

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

U.T. 238

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELETRONS DE
CRISTAIS DE $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

SBI-IFUSP



305M810T3093

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e
Informação
Tombo: 3033

ex-2

Tese de Mestrado
apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo.

Darci Motta de Souza Esquivel

SÃO PAULO

1974



AGRADECIMENTOS

Externamos nossos sinceros agradecimentos

Ao Prof. Sadao Isotani pela cuidadosa orientação e incentivo na realização dessa tese.

Ao Prof. Shigueo Watanabe pela colaboração e interesse demonstrado durante o desenvolvimento desse trabalho.

Amando S. Ito pela valiosa colaboração e constantes discussões.

À Maria Regina D. Kawamura pelas proveitosas sugestões.

À Srta. Marli Cesar pelo apoio prestado na datilografia.

À FAPESP pelo apoio financeiro oferecido.

Ao Instituto de Energia Atômica pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades oferecidas sem as quais esse trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos Instituto de Física da Universidade de Campinas e Instituto de Química da USP pela utilização dos equipamentos.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram na elaboração do presente trabalho.

RPE de cristais de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

RESUMO

Cristais de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ foram investigados por meio da espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (RPE). Os espectros foram registrados para várias orientações do cristal e em várias temperaturas. Observou-se um espectro muito complexo, com numerosas bandas de absorção, assim como a dependência do número e intensidade destas bandas com a orientação do cristal em relação ao campo magnético aplicado.

O acoplamento antiferromagnético dos spins dos átomos de ferro na ponte Fe-O-Fe gera estados de spins total $S = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 . Pela análise do espectro em função da temperatura foram identificadas bandas de absorção RPE atribuídas ao estado de spin $S=2$ e verificou-se que o parâmetro de "exchange" é $J \approx 300^\circ\text{K}$. Do estudo da dependência angular destas bandas em relação a orientação do cristal no campo magnético observou-se que um dos sistemas de eixos magnéticos do cristal X, Y, Z e os eixos do cristal a, b, c estão relacionados na forma

$$(a, b, c) = (Y, Z, X)$$

com uma precisão da ordem de 5^0 . Além disto os parâmetros de distorção cristalina foram calculados:

$$D = 0,21 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = 0,015 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$$

ABSTRACT

Crystals of $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ were investigated by means of electron paramagnetic resonance spectroscopy. The spectra were obtained at various temperatures and crystals orientations. These spectra are very complex with many absorption bands. As the crystal orientation with respect to the magnetic field was changed the variations of the intensity and number of bands were recorded.

The antiferromagnetic coupling between the iron atoms in the bridge $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ gives rise to states with total spin quantum number $S = 0, 1, 2, 3, 4$ and 5 .

Analyses of the EPR spectra as a function of temperature provided a means for the identification of the EPR absorption bands attributed to the states with $S=2$. It was also possible to calculate the exchange parameter value $J = 300 \text{ K}$.

From the study of bands angular dependence in relation to the crystal orientation in the magnetic field it was found that the magnetic crystal axes X, Y, Z and the crystals axes a, b, c are related as

$$(a, b, c) = (Y, Z, X)$$

with a precision of 5° .

Also the crystalline distortion parameters were calculated

$$D = 0.21 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$$
$$E = 0.015 \pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$$

I - INTRODUÇÃO

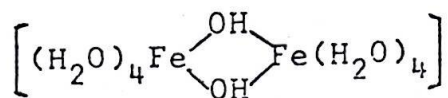
Dímeros de Fe(III) em Solução Aquosa

Sistemas diméricos de Fe(III), com pontes de oxigênio foram estudados intensamente tanto em solução aquosa⁽⁷⁾ como em estado sólido^(9,10,16). Uma das razões destes estudos foi o comportamento magnético anômalo observado em muitos complexos de Fe(III) com ligantes de campo fraco^(1,2,3). Os momentos magnéticos observados foram menores do que o valor esperado 5,92 BM para sistemas com spin $S = 5/2$ (17).

Pascal⁽¹⁾ já havia observado que em soluções de pirofosfato amoniacal férrico, os momentos magnéticos crescem ao se adicionar HCl à solução. Bose⁽²⁾, por sua vez, observou que os valores dos momentos magnéticos em nitratos, sulfatos e cloretos de Fe(III) em solução aquosa, só alcançaram o valor esperado para $S = 5/2$ quando se adicionou respectivamente os ácidos nítrico, sulfúrico e hipoclorídico. Segundo ele este fato seria devido às hidrólises dos sais de Fe(III). Entretanto não foi feita nenhuma análise a respeito.

Coryell, Stitt e Pauling⁽³⁾ constataram que o momento magnético da ferrihemoglobina em solução dependia do pH. O momento magnético do hidróxido de ferrihemoglobina medido, foi de 4,47 BM, que eles interpretaram supondo a formação do Fe(III) mononuclear com spin intermediário de $3/2$ mais uma contribuição orbital grande, já que o momento para $S = 3/2$ é 3,88 BM. Por outro lado, Rawlinson⁽⁴⁾ mostrou que a hematina em solução alcalina tem momento magnético 3,5 BM.

Mulay e Selwood⁽⁵⁾ observaram que a susceptibilidade magnética de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em soluções aquosas decrescia em função dos pHs crescentes. Esta observação foi interpretada supondo-se formação de dímeros diamagnéticos com estrutura do tipo



para pHs crescentes.

Gustafson e Martell⁽⁶⁾ fizeram um outro estudo buscando estabelecer um modelo para dímeros em solução aquosa. Eles estudaram a hidrólise e a dimerização de complexos de Fe(III)EDTA, bem como o seu espectro ótico e as suas propriedades magnéticas. Como resultado concluíram que a dimerização é função da concentração do quelato e do pH na solução.

A importância particular do estudo de complexos de Fe(III) é devido a presença de espécies diméricas e poliméricas na química aquosa do Fe(III). Também espécies diméricas de Fe(III) ocorrem em sistemas bioquímicos tais como na proteína hemeritina e na ferriporfirina. Por outro lado, os modelos que procuram explicar a estrutura eletrônica das pontes Fe - O - Fe ainda são insatisfatórios. Desse modo, dados experimentais adicionais sobre estes sistemas são de grande interesse para o desenvolvimento de novas teorias. Motivados por estas considerações estudamos o cristal de $\text{Na}_4 \left[(\text{FeEDTA})_2\text{O} \right] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, onde o EDTA é o ion etilenodiamino-tetracético.

Caracterização de Dímeros em Complexos de Fe(III)HEDTA e de Fe(III)EDTA

Um estudo detalhado da dependência da susceptibilidade magnética do complexo de Fe(III)HEDTA com o pH e com a concentração foi desenvolvido por Schugar, Walling, Jones e Gray⁽⁷⁾. Observou-se que a susceptibilidade magnética do Fe(III)HEDTA varia linearmente desde um máximo em uma solução fortemente ácida até um mínimo onde a concentração de hidroxilas e do quelato se igualam. Em seguida, à medida que a concentração de hidroxilas cresce a susceptibilidade magnética também aumenta.

Êstes autores fizeram também um estudo da susceptibilidade magnética mínima χ_m , isto é, da susceptibilidade magnética observada quando a concentração do quelato se iguala à das hidróxilas. Eles constataram que χ_m é inversamente proporcional à concentração do quelato. Para baixas concentrações do quelato, χ_m cresce até o valor 5,79 BM que corresponde ao estado de spin $S = 5/2$. Para altas concentrações, χ_m tende a 2,9 BM que corresponde aos valores medidos em sistemas diméricos.

Estas observações foram melhor explicadas pelo modelo da formação de dímeros do que pelo método da presença de Fe(III) com spin intermediário $3/2$. As experiências feitas em sólidos provenientes de soluções de Fe(III)HEDTA confirmam a primeira hipótese como mais adequada.

Os dímeros em geral se formam via ponte oxo (A) ou hidroxoxo (B)



A distinção entre as duas estruturas A e B, foi resolvida parcialmente através da análise do espectro infravermelho. O que se espera é que a frequência de distensão antissimétrica de sistemas $M - O - M$ esteja em torno de 850 cm^{-1} . Isto foi sugerido por estudos estruturais realizados em cristais do tipo $(\text{Cl}_5\text{Ru})_2\text{X}^{-4}$ e $(\text{Cl}_5\text{Re})_2\text{X}^{-4}$ onde X é o oxigênio ou $(\text{OH})_2$. A análise de difração de Raios X indica uma estrutura do tipo A para estes complexos, e o espectro infravermelho mostra absorções a 888 cm^{-1} e 855 cm^{-1} respectivamente^(27,28). Além disto os espectros infravermelhos dos complexos $(\text{Br}_5\text{Ru})_2\text{O}^{4-}$ e $(\text{Cl}_5\text{Os})_2\text{O}^{4-}$ mostram absorções a 860 cm^{-1} e 850 cm^{-1} respectivamente. Na série do Fe, Earnshaw e Lewis assinalaram uma ponte oxo no dímero $[(\text{phen})_2\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{phen})_2]\text{Cl}_3$ que absorve a 850 cm^{-1} . Cotton

e outros assinalaram uma banda de absorção a 860 cm^{-1} para a ponte linear $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$. Nos cristais de $\text{Na}_2\left[\text{O}_3\text{Cr} - \text{O} - \text{CrO}_3\right]$, $\text{K}_2\left[\text{C}_3\text{Cr} - \text{O} - \text{CrO}_3\right]$ e $\text{NH}_4\left[\text{O}_3\text{Cr} - \text{O} - \text{CrO}_3\right]$ observou-se bandas de absorção a 885 cm^{-1} para os dois primeiros complexos e 884 cm^{-1} (24) para o segundo.

Em amostras sólidas provenientes de soluções contendo $\left[\text{(FeHEDTA)}_2\text{O}\right]^{2-}$ e sais com cations Na^+ , Ba^{++} , Ca^{++} e $(\text{enH}_2)^{++}$ foram observadas bandas de absorção infravermelho intensas na região de 830 cm^{-1} . A intensidade relativa desses picos não diminuiu em soluções de D_2O . Entretanto nem o agente quelatante nem o monômero absorvem fortemente nesta região. Assim, estes dados todos sugerem uma estrutura tipo A e a fórmula $\left[\text{(FeHEDTA)}_2\text{O}\right]^{2-}$ para os anions diméricos no estado sólido.

Complexos de Fe(III) com ponte oxo em forma sólida foram detalhadamente estudados por Schugar, Rossman, Barraclough e Gray⁽⁹⁾. Cristais de $\text{enH}_2\left[\text{(FeHEDTA)}_2\text{O}\right] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos em soluções que continham o anion $\left[\text{(FeHEDTA)}_2\text{O}\right]^{2-}$. Um estudo de difração de Raios X⁽¹⁰⁾ neste cristal mostrou a presença da ponte $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ e um ângulo $\text{Fe} - \overset{\wedge}{\text{O}} - \text{Fe}$ de aproximadamente 160° .

O estudo dos espectros infravermelho e ótico foi realizado em cristais de $\text{enH}_2\left[\text{(FeHEDTA)}_2\text{O}\right] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e no composto $\text{Na}_4\left[\text{(FeEDTA)}_2\text{O}\right] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, que foi obtido em forma de pó. Os espectros infravermelho do $\text{enH}_2\left[\text{(FeHEDTA)}_2\text{O}\right] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 300 K assinalaram uma banda em $837,5\text{ cm}^{-1}$, que foi atribuída à distensão antissimétrica da ponte $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$. No $\text{Na}_4\left[\text{(FeEDTA)}_2\text{O}\right] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a mesma banda foi observada em $851,2\text{ cm}^{-1}$. Esta atribuição foi assegurada por dois meios. Em primeiro lugar, monômeros de $\text{FeHEDTA} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaFeEDTA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ não apresentaram em seus espectros bandas de absorção na região de 850 cm^{-1} , indicando assim que os quelatos não interferem nesta região. Em segundo lugar, o deslocamento da banda $837,5\text{ cm}^{-1}$ do $\text{enH}_2\left[\text{(FeHEDTA)}_2\text{O}\right] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que a 89 K

passa para $844,2 \text{ cm}^{-1}$ e, do $\text{Na}[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ que se desloca de $851,2 \text{ cm}^{-1}$ para $856,3 \text{ cm}^{-1}$ a 98 K . Estes deslocamentos são muito grandes em relação aos deslocamentos típicos de bandas de ligantes.

Propriedades Magnéticas de Dímeros em Complexos de Fe(III)EDTA e Fe(III)HEDTA

As medidas da susceptibilidade magnética dos complexos de $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ foram feitas no intervalo de temperatura de 10 a 300 K .

Supondo a interação entre os spins do ferro fortemente antiferromagnética, de modo que os spins dos dois ions se acoplam formando estados de spin total S , teremos a Hamiltoniana de spin

$$H_{S_1, S_2} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

A susceptibilidade magnética foi deduzida por Kambe (23) como sendo

$$\chi'' \propto \frac{\exp[-S(S+1)J/2KT]}{T \sum_{j=0}^S (2j+1) \exp[-j(j+1)J/2KT]}$$

Para $S_1 = S_2 = 5/2$ teremos estados de spin $S = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 e para $S_1 = S_2 = 3/2$ teremos estados de spin $S = 0, 1, 2$ e 3 .

Usando a relação acima e assumindo $S_1 = S_2 = 5/2$, $g = 2,00$ e $J = 190 \text{ cm}^{-1}$ no $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $J = 198 \text{ cm}^{-1}$ no $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Schugar et. al. (9) obtiveram um ajuste aceitável aos dados experimentais. Contudo, eles observaram também

ser possível um ajuste com $S_1 = S_2 = 3/2$. O alto valor do parâmetro de exchange $J \sim 300$ K sugere os estados $S = 0, 1$ e 2 como os mais populados na região em que se efetuou as medidas. Portanto, torna-se difícil distinguir entre os estados $S = (5/2, 5/2)$ e $S = (3/2, 3/2)$ com medidas de susceptibilidade magnética.

Os espectros de absorção eletrônica, entretanto, em ambos os dímeros com ponte oxo, $(\text{FeEDTA})_2\text{O}^{2-}$ e $(\text{FeEDTA})_2\text{O}^{4-}$, são similares aos espectros LF (campo ligante) de ions complexos ferricos com coordenação seis. O acoplamento spin-spin gera estados de energia ($J \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) que não interferem nas medidas de transições entre 11.000 cm^{-1} e 25.000 cm^{-1} . Então, segundo os autores, as bandas de absorção dos dímeros nesta região correspondem às transições de complexos octaédrais de spin alto d^5 , com estado fundamental 6A_1 , de spin $S = 5/2$. Uma boa concordância com as posições dos picos de absorção experimentais foi obtida para um cálculo de campo ligante (LF).

Segundo Okamura e Hoffman (19) o espectro RPE do $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é produto do estado térmicamente populado $S = 2$. Os espectros foram feitos na banda X e na banda Q. Observou-se que os espectros na banda X são muito complexos e que decrescem em intensidade com a diminuição da temperatura. A área de absorção do espectro RPE, $A(T)$ é proporcional à susceptibilidade magnética. Portanto

$$A(T) = A_0 \frac{\exp[-S(S+1)J/2KT]}{T \sum_{j=0}^S (2j+1) \exp[-j(j+1)J/2KT]}$$

para qualquer estado final S .

Ajustando $A(T)$ pelo método dos mínimos quadrados com $S = 2$, esses autores encontraram o valor de $J = 190,8 \text{ cm}^{-1}$, que está em excelente concordância com o valor medido por susceptibilidade magnética, $J = 190 \text{ cm}^{-1}$. O ajuste, supondo $S = 1$, deu um valor

de J inconsistente com o obtido por susceptibilidade magnética.

Na banda Q, com o campo magnético aplicado ao longo do eixo b ou no plano (a, c) constatou-se quatro linhas padrão centradas em torno de $g = 2.00$. Em outras orientações estas quatro linhas se separam em oito, devido a presença de duas moléculas magnéticamente não equivalentes na célula unitária. Observou-se também que a dependência com a temperatura é a mesma para todas as linhas.

A separação do espectro em quatro linhas foi explicada por uma distorção cúbica. Neste caso a Hamiltoniana efetiva do estado de spin S é

$$H = g\beta H \cdot \vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$$

onde Z é a direção de magnetização fácil do spin. O valor de D obtido foi de $D = 0,15 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$.

Uma observação importante é que a direção Z da distorção cúbica coincide com o eixo b. Além disto, observou-se por difração de Raios X que esta direção coincide aproximadamente com a direção do eixo Fe - Fe. Mais ainda, tomando por rotação a direção do eixo Fe - Fe, observou-se dois máximos e dois mínimos para o par de linhas internas. Este fato sugere a inclusão de termos quárticos na Hamiltoniana de spin.

Objetivos deste Trabalho

Resumindo, as conclusões dos estudos que já foram realizados em complexos com ferro temos:

(a) O ferro na ponte Fe - O - Fe é o Fe(III).

(b) Os ferros, na ponte Fe - O - Fe, estão acoplados antiferromagnéticamente.

Os parâmetros relacionados com as propriedades magnéticas da ponte Fe - O - Fe foram:

(a) Valores do parâmetro de exchange J , determinados nos cristais de $n\text{H}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, por medidas de susceptibilidade magnética.

(b) Valores de J , do parâmetro de distorção cúbica D e a direção do eixo de magnetização fácil Z , determinados no cristal de $n\text{H}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por meio de espectroscopia RPE.

Os cristais de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ainda não foram estudados por espectroscopia RPE.

Neste trabalho, apresentamos pela primeira vez um estudo de propriedades magnéticas do cristal de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ através da espectroscopia RPE. Nosso objetivo é a determinação de J , dos parâmetros de distorção do campo cristalino D e E e, dos eixos magnéticos do cristal.

II - HAMILTONIANA DE SPIN

Hamiltoniana de Spin

Os átomos de ferro na ponte Fe - O - Fe têm spin $5/2$ e estão acoplados antiferromagneticamente formando um sistema de spin total $S = (S_1, S_2)$. Os estados deste sistema tem spin total $S = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 . O estado fundamental tem spin total $S = 0$. Os estados acessíveis termicamente têm spin total $S = 1, 2, 3, 4$ e 5 .

Os cristais de $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ têm valores de parâmetro de exchange J da ordem de ~ 300 K. Portanto, os estados populados que mais contribuem para as propriedades magnéticas são os estados de spin $S = 1$ e $S = 2$. No cristal de $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o estudo do espectro RPE caracterizou-o como pertencente ao estado $S = 2$. Esperamos que o espectro RPE do cristal de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, por analogia, também seja devido ao estado termicamente populado $S = 2$.

Podemos descrever os estados de spin total S através de uma Hamiltoniana efetiva, da forma:

$$H = \beta (\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) + \sum_{k,q} B_k^q O_k^q$$

onde o primeiro termo é o termo Zeeman, β é o magneton de Bohr, \vec{g} é o tensor "fator espectroscópico", \vec{H} é o vetor campo magnético e \vec{S} é o operador de spin. O segundo termo descreve o efeito do campo cristalino, B_k^q são constantes e O_k^q são operadores de spin. Os operadores de spin superiores a $2S$ foram desprezados porque seus elementos de matriz são nulos. Da mesma forma, são excluídos os operadores de spin de grau ímpar porque não são invariantes por reversão temporal. Neste capítulo desenvolvemos a Hamiltoniana efetiva para os estados de spin $S = 1$ e $S = 2$.

Hamiltoniana para S=1

Escrevemos a Hamiltoniana do estado de spin S=1 na forma:

$$H = g\beta (H_X S_X + H_Y S_Y + H_Z S_Z) + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2$$

onde supomos g isotrópico

$$B_2^0 = \frac{D}{3} \text{ (distorção cúbica)}$$

$$B_2^2 = E \text{ (distorção ortorrômbica)}$$

$$O_2^0 = 3S_Z^2 - S(S+1)$$

$$O_2^2 = \left[(S^+)^2 + (S^-)^2 \right] / 2$$

(X, Y, Z) é o sistema preferencial magnético onde $\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$ é diagonalizado.

Vamos reescrever a Hamiltoniana na forma

$$H = A_+ S^- + A_- S^+ + A_Z S_Z + DS_Z^2 - \frac{2D}{3} + \frac{E \left[(S^+)^2 + (S^-)^2 \right]}{2}$$

onde $A_+ = g\beta \frac{(H_X + iH_Y)}{2}$

$$A_- = g\beta \frac{(H_X - iH_Y)}{2}$$

$$A_Z = g\beta H_Z$$

$$S^+ = \frac{S_X + iS_Y}{2}$$

$$S^- = \frac{S_X - iS_Y}{2}$$

Os operadores S_Z , S^+ e S^- satisfazem as relações

$$S^- |J\rangle = K_{1J} \gamma_{S,J-1} |J-1\rangle$$

$$S^+ |J\rangle = K_{3J} \gamma_{S,J+1} |J+1\rangle$$

$$S_Z |J\rangle = K_{2J} |J\rangle$$

onde

$$Y_{S,K} = \begin{cases} 1 & \text{se } S \geq |K| \\ 0 & \text{se } S < |K| \end{cases}$$

$$K_{1J} = \sqrt{J(J+1) - m(m-1)}$$

$$K_{2J} = \sqrt{J(J+1)}$$

$$K_{3J} = \sqrt{J(J+1) - m(m+1)}$$

A Hamiltoniana de Zeeman para $S=1$ tem três estados: $|+1\rangle$, $|0\rangle$ e $|-1\rangle$. A inclusão do termo proveniente do campo cristalino mistura estes estados, de modo tal que a função de onda perturbada será:

$$\psi = a_1|+1\rangle + a_0|0\rangle + a_{-1}|-1\rangle$$

A equação de Schroedinger

$$H\psi = E\psi$$

quando multiplicada escalarmente por $|+1\rangle$, por $|0\rangle$ e por $|-1\rangle$ resulta na equação secular

$$\langle H \rangle (a) = E(a)$$

onde

$$\langle H \rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|H|1\rangle & \langle 1|H|0\rangle & \langle +1|H|-1\rangle \\ \langle 0|H|1\rangle & \langle 0|H|0\rangle & \langle 0|H|-1\rangle \\ \langle -1|H|1\rangle & \langle -1|H|0\rangle & \langle -1|H|-1\rangle \end{pmatrix}$$

$$(a) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_0 \\ a_{-1} \end{pmatrix}$$

Os autovalores de H podem ser calculados diagonalizando a matriz $\langle H \rangle$. Calculando pois, os elementos da matriz $\langle H \rangle$ obtemos

$$\langle H \rangle = \begin{pmatrix} A_Z + \frac{D}{3} & \sqrt{2} A_- & E \\ \sqrt{2} A_+ & -\frac{2D}{3} & \sqrt{2} A_- \\ E & \sqrt{2} A_+ & -A_Z + \frac{D}{3} \end{pmatrix}$$

Hamiltoniana para $S=2$

Escrevemos a Hamiltoniana de estado de spin $S=2$ na forma

$$H = g\beta(H_X S_X + H_Y S_Y + H_Z S_Z) + B_2^O O_2^O + B_2^2 O_2^2 + B_4^O O_4^O + (B_4^I - \frac{2}{3} B_4^{II}) O_4^O + \\ + 5B_4^I O_4^4 - \frac{40\sqrt{2}}{3} B_4^{II} O_4^3$$

onde supomos g isotrópico

$$B_4^O = \frac{F}{180} \quad (\text{distorção cúbica})$$

$$O_4^O = 35S_Z^4 - 30S(S+1)S_Z^2 + 25S_Z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2$$

$$O_4^4 = \frac{(S^+)^4 + (S^-)^4}{2}$$

$$O_4^3 = \frac{1}{4} \left\{ S_Z [(S^+)^3 + (S^-)^3] + [(S^+)^3 + (S^-)^3] S_Z \right\}$$

Os coeficientes B_4^I e B_4^{II} são tais que numa simetria tetragonal

$$B_4' = \frac{a}{120}$$

$$B_4'' = 0$$

e numa simetria trigonal

$$B_4' = 0$$

$$B_4'' = \frac{a}{120}$$

Reescrevendo a Hamiltoniana na forma

$$H = A_+ S_- + A_- S_+ + A_Z S_Z + D S_Z^2 - 2D + \frac{E}{2} [(S^+)^2 + (S^-)^2] +$$

$$(B_4^0 + B_4' - \frac{2}{3} B_4'') [35 S_Z^4 - 15 S_Z^2 + 72] + \frac{5 B_4'}{2} [(S^+)^4 + (S^-)^4]$$

$$- \frac{10\sqrt{2}}{3} B_4'' \left\{ S_Z [(S^+)^3 + (S^-)^3] + [(S^+)^3 + (S^-)^3] S_Z \right\}$$

A Hamiltoniana de Zeeman para $S=2$ tem cinco estados: $|+2\rangle$, $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ e $|-2\rangle$. O termo do campo cristalino mistura estes estados de tal modo que a função de onda é:

$$\psi = a_2 |+2\rangle + a_1 |+1\rangle + a_0 |0\rangle + a_{-1} |-1\rangle + a_{-2} |-2\rangle$$

A equação secular é

$$\langle H \rangle (a) = E (a)$$

onde

$$a = \begin{pmatrix} a_2 \\ a_1 \\ a_0 \\ a_{-1} \\ a_{-2} \end{pmatrix}$$

$$\langle H \rangle = \begin{pmatrix} \langle +2 | H | +2 \rangle & \langle +2 | H | +1 \rangle & \langle +2 | H | 0 \rangle & \langle +2 | H | -1 \rangle & \langle +2 | H | -2 \rangle \\ \langle +1 | H | +2 \rangle & \langle +1 | H | +1 \rangle & \langle +1 | H | 0 \rangle & \langle +1 | H | -1 \rangle & \langle +1 | H | -2 \rangle \\ \langle 0 | H | +2 \rangle & \langle 0 | H | +1 \rangle & \langle 0 | H | 0 \rangle & \langle 0 | H | -1 \rangle & \langle 0 | H | -2 \rangle \\ \langle -1 | H | +2 \rangle & \langle -1 | H | +1 \rangle & \langle -1 | H | 0 \rangle & \langle -1 | H | -1 \rangle & \langle -1 | H | -2 \rangle \\ \langle -2 | H | +2 \rangle & \langle -2 | H | +1 \rangle & \langle -2 | H | 0 \rangle & \langle -2 | H | -1 \rangle & \langle -2 | H | -2 \rangle \end{pmatrix}$$

Para nosso problema simplificamos $\langle H \rangle$ desprezando F e a. Neste caso temos:

$$\langle H \rangle = \begin{pmatrix} 2A_Z + 2D & 2A_- & \sqrt{6} E & 0 & 0 \\ 2A_+ & A_Z - D & \sqrt{6} A_- & 3E & 0 \\ \sqrt{6} E & \sqrt{6} A_+ & 2D & \sqrt{6} A_- & \sqrt{6} E \\ 0 & 3E & \sqrt{6} A_+ & -A_Z - D & 2A_- \\ 0 & 0 & \sqrt{6} E & 2A_+ & -2A_Z + 2D \end{pmatrix}$$

Cálculos de Ressonância

Usamos o método numérico de diagonalização de Cauchy (Apêndice 2) no cálculo dos autovalores de $\langle H \rangle$, ou seja, os níveis de energia de spin num dado campo magnético H. Desejamos saber quando há absorção RPE. Pelo arranjo do espectrômetro fornecemos a um sistema de spins uma energia $h\nu \sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$. Haverá num campo magnético H, uma absorção de energia $h\nu$, se houver alguma diferença nos níveis de energia igual a $h\nu$. Desenvolvemos um programa para o cálculo dos campos magnéticos H_E onde ocorrem transições RPE. O programa parte da matriz $\langle H \rangle$. Executa a diagonalização desta matriz $\langle H \rangle$ pelo método de Cauchy já citado, obtendo os autovalores de energia para um dado campo magnético H. A seguir são feitas as

diferenças dos autovalores e, comparados com $h\nu$. Isto é, calcula-se

$$\Delta_{iJ}(H) = |E_i(H) - E_J(H)| - h\nu$$

onde E_i e E_J são autovalores, com $i \neq J$. A função $\Delta_{iJ}(H)$ para H_E será igual a zero quando houver transição RPE. O sinal da função $\Delta_{iJ}(H)$ para $H < H_E$ será oposto ao sinal desta função para $H > H_E$. Usamos esta propriedade para determinar os H_E , num certo intervalo (H_i, H_f) .

Para facilitar os cálculos dividimos o intervalo (H_i, H_f) em N pares iguais, cada uma com um comprimento

$$\Delta H = (H_f - H_i) / N$$

Por exemplo, calculamos em

$$H_n = H_i + n\Delta H$$

o valor de $\Delta_{iJ}(H_n)$. Depois calculamos $\Delta_{iJ}(H_{n+1})$. Comparamos o sinal de $\Delta_{iJ}(H_n)$ e $\Delta_{iJ}(H_{n+1})$ se o sinal for positivo não haverá transição RPE. Caso o sinal seja negativo haverá entre H_n e H_{n+1} um H_E tal que $\Delta_{iJ}(H_E) = 0$ e portanto haverá transição RPE. Quando isto acontece procuramos H_E por divisões sucessivas do intervalo (H_n, H_{n+1}) .

Analisamos o sinal de $\Delta_{iJ}(H_n)$ e $\Delta_{iJ}(H_n + \Delta H/2)$ e fazemos as mesmas considerações acima para determinar em qual dos dois intervalos $(H_n, H_n + \Delta H/2)$ ou $(H_n + \Delta H/2, H_{n+1})$ podemos encontrar H_E . Dessa forma podemos diminuir o intervalo sucessivamente até que ele seja menor do que um dado erro admitido para H_E , ou seja, $(H_m - H_{m+1}) < E_R$ e $H_m < H_E < H_{m+1}$.

Obtendo o intervalo, que é menor ou igual a 1σ nos nossos cálculos, calculamos H_E por interpolação:

$$H_E = H_M - \frac{H_{m+1} - H_m}{\Delta_{iJ}(H_{m+1}) - \Delta_{iJ}(H_m)} \Delta_{iJ}(H_m)$$

Com este processo aplicado a todos intervalos (H_i, H_f)

$(H_1, H_2) \dots (H_{n+1})$, obtemos as transições RPE em H.

Neste programa desenvolvido levamos em conta as transformações entre os sistemas de referência.

Cálculos

Quando o parâmetro D é igual a zero haverá uma única banda de absorção RPE. A condição de ressonância é

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

que é válida para qualquer valor de spin S.

Para D diferente de zero, a linha única se desdobra em várias linhas. O número destas linhas depende do spin do sistema. Se entre os parâmetros de campo cristalino somente D não for nulo então existirão duas direções preferenciais onde ocorrem máximos na absorção de energia: a $\theta = 0^\circ$ corresponde ao caso em que o campo magnético coincide com a direção de Z. O ângulo $\theta = 90^\circ$ corresponde ao caso em que o campo magnético coincide com a direção perpendicular ao eixo Z. O espectro RPE para o campo magnético no plano perpendicular a Z é isotrópico, ou seja, independe da direção do campo magnético no plano. Esta simetria em torno do eixo Z é quebrada pela introdução dos parâmetros E, a e F.

Para o estudo do estado de spin $S=1$ é de grande utilidade o gráfico D versus H_E . Na figura 1 traçamos a correlação entre D e H_E para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$. Com este gráfico é muito fácil relacionar rapidamente os valores experimentais de H_E com D.

Para estudo do estado de spin $S=2$, relacionamos D e H_E para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$, que constam na figura 2. Supomos que $a = F = E = 0$.

Quando introduzimos o parâmetro E o espectro RPE, com o campo magnético no plano perpendicular a Z, passará a depender da orientação deste campo no plano. Assim H_E para $H \parallel X$, será

menor do que H_E para $H \parallel Y$. A diferença entre os H_E para $H \parallel X$ e $H \parallel Y$, denominamos por ΔH_E . Na tabela 1 mostramos alguns cálculos de ΔH_E para uma linha em torno de 6 KG. Notamos que $\Delta H_E/E$ praticamente independe de D e tem um valor em torno de 9.10^4 . Com êste resultado podemos estimar E por

$$E \approx \frac{1}{9.10^4} \Delta H_E$$

onde ΔH_E pode ser agora um valor experimental.

III - PREPARAÇÃO DE CRISTAIS DE $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

PREPARAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

Baseamos nossa preparação no trabalho de Schugar (7) e outros sobre a estrutura de Fe(III) em solução aquosa. Usamos o seguinte processo: 0,3 moles de Na_2EDTA (sal disodium etilenediaminotetracético) foi dissolvido em solução 0,3 molar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aquecida, sob agitação.

Obtivemos uma solução com pH da ordem de 1,5. Por outro lado, discutimos no capítulo I, vários trabalhos que mostraram que soluções com pHs muito baixos não são favoráveis à formação de dímeros. Os complexos que se formam são monômeros e, por concentração da solução obtivemos cristais marron-amarelados. Identificamos estes cristais como sendo de Fe(II)EDTA comparando seu espectro infravermelho, com espectros do catálogo Sadler.

Adicionamos hidróxido de sódio para elevar o pH. Por este processo preparamos soluções com vários pHs entre 5,0 e 12,0. Durante este processo houve formação de quantidades apreciáveis de óxido de ferro. Estas soluções foram filtradas com filtro de papel sem uso de vácuo. O aumento da concentração dessas soluções por evaporação, levou à formação de uma pasta vermelho escura, bastante higroscópica, sem nenhuma característica cristalina. Atribuímos este fato à presença de óxido de ferro microgranulado, que impediria a formação de centros de cristalização. Decidimos melhorar a filtração, fazendo uso de filtros de papel duplos e filtrando várias vezes, sem uso de vácuo. Desse modo obtivemos soluções que permitiram a cristalização por concentração.

Para que ocorresse esta cristalização deixamos as soluções em placas de Petri, em atmosfera ambiente. Obtivemos os cristais em média entre três ou quatro semanas. Observamos que as melhores condições de cristalização ocorrem para temperaturas entre 25 a

30°C com tempo seco. Com tempo úmido, as soluções absorviam água do meio ambiente, diminuindo as concentrações das soluções. Esta capacidade de absorção de água do meio ambiente poderia ser explicada em termos da presença de pequenas quantidades de óxido de ferro. O que parece ter ocorrido é que o tipo de filtragem adotada não teria permitido a eliminação total dos grãos de óxido de ferro. Estes grãos permitiriam a existência de soluções supersaturadas sem a formação de cristais. Isto favoreceria a absorção de água do meio ambiente para diminuir as concentrações até o equilíbrio no estágio saturado.

Para soluções com pHs entre 5,0 e 8,0 observamos que os primeiros cristais formados eram de Fe(II)EDTA em quantidades inversamente proporcionais ao pH. Com a retirada destes cristais, começaram a se formar cristais vermelhos, que atribuímos ao dímero de Fe(III)EDTA, em quantidades proporcionais aos pHs. Para pHs entre 9,0 e 12,0 observamos a formação apenas de cristais vermelhos, embora com pH entre 11,0 e 12,0 a cristalização se tenha tornado difícil.

O processo acima descrito, de preparação de Fe(III)EDTA é bastante ineficiente. Por este motivo, para preparação de quantidades maiores de amostras adotamos um método alternativo. Preparamos o hidróxido de ferro, Fe(OH)_3 , a partir de solução 0,5 molar de FeCl_3 , adicionando hidróxido de sódio até pH= 13. Com o Fe(OH)_3 obtido preparamos uma solução 0,3 molar. Esta solução foi adicionada à solução 0,3 molar de Na_2EDTA sob agitação e com aquecimento. A nova solução tinha cor vermelha e pH \approx 9,0. A cristalização desta solução, após filtrações e concentrações análogas à preparação anterior, deu cristais vermelhos idênticos aos obtidos na preparação anterior.

Os cristais obtidos nas placas de Petri foram muito pequenos. Fizemos então recristalização em DMF (dimetil formamida) e água. Após duas ou três semanas em placas de Petri obtivemos cris

tais com comprimentos médios de 2 mm , sendo que alguns maiores chegaram a 4 mm .

Descrição do Cristal

A fórmula estrutural do ion etilenodiaminotetra-acético (EDTA), um complexante forte hexadentado está na fig. 3-a. O ferro, que tem número de coordenação seis, se combina com o EDTA, formando um composto complexo quelatado, com o EDTA ocupando as seis posições de coordenação do Fe (fig. 3-b). O monômero assim obtido se modifica quando está em meio alcalino. O EDTA passa a ocupar quatro ou cinco posições de coordenação, ocorrendo a substituição de uma ou duas carboxilas por uma ou duas hidrôxilas, respectivamente (fig. 3-c). Ao mesmo tempo que isto ocorre, também se dá a dimerização do composto, por junção de dois monômeros formando a ponte Fe - O - Fe e libertando uma molécula de água (fig. 3-d).

A estrutura do dímero $[(\text{FeEDTA})_2\text{O}]^{4-}$ em solução é desconhecida, assim como a de outros complexos, contendo ponte Fe-O-Fe, em solução. A estrutura em cristal, de tais complexos, é conhecida apenas no $n\text{H}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O cristal de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ que estudamos ainda não teve sua estrutura determinada. Contudo notamos na figura (3-e) a semelhança entre as fórmulas estruturais dos ions $[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}]^{2-}$ e $[(\text{FeEDTA})_2\text{O}]^{4-}$. Dessa forma esperamos que as estruturas moleculares dos dois sejam semelhantes. Quanto a estrutura cristalina reconhecemos ser bastante difícil qualquer previsão.

A estrutura cristalina do $n\text{H}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{(16)}$ pertence ao grupo espacial $P2_1/c$; cristaliza num sistema monoclinico com $a = 18,22 \pm 0,02$, $b = 11,50 \pm 0,01$ e $c = 17,42 \pm 0,02$ Å e, $\beta = 103^\circ 55'$. A sua morfologia está apresentada na figura 4, com seus eixos a, b e c.

Quanto ao $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, embora tenhamos obtido

seu diagrama de pó, podemos apenas mostrar dados quanto à sua morfologia. O diagrama de pó por difração de Raios X foi obtido pelo Prof. Kenkichi Fujimori do Instituto de Geociências da U.S.P., no difratômetro NORELCO tipo vertical 1550011. O espectro obtido é bastante complexo indicando uma baixa simetria. Em virtude da complexidade envolvida na análise dos espectros de difração de Raios X, deixamo-la para um estudo futuro.

A morfologia do cristal foi estudado por um microscópio ótico. Este estudo revelou uma estrutura do tipo paralelepípedo com as três arestas formando um sistema triortogonal. Designamos a aresta maior por eixo a, a aresta menor por eixo b e a última aresta por eixo c. O sistema de eixos a(1,0,0), b(0,1,0) e c(0,0,1) foi utilizado como sistema de referência do cristal. Os cristais que obtivemos, mostram uma aparência bastante irregular, sendo que somente os menores apresentaram a estrutura de um paralelepípedo perfeito (fig. 5).

Espectro Infravermelho do Fe(III)EDTA

Para identificarmos o cristal vermelho, atribuído ao dímero de Fe(III)EDTA, tiramos seu espectro infravermelho. Os espectros foram feitos no espectrometro Perkin-Elmer 180 do Instituto de Energia Atômica. Fizemos espectros em emulsão de nujol e em pastilhas de KBr. As emulsões foram colocadas em celas de KBr para espectros no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹ e, em celas de CsI para espectros no intervalo de 600 cm⁻¹ a 200 cm⁻¹. Estes últimos espectros foram feitos no aparelho infravermelho IR-180 do Instituto de Química da U.S.P., com a colaboração do Prof. Osvaldo Sala. O melhor espectro que obtivemos foi em pastilhas de KBr. Preparamos pastilhas bem finas, de modo que pudemos cobrir o intervalo de 4000cm⁻¹ a 200 cm⁻¹, conforme espectro anexo (figura 6). Neste espectro observamos uma banda bem distinta em 845 cm⁻¹. Fun

damentado nos estudos químicos a respeito de complexos aquosos de ferro e nos estudos espectroscópicos de cristais preparados nestas soluções podemos sugerir que esta banda caracteriza a presença de uma ponte oxo do tipo $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$, no cristal.

Complementando, na tabela 2, comparamos as frequências dos cristais por nós obtidos e as das amostras obtidas por Schugar⁽⁹⁾ e outros, identificado como $\text{Na}_4 \left[(\text{FeEDTA})_2 \text{O} \right] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Notamos que os espectros são idênticos, ficando pois conclusivamente mostrado que os nossos cristais vermelhos de Fe(III)EDTA são de $\text{Na}_4 \left[(\text{FeEDTA})_2 \text{O} \right] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

IV - ESPECTROS RPE DE CRISTAIS DE $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Equipamentos

Neste trabalho usamos o espectrômetro da JEOL modelo JES-ME-3X do Instituto de Energia Atômica da USP para medidas à temperatura ambiente. Trabalhamos na banda X (9,4 GHz) com campo magnético do aparelho variando entre 50 G e 10 KG. O espectro metro é homodino, com cavidade ressonante cilíndrica, JES-UCR-2X, cujo modo é TE₀₁₁. A detecção é por reflexão em cristal diodo (IN23).

As medidas efetuadas com controle de temperatura foram feitas no espectrômetro E-12 da Varian, com o controle automático de temperaturas da Varian modelo E-257/WL 257, pertencentes ao Departamento de Física do Estado Sólido do Instituto de Física da Universidade de Campinas.

Detalhes sobre os equipamentos são apresentados no Apêndice 3.

Orientação de Amostras

As medidas foram efetuadas com o cristal preso a um suporte de teflon, que testado não apresentou sinais de absorção RPE. A escolha da cola usada para prender o cristal ao suporte foi bastante difícil. Quase todas as colas testadas apresentavam sinais muito intensos de absorção, em torno de 3380 G. A cola que usamos foi a "house hold cement" da Ross Chemical and MFG Co, que apresentou um sinal de absorção muito fraco, não interferindo em nossas medidas.

Orientamos o cristal alinhando o eixo desejado com o eixo do tubo porta-amostras. Assim o campo magnético aplicado ficou num

plano perpendicular ao eixo escolhido (figura 7).

O erro provável da orientação do cristal foi assumido como sendo da ordem de 5° pois o goniômetro do aparelho usado apresentava uma incerteza de $\pm 2,5^\circ$.

Medidas a Temperatura Ambiente

Fizemos um estudo do espectro RPE com variação angular visando a determinação dos eixos magnéticos do cristal.

Orientamos os cristais perpendicularmente aos eixos a, b e c e obtivemos espectros RPE. Variamos os ângulos nos planos perpendiculares aos eixos citados. Fizemos os espectros com o ângulo entre o cristal e o campo magnético variando de 0° a 180° , de 5° em 5° .

Na figura 8 apresentamos o gráfico de $H_E \times \odot$ com as medidas feitas no plano (b,c) perpendicular ao eixo a. O ângulo inicial 0° coincide com o eixo c e, a 90° o campo magnético coincide com o eixo b. Dividimos as intensidades relativas pico a pico das bandas em quatro grupos. A cada círculo concêntrico atribuímos uma faixa de valores de intensidade relativa. Um ponto com três círculos concêntricos corresponde à faixa de maior intensidade relativa. Observamos duas bandas de absorção. A banda de absorção a ~ 6 KG para $H||c$ se desloca até $\sim 9,5$ KG para $H||b$. A segunda banda de absorção ocorre em $\sim 1,5$ KG para $H||c$ e se desloca até $\sim 3,5$ KG para $H||b$. Notamos que cada uma das duas bandas apresentam linhas de absorção duplas. A separação entre estas linhas é da ordem de 5° . Notamos também a existência de uma banda a $\sim 2,8$ KG para $H||c$. Esta banda desaparece a 40° da origem e volta a aparecer novamente a 155° da origem apresentando um comportamento simétrico em relação ao ângulo central de 90° .

Na figura 9 apresentamos as medidas feitas no plano (a,c)

perpendicular ao eixo b . Nêste gráfico de $H_E \times \textcircled{H}$, feito de forma análoga ao da figura 8, observamos a existência de três bandas. A banda que aparece na região de 6 KG apresenta um máximo do campo de ressonância em $H||a$ e um mínimo em $H||c$. O máximo ocorre para $\sim 6,7$ KG e o mínimo para $\sim 5,5$ KG. As duas outras bandas que aparecem na região de 1,6 KG e na região entre 2,6 e 4 KG, apresentam comportamentos semelhantes. Elas apresentam os máximos de campo de ressonância em $a \pm 40^\circ$ e os mínimos em $H||a$ e $H||c$. Também nêste gráfico observamos que cada banda é constituída de linhas duplas.

Na figura 10 apresentamos o gráfico de $H_E \times \textcircled{D}$ para as medidas feitas no plano (a,b) perpendicular ao eixo c. O ângulo inicial de 5° coincide com o eixo b e o ângulo de 95° coincide com o eixo a. As três bandas que aparecem na figura 9 aparecem nêste gráfico também. O comportamento da banda na região de 6 KG apresenta seis máximos, sendo que em quatro deles existem linhas duplas. As posições destes máximos estão em 5° , 20° , 55° , 100° , 140° e 180° . Para os máximos nas posições 5° e 180° não aparecem linhas duplas. O comportamento da banda na região de 1,5 KG apresenta dois mínimos para as posições $a \pm 90^\circ$ em $\sim 1,1$ KG e dois máximos para as posições $a \pm 40^\circ$ em $\sim 1,9$ KG. A terceira banda, que ocorre na região de 3 KG apresenta linhas múltiplas que se misturam impossibilitando observar máximos e mínimos.

Medidas a Temperaturas Variáveis

Fizemos um estudo dos espectros RPE desse cristal à temperaturas variáveis, visando a determinação do parâmetro de exchange J e, procurando também separar os estados termicamente populados $S=1$ e $S=2$. Fizemos medidas à temperaturas variáveis para $H||a$. Escolhemos esta posição porque as intensidades rela

tivas das bandas a ~ 6 KG e a $\sim 1,5$ KG são máximas, facilitando a identificação da linha de base das bandas.

O intervalo de temperaturas das medidas foi de $+20^{\circ}\text{C}$ a -180°C . Cada espectro foi obtido em intervalos de 20°C . As intensidades das bandas de absorção medidas decresceram com o decréscimo da temperatura.

O erro provável na orientação do cristal foi de $\pm 2,5^{\circ}$.

Observamos nos espectros um comportamento irregular em torno de 0°C . As intensidades de algumas linhas sofreram decréscimos bruscos, ao mesmo tempo que algumas linhas surgiram e outras desapareceram. Atribuimos a estas observações uma pequena alteração da estrutura do cristal. Trata-se, provavelmente, de uma transição de fase estrutural. Contudo por falta de outras observações experimentais como o calor específico e a susceptibilidade magnética nada podemos acrescentar à presente hipótese. Esta transição não afetou as posições das principais bandas observadas.

Escolhemos a banda a ~ 6 KG, que foi designada por banda 1 e a banda a $\sim 1,5$ KG, que foi designada por banda 2. As bandas 1 e 2 pertencem, respectivamente, às bandas que variam de ~ 6 KG a $9,5$ KG e de $\sim 1,1$ KG a $\sim 3,5$ KG.

Com os dados obtidos desses espectros, traçamos gráficos de alturas pico a pico versus temperaturas, para bandas 1 e 2. As figuras 11 e 12 apresentam estes gráficos. A observação destes gráficos confirma também a possibilidade de transição de fase, que sugerimos ocorrer em torno de 0°C . Dessa forma, nos estudos da variação dos espectros com a temperatura nós consideraremos o comportamento das bandas somente no intervalo de temperaturas entre -20°C e -180°C .

V - ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO ESPECTRO RPE COM A TEMPERATURA

Relação entre a Área da Curva de Absorção e a Temperatura

A potência absorvida pela amostra depende da susceptibilidade magnética imaginária χ'' através da relação

$$P_{abs} = \pi \nu \chi'' H_1^2$$

onde H_1 é a amplitude do campo magnético de modulação e ν é a frequência de onda absorvida. Por outro lado, a potência absorvida é proporcional à área da curva de absorção. Esta proporcionalidade está relacionado aos parâmetros do espectrometro RPE, tais como o ganho e a modulação. Se escrevermos

$$P_{abs} = KA \quad \text{teremos}$$

$$A = \frac{\pi \nu H_1^2}{K} \chi'' \quad (I)$$

onde A é a área da curva de absorção. Se o espectrometro for mantido nas mesmas condições A será diretamente proporcional a χ'' .

Para um sistema de dois spins acoplados χ'' é proporcional a

$$\frac{\exp \left[-S(S+1) J/2KT \right]}{T \sum_{j=0}^S (2j+1) \exp \left[-j(j+1) J/2KT \right]}$$

de modo que

$$A(T) = A_0 \frac{\exp \left[-S(S+1) J/2KT \right]}{T \sum_{j=0}^S (2j+1) \exp \left[-j(j+1) J/2KT \right]} \quad (II)$$

onde A_0 é uma constante de proporcionalidade.

A relação acima foi usada por Okamura e Hoffman no estudo

do espectro RPE em $\text{enH}_2 \left[(\text{FeHEDTA})_2 \text{O} \right] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Neste estudo obte-
 ve-se um bom ajuste com $S=2$ e, $J \sim 190,8 \text{ cm}^{-1}$ que concorda bem
 com o valor obtido por susceptibilidade magnética.

Usaremos as relações acima para o estudo do nosso cristal
 de $\text{Na}_4 \left[(\text{FeEDTA})_2 \text{O} \right] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, pois esperamos propriedades análogas ao
 do primeiro cristal.

Programas para o Cálculo de Áreas

O espectro RPE que medimos é a derivada primeira da cur-
 va de absorção. Para obtermos as áreas sob a curva de absorção de-
 vemos integrar duas vezes a curva medida. Este cálculo pode ser
 feito a partir da derivada primeira, através de um método numé-
 rico⁽²¹⁾. Por este método a área sob a curva de absorção pode ser
 calculado por:

$$A = \frac{1}{2} h^2 \sum_{r=1}^n (n - 2r + 1) Y_r$$

onde $n =$ nº total de intervalos em que foi dividida a curva de
 absorção

$h =$ largura de cada intervalo

$Y_r =$ intensidade do espectro no r ésimo intervalo

O erro cometido no cálculo de áreas usando esta fórmula é,
 no máximo, de 10%. Se h for menor do que $1/4$ da largura de
 linha, o erro será 3% , no máximo 5%, por causa de erros na de-
 terminação da linha de base. Os outros 5% são devido à contri-
 buição das extremidades das curvas de absorção que não podem ser
 determinadas com exatidão.

Relação entre Áreas de Absorção e a Temperatura

Determinamos áreas de absorção no intervalo de tempera-

23

turas $[-180^{\circ}\text{C}, 20^{\circ}\text{C}]$. O intervalo entre cada medida foi de 20°C . Conforme consta acima o erro é da ordem de 10% na determinação destas áreas.

Para nosso estudo escolhemos as bandas de absorção já citadas no capítulo 4, denominadas bandas 1 e 2. Com os cálculos das áreas segundo o método numérico já citado acima fizemos as relações entre estas áreas e as respectivas temperaturas. Nas figuras 13 e 14 apresentamos estas relações. Observamos que os comportamentos das duas bandas são bastante semelhantes, inclusive na mudança brusca que ocorre na curva, em torno de 0°C .

Determinação Gráfica do Parâmetro J

Fizemos uma primeira determinação do parâmetro J, graficamente, usando estas bandas 1 e 2. Conhecemos a área em função da temperatura. Ao e J são parâmetros da expressão (II) já citada no capítulo 5.

Admitimos que as bandas 1 e 2 são correspondentes aos estados de spin $S = 2$, tal como foi admitido por Okamura e Hoffman⁽¹⁹⁾.

A determinação gráfica foi feita da seguinte maneira:

- a) Tomamos cinco pares de valores $A(T_j)$ e T_j experimentais.
- b) Admitimos valores de $J_i = (150, 180, 190, 200, 230 \text{ cm}^{-1})$.
- c) Para cada par $(A(T_j), T_j)$ e valores J_i calculamos as constantes $A_{Oj}(i)$.
- d) Fizemos gráficos dos A_{Oj} versus J_i .
- e) As intersecções entre as curvas A_{Oj} versus J_i geram áreas, cujo centro de gravidade dará o valor de J mais provável e o correspondente valor de A_0 .

Os A_{Oj} calculados estão apresentados na tabela 3 para a

banda 1 e na tabela 4 para a banda 2. As curvas A_{0j} versus T_i interceptam áreas. Os lados destas figuras são segmentos de algumas das cinco curvas. Portanto a área da figura, que é limitada pelo maior número de segmentos deve conter também os valores prováveis de A_0 e J .

Seguindo os procedimentos acima indicados, obtivemos os valores de A_0 e J , conforme figuras 15 e 16

banda 1	$J = 199 - 7$ $+ 9$ cm^{-1}
	$A_0 = 71 + 15$ $- 9$ u.r.a.
banda 2	$J = 207 + 23$ $- 13$ cm^{-1}
	$A_0 = 22 + 10$ $- 5$ u.r.a.

onde u.r.a. corresponde a 10^6 mm^2 .

Determinação de A_0 e J pelo método de Gauss-Newton

Fizemos uma outra determinação de A_0 e J usando um método dos mínimos quadrados conhecido como método de Gauss-Newton⁽²¹⁾. O número total de pontos experimentais para cada pico foi nove. Para aplicar este método aumentamos o número de pontos para trinta e quatro por extrapolação. Fizemos a extrapolação traçando a curva $A(T)$ versus T e, sobre ela, admitimos pontos adicionais.

Os ajustes para os pontos dados foi muito bom, com convergência muito rápida. Os valores calculados foram:

	$J = 206 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$
banda 1	$A_0 = 80 \pm 50 \text{ u.r.a.}$

banda 2

$$J = 220 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$$
$$A_0 = 28 \pm 5 \text{ u.r.a.}$$

Êstes valores obtidos para J estão muito próximos dos valores esperados. No entanto, êste último método tem o defeito de não termos um número suficiente de pontos experimentais, motivo pelo qual, os êrros admitidos são bastante grandes.

Adotamos como valor médio entre os valores que obtivemos, através dos dois métodos, o valor de $J = - 210 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$.

VI - DETERMINAÇÃO DOS EIXOS MAGNÉTICOS E DOS PARÂMETROS D e E

Determinação do Eixo Z

Como hipótese de trabalho supomos que os cristais de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são semelhantes quanto às propriedades magnéticas. Assim sendo, a nossa primeira preocupação foi a determinação do eixo de magnetização fácil de spin, Z, do cristal de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Devido à esperada semelhança deste cristal com o $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ esperávamos que o eixo Z coincidisse com o eixo b.

Para êste estudo escolhemos a banda 1 caracterizada como proveniente do RPE de estado de spin $S=2$. No plano (a, b) esta banda se desloca de um mínimo a 6,7 KG até um máximo de 9,5 KG. O mínimo ocorre para uma posição coincidente com o eixo a enquanto que o máximo ocorre a 90° dêste eixo. Observamos que esta banda de absorção é uma banda dupla.

Observando em conjunto os gráficos H_E versus θ , notamos que o máximo campo magnético de ressonância está em 9,5 KG. Dessa forma o máximo da banda 1 coincide com o máximo no espectro todo.

Analisaremos agora as figuras $D \sim H_{||}$ para $\theta = 0^\circ$ e $D \sim H_{||}$ para $\theta = 90^\circ$. No $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o valor de D é da ordem de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Para um valor de $D = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ notamos nestas figuras que o máximo de ressonância para $\theta = 90^\circ$ ocorre em $\sim 9,5 \text{ KG}$ e para $\theta = 0^\circ$ em $\sim 6 \text{ KG}$. Assim, esquematicamente temos:

H_E teórico para $D = 0,2 \text{ cm}^{-1}$	H_E experimental
$\theta = 0^\circ \quad H_E \sim 7 \text{ KG}$	eixo a 6,7 KG
$\theta = 90^\circ \quad H_E \sim 10 \text{ KG}$	eixo b 9,5 KG

Êstes dados sugerem que o eixo Z coincide aproximadamente com o

eixo b. No plano (a, b) a direção mais provável coincide com o eixo b. Por causa da incerteza quanto à posição dos mínimos, da ordem de $\pm 2,5^\circ$ adotamos um erro total da ordem de 5° .

Determinação dos Eixos X e Y

A análise do comportamento angular da banda 1 no plano a b, sugere que o eixo b está próximo ao eixo Z. Assim, os eixos X e Y devem estar no plano a c. Se introduzirmos o parâmetro E e supormos que seu sinal é igual ao de D, o comportamento angular de H_E no plano (X,Y) deve apresentar um mínimo no eixo X e um máximo no eixo Y. Na figura 8 ($H_E \times \oplus$ com $H \perp b$) identificamos a banda 1 em torno de $\sim 6,7$ KG, fazendo comparação com o espectro em $H \parallel a$ nas duas figuras 8 e 9 ($H_E \times H$, $H \parallel b$) e ($H_E \times \oplus$, $H \perp c$). Em ambas existe uma banda a $6,7$ KG para $H \parallel a$ e as estruturas do resto dos espectros idênticas. O mínimo observado para esta banda é $5,7$ KG com $H \parallel c$, como mostra a figura 8. Assim sendo, dentro das limitações de um erro da ordem de

$$a \equiv Y$$

$$c \equiv X$$

Estimativa de E

O parâmetro E é uma medida da anisotropia no plano perpendicular ao eixo Z. O valor de E pode ser calculado usando a relação anteriormente proposta:

$$E = \frac{1}{9 \cdot 10^4} \Delta H_E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Na secção anterior vimos que $\Delta E = (6,7 - 5,7) \text{ KG} = 1,0 \text{ KG}$. Então $E \approx 0,01 \text{ cm}^{-1}$. A relação $D/E \sim 20$ é bastante razoável.

Neste estudo não consideramos o parâmetro a . Introduzindo este parâmetro com valores comuns aos compostos de ferro $a \approx 0,006 \text{ cm}^{-1}$, obtemos variações de ΔH_E de $\approx 100 \text{ G}$ no máximo. Tais valores são insuficientes para serem levados em conta em relação aos valores de $\Delta H_E \sim 1000 \text{ G}$.

Cálculo de D e E

Partimos da hipótese de que $D \sim 0,2 \text{ cm}^{-1}$ e $E \sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$. Fizemos cálculos de espectros com $D = 0,19, 0,20, 0,21$ e $0,22 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,01, 0,015$ e $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Os valores obtidos são apresentados na tabela 5. A banda 1 tem valores nos eixos X, Y e Z respectivamente de 5,7 KG, 6,7 KG e 9,5 KG. O melhor ajuste é o valor de $D = 0,21 \text{ cm}^{-1}$ e $E = 0,015 \text{ cm}^{-1}$.

Como a mistura de bandas deslocam as posições de H_E , adotamos um erro máximo nestas posições de 0,5 KG que é maior que a largura de linha das bandas do espectro (0,3 KG). Para um erro de 0,5 KG, o erro em D é da ordem de $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

Para estimar o erro no parâmetro E usamos a relação

$$\Delta E = \frac{1}{9 \cdot 10^4} \Delta(\Delta H_E) \approx 0,005 \text{ cm}^{-1}$$

Propomos, portanto, os seguintes valores de D e E

$$D = 0,21 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = 0,015 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$$

Usando estes valores, notamos que podemos explicar aproximadamente as bandas mais intensas que foram observadas, conforme a tabela 5 anexa.

Discussão do Espectro Experimental

Através da análise da banda 1 pudemos determinar o eixo de magnetização fácil do spin. Entretanto, como já citamos anteriormente, observamos que nesta banda existe linha dupla com separação entre elas de 5° . Ela aparece nos espectros feitos no plano (b, c) com exceção das posições $H \parallel b$ e $H \parallel c$, onde as duas linhas se superpõem. Nos espectros feitos no plano (a, b) ela é única. Esta observação nos levou à conclusão que existem dois íons magneticamente não equivalentes, localizados no plano (b, c) em $b \pm 2,5^\circ$. Como esta medida da posição está dentro do erro experimental adotado vamos trabalhar como se o eixo Z coincidissem com o eixo b.

Outra observação que fizemos nos espectros feitos no plano (b, c) foi a existência de uma banda em 2,8 KG, máxima para $H \parallel c$ e que desaparece em aproximadamente $c + 40^\circ$. Por outro lado, nos espectros feitos no plano (a, c) esta banda apresenta um comportamento simétrico nas posições $a \pm 35^\circ$, sendo que nestas duas posições ocorrem máximos de campo de ressonância. Quanto aos espectros feitos no plano (a, b) existe uma indicação da ocorrência de quatro máximos nos campos de ressonância para posições aproximadas de $a - 70^\circ$, $a - 25^\circ$, $a + 10^\circ$, e $a + 60^\circ$.

Para explicar o conjunto todo de espectros observados sugerimos a existência de mais quatro íons magneticamente não equivalentes posicionados aproximadamente no plano (b, b') onde b' é uma reta do plano (a, c) em $a + 35^\circ$. Suas posições relativas no plano (b, b') estariam aproximadamente em $b' - 70^\circ$, $b' - 25^\circ$, $b' + 10^\circ$, $b' + 60^\circ$. Contudo esta possibilidade não é conclusiva por falta de mais dados experimentais e teóricos. Preferimos, entretanto, não insistir neste problema, já que a estrutura deste cristal ainda não foi determinada.

CONCLUSÃO

Usando a espectroscopia RPE estudamos algumas propriedades magnéticas do cristal de $\text{Na}_4 [(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Em primeiro lugar devemos ressaltar o trabalho que tivemos em preparar os cristais deste complexo. Ela foi tentada sem sucesso por outros autores (9,15). Dessa modo os cristais que obtivemos, embora não sejam ideais por causa do grande número de defeitos, podem ser considerados muito bons.

Caracterizamos, através da relação entre as áreas de absorção e a temperatura, bandas de absorção correspondentes aos estados de spin $S=2$. Ao mesmo tempo mostramos que o valor médio para duas das bandas oriundas de $S=2$ é

$$J = - 210 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$$

Este valor está consistente com o valor de $J = 198 \text{ cm}^{-1}$ medido por susceptibilidade magnética. Com isto, podemos considerar caracterizado a atribuição $S=2$ para as bandas consideradas. Este valor de J encontrado por nós também está próximo do valor de $J = 190,8 \text{ cm}^{-1}$ encontrado através do RPE por Okamura e outros⁽¹⁹⁾ para o $\text{enH}_2 [(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Isto significa que o comportamento magnético da ponte $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$, nos dois compostos, é muito pouco modificado por estes ligantes.

Analisando os espectros H_E versus H mostramos que dentro de um erro estimado de 5° :

- a \equiv Y
- b \equiv Z
- c \equiv X

Também foi possível concluir a existência de dois ions magneticamente não equivalentes nas posições $b \pm 2,5^\circ$ no plano (b, c). Okamura e Hoffman ao estudarem o $\text{enH}_2 [(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

determinaram apenas o eixo Z. Este eixo coincide aproximadamente com o eixo b deste cristal.

Por outro lado, a análise de difração de Raios X do cristal de $\text{enH}_2[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁰⁾ mostrou que a direção Fe - Fe coincide aproximadamente com o eixo b do cristal. Assim a direção do eixo Fe - Fe coincide aproximadamente com o eixo de magnetização fácil do spin para este cristal.

Como o cristal de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ tem propriedades magnéticas análogas ao do cristal de $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sugerimos que a direção do eixo Z no primeiro cristal também coincida com o eixo Fe - Fe. Portanto, devemos esperar que o eixo b do primeiro cristal coincida com o eixo Fe - Fe.

Calculamos também os parâmetros de distorção do campo cristalino:

$$D = 0,21 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = 0,015 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$$

Este valor de D é bastante próximo do valor de $D = 0,15 \text{ cm}^{-1}$ observado no $\text{enH}_2[(\text{FeHEDTA})_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Quanto ao valor de E, ressaltamos que esta é a primeira medida que conhecemos em sistemas com pontes Fe - O - Fe. Usamos para o ajuste entre os cálculos teóricos e os gráficos experimentais, o parâmetro de distorção ortorrômbica E no lugar dos parâmetros de termos quárticos a e F. Isto porque os valores mais comuns destes parâmetros no ferro, não permitem um bom ajuste dos cálculos teóricos com os valores experimentais. Para que tal ajuste ocorra seria preciso valores muito maiores do que os valores característicos de a e F para o ferro.

Como sugestão para futuros trabalhos a respeito do presente cristal propomos um estudo completo de difração de Raios X. Isto contribuiria para uma análise mais completa dos dados de espectroscopia RPE.

Também seria importante a obtenção de cristais de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ maiores e mais perfeitos, permitindo assim espectros RPE melhores devido à ausência de impurezas. Para isto sugerimos que seja adotada uma técnica de purificação melhor na preparação destes cristais.

Para uma melhor compreensão dos espectros experimentais através dos cálculos teóricos sugerimos:

- a) Introdução de cálculos de probabilidades de transição, para se ter idéia das intensidades relativas de absorção.
- b) Efetuar cálculos mais precisos incluindo os termos quár ticos a e F e, calculando para as várias orientações do campo magnético em relação ao ângulo θ .

APÊNDICE 1Sistema de Referência

Em geral o sistema de referência subentendido na expressão de H não coincide com os eixos do cristal. O campo magnético aplicado se refere ao sistema de laboratório, que também não coincide com os dois outros sistemas. Apresentamos então um estudo das fórmulas de transformação entre estes sistemas. Adotamos a notação:

- a) Sistema de eixos magnéticos (X, Y, Z)
- b) Sistema de laboratório (x_ℓ, y_ℓ, z_ℓ)
- c) Sistema de eixos do cristal (x, y, z)

Definimos o sistema de eixos magnéticos como aquele em que $\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$ é diagonal, ou seja,

$$\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} = \beta (H_X g_X S_X + H_Y g_Y S_Y + H_Z g_Z S_Z)$$

Escolhemos o sistema de laboratório de tal modo que um dos eixos é perpendicular ao campo magnético aplicado. Os três sistemas estão relacionados através dos ângulos de Euler, como mostra a figura 17 anexa. Assim, os ângulos de Euler entre os sistemas (x, y, z) e (X, Y, Z) são designados por θ' , ϕ' e ψ' . Os ângulos de Euler entre os sistemas (x_ℓ, y_ℓ, z_ℓ) e (x, y, z) são designados por θ'' , ϕ'' e ψ'' .

O vetor campo magnético em relação ao sistema de laboratório é dado por

$$\vec{H} = H \begin{pmatrix} x_\ell \\ y_\ell \\ z_\ell \end{pmatrix}$$

A transformação entre o sistema (x_ℓ, y_ℓ, z_ℓ) e (x, y, z)

é obtida através de

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x_{\ell} \\ y_{\ell} \\ z_{\ell} \end{pmatrix}$$

onde A é a matriz 3×3 construída com os ângulos de Euler θ'' , ϕ'' e ψ'' entre ambos os sistemas.

Os elementos da matriz A são:

$$A = \begin{pmatrix} \cos\psi'' \cos\phi'' - \cos\theta'' \sin\phi'' \sin\psi'' & \cos\psi'' \sin\phi'' + \cos\theta'' \cos\phi'' \sin\psi'' & \sin\psi'' \sin\theta'' \\ -\sin\psi'' \cos\phi'' - \cos\theta'' \sin\phi'' \cos\psi'' & -\sin\psi'' \sin\phi'' + \cos\theta'' \cos\phi'' \cos\psi'' & \cos\psi'' \sin\theta'' \\ \sin\theta'' \sin\phi'' & -\sin\theta'' \cos\phi'' & \cos\theta'' \end{pmatrix}$$

A correlação entre os sistemas (x, y, z) e (X, Y, Z) é dada por

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

onde B é a matriz semelhante a A , obtida substituindo os ângulos θ'' , ϕ'' e ψ'' por θ' , ϕ' e ψ' respectivamente.

A transformação de \vec{H} , descrito em relação ao sistema de laboratório, para o sistema de referência magnético é

$$H \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = HBA \begin{pmatrix} x_{\ell} \\ y_{\ell} \\ z_{\ell} \end{pmatrix}$$

Com esta relação, podemos escrever o termo de Zeeman em função do sistema de laboratório. Inversamente, conhecendo o espectro, os sistemas de laboratório e do cristal, podemos inferir os ângulos de Euler entre os sistemas de eixos magnéticos e do cristal.

Partindo dessas transformações, para reproduzir o sistema de referência adotado na literatura basta supor $\theta''=\psi''=\phi''=0$ e

$$\psi = -\phi'$$

$$\phi = -\psi'$$

$$\theta = \Theta + x_{\ell} \widehat{Z}$$

onde θ é o ângulo formado pelo eixo Z e pela direção do campo magnético, ϕ é o ângulo formado pelo eixo magnético X e pela reta intersecção do plano (X, Y) com o plano (Z, H) ; Θ é o ângulo inicial entre x_{ℓ} e a direção de \vec{H} e, $x_{\ell} \widehat{Z}$ é o ângulo entre x_{ℓ} e H (figura 18).

APÊNDICE 2

Método de Diagonalização de Cauchy

A matriz $\langle H \rangle$ é hermiteana. Se $\langle H \rangle$ é hermiteana então seus elementos H_{ij} satisfazem a relação $H_{ij} = H_{ji}^*$. Seja N a dimensão de $\langle H \rangle$. Esta matriz pode ser diagonalizada por uma transformação unitária U .

Para $\langle H \rangle$ bidimensional e da forma

$$\langle H \rangle = \begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha} & H_{\alpha\beta} \\ H_{\beta\alpha} & H_{\beta\beta} \end{pmatrix}$$

vamos efetuar uma transformação que a torne simétrica. Isto porque o presente método de diagonalização só pode ser usado se $\langle H \rangle$ for simétrica.

Seja

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \lambda^{-i\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha} & H_{\alpha\beta} \\ H_{\beta\alpha} & H_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \lambda^{i\phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha} & H_{\alpha\beta} \lambda^{i\phi} \\ H_{\beta\alpha} \lambda^{-i\phi} & H_{\beta\beta} \end{pmatrix}$$

Escolhendo o fator de fase $\lambda^{i\phi} = H_{\beta\alpha} / |H_{\alpha\beta}|$ teremos

$$\begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha} & |H_{\alpha\beta}| \\ |H_{\alpha\beta}| & H_{\beta\beta} \end{pmatrix}$$

que é simétrica

Escolhemos a transformação unitária U da forma

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \lambda^{i\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta \\ -\text{sen}\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

onde θ é um ângulo de rotação de $\langle H \rangle$

anulado pela transformação $U_1^{(1,2)}$. Escolhendo outro par (α, β) , a transformação $U_1^{(\alpha, \beta)}$ poderá ser de tal modo que o elemento $(1,2)$ deixe de ser nulo. Depois de percorrer todos os valores de $(\alpha, \beta) \neq (1,2)$, o elemento $(1,2)$ terá grande probabilidade de não ser nulo. Aplicamos então, novamente uma transformação $U_2^{(1,2)}$ que diagonalize o elemento $(1,2)$. Fazendo isto sucessivamente, esperamos diminuir os elementos fora da diagonal a valores desprezíveis.

A matriz U no fim do processo será

$$U = U_1^{(1,2)} U_1^{(1,3)} \dots U_1^{(N-1,N)} \dots U_M^{(\alpha, \beta)}$$

onde M é o número de iterações e $(\bar{\alpha}, \bar{\beta})$ é o par no qual interrompemos o processo.

Os elementos $U^{(\alpha, \beta)+} < H > U^{(\alpha, \beta)}$ são calculados por

$$\overline{H_{\alpha\alpha}} = \cos^2 \theta H_{\alpha\alpha} + \sin^2 \theta H_{\beta\beta} - 2 \cos \theta \sin \theta H_{\alpha\beta}$$

$$\overline{H_{\beta\beta}} = \cos^2 \theta H_{\beta\beta} + \sin^2 \theta H_{\alpha\alpha} + 2 \cos \theta \sin \theta H_{\alpha\beta}$$

$$\overline{H_{j\alpha}^{(K)}} = \cos \theta H_{j\alpha}^{(K-1)} - \sin \theta H_{j\beta}^{(K-1)}$$

$$\overline{H_{j\beta}^{(K)}} = \sin \theta H_{j\alpha}^{(K-1)} - \cos \theta H_{j\beta}^{(K-1)}$$

$$\overline{H_{\alpha j}^{(K)}} = \overline{H_{j\alpha}^*}$$

$$\overline{H_{\beta j}^{(K)}} = \overline{H_{j\beta}^*}$$

No programa desenvolvido por nós, utilizamos este método admitindo um erro de $|H_{\alpha\beta}| < 10^{-8}$

APÊNDICE 3

Características do Aparelho usado neste Trabalho

Empregamos neste trabalho dois espectrômetros: o JES-ME-3X da JEOL e o E-12 da Varian. As características deste último estão descritas na referência (29). O espectrômetro que descrevemos é o JES-ME-3X da JEOL, cujo esquema é apresentado na figura 19.

Básicamente, todo espectrômetro tem três elementos: uma fonte de radiação, a amostra que absorve parte da energia irradiada e um detetor, que mede a intensidade da energia transmitida. No caso de um espectrômetro de ressonância paramagnética de elétrons, a fonte de radiação é um emissor de microondas (Klystron) que está ligado a uma fonte de potência (220 V), um "isolador" que não permite reflexão das ondas emitidas, um "atenuador" que regula a intensidade do feixe de microondas e um "medidor de frequências" que escolhe a frequência para uma melhor ressonância dentro de um pequeno intervalo de variação. É que, por motivos técnicos, é mais fácil a construção do espectrômetro com frequência fixa e campo magnético variável. A fonte de microondas pode operar em três bandas: X quando a frequência é 9,5 GHz, Q quando a frequência é de 35 GHz e K quando é de 24 GHz. Como a frequência de microondas pode variar durante as medidas, existe ainda um dispositivo de controle automático da frequência (AFC) que impede variações depois de feito o ajuste.

A cavidade ressonante e a fonte de radiação estão acoplados através de um guia de ondas retangular, que faz a transmissão do feixe muito eficientemente.

A cavidade ressonante é uma caixa cilíndrica ou retangular, onde é colocada a amostra. No espectrômetro da JEOL ela é cilíndrica, do tipo TE011. Ela é projetada de tal modo que o campo

magnético oscilante da microonda fique perpendicular ao campo magnético estático, produzido pelo eletroimã.

No guia de ondas existe um "T híbrido" que permite a separação do feixe da microonda em dois: um que vai para a cavidade ressonante e outro que serve para comparação com o feixe que volta da cavidade. Acoplados ao "T híbrido" existe o "slide screw tuner" cuja finalidade é ajustar estes dois feixes, que vão para o detetor.

O sistema de detecção consta de um "cristal detetor" que transforma a potência, que chega através do guia de onda, em corrente contínua. Como existe muito ruído junto com este sinal, existe um "sistema de modulação", acoplado ao detetor, que sobrepõe ao campo magnético do eletroimã um campo magnético senoidal. É por este motivo que a curva obtida é a derivada primeira da curva de absorção. Um novo ajuste entre a corrente contínua, que sai do detetor e o sinal vindo do sistema de modulação é feito pelo "sistema de detecção de fase". O sinal obtido dessa forma chega ao registrador com muito pouco ruído.

TABELA 1

Relação de proporcionalidade de E e ΔH_E para os eixos X e Y

D	E	H	H_E (G)	ΔH_E (G)	$\Delta H_E/E$
0,18	0,004	0°	6264	360	360/0,004
		90°	5904		
0,19	0,004	0°	6416	361	361/0,004
		90°	6055		
0,15	0,004	0°	5802	351	351/0,004
		90°	5441		
0,15	0,20	0°	6540	1800	1800/0,020
		90°	4740		

TABELA 2

Frequências Vibracionais das Bandas no Infravermelho em cm⁻¹

Cristais Vermelhos

Na₄[(FeEDTA)₂O]·12H₂O

555 (w,sh)	555 (w,sh)
575 (w)	518 (m)
468 (m)	471 (m)
435 (w)	440 (w)
401 (w)	401 (w,sh)
385 (m)	388 (m,s)
368 (w,sh)	370 (w,sh)
310 (s)	313 (s)
255 (s)	261 (s)

onde s=strong sh=shoulder, b=broad, v=very, w=weak e m=medium

TABELA 3

Valores de $A_0 \cdot 10^7$ para a banda 1

(A_i, T_i) \ J	150	180	190	200	230
(650, 133)	1,83	4,32	5,75	7,71	19,01
(1420, 163)	2,32	4,50	5,64	7,09	14,32
(2400, 193)	2,86	4,86	5,86	7,03	12,50
(2960, 233)	3,72	5,62	6,49	7,49	11,74
(4360, 243)	3,92	5,79	6,63	7,61	11,68

TABELA 4

Valores de $A_0 \cdot 10^6$ para a banda 2

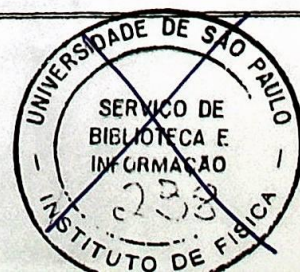
(A_i, T_i) \ J	150	180	190	200	230
(312, 153)	5,94	12,1	15,5	19,9	42,5
(605, 193)	7,20	12,2	14,6	17,6	31,4
(815, 213)	8,46	13,4	15,8	18,7	30,9
(875, 228)	8,36	12,8	14,8	17,2	27,3
(1070, 233)	10,03	15,1	17,5	20,1	31,6

TABELA 5

E= 0,010 cm ⁻¹					
	K	D=0,20 cm ⁻¹	D=0,21 cm ⁻¹	D=0,22 cm ⁻¹	Experimental
Z H	3	1035	915	804	
	8	1026	1143	1250	1100
	1	3191	3512	3832	3500
	5	5288	5391	5491	
	1	9560	9877	10195	9500
X H	8	1543	1573	1401	1500
	2	5940	6068	6238	5700
Y H	8	855	790	720	
	2	6841	6990	7140	6800
E= 0,015 cm ⁻¹					
Z H	3	940	821	670	
	8	1021	1029	1238	1100
	1	3253	3576	3902	3500
	5	5239	5337	5431	
	1	9559	9876	10193	9500
X H	8	1720	1646	1573	1500
	2	5720	5870	6018	5700
Y H	8	777	760	740	
	2	7072	7221	7370	6800
E= 0,020 cm ⁻¹					
Z H	3	805			
	8	1001	1473	1221	1100
	1	3343	3673	4010	3500
	5	5165	5254	5337	
	1	9557	9874	10191	9500
X H	8	1900	1823	1746	1500
	2	5504	5654	5802	5700
Y H	8	788	774	754	
	2	7302	7352	7498	6800

INSTITUTO DE FÍSICA
 Serviço de Biblioteca e
 Informação
 Tombo: 3073

ca. 2



BIBLIOGRAFIA

- (1) S.S. Bhatnagare e K.N. Mathur, "Magnetochemistry" - Macmilan and Co. Ltd. London (1935), pg. 68.
- (2) A. Bose, Proc. Indian Acad. Sci. AL, 754 (1934).
- (3) C.D. Coryell, F. Stitt e L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 59, 633 (1937).
- (4) W.A. Rawlinson, Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci., 18, 195 (1940).
- (5) L.N. Mulay e P.W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., 77, 2693 (1953).
- (6) R.L. Gustafson e A.E. Martell, J. Phys. Chem., 67, 976 (1963).
- (7) H.J. Schugar, C. Walling, R.B. Jones e H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 89, 3712 (1967).
- (8) F.A. Cotton, S.M. Morehouse e J.S. Wood, Inorg. Chem. 3, 1603 (1964).
- (9) H.J. Schugar, G.R. Rossman, C.G. Barraclough e H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 94, 2683 (1972).
- (10) S.J. Lippard, H.J. Schugar e C. Walling, Inorg. Chem., 6, 1825 (1967).
- (11) J. Owen e J.H.M. Thornley, Rep. Progr. Phys., 29, 675 (1966).
- (12) R.M. Wing e K.P. Callahan, Inorg. Chem. 8, 871 (1969).
- (13) O. Sala - tese de doutoramento apresentada ao Departamento de Física da Universidade de São Paulo (1960).
- (14) D.T. Sawyer e P.J. Paulsen, J. Am. Chem. Soc. 80, 1597 (1958).
- (15) R.C.F. Afioni - tese de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade de Brasilia (1972).
- (16) S.J. Lippard, H. Schugar e C. Walling, Inorg. Chem. 6, 10, 1825 (1967).
- (17) A. Earnshaw e J. Lewis, J. Chem. Soc. 396 (1961).
- (18) C. Barraclough, J. Lewis e Nyholm, J., (1959) 3552.
- (19) M.Y. Okamura e B.M. Hoffman, J. Chem. Phys. 51, 3128 (1969).
- (20) A. Abragan e B. Bleaney - "Resonance Paramagnetique Electro-nique des ions de Transition" - P.U. de France (1971).

- (21) Y. Bard, Catalog of Programs for IBM Data Processing Systems (1967).
- (22) J. Wyard , Solid State Biophysics - McGraw Hill (1969).
- (23) K. Kambe, J. of Phys. Soc. Jap., 5, 48 (1950).
- (24) H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala e H. Siebert, Spectrochim. Acta, 13, 192 (1958).
- (25) H. Schugar, G. Rossman, J. Thibeault e H.B. Gray, Chem. Phys. Lett. 5, 26 (1970).
- (26) D.L. Dexter, Phys. Rev. 6, 126, 1962 (1962).
- (27) A. Cotton e B.M. Wing, Inorg. Chem., 4, 867 (1965).
- (28) D.J. Hawkin e W.P. Griffith, J. Chem. Soc. Sec. A, 472 (1963).
- (29) W.M. Pontuschka, tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1973).

ÍNDICE

CAPÍTULO I

Introdução

- Dímeros de Fe(III) em Solução Aquosa 1
- Caracterização de Dímeros em Complexos de Fe(III)HEDTA e Fe(III)EDTA 2
- Propriedades Magnéticas de Dímeros em Complexos de Fe(III)EDTA e Fe(III)HEDTA 5
- Objetivos deste trabalho 7

CAPÍTULO II

Hamiltoniana de Spin

- Hamiltoniana de Spin 9
- Hamiltoniana para $S=1$ 10
- Hamiltoniana para $S=2$ 12
- Cálculos de Ressonância 14
- Cálculos 16

CAPÍTULO III

Preparação de Cristais de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

- Preparação e Cristalização 18
- Descrição do Cristal 20
- Espectro Infravermelho 21

CAPÍTULO IV

Espectros RPE de Cristais de $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

- Equipamentos 23
- Orientação das Amostras 23
- Medidas a Temperatura Ambiente 24
- Medidas a Temperaturas Variáveis 25

CAPÍTULO V

Estudo da Dependência do Espectro RPE com a temperatura

- Relação entre a Área da Curva de Absorção e a Temperatura ..	27
- Programa para Cálculo das Áreas	28
- Relação entre Áreas de Absorção e a Temperatura	28
- Determinação Gráfica do Parâmetro J	29
- Determinação dos Parâmetros A_0 e J pelo Método de Gauss-Newton	30

CAPÍTULO VI

Determinação dos Eixos Magnéticos e dos Parâmetros D e E

- Determinação do Eixo Z	32
- Determinação dos Eixos X e Y	33
- Estimativa do Parâmetro E	33
- Cálculo de D e E	34
- Discussão do Espectro Experimental	34

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES	36
APÊNDICE 1	39
APÊNDICE 2	42
APÊNDICE 3	45
BIBLIOGRAFIA	51

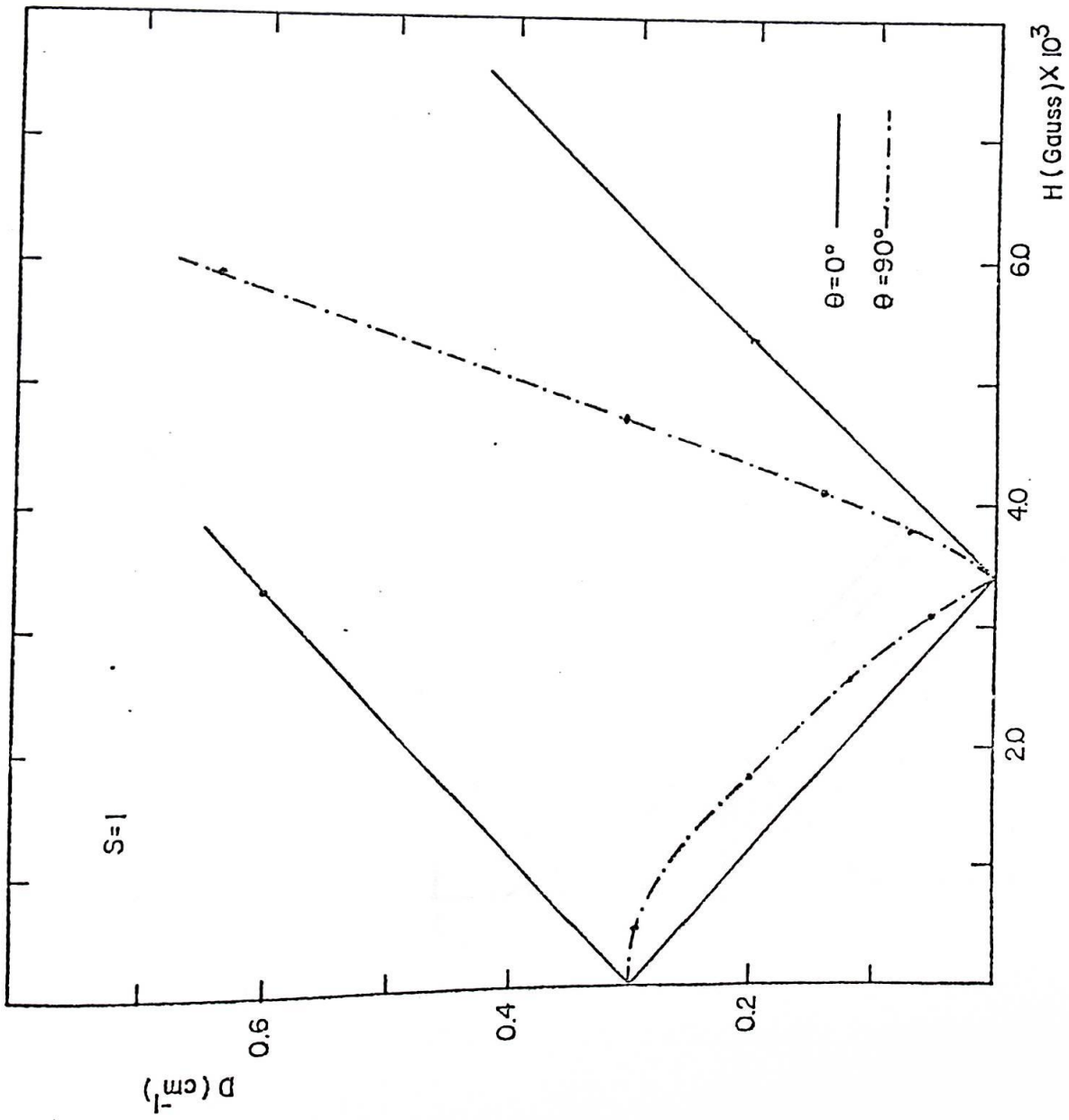


FIGURA 1

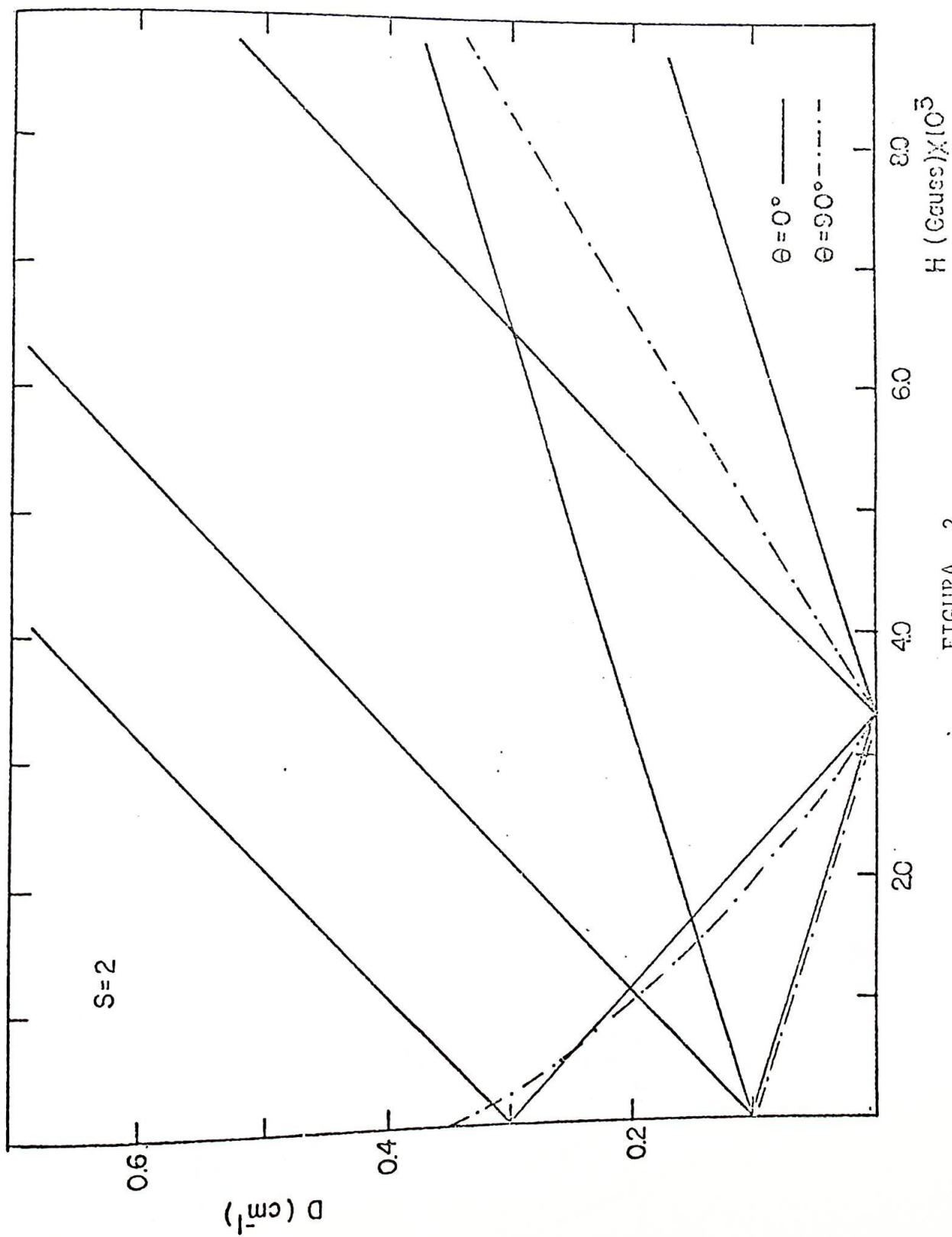


FIGURA 2

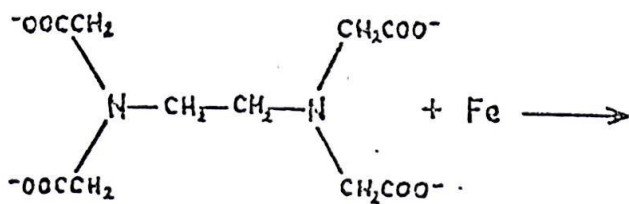


FIGURA 3-a

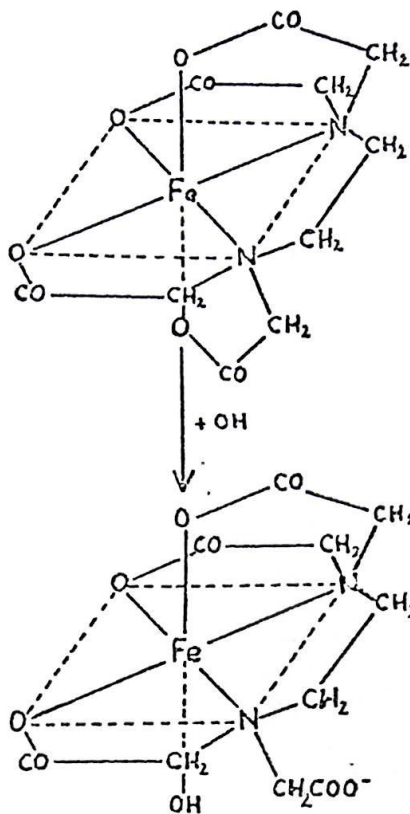


FIGURA 3-b

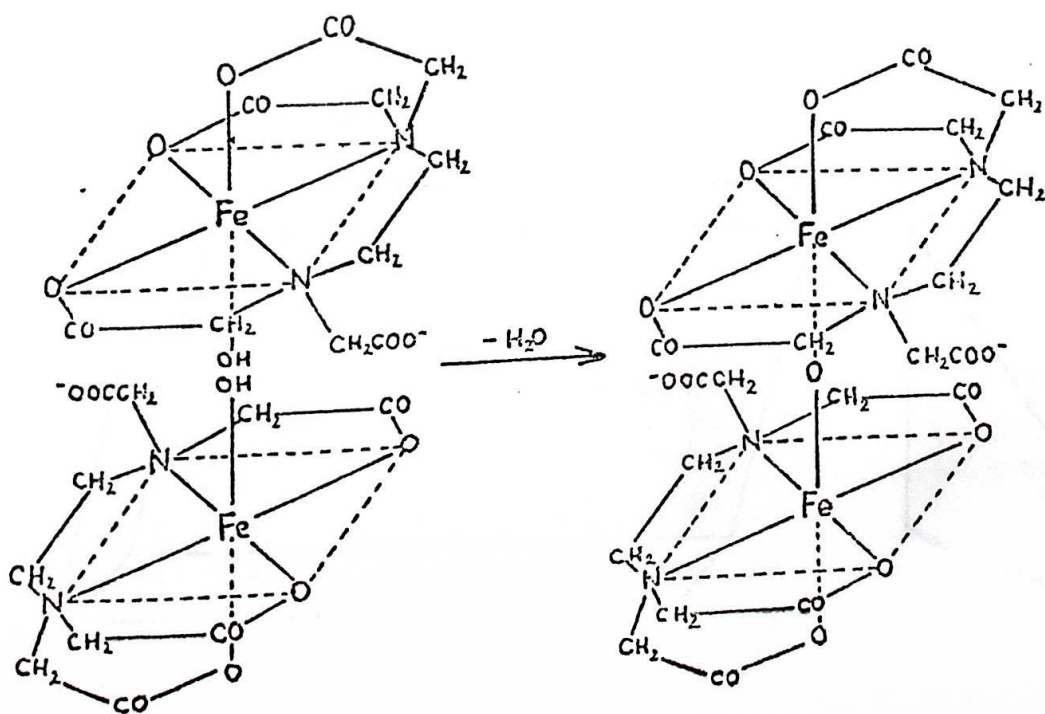


FIGURA 3-c

FIGURA 3-d

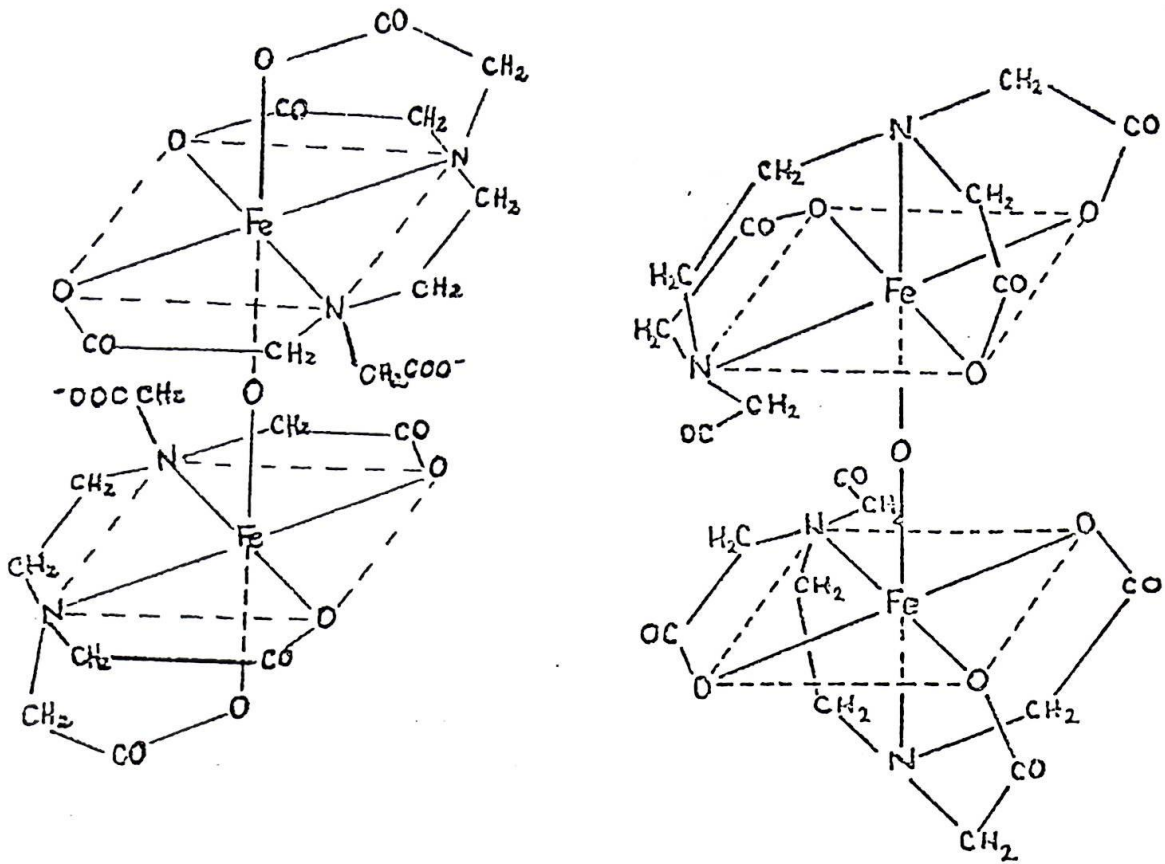


FIGURA 3-e

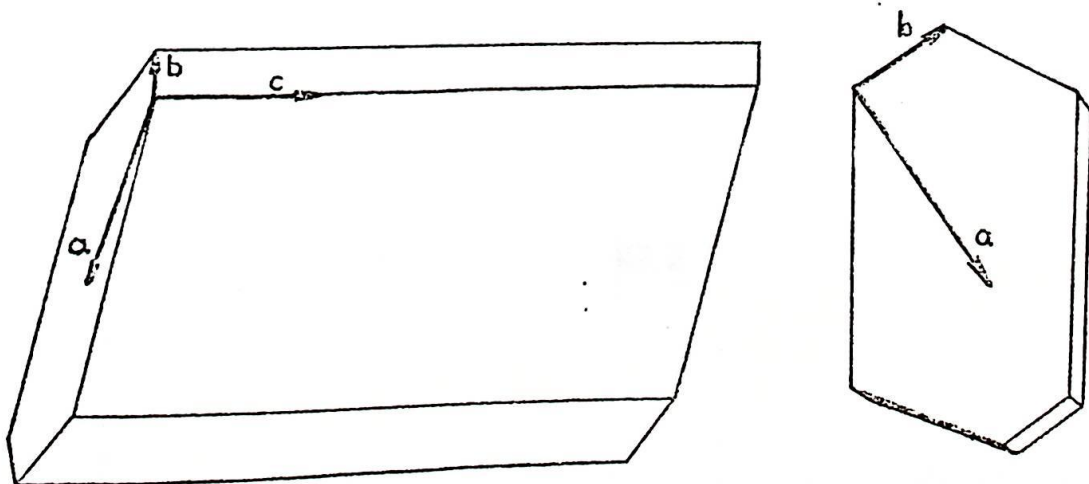


FIGURA 4

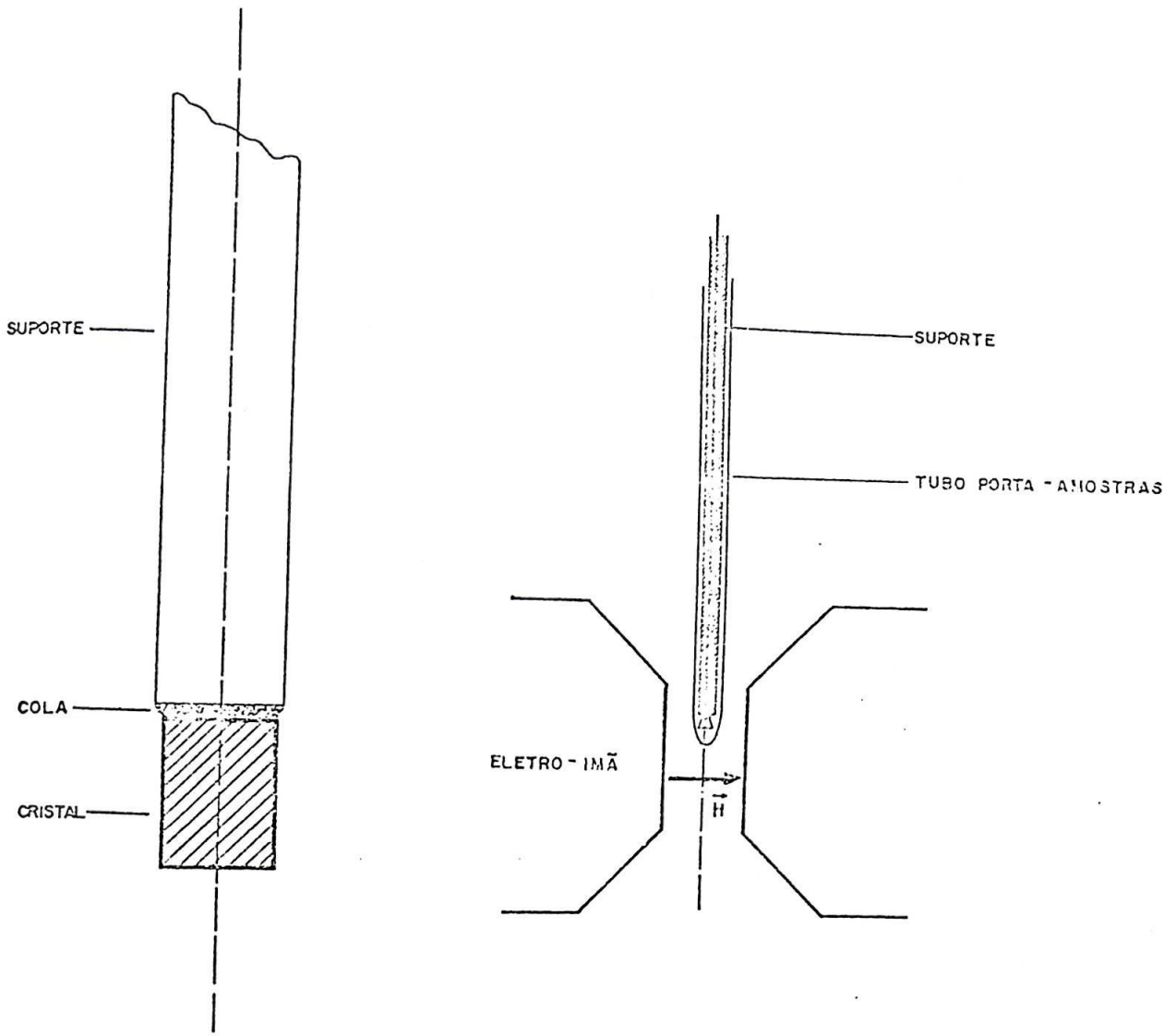


FIGURA 7

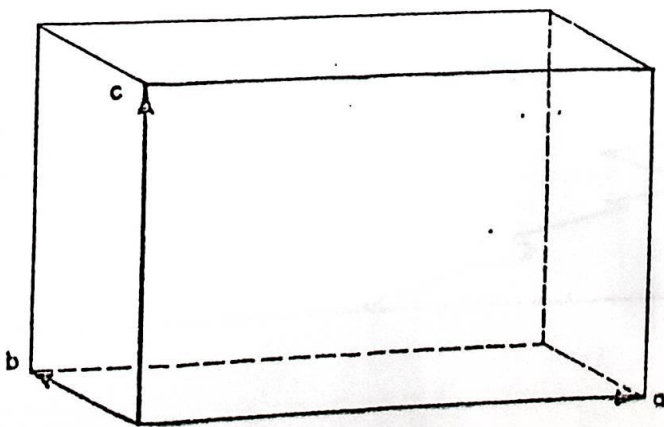


FIGURA 5

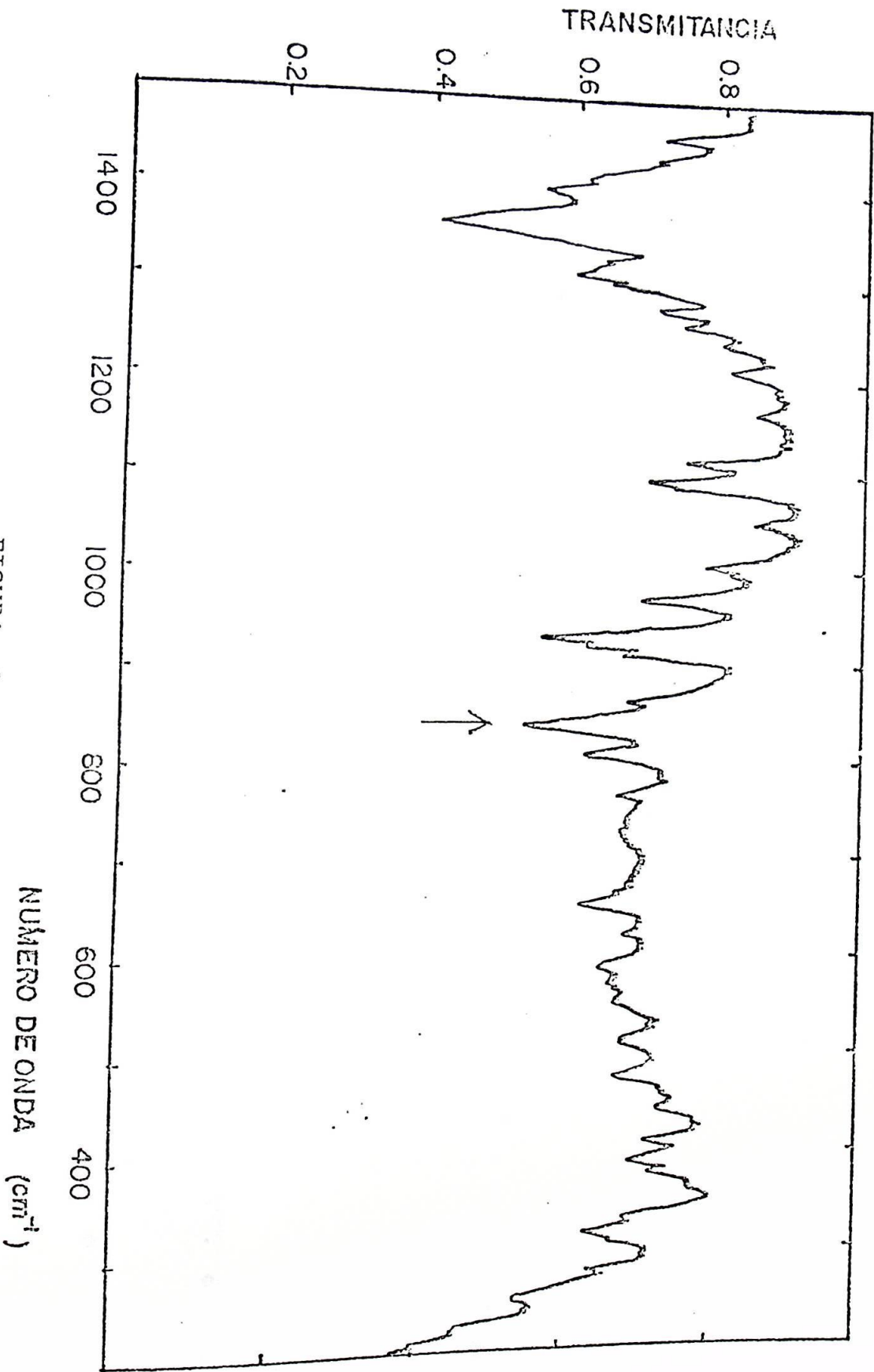


FIGURA 6

NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)

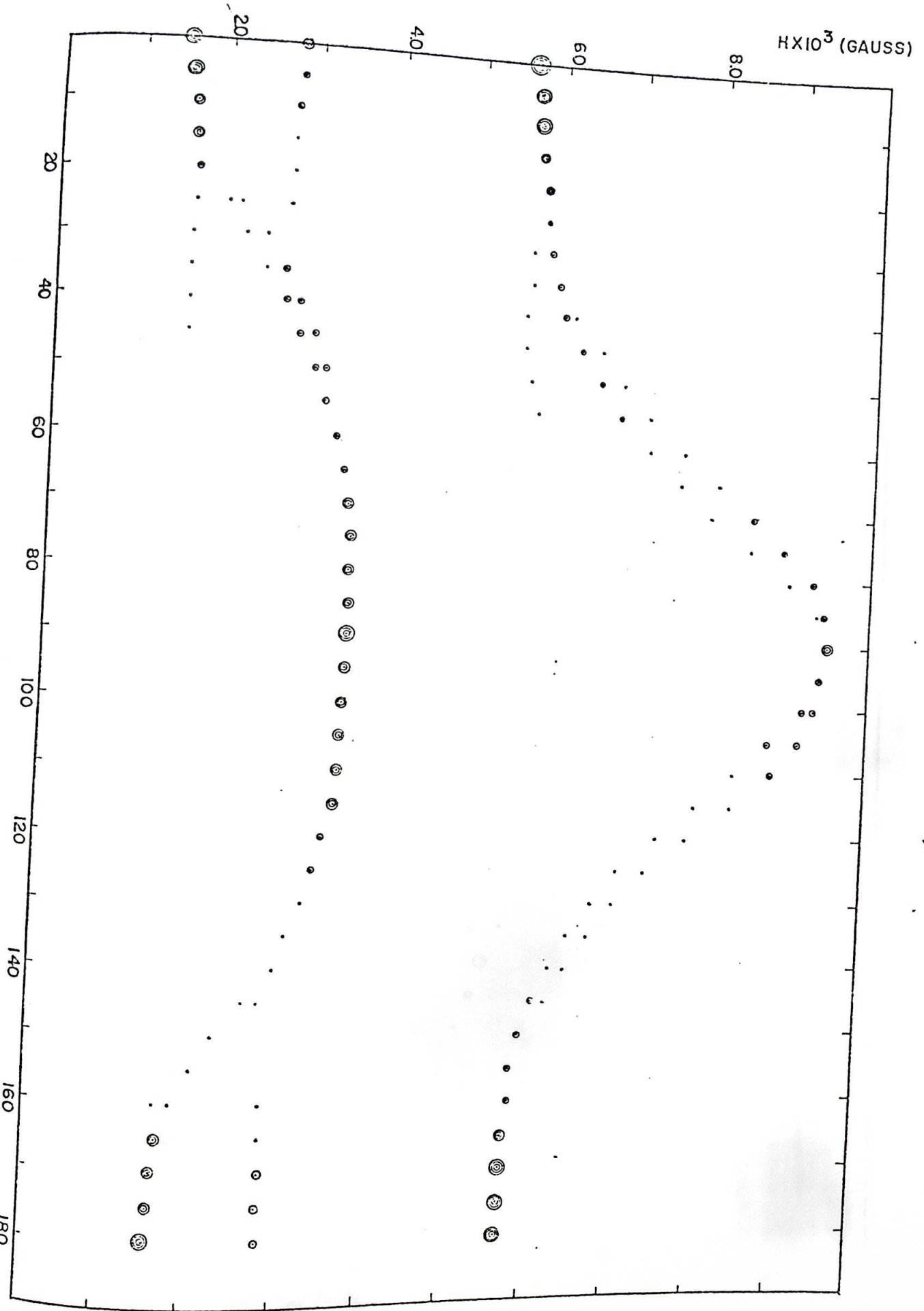
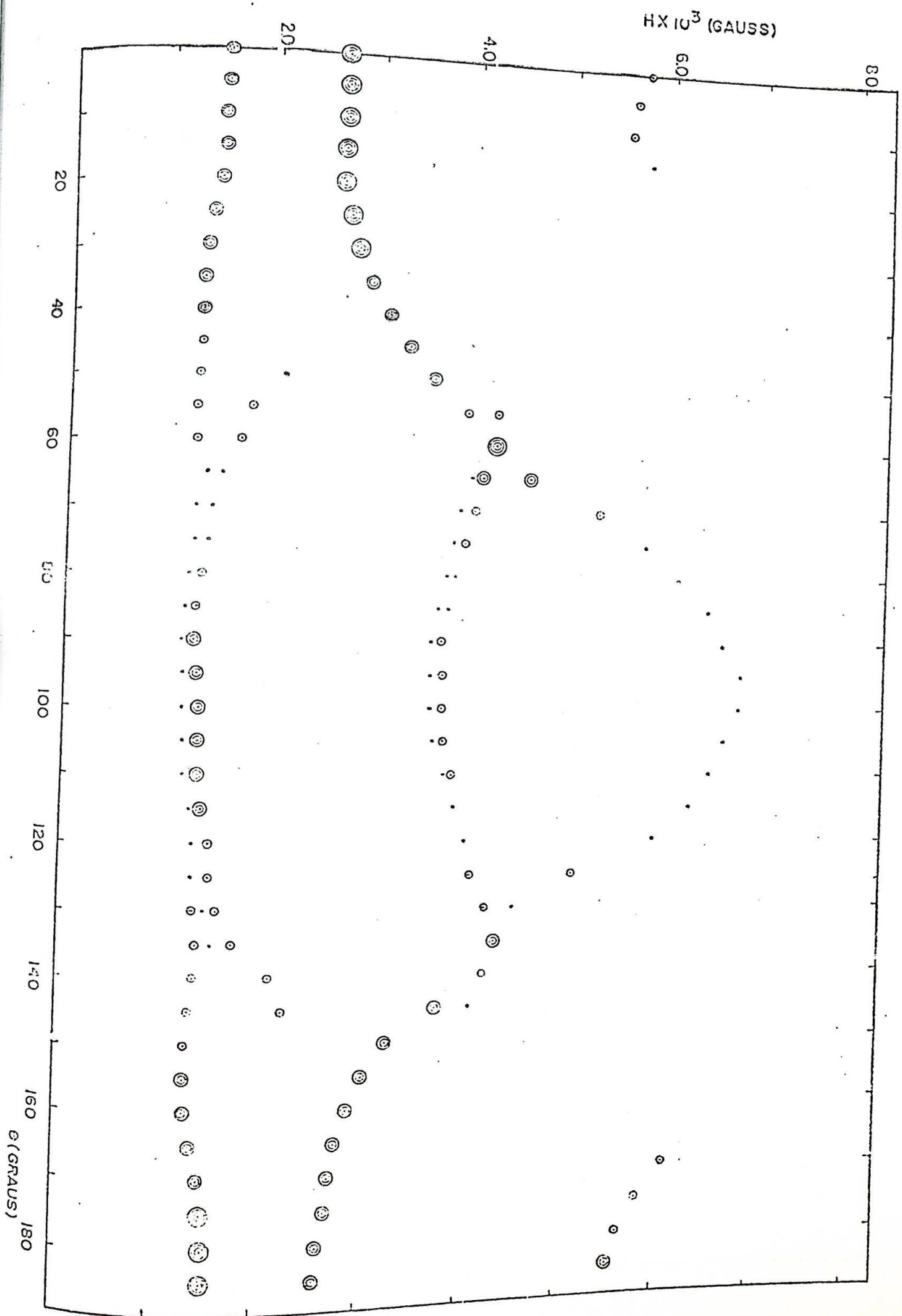


FIGURA 8

θ (GRAUS)



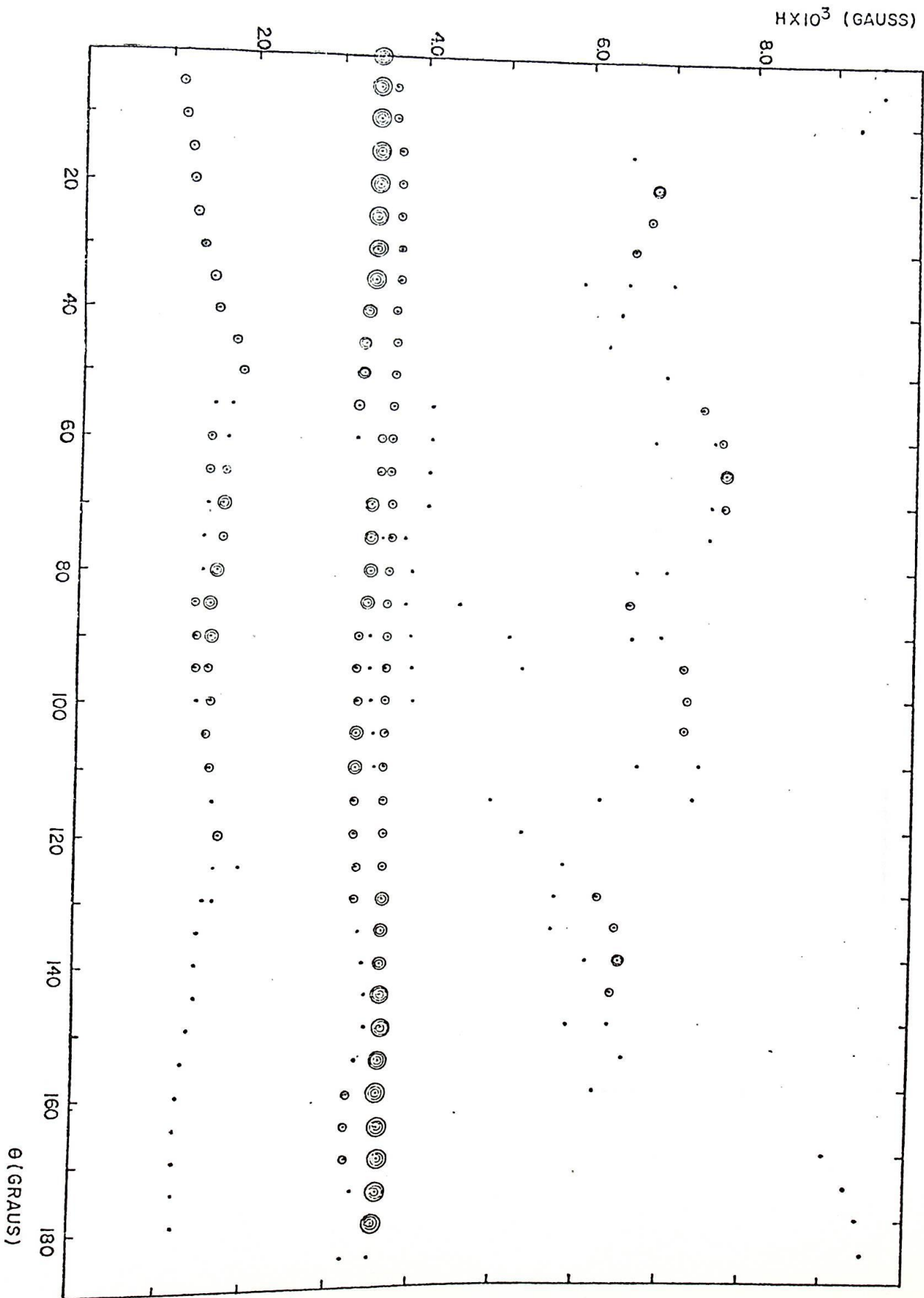


FIGURA 10

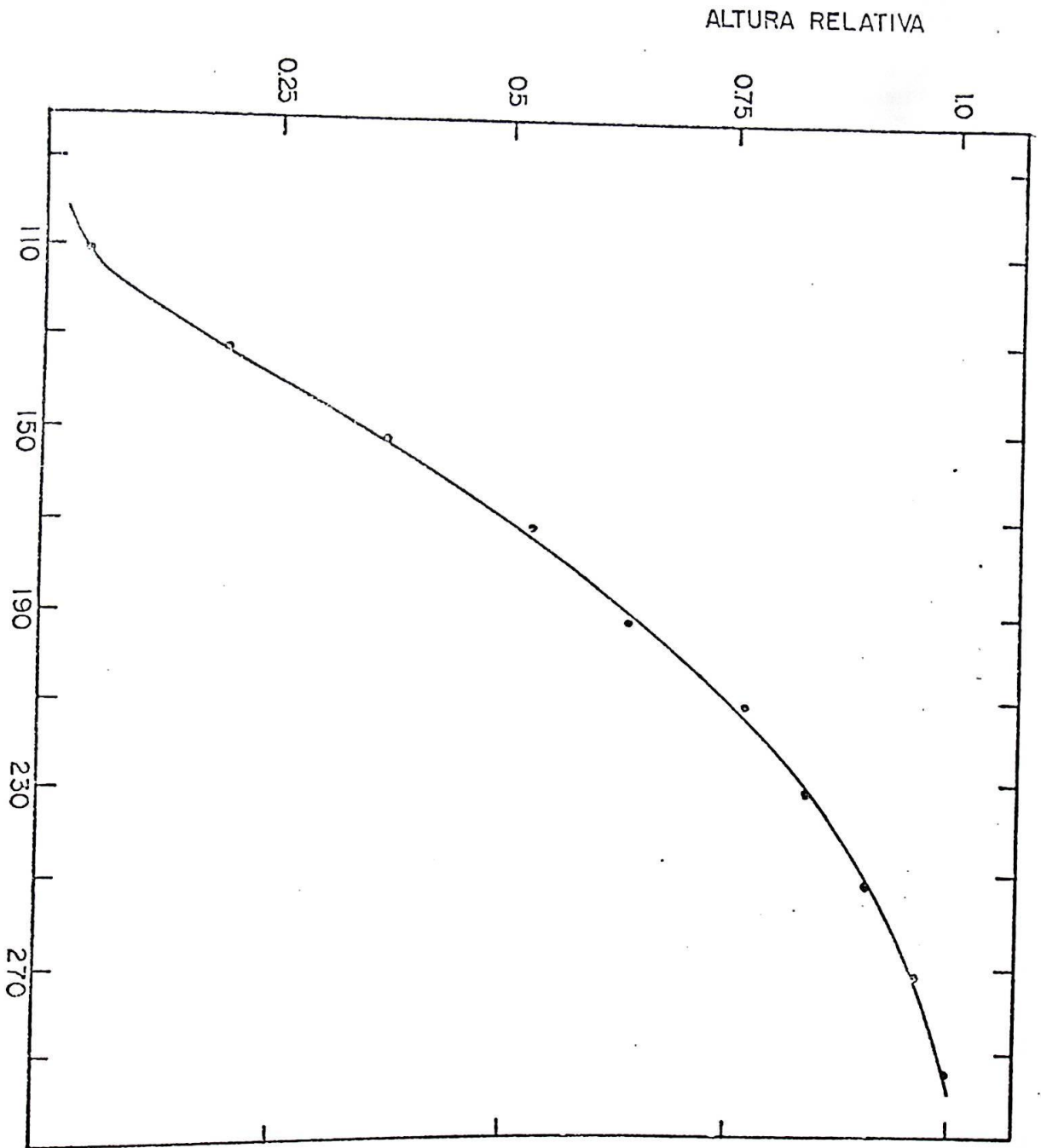


FIGURA 11.

T(K)

ALTURA RELATIVA

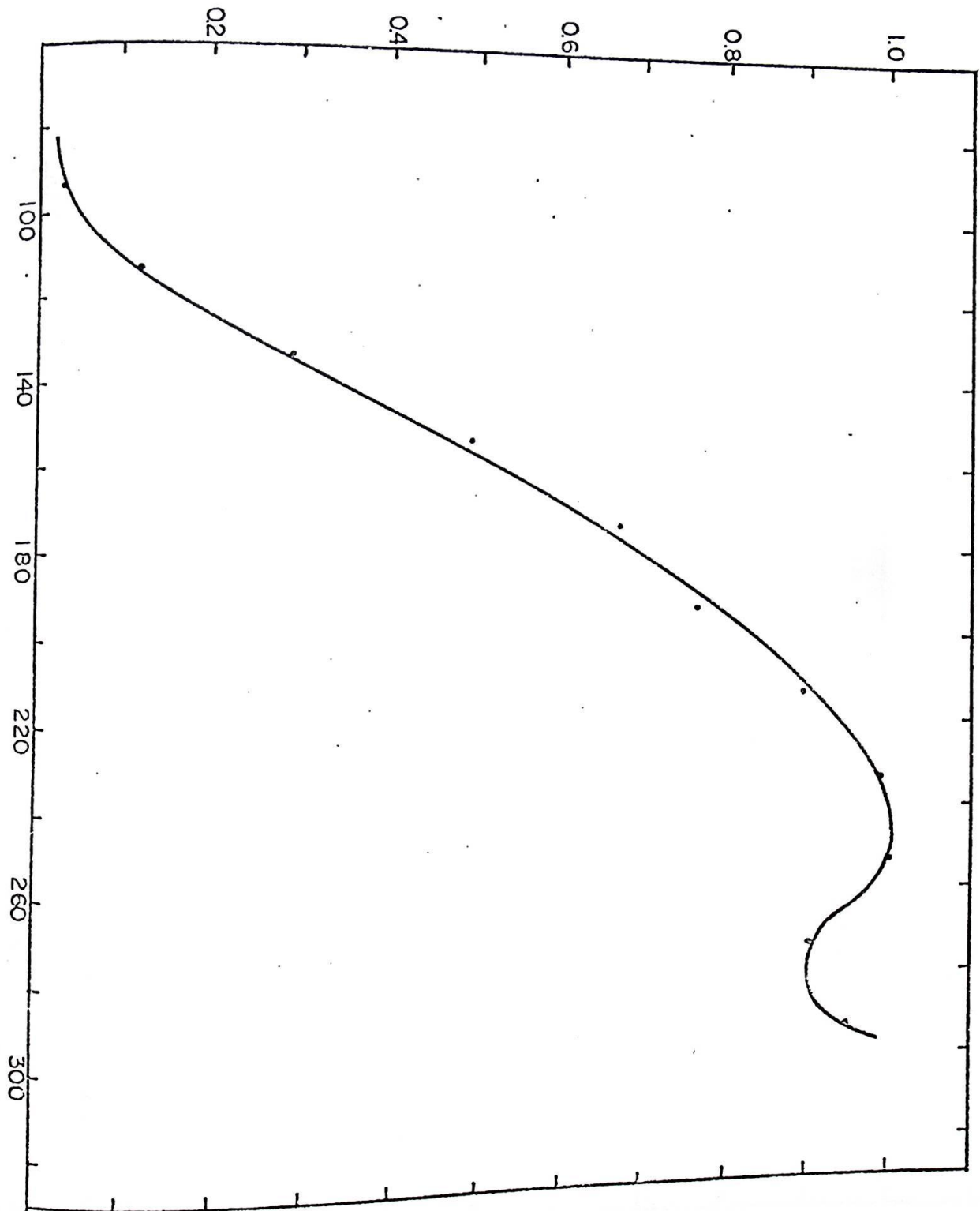


FIGURA 12

T(K)

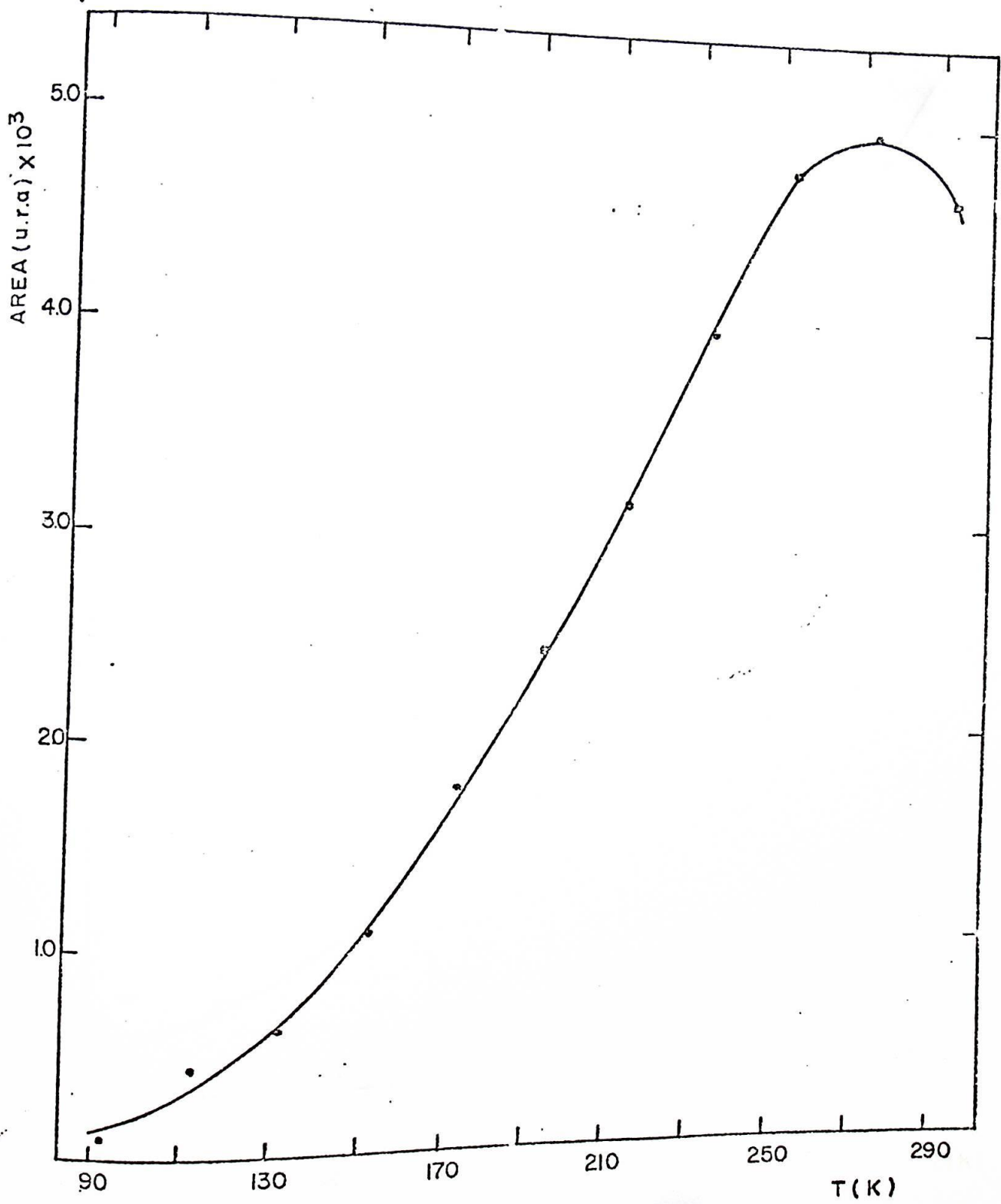


FIGURA 13

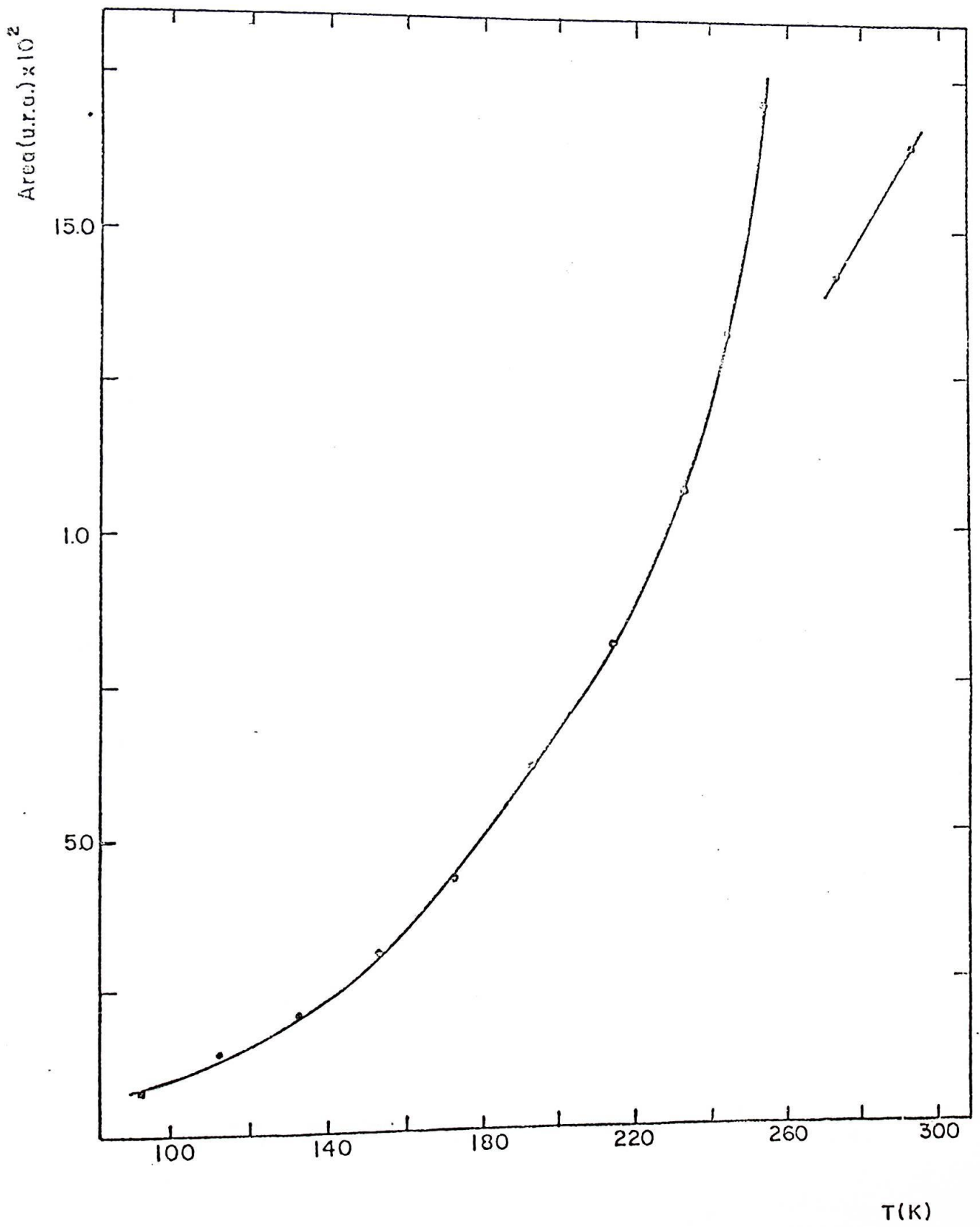


FIGURA 14

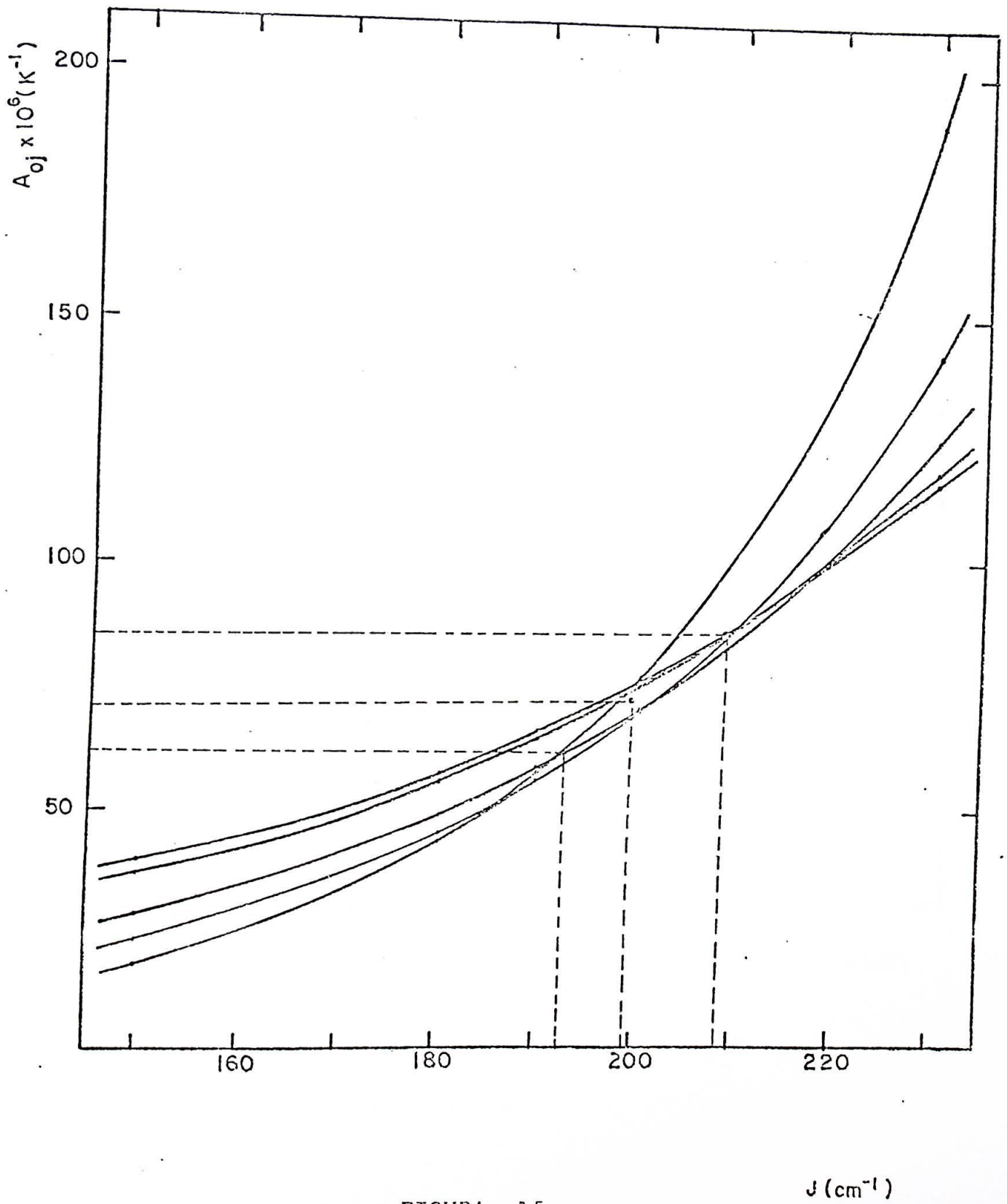


FIGURA 15

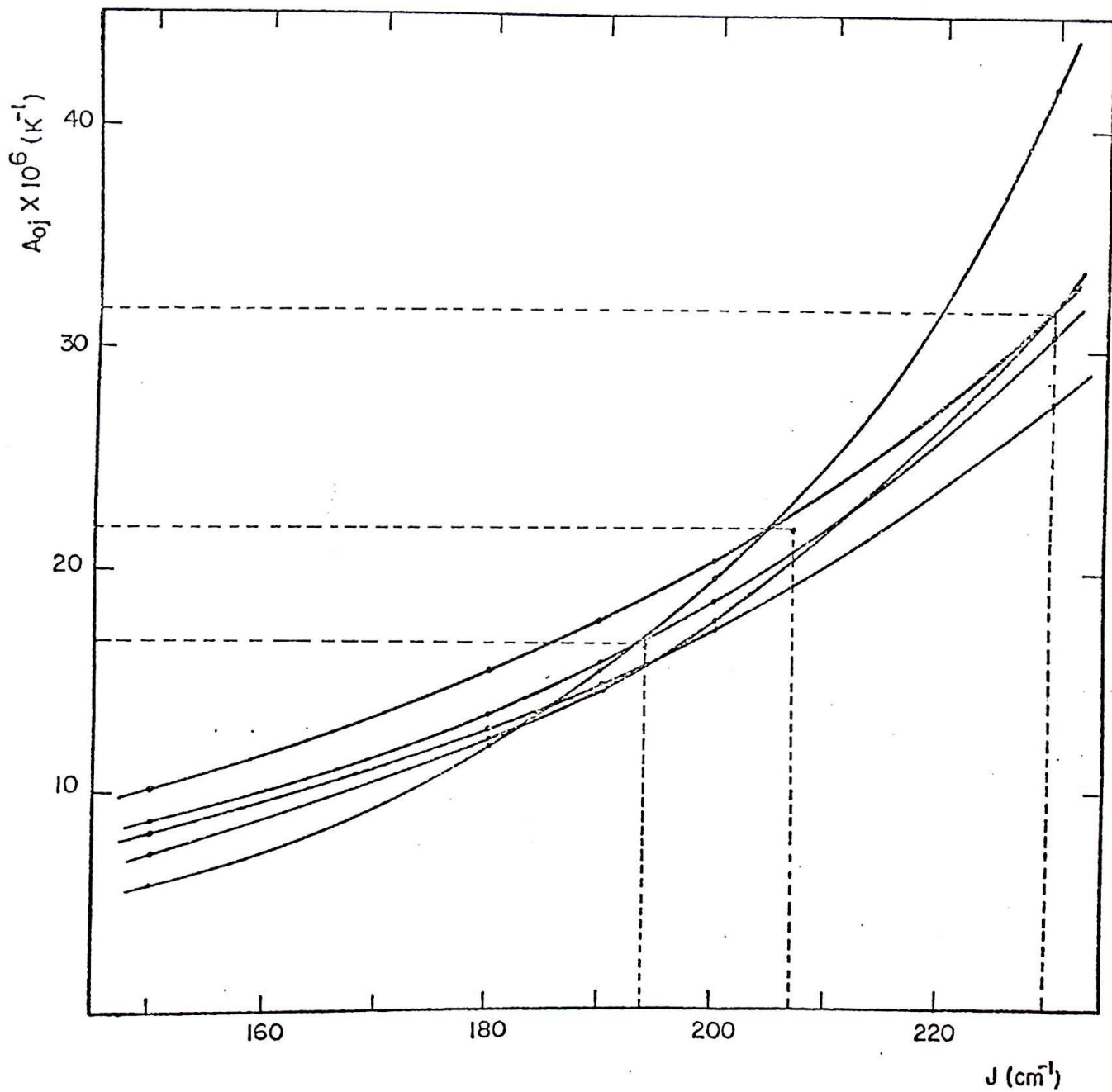


FIGURA 16

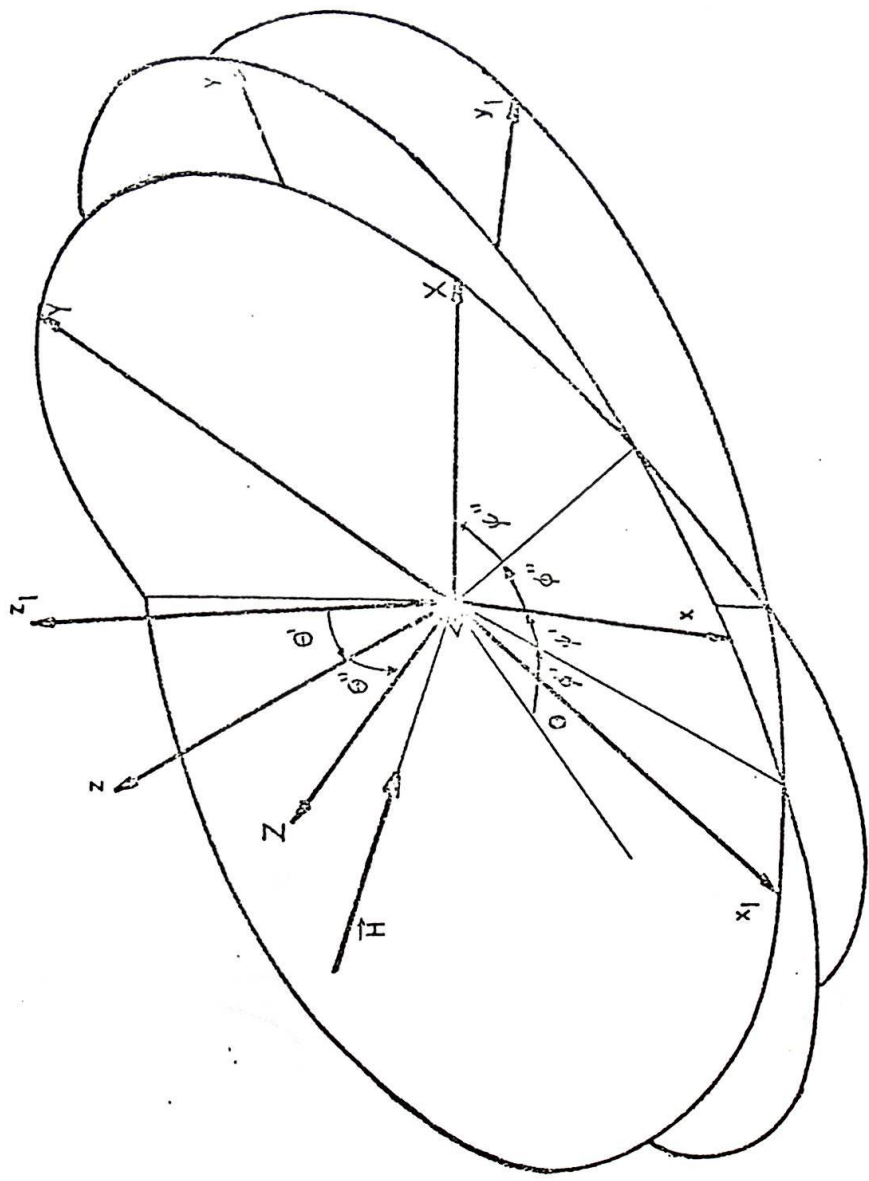
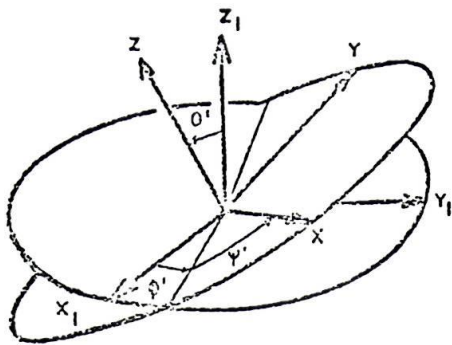
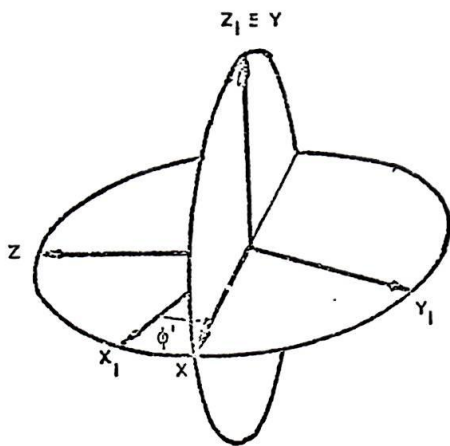


FIGURA 17

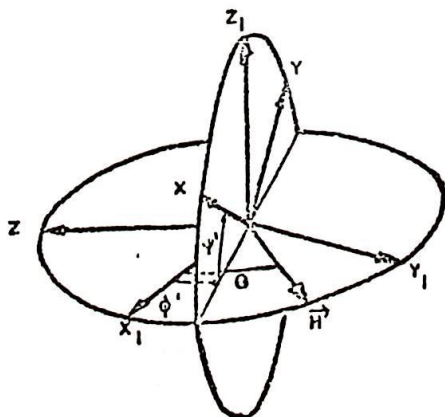
Nosso Sistema



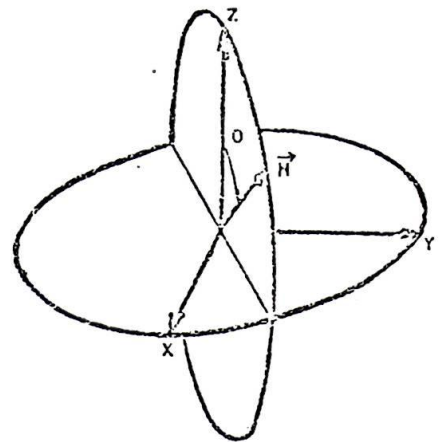
se $\psi' = 0$ e $\theta' = \frac{\pi}{2}$



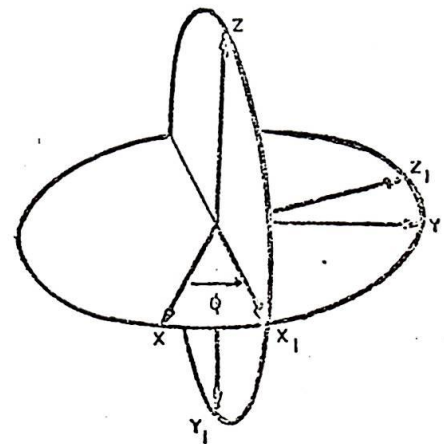
ou



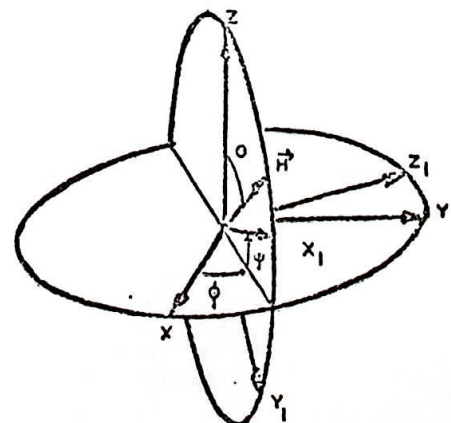
Sistema da Literatura



introduzindo (x_2, y_2, z_2)



ou



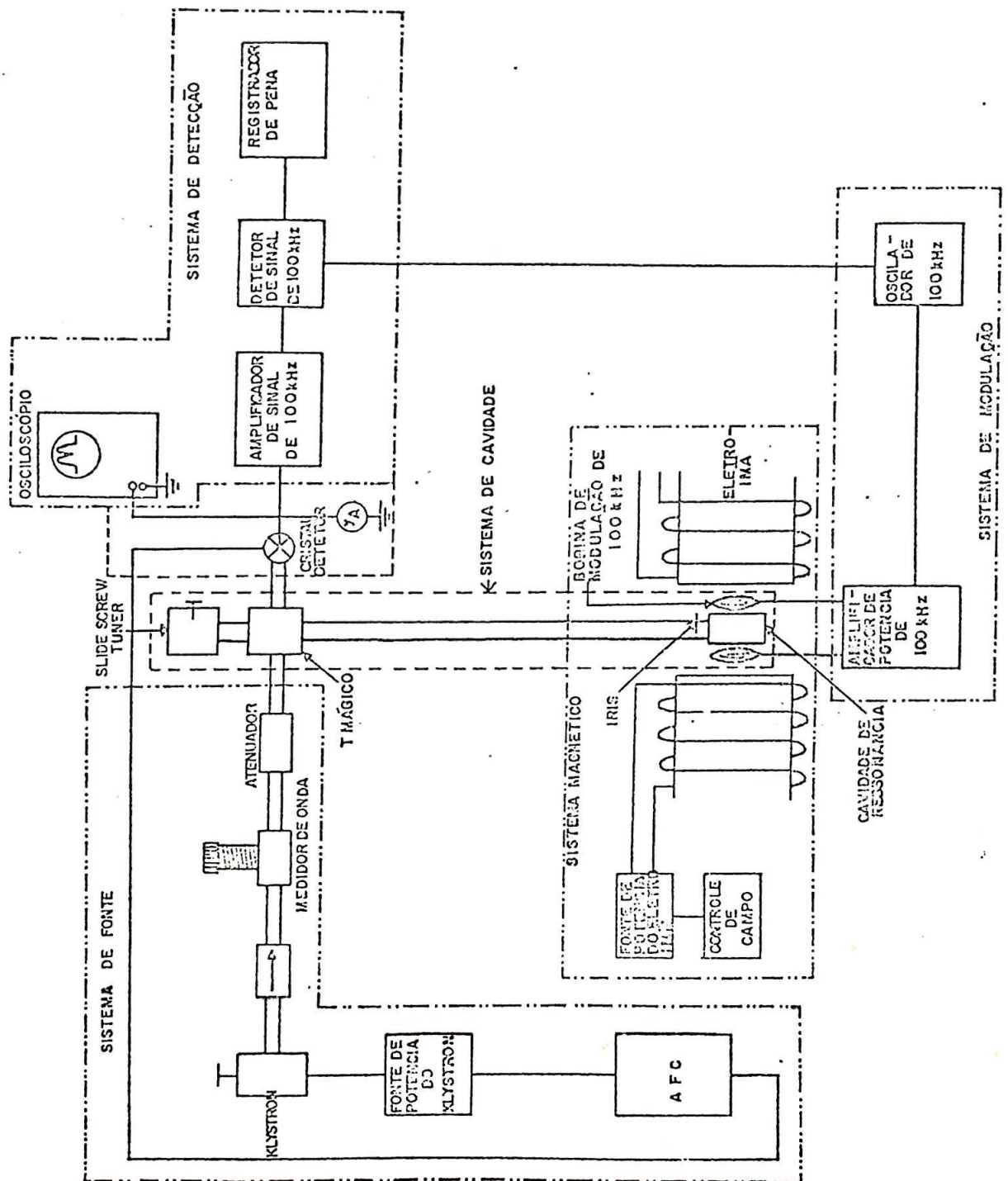


FIGURA 19