pm0,002$; $g_y=2,165\pm0,002$; $A_x=127\pm1$ G; $A_y=47\pm3$ G.
- Posições dos centros das linhas.
 - Posições dos centros das linhas mais intensas.
 - Posições dos centros de algumas linhas do centro I.

FIGURA 44. Espectro de RPE do centro II no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ ($\text{pH}=1,6$) a uma temperatura de cerca de 100 K. Com $\mathbf{H}\parallel\mathbf{y}$ e $\nu=34,858$ GHz.

Conforme discutimos no capítulo I (vide figura 9), o íon Cu^{2+} em um campo cristalino de simetria tetragonal terá o estado fundamental E_g dividido em dois níveis B_{1g} e A_{1g} , e o estado mais elevado T_{2g} também dividido em B_{2g} e E_g . Como nossas medidas de RPE deram $g_{\parallel}=2,045$ (temperatura ambiente) e $g_{\perp} > g_{\parallel}$, nós assumiremos que A_{1g} será o estado fundamental. Portanto, a banda ao redor de 9.225 cm^{-1} será associada à transição $A_{1g}\rightarrow B_{1g}$, enquanto que a banda por volta de 13.708 cm^{-1} será associada à $A_{1g}\rightarrow E_g$. Não encontramos a banda correspondente à transição $A_{1g}\rightarrow B_{2g}$, provavelmente ela estaria na região de 320 à 440 nm que não apresenta bandas resolvidas.

FIGURA 45. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro II) no plano (001) à temperatura de 77 K e 9,221 GHz.

— Curva teórica calculada à partir de $g_{\parallel}=2,048\pm0,005$; $g_{\perp}=2,237\pm0,005$; $A_{\parallel}=113\pm3$ G; $A_{\perp}=53\pm2$ G e $g_x=2,268\pm0,005$; $g_y=2,205\pm0,005$; $A_x=68\pm3$ G; $A_y=71\pm3$ G.

- Posições dos centros das linhas.
- Posições dos centros das linhas mais intensas.
- Posições dos centros de algumas linhas do centro I.

FIGURA 46. Espectros de Absorção Óptica do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro II) à temperatura ambiente.

As energias Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 da figura 9, terão os valores:

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= E_g - A_{1g} = 13.708 \text{ cm}^{-1}, \\ \Delta_1 - \Delta_2 &= B_{1g} - A_{1g} = 9.225 \text{ cm}^{-1}, \text{ então} \\ \Delta_2 &= 4.483 \text{ cm}^{-1}, \\ \text{e } \Delta_3 &\text{ não pudemos determinar.}\end{aligned}$$

Na tabela III encontramos os nossos resultados de Absorção Óptica para o centro II, comparados com os resultados de outros autores para os centros I e II. Com base nesta tabela, pudemos verificar:

1ª) As energias observadas para amostras obtidas em soluções básicas (centro I) são um pouco mais elevadas do que as energias para soluções ácidas (centro II).

2ª) Nossos resultados para solução ácida se aproximam mais dos resultados encontrados por outros autores para solução básica. Este fato pode ser explicado pela presença também do centro I nas nossas amostras, pois para as medidas de Absorção Óptica utilizamos amostras crescidas numa solução de pH=1,6, que apresentou (vide figura 34) o centro II com presença majoritária e o centro I com presença minoritária.

3.3.5. Análise química das amostras de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com o centro II

As amostras que apresentaram o centro II como centro majoritário foram crescidas utilizando-se uréia para evitar crescimento dendrítico. A análise das mesmas mostrou que apesar de encontrarmos cádmio e arsênio, além do cobre, as quantidades destes elementos são inferiores à quantidade

TABELA III

Energias observadas e as transições assinaladas para as bandas do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ à 300 K publicado por diferentes autores.

Transições	$A_{1g} \rightarrow B_{1g}$ (cm^{-1})	$A_{1g} \rightarrow E_g$ (cm^{-1})	$A_{1g} \rightarrow B_{2g}$ (cm^{-1})
Autores			
Kuroda ⁽¹²⁾ solução básica	9.355	13.790	
Takagi ⁽¹¹⁾ solução básica	9.194	13.952	
Trappeniers ⁽⁸⁾ solução ácida	9.160	13.380	28.900
Rao ⁽⁹⁾ solução ácida	9.175	13.230	
Presente trab. solução ácida	9.225	13.708	

de cobre. A amostra crescida em solução cujo pH=1,6 apresentou:

%As (massa)	%Cd (massa)	%Cu (massa)
0,007	0,002	0,027

O resultado acima nos mostra que a quantidade de cobre encontrada nas amostras é bem superior as quantidades de cádmio e arsênio. Portanto, podemos concluir que tanto o cádmio, como o arsênio não fazem parte do centro II que é essencialmente formado por cobre e duas águas.

3.4. Centro III

Na figura 19 apresentamos espectros de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, pH~zero, temperatura ambiente, esta mesma amostra à 77 K produzirá um espectro conforme ilustrado na figura 47.

Comparando as figuras 19 e 47 observamos que o centro III, diferentemente do centro II, apresenta para baixas temperaturas um comportamento idêntico àquele observado à temperatura ambiente. Verificamos que a intensidade do grupo de linhas relativas à direção perpendicular cresceu em relação ao grupo paralelo. Gostaríamos de adiantar que os espectros de RPE para o intervalo de temperatura do N_2 líquido à temperatura ambiente têm aspecto semelhante àqueles das figuras 19 e 47.

FIGURA 47. Espectro de RPE do centro III no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (pH~0) para $T=77\text{ K}$, com $H\parallel[001]$. Espectro na banda X ($\nu=9,221\text{ GHz}$).

Como fizemos para os centros I e II, vamos inicialmente integrar o espectro da figura 47. A integral deste espectro está representada na figura 48. Vemos pela integral que existe neste espectro de absorção a contribuição majoritária do centro III, mas existe também uma contribuição minoritária do centro II (veja simulação de parte da integral relativa a este centro na figura 48).

A partir da integral do centro III, podemos simular as linhas dos grupos paralelo e perpendicular deste centro. O procedimento que utilizamos na simulação realizada na figura 48 foi o mesmo utilizado para o centro II na figura 35.

FIGURA 48. Integral do espectro da figura 47 com a simulação dos grupos de linhas paralelas e perpendiculares do centro III.

- Integral do espectro da figura 47 relativa principalmente ao centro III.
- Simulação da integral das linhas relativas à direção paralela.
- Simulação da integral das linhas relativas à direção perpendicular.
- .-.- Simulação da integral relativa ao centro II (aparece representada uma pequena parte da integral do espectro).

O grupo paralelo se reduz numa única linha bastante intensa (vide figura 48), o que nos leva a um parâmetro $A_{||}$ nulo. Vemos também que esta linha não apresenta sinais da interação superhiperfina. Já o grupo perpendicular apresenta um total de 13 linhas que é o resultado da sobreposição conveniente dos quatro grupos hiperfinos do Cu^{2+} contando cada grupo com 7 linhas superhiperfinas, pois aqui valem os comentários que fizemos para o centro I ou II com simetria ortorrômbica.

Na figura 49 mostramos que a forma de sobrepor os quatro grupos de 7 linhas (com intensidades relativas 1,2,3,4,3,2,1, e espaçamento $A'_{\perp}/\sqrt{2}$) para reproduzir as intensidades relativas da figura 48, é fazer com que a primeira linha do segundo grupo seja aproximadamente coincidente com a terceira linha do primeiro grupo, a primeira do terceiro grupo coincide com a terceira do segundo grupo e a primeira do quarto com a terceira do terceiro grupo (figura 49). O resultado total da sobreposição dos quatro grupos de 7 linhas, são 13 linhas com intensidades relativas 1,2,4,6,7,8,8,8,7,6,4,2,1. Estas intensidades comparadas com as intensidades das linhas superhiperfinas relativas ao grupo perpendicular da figura 48 fornece

LINHA	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a	11a	12a	13a
INTEN.													
CALC.	1	2	4,1	5,9	6,8	7,9	8,3	7,9	6,8	5,9	4,1	2	1
INTEN.													
ESPER.	1	2	4	6	7	8	8	8	7	6	4	2	1

Como vemos, o resultado acima é excelente.

FIGURA 49. Integral relativa ao grupo perpendicular do centro III. Cada uma das quatro linhas hiperfinas é desdobrada em 7 linhas superhiperfinas com intensidades relativas assinaladas acima de cada linha. Representamos também a resultante da sobreposição.

3.4.1. Variação térmica das linhas de RPE

Na figura 50 vemos a variação térmica das linhas de RPE para a amostra de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com pH~zero, pela figura é possível verificar que mesmo na região da transição as linhas não apresentam variação significativa, a variação das mesmas é aproximadamente linear, algumas linhas no entanto apresentaram uma pequena variação em relação ao comportamento linear na região da transição .

3.4.2. Variação térmica dos parâmetros da hamiltoniana de spin

É importante adiantar que pela variação angular (veja figuras 53 e 54) o centro III apresenta simetria ortorrômbica nas fases II, III e IV. Como nossa variação térmica foi realizada na direção [001], teremos nas fases acima:

$$g_{\perp}^2 = (1/2) (g_x^2 + g_y^2) \quad \text{e} \quad A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 = (1/2) (A_x^2 g_x^2 + A_y^2 g_y^2)$$

Vemos na figura 51 a variação térmica do parâmetro g . Pela figura observa-se que o valor de $g_{\parallel}$ se mantém constante para todo o intervalo de temperatura pesquisada, com exceção do valor no N_2 líquido que é um pouco superior aos outros valores encontrados. Para $g_{\perp}$ a variação é dividida aproximadamente em dois intervalos lineares, um que vai de 105 K à 246 K e o outro de 246 K à 314 K, havendo um lento crescimento quando a temperatura diminui. O valor no N_2 líquido é também um pouco superior.

FIGURA 50. Variação térmica das linhas dos espectros de RPE da amostra de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ cujo $\text{pH} \sim 0$. Com $\mathbf{H} \parallel [001]$.

FIGURA 51. Variação térmica do parâmetro g . Amostra crescida numa solução cujo $\text{pH} \sim \text{zero}$.

Quanto aos outros parâmetros da hamiltoniana de spin, temos $A_{\parallel} \sim 0$, $A'_{\parallel}$ não foi observado, e a variação térmica dos parâmetros $A_{\perp}/2$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ encontra-se na figura 52. Pela figura vemos que a variação dos parâmetros $A_{\perp}/2$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ também é dividida em dois intervalos lineares, um de 77 K à 245 K e o outro de 245 K à 314 K, havendo um lento crescimento dos mesmos quando a temperatura diminui.

FIGURA 52. Variação térmica dos parâmetros $A_{\perp}/2$ e $A'_{\perp}/\sqrt{2}$ da hamiltoniana de spin. Amostra crescida numa solução cujo pH-zero.

3.4.3. Variação angular do centro III

Mostraremos a variação angular dos centros das linhas de RPE do centro III para duas temperaturas distintas, pois a variação angular do centro III apresenta o mesmo aspecto para toda a região de temperatura pesquisada.

Na figura 53 vemos a variação angular na temperatura ambiente do centro III, estas medidas foram realizadas na banda Q. Na figura 54 temos a variação angular do mesmo centro à 77 K com medidas realizadas na banda X. Como vemos pelas figuras citadas, o centro III diferentemente dos outros dois centros apresenta simetria ortorrômbica (veja também figura 55) nas fases II, III e IV do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, não apresentando portanto, modificações significativas quando o cristal sofre transições de fase.

FIGURA 53. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro III) no plano (001) à temperatura ambiente e 34,668 GHz.

- Curva teórica calculada à partir de
 $g_{\parallel}=2,046\pm0,002$; $g_{\perp}=2,230\pm0,002$; $A_{\parallel}=0\pm5$ G;
 $A_{\perp}=100\pm4$ G e $g_x=2,313\pm0,002$; $g_y=2,141\pm0,002$;
 $A_x=150\pm1$ G; $A_y=0\pm5$ G.
- Posições dos centros das linhas.
 - Posições dos centros das linhas hiperfinas.

FIRURA 54. Variação angular das linhas do espectro de RPE do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro III) no plano (001) à 77 K e 9,221 GHz.

- Curva teórica calculada à partir de $g_{\parallel}=2,052\pm0,005$; $g_{\perp}=2,238\pm0,005$; $A_{\parallel}=0\pm5$ G; $A_{\perp}=111\pm4$ G e $g_x=2,343\pm0,005$; $g_y=2,121\pm0,005$; $A_x=150\pm3$ G; $A_y=0\pm5$ G.
- Posições dos centros das linhas.
- Posições dos centros das linhas hiperfinas.

FIGURA 55. Espectro de RPE do centro III no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (pH~0) à temperatura ambiente. Com $\mathbf{H}\parallel\mathbf{y}$ e $\nu=34,668$ GHz.

3.4.4. Medidas ópticas

Realizamos medidas de Absorção Óptica inéditas, para a amostra cujo pH-zero, na região de comprimento de onda de 200 à 1600 nm . Os espectros de absorção são mostrados na figura 56. Pela figura verifica-se o aparecimento de cinco bandas de absorção, sendo a primeira em torno de 9.110 cm^{-1} , a segunda em 10.600 cm^{-1} , a terceira por volta de 12.400 cm^{-1} , a quarta em 28.818 cm^{-1} e a quinta na região de transferência de carga ao redor de 38.760 cm^{-1} . As outras linhas dos espectros são do NH_4Br puro.

FIGURA 56. Espectros de Absorção Óptica do $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ (centro III) à temperatura ambiente.

Aqui, diferentemente do centro II, a simetria é ortorrômbica, e o íon Cu^{2+} neste campo cristalino terá o estado fundamental E_g dividido em dois níveis B_{1g} e A_{1g} , e o estado mais elevado T_{2g} dividido em B_{2g} e dois outros níveis que serão o resultado da divisão de E_g devido a simetria ortorrômbica (figura 9). Nossas medidas deram $g_{\parallel}=2,048$ (temperatura ambiente) e $g_{\perp} > g_{\parallel}$, então assumiremos A_{1g} como estado fundamental. Portanto, a banda em torno de 9.110 cm^{-1} será associada a transição $A_{1g} \rightarrow B_{1g}$, a banda em 10.600 cm^{-1} corresponderá à $A_{1g} \rightarrow E_g$ (inferior), e a banda em 12.400 cm^{-1} à $A_{1g} \rightarrow E_g$ (superior), enquanto que a banda ao redor de 28.818 cm^{-1} associaremos à transição $A_{1g} \rightarrow B_{2g}$.

As energias Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 da figura 9, serão:

$$\begin{aligned}\Delta'_1 &= E_g(\text{inferior}) - A_{1g} = 10.600 \text{ cm}^{-1}, \\ \Delta_1'' &= E_g(\text{superior}) - A_{1g} = 12.400 \text{ cm}^{-1}, \\ \Delta'_1 - \Delta'_2 &= \Delta_1'' - \Delta_2'' = B_{1g} - A_{1g} = 9.110 \text{ cm}^{-1}, \text{ então} \\ \Delta'_2 &= 1.490 \text{ cm}^{-1}, \text{ e} \\ \Delta_2'' &= 3.290 \text{ cm}^{-1}, \\ \Delta_3 &= 28.818 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

3.4.5. Análise química das amostras de $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ com o centro III

As amostras que apresentaram o centro III como centro majoritário foram crescidas utilizando-se CdBr_2 para evitar crescimento dendrítico. Assim a análise das mesmas mostrou a presença de quantidades apreciáveis de cádmio, além do cobre e arsênio. Constatamos também que a quantidade encontrada de arsênio nas amostras com pH~zero é aproximadamente igual (em massa) à quantidade de cádmio.

Encontramos para as amostras 1 e 2 (ambas com pH~zero) as quantidades:

AMOSTRA	%As (massa)	%Cd (massa)	%Cu (massa)
1	1,35	1,44	0,019
2	0,20	0,20	0,0029

A princípio poderíamos dizer que a entrada do arsênio no cristal é causada pelo cádmio, no entanto preparamos uma amostra numa solução cujo pH~0,52, utilizando uréia em lugar do CdBr_2 , e encontramos:

%As (massa)	%Cd (massa)	%Cu (massa)
0,0027	0,0001	0,0059

O espectro dessa amostra (pH~0,52) encontra-se na figura 18, nele vemos claramente a presença dos centros II e III, ao mesmo tempo que a análise química mostra quantidades de arsênio e cobre bem superiores à quantidade de cádmio. Assim o arsênio também estará presente mesmo sem a presença do cádmio.

Portanto, a entrada do arsênio no cristal, deve ser facilitada pela presença do cádmio, pois provavelmente grande parte do arsênio é vizinho do cádmio no NH_4Br . Entretanto, o arsênio participa do centro III pois, para todas as amostras que apresentaram este centro, o arsênio estava presente, enquanto que nas amostras que não o apresentaram, ele estava praticamente ausente.

CAPÍTULO 4: DISCUSSÃO

4.1. Formação de centros no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$

Conforme capítulo 3 (secção 3.1), o $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ forma três centros distintos de Cu^{2+} de acordo com o pH da solução em que os cristais são crescidos.

Para soluções básicas, neutras ou pouco ácidas, teremos a presença da molécula NH_3 na solução, como esta molécula produz um campo ligante superior à $\text{H}_2\text{O}^{(17)}$, que também faz parte da solução, predominará sobre a H_2O nas vizinhanças do Cu^{2+} e conseqüentemente o acompanhará para dentro do cristal formando o centro I.

À medida que a solução se torna mais ácida (aumentam os H^+), teremos então $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$, o que levará a molécula NH_3 ao desaparecimento. O Cu^{2+} terá então na sua vizinhança moléculas de H_2O , estas o acompanharão para dentro do cristal formando o centro II.

Já no caso de soluções extremamente ácidas, as impurezas de As_2O_3 contidas na solução sofrerão reações com os H^+ , produzindo AsH_3 e H_2O . Como a molécula de AsH_3 produz um campo ligante superior à $\text{H}_2\text{O}^{(17)}$, ficarão nas vizinhanças do Cu^{2+} o acompanhando para dentro do cristal para formar o centro III. Este centro não foi encontrado em nenhum trabalho anterior, porque provavelmente as soluções não foram preparadas com um pH extremamente ácido ou não havia As (deliberadamente ou não).

Uma vez que foi possível formar o centro com NH_3 e AsH_3 , talvez seja possível também formar centros com PH_3 e

SbH_3 , pois estas moléculas apresentam aproximadamente a mesma geometria que NH_3 e AsH_3 . Utilizando Sb_2O_3 como impureza na solução, tentamos formar um centro com SbH_3 , porém não conseguimos encontrar nenhum outro centro, nem detectamos a presença do Sb na análise química das amostras. Acreditamos que a não formação do centro com SbH_3 se deva as dimensões superiores desta molécula em relação à NH_3 e AsH_3 . Já o centro com PH_3 tem grande chance de existir se conseguirmos formar PH_3 na solução em que os cristais são crescidos.

Apesar de não encontrarmos qualquer referência ao centro com arsina na literatura, este centro formado no brometo de amônio, pode a priori, também se formar em cristais isomorfos como o cloreto de amônio ou cloreto de cézio.

4.2 Centro I

Como vimos no capítulo anterior (secção 3.2) o centro I é totalmente sensível às transições de fase $\text{II} \rightarrow \text{III}$ e $\text{III} \rightarrow \text{IV}$, apresentando modificações radicais em sua simetria quando o cristal sofre as transições acima. Estas modificações (vide figura 24) levaram autores como Sastry e Venkateswarlu⁽⁷⁾ a conceber a presença de Cu^{2+} em diferentes pontos da rede cristalina. Pelos resultados encontrados, vemos que a distorção do quadrado de Br^- aliada a orientação anti-paralela dos NH_4^+ , desempenham um papel fundamental na simetria deste centro. Na fase II em que não ocorre distorção, nem orientação dos NH_4^+ , os quatro bromos interagem igualmente com o Cu^{2+} que se encontra no centro do quadrado, enquanto que na fase III praticamente dois bromos

situados em uma das diagonais do quadrado (estes bromos estão mais próximos do Cu^{2+} , pois o quadrado foi distorcido) interagem com o Cu^{2+} conforme o modelo da secção 1.5.1. Já na fase IV o comportamento é idêntico a fase II, apesar dos NH_4^+ estarem orientados paralelamente. O ordenamento das moléculas de NH_3 deve ocorrer da mesma forma que o NH_4^+ , de tal forma que na fase III elas estariam orientadas anti-paralelamente conforme figura 13 e na fase IV teriam uma orientação paralela como os NH_4^+ .

Na fase III, verificamos com a variação angular que o centro I apresenta predominantemente simetria ortorrômbica. No entanto, para afirmações conclusivas, necessitamos realizar nesta fase medidas de RPE mais detalhadas, de preferência na banda Q, para identificarmos cada uma das linhas dos espectros. Segundo Larin e Chirkin⁽⁴⁾ existem três tipos de Cu^{2+} nesta fase (um de simetria axial e dois de simetria ortorrômbica), Trappeniers⁽¹⁰⁾ fala apenas em simetria axial, mas Kawamori e Rao⁽¹³⁾ dizem que o centro apresenta ambas as simetrias (tetragonal e ortorrômbica). As medidas de Absorção Óptica apresentadas por Kuroda⁽¹²⁾, mostram que nesta fase a transição $A_{1g} \rightarrow E_g$ passa a apresentar dois picos, indicando desdobramento do estado E_g . Conforme figura 9, este desdobramento corresponde a um campo cristalino com simetria ortorrômbica. O fato de encontrarmos simultaneamente as simetrias rômica e tetragonal, pode ser explicado se considerarmos o campo cristalino associado com os estados vibracionais excitados dos íons Br^- , e lembrarmos que estes movimentos vibracionais são rápidos o bastante para dar um campo efetivo tetragonal no íon Cu^{2+} . Desde que o espectro rômico é resultado do estado fundamental dos bromos e o espectro tetragonal depende só de seus estados excitados, ambos coexistem na fase III.

Quanto as 13 linhas superhiperfinas na direção paralela (temperatura ambiente e $T=77\text{ K}$), vemos que o Cu^{2+} interage apenas com os quatro bromos que compõem o quadrado, portanto $I_{\text{total}}=4 \times 3/2=6$, não aparecendo indício de interação entre o Cu^{2+} e os dois nitrogênios ($I_{\text{total}}=2 \times 1=2$), o que nos propiciaria apenas cinco linhas superhiperfinas.

4.3. Centro II

Vimos pelos resultados do capítulo anterior (secção 3.3), que o centro II diferentemente do centro I só é sensível a transição de fase $\text{II} \rightarrow \text{III}$, não apresentando mudança qualitativa para a transição $\text{III} \rightarrow \text{IV}$. Isto reforça a idéia de que as moléculas de H_2O se orientam da mesma forma, independentemente dos NH_4^+ estarem orientados paralela ou anti-paralelamente, e esta orientação desempenha papel fundamental no número de bromos que interagirá com o íon Cu^{2+} , independentemente do quadrado de Br^- estar ou não distorcido. O modelo que considera as duas moléculas de H_2O associadas ao íon Cu^{2+} no mesmo plano (figura 14) é portanto coerente, tanto na fase III como na fase IV. O Cu^{2+} que interagia com quatro bromos na fase II, passou a interagir com apenas dois bromos na fase III (secção 1.5.2) e assim se manteve até a temperatura mínima atingida (77 K). A conclusão apresentada no trabalho de Rao e outros⁽¹⁹⁾ de que o centro II tem simetria tetragonal na fase III não é correta pelos nossos dados de variação angular (vide figura 43).

Em relação a interação superhiperfina na direção paralela ($T=77\text{ K}$) contamos um total de 7 linhas, o que está de acordo com a interação do Cu^{2+} com dois bromos

($I_{\text{total}}=2 \times 3/2=3$). Como o oxigênio tem $I=0$, não haveria qualquer desdobramento das linhas hiperfinas devido a suposta interação entre o Cu^{2+} e os oxigênios das águas vizinhas.

Quanto aos valores que encontramos para as transições $A_{1g} \rightarrow B_{1g}$ e $A_{1g} \rightarrow E_g$ (tabela III) serem superiores aos encontrados em outros trabalhos^(8,9), acreditamos que pelo fato de utilizarmos amostras que apresentaram o centro II como majoritário e o centro I como minoritário, os picos das linhas sejam um pouco deslocadas para cima devido a presença do centro I nas amostras. Este centro apresenta picos mais elevados (vide tabela III) em função do aumento do campo ligante que ocorre quando a H_2O é substituída pelo NH_3 ⁽¹⁷⁾.

4.4. Centro III

Conforme mostraram os resultados do capítulo 3 (secção 3.4), o centro III comparado com os outros dois é muito pouco sensível às duas transições de fase. É que este centro mantém a mesma simetria ortorrômbica para as três fases (II, III, IV). Independente da orientação dos NH_4^+ ou da distorção do quadrado de Br^- , as moléculas de AsH_3 permanecerão orientadas conforme figura 13 (trocando NH_3 por AsH_3). Podemos afirmar que o Cu^{2+} interage sempre com apenas dois bromos apresentando apenas mudança quantitativa, nos parâmetros da hamiltoniana de spin, durante a variação térmica.

Na direção paralela, o aparecimento de uma única linha indica uma mudança radical em relação aos outros dois

centros. A molécula de AsH_3 nas vizinhanças do Cu^{2+} acabou levando a interação hiperfina a zero. Acreditamos que o Cu^{2+} juntamente com as duas arsinas e os dois íons de Br^- mais próximos formem uma espécie de super-íon que mantém a mesma orientação, independente da fase em que o cristal se encontra. Pelo fato de na direção perpendicular a interação superhiperfina superar à própria hiperfina, vemos que o elétron desemparelhado do Cu^{2+} pode ser considerado como elétron desemparelhado do super-íon. Provavelmente este centro terá um comportamento semelhante ao centro I somente para temperaturas bem acima da ambiente, quando deverá se verificar uma quebra nesta formação.

4.5. O campo ligante e a função de onda do Cu^{2+}

Para simetria axial, a constante hiperfina A é dada pela aproximação⁽²⁸⁾

$$A_{\parallel}/P = -\kappa + 4/7 - (1/7)\Delta g_{\parallel} \quad (1)$$

$$A_{\perp}/P = -\kappa - 2/7 + (15/14)\Delta g_{\perp}, \quad (2)$$

onde κ é uma quantidade adimensional que mede a contribuição dos elétrons s para a interação hiperfina e tem geralmente um valor de aproximadamente 0,3. $P\kappa$ é a interação de contato de Fermi, $P = g_e g_N \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle$ em 10^{-4} cm^{-1} . Nesta expressão g_e e g_N são os fatores espectroscópicos do elétron e nuclear respectivamente, β e β_N são os magnetons de Bohr e nuclear respectivamente.

Utilizando as equações (1) e (2) para os casos de simetria tetragonal temos:

CENTRO I

T(K)	$A_{\parallel}/A_{\perp}$	κ	$P(\text{cm}^{-1})$	$P\kappa(\text{cm}^{-1})$
300	>zero	-0,223	0,057	-0,0127
	<zero	0,012	0,034	0,0004
188	>zero	-0,557	0,015	-0,0081
	<zero	0,075	0,034	0,0026
77	>zero	-0,211	0,033	-0,0069
	<zero	0,005	0,046	0,0002

Os resultados de κ para $A_{\parallel}/A_{\perp} < 0$ diferem muito do valor 0,3 normalmente encontrado para κ . Para $A_{\parallel}/A_{\perp} > 0$ apenas o valor de P para 300 K deu um resultado superior ao valor para o íon isolado ($0,036 \text{ cm}^{-1}$), até o momento não temos explicação para este fato. No entanto, todos os outros resultados acima para $A_{\parallel}/A_{\perp} > 0$ se aproximam bem mais da realidade do que os encontrados para $A_{\parallel}/A_{\perp} < 0$, sendo assim os utilizaremos. O sinal negativo de $(-P\kappa)$ nos casos acima e também no íon livre⁽²⁹⁾ é interpretado como resultante da polarização de exchange dos spins s antiparalelos ao spin dos elétrons d que interagem com o núcleo⁽³⁰⁻³²⁾.

Narayana e Sastry^(33,34) encontraram valores para κ (centro I) de aproximadamente um décimo do valor que encontramos acima. Os resultados desses autores divergiram dos valores normalmente encontrados para κ pelo fato de estarem interpretando de outra forma as linhas dos espectros e consequentemente encontraram valores para $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ totalmente diferente dos nossos.

CENTRO II

T(K)	$A_{\parallel}/A_{\perp}$	κ	$P(\text{cm}^{-1})$	$P\kappa(\text{cm}^{-1})$
300	>zero	-0,549	0,007	-0,0038
	<zero	0,116	0,017	0,002

O pequeno valor de $P\kappa$ para o centro II pode ser entendido pelo fato que em nosso caso o estado fundamental do complexo é $^2A_{1g}$, caso em que a mistura de orbitais 4s do íon Cu^{2+} dentro do estado fundamental é permitido^(28,35). Na maioria dos complexos de Cu^{2+} o estado fundamental é $^2B_{1g}$, caso em que não há mistura de primeira ordem dos orbitais 4s. A mistura de spins dos orbitais 4s alinhados paralelamente ao spin dos elétrons d introduz uma densidade de spin maior no núcleo, reduzindo portanto o efeito da polarização de spin do caroço de elétrons. A mistura 4s, como vemos, é bastante influenciada pelas mudanças na vizinhança do íon.

A função de onda do Cu^{2+} para todos os centros é principalmente $|3z^2-r^2\rangle$, pois (g_x-2) e $(g_y-2) \gg (g_z-2) \sim 0$ (vide secção 1.4). No entanto, como $g_{\parallel} > 2,002$ teremos mistura dos níveis orbitais mais elevados dentro do estado fundamental através de vibrações da rede⁽³⁶⁾, o que nos permite escrever⁽³⁷⁾

$$\psi(^2A_{1g}) = [3^{1/2}|3z^2-r^2\rangle + q|x^2-y^2\rangle]/(3+q^2)^{1/2} \quad (3)$$

Para esta função de onda temos⁽¹⁹⁾:

$$\Delta g_x = g_x - 2 = 2u(-q-3)^2/(3+q^2) \quad (4)$$

$$\Delta g_y = g_y - 2 = 2v(3-q)^2/(3+q^2) \quad (5)$$

$$\Delta g_z = g_z - 2 = 8Wq^2/(3+q^2), \quad (6)$$

com aproximação de primeira ordem em que só aparecem termos lineares em u , v , W . Os parâmetros u , v , W foram definidos na secção 1.4.

Com os valores de g encontrados experimentalmente, podemos inicialmente estimar os parâmetros acima supondo $v=W$ (para simetria ortorrômbica). Teremos então:

CENTRO II: 100 K $\rightarrow$ $q=0,587$; $u=0,034$ e $v=W=0,037$
 77 K $\rightarrow$ $q=0,627$; $u=0,034$ e $v=W=0,049$

CENTRO III: 300 K $\rightarrow$ $q=0,707$; $u=0,040$ e $v=W=0,038$
 77 K $\rightarrow$ $q=0,778$; $u=0,043$ e $v=W=0,037$

Como a constante hiperfina A para simetria rômica é dada por:

$$A_X/P = -\kappa - 2/7 + \Delta g_X + \Delta g_Y/14 + 3\Delta g_Z/14q - (4/7 - 2\Delta g_Y/21)q \quad (7)$$

$$A_Y/P = -\kappa - 2/7 + \Delta g_Y + \Delta g_X/14 - 3\Delta g_Y/14q + (4/7 - 2\Delta g_X/21)q \quad (8)$$

$$A_Z/P = -\kappa + 4/7 + \Delta g_Z - \Delta g_Y/14 - \Delta g_X/14 + 2(\Delta g_X - \Delta g_Y)q/21, \quad (9)$$

As equações de (4) a (9) dão o valor de q , para os casos de simetria rômica. De acordo com os valores determinados acima dentro da suposição que $v=W$, encontraremos resultados coerentes para os parâmetros acima sómente quando A_X é tomado como negativo e A_Y e A_Z positivos. Os resultados são:

CENTRO II (100 K): $q=0,878$; $u=0,033$; $v=0,068$; $W=0,019$
 $\kappa=0,160$; $P=0,020 \text{ cm}^{-1}$ e $P\kappa=0,0031 \text{ cm}^{-1}$

Novamente encontramos $P\kappa$ menor do que os valores encontrados para o centro I. Conforme Orgel⁽¹⁷⁾, a mistura d-s pode produzir forte ligação ao longo do eixo z. Nossos resultados mostram que esta mistura é maior nos complexos com NH_3 (centro I) do que com H_2O (centro II), indicando uma ligação mais forte entre o Cu^{2+} e as duas moléculas NH_3 (centro I) do que entre o Cu^{2+} e as duas moléculas de H_2O (centro II).

Utilizando a equação (3), o resultado encontrado para q significa uma mistura de 34% de $|x^2-y^2\rangle$ com enlace na direção y. Watanabe e Abe⁽³⁷⁾ encontraram uma mistura de 20% de $|x^2-y^2\rangle$ para o $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ (centro II). Portanto,

$$\psi = 0,892|3z^2-r^2\rangle + 0,452|x^2-y^2\rangle$$

Os íons de bromo na direção y dão maior contribuição na interação superhiperfina, resultando em $A_y' \gg A_x'$, o que está de acordo com os resultados experimentais.

$$\begin{array}{l} 300 \text{ K:} \\ q=1,360 ; u=0,040 ; v=0,125 ; W=0,014 \\ \kappa=0,605 ; P=0,011 \text{ cm}^{-1} \text{ e } P\kappa=0,0068 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

CENTRO III:

$$\begin{array}{l} 77 \text{ K:} \\ q=1,426 ; u=0,044 ; v=0,117 ; W=0,015 \\ \kappa=0,618 ; P=0,011 \text{ cm}^{-1} \text{ e } P\kappa=0,0069 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Vemos que os resultados para $P\kappa$ encontrados acima são aproximadamente iguais aos encontrados para o centro I em baixa temperatura, o que nos indica que os centros I e III provocam misturas d-s aproximadamente iguais, pois apresentam geometria semelhante. Além disso, pelo fato do centro I apresentar um valor de $P\kappa$ superior em temperaturas acima da transição λ , vemos que a orientação das moléculas

de NH_3 desempenha um papel fundamental na mistura d-s, pois em virtude dos valores encontrados para P_K (centro III; temperatura ambiente) serem aproximadamente iguais aos valores de P_K (centro I; baixa temperatura), e no caso do centro III as moléculas estarem sempre orientadas, vemos que a mistura diminui quando as moléculas do centro estão orientadas. Conforme Orgel⁽¹⁷⁾, a mistura d-s pode ser um indício de forte ligação ao longo do eixo z. Nossos resultados acima mostraram que esta mistura é maior nos centros I e III, indicando forte ligação entre o Cu^{2+} e as moléculas NH_3 , bem como entre o Cu^{2+} e as AsH_3 .

Utilizando a equação (3), para a temperatura ambiente temos uma mistura de 44% de $|x^2-y^2\rangle$ com enlace na direção y. Portanto,

$$\psi = 0,787|3z^2-r^2\rangle + 0,618|x^2-y^2\rangle$$

Para 77 K temos uma mistura de 45% de $|x^2-y^2\rangle$ com enlace também na direção y. Portanto,

$$\psi = 0,772|3z^2-r^2\rangle + 0,636|x^2-y^2\rangle$$

Vemos que a mistura de $|x^2-y^2\rangle$ atinge uma porcentagem bastante elevada para este centro, esta alta taxa é proporcional a fração de covalência, como mostraremos a seguir.

4.6. A fração de covalência

Os parâmetros da interação superhiperfina $A'_{\parallel}$ e $A'_{\perp}$ podem ser escritos em função das constantes de acoplamento da interação de Fermi dos orbitais ligantes como⁽³⁸⁾

$$A'_{\parallel} = A_S + 2(A_d + A_p)$$

$$A'_{\perp} = A_S - (A_d + A_p),$$

onde A_S é a contribuição isotrópica e $A_S = (16\pi/3)g_N\beta_N f_S |s(0)|^2$. Aqui, g_N é o fator g nuclear do ligante, f_S é a fração de ocupação do orbital ligante 4s e $s(0)$ é o valor da função de onda s no núcleo, com $|s(0)|^2 = 131 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ (39,40). A_d é a interação dipolar e $A_d = gg_N\beta_N R^{-3}$. A_p é a interação com elétrons p do ligante e $A_p = (4/5)g_N\beta_N f_p \langle r^{-3} \rangle$. Aqui, $\langle r^{-3} \rangle$ é uma média para o orbital p, com $\langle r^{-3} \rangle = 81 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ (39).

Nos casos em que há uma forte ligação entre o íon metálico e o ligante teremos $A_d \ll A_S, A_p$ (41), então

$$A'_{\parallel} = A_S + 2A_p$$

$$A'_{\perp} = A_S + A_p,$$

que nos fornecerá os seguintes resultados:

300 K:	$A_S = 50$	$\rightarrow$	$f_S(\%) = 0,67$
	$A_p = -12$	$\rightarrow$	$f_p(\%) = -5,6$
CENTRO I:			
77 K:	$A_S = 61$	$\rightarrow$	$f_S(\%) = 0,82$
	$A_p = -16$	$\rightarrow$	$f_p(\%) = -7,3$

CENTRO II:	300 K:	$A_S=51 \rightarrow f_S(\%)=0,68$
		$A_P=-11 \rightarrow f_P(\%)=-4,9$
	100 K:	$A_S=86 \rightarrow f_S(\%)=1,2$
		$A_P=-22 \rightarrow f_P(\%)=-10,2$
	77 K:	$A_S=80 \rightarrow f_S(\%)=1,1$
		$A_P=-20 \rightarrow f_P(\%)=-9,0$
CENTRO III:	300 K:	$A_S=71 \rightarrow f_S(\%)=0,95$
		$A_P=-24 \rightarrow f_P(\%)=-10,8$
	77 K:	$A_S=78 \rightarrow f_S(\%)=1,0$
		$A_P=-26 \rightarrow f_P(\%)=-11,9$

com A_S e A_P em 10^4 cm^{-1} .

Uma comparação dos resultados acima com os obtidos para outros compostos⁽³⁸⁾, nos mostra uma forte covalência apresentada pelo $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, principalmente quando este adquire simetria rômica (centro II: 100 K e 77 K; centro III: 300 K e 77 K). Não realizamos o cálculo para o centro I na fase III, porque como já frisamos anteriormente precisamos de medidas mais detalhadas nesta fase para uma melhor identificação das linhas dos espectros.

CONCLUSÕES

- O $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ apresenta três centros distintos de acordo com o pH da solução em que os cristais foram crescidos:

centro I:	$\text{NH}_3\text{-Cu-NH}_3$	→	$2,5 < \text{pH} < 8,5$
centro II:	$\text{H}_2\text{O-Cu-H}_2\text{O}$	→	$0,8 < \text{pH} < 1,5$
centro III:	$\text{AsH}_3\text{-Cu-AsH}_3$	→	pH~zero

- O centro III é descrito pela primeira vez neste trabalho.

- As simetrias apresentadas pelos centros nas fases II, III e IV do NH_4Br são respectivamente:

centro I	→	tetragonal/ ortorrômbica/ tetragonal
centro II	→	tetragonal/ ortorrômbica/ ortorrômbica
centro III	→	ortorrômbica/ ortorrômbica/ ortorrômbica

- Indicamos qual o modelo de centro mais adequado para cada caso, mais simples e coerente com os conhecimentos atuais de suas propriedades.

- Como elemento de estudo de transição de fase, concluímos que os diversos centros apresentam as seguintes características:

Centro I → muito sensível as duas transições.

Centro II → bastante sensível a uma transição.

Centro III → pouco sensível as transições.

- A existência de uma forte interação superhiperfina, maior que a hiperfina, explica completamente os espectros de RPE e óptico para os três tipos de centro de Cu^{2+} .

- O $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ apresenta forte covalência, principalmente quando adquire simetria rômbica.

- Existe a possibilidade de criarmos outros centros com PH_3 e SbH_3 no $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$, bem como em outros cristais isomorfos.

REFERÊNCIAS

- 1) A.Bonilla, C.W.Garland e N.E.Schumaker, *Acta Crystallogr.* **A26**, 156 (1970).
- 2) C.Ng Thian e E.Tward, *J.Magn.Reson.* **51**, 361 (1983).
- 3) R.G.Ross e P.Anderson, *J.Phys.C. Solid State Phys.* **20** L395 (1987).
- 4) G.M.Larin, I.V.Miroshnichenko e G.K.Chirkin, *Soviet Physics- Solid State* **9**, 529 (1967).
- 5) N.J.Trappeniers e S.H.Hagen, *Physica* **31**, 122 (1965).
- 6) N.J.Trappeniers e S.H.Hagen, *Physica* **31**, 251 (1965).
- 7) M.D.Sastry e P.Venkateswarlu, *Proc.Ind.Acad.Sci.* **66**, 208 (1967).
- 8) N.J.Trappeniers, F.S.Stibbe e J.L.Rao, *Chem.Phys.Lett.* **56**, 10 (1978).
- 9) J.L.Rao, A.Kawamori, K.Miyazaki e K.Suzuki, *J.Phys.Soc.Japan* **54**, 2073 (1985).
- 10) N.J.Trappeniers, F.S.Stibbe e J.L.Rao, *J.Phys.Chem.Solids* **42**, 617 (1981).
- 11) R.Takagi, S.Nakayama, A.Kawamori e K.Suzuki, *J.Phys.Soc.Japan* **35**, 626 (1973).
- 12) N.Kuroda, *J.Phys.Soc.Japan* **29**, 802 (1970).
- 13) A.Kawamori e J.L.Rao, *Bull.Magn.Reson.* **5**, 203 (1983).
- 14) A.G.Breñosa, F.Rodriguez e M.Moreno, *J.Phys.C: Solid State Phys.* **21**, L623 (1988).
- 15) H.A.Levy e S.W.Peterson, *J.Am.Chem.Soc.* **75**, 1536 (1953).
- 16) C.Stephenson e H.E.Adams, *J.Chem.Phys.* **20**, 1658 (1953).

- 17) L.E.Orgel, Introdução à Química dos Metais de transição, Edgard Blücher, São Paulo, 1970.
- 18) B.Bleaney, Phil.Mag. **42**, 441 (1951).
- 19) B.Bleaney, K.D.Bowers e M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc.(London) **A228**, 166 (1955).
- 20) W.Hayes e J.Wilkens, Proc.Roy.Soc.(London) **A281**, 340 (1964).
- 21) S.H.Hagen e N.J.Trappeniers, Physica **47**, 165 (1970).
- 22) K.W.H.Stevens, Proc.Roy.Soc.(London) **A219**, 542 (1953).
- 23) J.H.E.Griffiths e J.Owen, Proc.Roy.Soc.(London) **A226**, 96 (1954).
- 24) F.Boettcher e J.M.Spaeth, Phys.Stat.Sol.(b) **61**, 465 (1974).
- 25) F.Boettcher e J.M.Spaeth, Phys.Stat.Sol.(b) , 65 (1974).
- 26) M.V.Sorokin e G.K.Chirkin, Soviet Physics- Solid State **21**(1), 169 (1979).
- 27) M.V.Sorokin e G.K.Chirkin, Soviet Physics- Solid State **21**(10), 1720 (1979).
- 28) S.H.Hagen e N.J.Trappeniers, Physica **47**, 165 (1970).
- 29) A.Abragam, J.Horowitz e M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc. **A230**, 169 (1955).
- 30) V.Heine, Phys.Rev. **107**, 1002 (1957).
- 31) J.H.Wood e G.W.Pratt Jr., Phys.Rev. **107**, 995 (1957).
- 32) R.E.Watson e A.J.Freeman, Phys.Rev. **120**, 1125 (1960).
- 33) P.A.Narayana e K.V.L.N.Sastry, J.Chem.Phys. **57**, 3266 (1972).
- 34) P.A.Narayana e K.V.L.N.Sastry, J.Chem.Phys. **58**, 769 (1973).
- 35) J.R.Pilbrow e J.M.Spaeth, Phys.Stat.Sol. **20**, 237 (1967).

- 36) M.C.M.O'Brien, Proc.Roy.Soc. **A281**, 323 (1964).
- 37) K.Watanabe e H.Abe, J.Phys.Soc.Jpn. **38**, 755 (1975).
- 38) J.Owen e J.H.M.Thornley, Rept.Progr.Phys. **29**, 675 (1966).
- 39) D.Schoemaker, Phys.Rev. **149**, 693 (1966).
- 40) R.Saitov, E.Trifonov, A.Shindrik e D.Yudin, Optika i Spectroskopiya **39**, 465 (1975).
- 41) J.H.M.Thornley, B.W.Mangum, J.H.E.Griffiths e J.Owen, Proc.Phys.Soc. **78**, 1263 (1961).