UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Estudo Por R.P.E. do Cobre (II)
(α - Amino Isobutirato)

SÉRGIO DA COSTA SAAB

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção de título de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora
Profa. Dra. Maria Cristina Terrile

São Carlos - 1992

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SERGIO DA COSTA SAAB APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26/11/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dra. Maria Cristina Terrão

Prof. Dra. Ligia Cristina de Moura Wainsley

Prof. Dr. Edislan Martin Neto

Dedico aos meus pais
Alfredo Iasbec Saab e
Odília da Costa Saab

EIS, COM EFEITO, EM QUE CONSISTE O PROCEDER CORRETAMENTE NOS CAMINHOS DO AMOR OU POR OUTRO SE DEIXAR CONDUZIR: EM COMEÇAR DO QUE É BELO E, EM VISTA DAQUELE BELO, SUBIR SEMPRE COMO QUE SE SERVINDO DE DEGRAUS, DE UM SÓ PARA DOIS E DE DOIS PARA OS BELOS CORPOS, E DOS BELOS CORPOS PARA OS BELOS OFÍCIOS, E DOS OFÍCIOS PARA AS BELAS CIÊNCIAS ATÉ QUE DAS CIÊNCIAS ACABE NAQUELA CIÊNCIA, QUE DE NADA MAIS É SENÃO DAQUELE PRÓPRIO BELO, E CONHEÇA ENFIM O QUE EM SI É BELO.

O Banquete - Platão

AGRADECIMENTO

À Profa. Maria Cristina Terrile, pela orientação e dedicação durante a realização desse trabalho.

Ao Prof. Otaciro R. Nascimento pelas sugestões e pelas facilidades no uso dos equipamentos do laboratório de biofísica do DFCM.

Ao Prof. Rafael Calvo (Santa Fé - Argentina) pela sugestão do trabalho.

Ao Prof. Claudio J. Magon pela ajuda e amizade.

Ao Prof. Renê Ayres pelas discussões e amizade.

Aos Amigos: Paulo Henrique de Souza, Marta J.F.S.Souza, Ruberley R.de Souza, Salviano A.Leão, Dinis G.Traghetta, M.Cristina F.L.Lara, Itamar Moraes, Cátia Shibuya, Márcio A. Souza e Jesiel F.Carvalho por terem contribuído direta e indiretamente neste trabalho.

Aos Amigos "corticeiros" Virgílio dos Anjos e Leonardo Aparecido Verdério pelo apoio durante estes anos.

Aos técnicos da Biofísica: Isabel (Bel) e Roberto (Beto) pela imensa ajuda nos 'pequenos' problemas e pela grande amizade.

Ao Carlinhos (Gazziro) pelos desenhos e amizade.

Ao Clovis Biscegli, representando a EMBRAPA, pela ajuda dada no final do trabalho e principalmente pela amizade.

A todas bibliotecárias do DFCM em especial a: Célia, Cibely, Mara e Neuza; pelo bom e cordial atendimento no decorrer destes anos e também pela amizade que surgiu naturalmente.

Ao CNPq pela ajuda financeira.

SERVIÇO DE CIENT. E INFORM. - IFQSC
FÍSICA

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - ESTUDOS DE R.P.E. NO COBRE - AMINOÁCIDO E ESTRUTURA CRISTALOGRAFICAS.....	4
2.1 - Considerações Gerais do Cu(II).....	4
2.2 - Ressonância Magnética no Sistema Cobre - aminoácido..	6
2.3 - Interações no Sistema Cobre - Aminoácido.....	8
2.3.1 - Interação Zeeman.....	8
2.3.2 - Interação Hiperfina.....	11
2.3.3 - Interação de Troca.....	12
2.3.4 - Interação Dipolar.....	14
2.4 - Resultados Cristalográficos no Cu(α -AIB) ₂	16
CAPÍTULO III - EXPERIMENTAL.....	20
3.1 - A Amostra.....	20
3.2 - A montagem Para Medidas em R.P.E.....	22
3.3 - Medida Em R.P.E.....	22
3.3.1 - Cristal.....	22
3.3.2 - Solução.....	23
3.4 - Esquema de Análise de Resultados.....	23
3.4.1 - Espectro De Solução Em Complexo de Cu(II).....	26
3.4.2 - Fator Giromagnético.....	27
3.4.3 - Propriedades Eletrônicas.....	31
3.4.4 - Largura De Linha.....	34
3.5 - Medida Em Absorção Ótica.....	35
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E ANÁLISES.....	36

4.1 - Espectros De R.P.E. Em Monocristais.....	36
4.1.1 - Forma De Linha.....	36
4.1.2 - Fator Giromagnético.....	38
4.1.3 - Largura De Linha.....	40
4.2 - Espectros em solução (Temperatura Ambiente e em -160^0) Em R.P.E.....	45
4.3 - Resultados Em Absorção Ótica.....	49
 CAPÍTULO V - CONCLUSÃO.....	 54
APÊNDICE A.....	56
APÊNDICE B.....	60
REFERÊNCIAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

2.1 - Orbitais do íon Cobre.....	5
2.2 - Coordenação Octaédrica no Cu(II).....	5
2.3 - Interação de um Arranjo de Ligantes em Coordenação Octaédrica com os Orbitais do íon Cu(II).....	7
2.4 - Diferenças de Energias entre os Orbitais d do Cu(II) em uma simetria Octaédrica e Tetragonal.....	7
2.5 - Vista da Molécula de Cu(α -AIB) ₂	17
2.6 - Vista do Arranjo em Camadas de átomos de cobre nos Cristais de Cu(α -AIB) ₂	18

CAPÍTULO III

3.1 - Figura do Monocristal de Cu(α -AIB) ₂	21
3.2 - Desenho do Goniômetro e do Porta Amostra.....	24
3.3 - Posição do Cristal em cada Plano.....	25
3.4 - Espectro Típico à temperatura Ambiente de Solução....	26
3.5 - Figura das Transições de Energias do Cu(II).....	26
3.6 - Sistema de Coordenadas Esféricas Para o Campo $\vec{H}$ nos eixos a', b e c referentes ao cristal.....	29
3.7 - Figura mostrando ϵ_z , ϵ_x , $\hat{n}$ e 2α no sistema a', b e c.	33

CAPÍTULO IV

4.1 - Espectros em Banda X e Banda Q Ajustadas pelas curvas Lorentziana e Gaussiana.....	37
4.2 - Variação Angular de $g^2(\theta, \phi)$ em Banda X, Mostrando a	

Curva de Ajuste.....	39
4.3 - Variação Angular de $g^2(\theta, \phi)$ em Banda Q, Mostrando a Curva de Ajuste.....	39
4.4 - Comparação da Variação de $g^2(\theta, \phi)$ nas duas Frequências.....	41
4.5 - Figura da Variação da Largura de Linha em Banda X Mostrando a Curva de Ajuste.....	43
4.6 - Figura da Variação da Largura de Linha em Banda X Obtida na Referência [36].....	43
4.7 - Figura da Variação da Largura de Linha em Banda Q	45
4.8 - Espectro do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ em solução aquosa à temperatura Ambiente.....	46
4.9 - Gráfico da Dependência da Largura de Linha com o número quântico magnético m_i	46
4.10 - Espectros à solução Congelada (-160°).....	48
4.11 - Níveis de Energias num Sistema de Simetria Axial....	49
4.12 - Curva da Absorção Ótica do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	50

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 - Distâncias e ângulos entre ligações com desvios padrões.....	19
Tabela IV.1 - Valores dos parâmetros obtidos em banda X e banda Q.....	52
Tabela IV.2 - Valores dos parâmetros obtidos pela referência [36].....	53

ABSTRACT

In this work is presented a study of the complex $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$, using E.P.R. spectroscopy at room temperature, in two frequency bands (9.7 and 34 GHz).

The E.P.R. spectra, in both bands and any direction of the external magnetic field consist of a single resonance line. This fact can be understood considering the exchange narrowing between non-equivalent Cu(II) ions.

The elements of the $\bar{g}$ tensor and line width were determined from the angular dependence of the E.P.R. spectrum, in three ortogonal crystal planes $a'b$, $a'c$ e ab ($a'=bxc$).

The angular dependence of the $\bar{g}$ tensor reflects the molecular properties of the complex $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$, the axial symmetry of the molecule and the orientation on the crystal unit cell.

The most important contributions to the line width were found to be: 2D dipolar interactions, the residual Zeeman effect and defects compatible to the symmetry of the crystal.

The exchange parameter, $|J'| \cong 0.34 \text{ K}$, was obtained from the residual Zeeman contribution to the line width (Q band). The low dimension found for dipolar interations agrees with crystallographic results.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados estudos de $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$, utilizando-se a técnica de R.P.E. à temperatura ambiente nas frequências de 9,7 GHz e 34 GHz.

Os espectros de R.P.E. mostram uma única ressonância tanto em banda X (9,7 GHz) quanto em banda Q (34 GHz), devido ao efeito de estreitamento por troca.

Os valores das componentes do tensor $\bar{g}$ e da largura de linha foram determinados a partir dos espectros obtidos variando o ângulo entre $\vec{H}$ e os eixos do cristal a' , b e c em três planos $a'b$, $a'c$ e bc .

O tensor $\bar{g}$ reflete as propriedades moleculares do complexo, com o íon Cu(II) em uma simetria axial e também a orientação destas moléculas dentro da cela unitária do cristal.

A variação angular da largura de linha é analisada em termos da simetria do íon Cu(II) na rede cristalina e das contribuições das interações dipolar e Zeeman Residual.

O parâmetro da interação de troca, $|J'|$, é obtido através da contribuição da interação Zeeman Residual na largura de linha, $|J'| \approx 0,34$ K. É também observada uma característica magnética bidimensional no complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$, concordando com os resultados cristalográficos.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Na natureza há numerosas proteínas e enzimas que contêm íons de metais de transições em seus sítios ativos. Estes sítios ativos estão associados a uma variedade de funções biológicas essenciais para a vida, como por exemplo o transporte de oxigênio.

O estudo de íons de metais de transições em sistemas biológicos é de interesse tanto para biólogos quanto para químicos e físicos. A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) tem dado importantes contribuições nesses estudos [3,7,34] e dentre estes metais o mais estudado neste tipo de sistema é o cobre. Com respeito ao interesse biológico destes sistemas devemos recordar que há várias proteínas que contêm cobre [15]. Além disto, o cobre apresenta características físicas que fazem mais simples seu estudo tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Do ponto de vista experimental permite ser observado a ressonância a temperatura ambiente devido seu longo tempo de relaxação spin-rede [3]. No aspecto teórico o íon Cu(II) possui em sua configuração fundamental a camada 3d incompleta, além do que há um elétron por sítio, e em princípio as propriedades eletrônicas do íon são facilmente descritas. O hamiltoniano de spin é simples já que o íon de Cu(II) pode ser tratado como um spin efetivo $S=1/2$. Todavia, os complexos de Cu(II) assumem uma ampla variedade de geometrias de coordenação. No caso do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ que é o complexo estudado neste trabalho, o

sítio ocupado pelo cobre é de simetria quadrado planar distorcido (simetria axial).

Neste trabalho são apresentados os resultados das medidas por R.P.E. no complexo cobre - aminoácido na forma de monocristal e em solução (temperatura ambiente e à temperatura de -160° C), como também no espectrofotômetro de absorção ótica (visível), sendo este realizado com amostra monocristalina.

Descreveremos de forma geral a ressonância magnética no complexo cobre - aminoácido em um sistema de spins acoplados, onde a interação de troca é muito importante. Porém a análise de outras interações tais como: Zeeman, Hiperfina e dipolar, é importante para entendermos as propriedades eletrônicas e magnéticas. Estas propriedades são estudadas a partir do tensor $\bar{g}$ e da largura de linha do espectro de ressonância.

A partir do tensor $\bar{g}$ é analisado a estrutura eletrônica de cada íon de cobre, A e B, na rede cristalina, estimando os valores de $g_{\perp}$, $g_{\parallel}$ como também os ângulos moleculares θ_m e ϕ_m de cada íon.

Através da largura de linha do espectro de ressonância, a bidimensionalidade magnética do complexo pode ser evidenciado. Isto é analisado através da contribuição da interação dipolar na largura de linha para um sistema bidimensional. O valor da interação de troca entre íons de cobre não equivalentes mais próximos é calculado através da contribuição da interação Zeeman Residual na largura de linha.

O trabalho está dividido em cinco capítulos, contando com este. No capítulo II faremos estudos de R.P.E. em cobre - aminoácido analisando as interações envolvidas no complexo e mostrando os resultados cristalográficos. No capítulo III será descrito a parte experimental. Mostraremos a obtenção do complexo em solução aquosa e na forma monocristalina. São descritas a montagem da amostra no espectrômetro de R.P.E.

assim como as medidas. Esquematizaremos a análise de resultados obtidos por R.P.E. e por fim descreveremos a medida feita em absorção ótica. No capítulo IV serão discutidos os resultados obtidos em R.P.E (monocristal e solução) e absorção ótica. Finalmente no capítulo V será feita a conclusão do trabalho.

CAPÍTULO II

ESTUDOS DE R.P.E. NO COBRE - AMINOÁCIDO E ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA

Neste capítulo descreveremos algumas considerações sobre o íon cobre (II) presos a ligantes; descreveremos de forma geral a ressonância magnética no complexo Cobre - aminoácido, mencionando suas características principais. A partir disto analisaremos as interações que ocorrem neste sistema. Por fim mostraremos os resultados cristalográficos no complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$.

2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS DO $\text{Cu}(\text{II})$

Tendo nove elétrons d, o íon cobre pode ser considerado simplesmente como um único 'buraco' no orbital d sendo suas funções de onda ilustradas na figura 2.1. Para cada orbital ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xz} , d_{zy} , d_{xy}) o cobre(II) interage diferentemente com cada ligante na estrutura. A mais simples estrutura é a coordenação de ligantes octaédrica como mostra a figura 2.2, na qual seis ligantes estão em iguais distâncias do íon Cu^{2+} ao longo dos eixos x, y e z. A interação de um arranjo de ligantes em coordenação octaédrica com os orbitais do Cu^{2+} está indicado na figura 2.3. Os ligantes estarão carregados negativamente o 'buraco' carregado positivamente interagirá mais fortemente com os ligantes nos seus orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} do que nos orbitais

Figura 2.1

Os cinco orbitais do íon Cu(II) . Cada orbital pode conter dois elétrons com spins opostos. Os índices correspondem a forma angular do orbital.

Figura 2.2

Coordenação octaédrica de átomos ligantes, tendo ao centro o Cu(II)

d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} ; como mostra a figura 2.4, onde os dois grupos de orbitais estão separados por uma energia Δ , em uma simetria octaédrica. Podemos também, ter uma menor simetria na estrutura (Cu^{2+} mais ligante) como por exemplo uma distorção tetragonal da simetria octaédrica. Isto ocorre quando a separação do ligante ao longo do eixo z é alongado (ou diminuído). A coordenação axial de ligantes é bastante encontrada na prática, como mostra a figura 2.4 onde temos $d_{x^2-y^2}$ como a energia mais baixa.

2.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NO SISTEMA COBRE - AMINOÁCIDO

Neste complexo cobre aminoácido os íons de Cu(II) no plano estão a distâncias pequenas entre si, aproximadamente 5Å. Desta maneira, as interações entre momentos magnéticos de spins são predominantes, já que o campo magnético local produzido por um spin que varia com o tempo devido a sua precessão ao redor de $\vec{H}$, reorienta os seus vizinhos. Por esta razão é necessário considerar a amostra como um sistema de um só spin, somando todos os spins do sistema, e que as transições se produzem em estados desse spin total. Este tipo de sistema como é o caso do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ denomina-se sistema de spins acoplados.

Uma característica importante em um espectro de R.P.E., no sistema de spins acoplados, é o efeito de estreitamento da linha de ressonância pela interação de troca. A interação de troca modula as interações que não comutam com ela, produzindo um estreitamento da largura de linha do espectro de ressonância. Esta teoria foi desenvolvida por Anderson [31] e também por Kubo e Tomita [39]. Com base nessa teoria a forma de linha de ressonância em sistema de spins acoplados, deverá ser lorentziana [3,4,26] para o limite de tempos curtos e não gaussiana como acontece em sistemas onde há íons isolados [4].

Figura 2.3

Interação de um arranjo de ligantes em coordenação octaédrica com os orbitais Cu(II). O Cu(II) possui energia maior quando está ocupando o orbital e_g .

Figura 2.4

Diferença de energias entre os orbitais d do íon Cu(II) em uma simetria octaédrica e tetragonal.

2.3- INTERAÇÕES NO SISTEMA COBRE - AMINOÁCIDO

As interações que ocorrem no sistema de ions na rede cristalina $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ em presença de um campo magnético externo $\vec{H}$ são descritos pelo hamiltoniano efetivo, $\mathcal{H}$, dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{hp}} + \mathcal{H}_d$$

onde :

$\mathcal{H}_z$ é a interação Zeeman entre o campo $\vec{H}$ e os elétrons dos sítios A e B ; $\mathcal{H}_{\text{ex}}$ é a interação de troca entre eles; $\mathcal{H}_{\text{hp}}$ é a interação hiperfina dos spins eletrônicos com seus respectivos núcleos; $\mathcal{H}_d$ é a interação dipolar magnética entre os spins eletrônicos.

Consideremos nestas interações que na rede cristalina (como será escrito na seção 2.4) há dois ions de cobre não equivalentes A e B (com spin efetivo $S = 1/2$), por cela unitária tendo N celas na rede.

Vamos agora explicar cada uma daquelas interações.

2.3.1- INTERAÇÃO ZEEMAN

Os tensores giromagnéticos correspondentes ao cobre no sítio A é $\vec{g}_A$ e do sítio B é $\vec{g}_B$. Sabendo que o momento magnético eletrônico é dado por:

$$\vec{\mu} = - \beta \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$$

onde β é o magnéton de Bohr

Então para os dois sítios de Cu temos:

$$\vec{\mu} = - \beta (\vec{g}_A \cdot \vec{S}_A + \vec{g}_B \cdot \vec{S}_B) \quad (2-1)$$

onde

$$\vec{S}_A = \sum_{i=1}^n \vec{S}_{Ai} \quad ; \quad \vec{S}_B = \sum_{i=1}^n \vec{S}_{Bi}$$

$\sum$ indica soma sobre todas as celas unitárias. $\vec{S}_A$ e $\vec{S}_B$ são os spins efetivos do cobre A e B em cada cela unitária.

Em presença de um campo magnético externo $\vec{H}$ a interação é descrita pelo hamiltoniano Zeeman:

$$\mathcal{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2-2)$$

Substituindo (2-1) em (2-2) obtemos:

$$\mathcal{H}_z = \beta \cdot \vec{g}_A \cdot \vec{S}_A \cdot \vec{H} + \beta \cdot \vec{g}_B \cdot \vec{S}_B \cdot \vec{H} \quad (2-3)$$

Neste sistema é conveniente reescrever o hamiltoniano Zeeman na forma:

$$\mathcal{H}_z = \beta \cdot \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \beta \cdot \vec{S} \cdot \vec{G} \cdot \vec{H} = \mathcal{H}_z^0 + \mathcal{H}_z' \quad (2-4)$$

isto é feito através de algebra elementar a partir da equação (2-3), sendo:

$$\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B; \quad \vec{S} = \vec{S}_A - \vec{S}_B$$

$$\vec{g} = \frac{\vec{g}_A + \vec{g}_B}{2} \quad ; \quad \vec{G} = \frac{\vec{g}_A - \vec{g}_B}{2}$$

O tensor $\vec{g}$, do hamiltoniano $\mathcal{H}_z^0$, mistura o spin total do sistema e descreve a posição de ressonância do espectro.

Como $\bar{g}_A$ e $\bar{g}_B$ estão relacionados através de uma operação de simetria C_2 em torno de b e para pequena anisotropia de $\bar{g}$, $\bar{G}$ é pequeno e $\mathcal{K}_z^0$ resulta na contribuição mais importante do hamiltoniano Zeeman.

O termo $\mathcal{K}_z'$, que chamaremos de interação Zeeman residual, contém a diferença de energia Zeeman dos dois sítios magneticamente não equivalentes. Esta interação é responsável pela separação das linhas dos sítios A e B, que haveria no espectro de R.P.E. na ausência da interação de troca em um cristal diluído [3,7,29].

Ao considerar que a interação Zeeman residual não comuta com a interação de troca, $[\mathcal{K}_z', \mathcal{K}_{ex}] \neq 0$, $\mathcal{K}_z'$ se encontra modulada temporalmente [7] por aquela. Pode-se demonstrar que $[\mathcal{K}_z', \mathcal{K}_{exAA,BB}] = 0$ e $[\mathcal{K}_z', \mathcal{K}_{exAB}] \neq 0$ onde $\mathcal{K}_{exAB}$ é a interação de troca entre spins não equivalentes e $\mathcal{K}_{exAA,BB}$ é a interação entre spin equivalentes. Desta maneira a interação Zeeman residual encontra-se modulada pela interação de troca entre spins não equivalentes. A interação Zeeman residual contribui principalmente para a largura de linha. Pode-se demonstrar, como foi feito por Gennaro [3], que a contribuição secular para a largura de linha devido a interação Zeeman residual [3,28] é dada pela expressão:

$$\Delta H_z(\theta, \phi) = \frac{\left(\frac{2}{3} \pi \right)^{1/2} \Gamma^2(\theta, \phi) \omega_0^2 h}{g^3(\theta, \phi) \omega_e \beta} \quad (2-5)$$

$$\Gamma^2(\theta, \phi) = \frac{(\hat{h} \cdot \bar{g} \cdot \bar{G} \cdot \hat{h})}{g^2(\theta, \phi)}$$

Sendo ω_e frequência de troca e ω_0 frequência da microonda. A expressão de $(\hat{h} \cdot \bar{g} \cdot \bar{G} \cdot \hat{h})$ é mostrada no apêndice B. A qual será utilizada para ajuste da largura de linha.

2.3.2 - INTERAÇÃO HIPERFINA

A interação hiperfina é causada pela interação do momento magnético do spin eletrônico com o momento magnético do núcleo. As interações magnéticas entre os spins eletrônicos e nucleares são representado pela hamiltoniana dipolar (veja equação 2-7) mais a interação de contato. Podemos escrever o hamiltoniano hiperfino como:

$$\mathcal{H}_{hp} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

onde $\vec{A}$ é um tensor de segunda ordem.

A interação entre os spins eletrônicos desemparelhados de cada íon Cu(II) da iésima cela unitária com seus núcleos é dada por:

$$\mathcal{H}_{hf} = \vec{S}_{iA} \cdot \vec{A}_A \cdot \vec{I}_{iA} + \vec{S}_{iB} \cdot \vec{A}_B \cdot \vec{I}_{iB}$$

A hiperfina total é:

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_i \vec{S}_{iA} \cdot \vec{A}_A \cdot \vec{I}_{iA} + \vec{S}_{iB} \cdot \vec{A}_B \cdot \vec{I}_{iB}$$

onde

$\vec{I}_{iA}, \vec{I}_{iB}$ são os operadores de spin nuclear;

$\vec{S}_{iA}, \vec{S}_{iB}$ são os operadores de spin eletrônicos;

$\vec{A}_A, \vec{A}_B$ são os tensores de acoplamento hiperfino total dos sítios A e B da cela unitária.

O cobre tem dois isótopos naturais, ^{63}Cu e ^{65}Cu , com abundâncias de 69,09% e 30,9% respectivamente. Ambos possuem

spins nucleares $I = 3/2$, sendo a relação entre seus momentos nucleares $g_n^{65}/g_n^{63} = 1,071$ [3].

A consideração de diferentes tensores hiperfinos para cada isótopo não é importante, porém deve-se considerar a diferença entre os tensores hiperfinos para cada sítio A ,B.

Se não levarmos em consideração a interação de troca, as quatro linhas de ressonância, devido a interação hiperfina, se desdobrará para cada sítio não equivalente da cela unitária. Quando a energia de troca é maior que a energia envolvida na interação hiperfina, o espectro hiperfino se colapsará. A interação hiperfina contribui principalmente para largura de linha do espectro de ressonância. A contribuição da interação hiperfina para a largura de linha é proporcional a:

$$\Delta H \propto \frac{\hat{h} \cdot \bar{g} \cdot \bar{A} \cdot \bar{A} \cdot \bar{g} \cdot \hat{h}}{g^2}$$

2.3.3 - INTERAÇÃO DE TROCA

Quando dois elétrons estão separados por uma distância suficientemente grande onde suas funções de onda ψ_1 e ψ_2 não se sobrepõem, a interação eletrostática entre eles é àquela que a fórmula eletrostática de Coulomb nos mostra. Com isto, $|\psi_1|^2$ e $|\psi_2|^2$ são as densidades de carga da nuvem eletrônica, a energia eletrostática do par é:

$$E = \iint \frac{|\psi_1|^2 d\tau_1 e^2 |\psi_2|^2 d\tau_2}{r_{12}}$$

onde os dois volumes elementares $d\tau_1$ e $d\tau_2$ são separados pela distância r_{12} e as integrações estão sobre os volumes de ambas as nuvens eletrônicas. Existirá uma energia eletrostática adicional

se houver alguma sobreposição das duas nuvens eletrônicas, como uma consequência do princípio de exclusão de Pauli, as funções de onda total de dois elétrons devem ser antisimétricas. Esta energia eletrostática é chamada de energia de troca.

Para entender esta energia de troca Heisenberg e Dirac [9] propuseram uma teoria para o magnetismo tendo como base o hamiltoniano efetivo de spins, originalmente estabelecido para o sistema de dois elétrons e posteriormente generalizado para sistemas com muitos elétrons, na forma:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Onde $\vec{S}_i$ e $\vec{S}_j$ são os operadores de spins efetivos associados aos íons i e j , J_{ij} é a integral de troca entre os dois íons i e j que acontece devido à superposição das funções de ondas dos átomos na interação de Coulomb, definida como:

$$J_{ij} = \iint \Psi_A^*(\mathbf{r}_i) \cdot \Psi_B^*(\mathbf{r}_j) \left(-\frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi_A(\mathbf{r}_j) \cdot \Psi_B(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$

Descreveremos agora as distintas contribuições da interação de troca, $\mathcal{H}_{\text{ex}}$, no sistema $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$. O hamiltoniano efetivo de troca isotrópico é:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \mathcal{H}_{\text{ex}}^{\text{AA}} + \mathcal{H}_{\text{ex}}^{\text{BB}} + \mathcal{H}_{\text{ex}}^{\text{AB}}$$

onde:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}}^{\text{kk}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j, i \neq j} J_{ij}^{\text{kk}} \vec{S}_i^{\text{k}} \cdot \vec{S}_j^{\text{k}}$$

$$\mathcal{H}_{\text{ex}}^{\text{AB}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij}^{\text{AB}} \vec{S}_i^{\text{A}} \cdot \vec{S}_j^{\text{B}}$$

$\sum_{i,j}$ indica soma sobre os pares de celas i e j; k = A ou B. Dado que os sítios de Cu(II) são quimicamente equivalentes temos:

$$J^{AA} = J^{BB} = J^{eq}$$

Materiais magnéticos iônicos não podem ser adequadamente interpretados em termos da troca direta entre elétrons perfeitamente localizados em ions individuais na rede cristalina. Na grande maioria dos cristais iônicos e em vários óxidos metálicos, a energia de troca J entre os spins dos ions metálicos com seus primeiros vizinhos é negativa, de modo que sua orientação antiparalela corresponde a uma energia mais baixa. Nestas substâncias os ions metálicos estão separados por ânions carregados negativamente. Em 1957 Van Vleck propôs vários mecanismos de interação magnética, nas quais os ions intermediários têm importante contribuição na energia de troca, dando nome de supertroca para esta interação.

A interação de supertroca pode ocorrer no sistema $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ [36] onde os ions intermediários são as pontes de hidrogênio que ligam os ions Cu(II) na rede cristalina, como mostra a figura 2.6.

2.3.4 - INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA ELETRÔNICA

A interação dipolar entre dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ é representada pelo hamiltoniano da forma [12]:

$$\mathcal{H}_d = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (2-6)$$

O momento magnético é definido como:

$$\vec{\mu}_{ij} = -\beta \vec{g}_{ij} \cdot \vec{S}_{ij}$$

portanto

$$\mathcal{H}_d = \beta^2 \left[\frac{\vec{S}_i \cdot \vec{g}_i \cdot \vec{g}_j \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

No sistema $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ onde temos dois átomos de Cu por cela unitária, o hamiltoniano dipolar torna-se:

$$\mathcal{H}_d(i k, j w) = \beta^2 \left[\frac{\vec{S}_{ik} \cdot \vec{g}_i \cdot \vec{g}_j \cdot \vec{S}_{jw}}{r_{ik,jw}^3} - \frac{3(\vec{S}_{ik} \cdot \vec{r}_{ik,jw})(\vec{S}_{jw} \cdot \vec{r}_{ik,jw})}{r_{ik,jw}^5} \right]$$

onde:

$i, k \rightarrow$ representam os tipos de átomos de Cu (A e B);

$k, w \rightarrow$ representam as celas unitárias do sistema

$\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$;

e também, $\vec{r}_{ik,jw} = \vec{r}_{ik} - \vec{r}_{jw}$.

No sistema cobre-aminoácido, a pequena anisotropia de $\vec{g}$, permite calcular esta interação sem muito erro, considerando os momentos magnéticos isotrópicos [3]. Desprezando a anisotropia de $\vec{g}$, então os sítos A e B se igualam em termos de $\vec{g}$; a interação dipolar total do sistema pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_d = \frac{\beta g^2}{2} \left[\sum_{p,q} \frac{\vec{S}_p \cdot \vec{S}_q}{r_{pq}^3} - \frac{3(\vec{S}_p \cdot \vec{r}_{pq})(\vec{S}_q \cdot \vec{r}_{pq})}{r_{pq}^5} \right]$$

onde $\sum_{p,q}$ é somatória sobre todos os sítos do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ sendo dois destes por cela unitária; g é o valor médio dado por:

$$g = \frac{\text{tr } \vec{g}}{3}$$

Esta interação contribui também para a largura de linha do espectro de ressonância. A contribuição para a largura de linha da interação dipolar para um sistema bidimensional, encontrado por Richards et al..[30], é:

$$\Delta H_d \propto (3\cos^2\theta_n - 1)^2 + \text{constante} \quad (2-7)$$

onde θ_n é o ângulo entre a direção do campo magnético e a normal a camada (plano bc do cristal).

2.4 - RESULTADOS CRISTALOGRAFICOS NO $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$

O complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ ou $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2$ é monoclinico pertence ao grupo espacial P21/c tendo duas moléculas $\{\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2]_2\}$ por cela unitária ($z=2$). As dimensões da cela são: $a = 10,470(3)$, $b = 5,335(1)$, $c = 10,201(3)$ Å, $\beta = 115,6(2)^\circ$ [11]. Os dois Cu(II) na cela unitária são localizados em centros de inversão em (0,0,0) e (0,1/2,1/2). Cada um deles está coordenado por dois resíduos ácidos $\alpha\text{-AIB}$ relacionados um com outro pelo centro de inversão [36]. O ângulo que o eixo cristalográfico c faz com o eixo de simetria axial para o sítio A é $\theta_{MA} = 117,4^\circ$ $\phi_{MA} = 34,8^\circ$ e para o sítio B $\theta_{MB} = 62,6^\circ$ $\phi_{MB} = 145,8^\circ$ e o ângulo entre as normais $\hat{n}_A$ e $\hat{n}_B$ é $2\alpha = 59,8^\circ$ [13,14].

O grupo $\alpha\text{-AIB}$ atua como ligantes bidentados ligando o cátion através de seus nitrogênios amino e dos oxigênios, O(1), dos grupos carboxilatos ao ion Cu(II).

O resultado da coordenação é quadrado planar com átomos ligantes iguais em vértices opostos, como mostra a figura (2.5).

As normais ao plano contendo o ion Cu e seus ligantes

mais próximos N e O(1), referidos a um sistema de coordenadas ortogonais xyz onde $x=a'=bxc$; $y=b$ e $z=c$ são :

$$\hat{n}_a = (0,7346; 0,4986; -0,4601) ; \hat{n}_b = (-0,7346; 0,4986; 0,4601)$$

onde:

$\hat{n}_a$ é o versor normal ao plano do cobre em (0,0,0) e $\hat{n}_b$ é o versor normal ao plano do cobre (0,1/2,1/2).

As distâncias Cu-N e Cu-O(1) são muito pouco diferentes eo ângulo entre N-Cu-O(1) é de $83,9(1)^\circ$, como mostra a tabela II.1, resultando em uma simetria quadrado planar distorcida.

Os átomos de cobre estão distribuídos em camadas paralelas ao plano bc do cristal com distâncias Cu-Cu intracamada de 5,335 Å e 5,756 Å e a distância intercamada de 10,470 Å. Os átomos de cobre das camadas estão conectados entre si por uma rede de pontes de hidrogênio, estas ligações são entre o grupo amina de um complexo e átomos de oxigênio de outros dois complexos relacionados por simetria e pertencentes à mesma camada, como mostra a figura (2.6) [36].

Figura 2.5

Vista da molécula de $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$, onde os hidrogênios estão omitidos por simplicidade². Há duas moléculas, com diferentes orientações na cela unitária.

Figura 2.6

Vista do arranjo em camadas de átomos de cobre no cristal de $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$. Os átomos que participam diretamente nas ligações entre átomos de cobre vizinhos são mostrados. O caminho mais curto entre estes átomos de cobre é uma ponte de hidrogênio um ligante O(1) de um cobre e um ligante N de outro. As distâncias dos átomos no plano de projeção está dada em Å.

TABELA II.1

Distância ($\text{\AA}$) e ângulos em (graus) entre ligações
com desvios padrão estimados entre parênteses

Cu-O(1)	1,948(2)	N(1)-Cu-O(1)	83,9(1)
Cu-N(1)	1,981(3)	O(1)-C(1)-O(2)	124,0(3)
O(1)-C(1)	1,284(4)	O(1)-C(1)-C(2)	115,0(3)
O(2)-C(1)	1,225(4)	O(2)-C(1)-C(2)	121,0(3)
C(1)-C(2)	1,548(4)	C(1)-C(2)-C(3)	112,5(3)
C(2)-C(3)	1,513(4)	C(1)-C(2)-C(4)	106,7(2)
C(2)-C(4)	1,524(4)	C(1)-C(2)-N(1)	106,2(2)
C(2)-N(1)	1,488(4)	C(3)-C(2)-C(4)	110,4(3)

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

Neste capítulo mostraremos como foi obtida a amostra $(\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2)$ e a sua montagem para a medida em R.P.E. . Esquematizaremos a análise de resultados e por fim descreveremos a medida no espectrofotômetro em absorção ótica.

3.1- A AMOSTRA

As primeiras amostras do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ foram trazidas da Argentina pelo Professor Calvo (pesquisador do Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y técnicas - CONICET - Argentina) e foram recristalizados a partir de soluções aquosas. Esta recristalização foi feita em vários ambientes térmicos tais como: temperatura ambiente, banho térmico à 40°C e em temperatura ambiente colocando a solução sobre sílica gel para uma maior rapidez na cristalização. Eles cresceram como finas placas com face mais longa no plano bc do cristal, com uma direção bem definida $\underline{b}$ (veja figura 3.1). A temperatura de 40°C os cristais são maiores. Dimensões típicas das placas estão entre 1 e 4 mm com espessura de aproximadamente 1mm e largura entre 1 a 3 mm.

Figura 3.1
Monocristal indicando seus
eixos cristalinos b e c e
 $a' = b \times c$

Obtemos também o complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ em nosso laboratório (biofísica) através da seguinte maneira:

Temos a reação,

Onde o complexo é solúvel em água.

Primeiramente produzimos o hidróxido de cobre através da reação:

Onde NaSO_4 é solúvel em água enquanto $\text{Cu}(\text{OH})_2$ não é solúvel.

A partir disto, misturamos o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em uma solução aquosa com o ácido aminoisobutírico (aminoácido), que tem uma solubilidade de 1,330 mol/l em solução aquosa em 25°C , com uma relação de dois moles de aminoácido para um mol de cobre. A cor da complexação final é bastante azulada quase violeta.

O processo de cristalização foi igual ao descrito acima, e os cristais obtidos por nós foram idênticos aos da figura 3.1

3.2- A MONTAGEM PARA MEDIDAS EM R.P.E.

O cristal, $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ foi montado sobre um cristal de KCl, servindo como um porta amostra, cortado com dimensões pouco maiores que a amostra, fixado com graxa de silicone em pequena quantidade. A orientação dos eixos cristalinos foi feita através de observações em microscópio. A amostra foi colocada de tal forma que o eixo b ficou paralelo a um dos lados do cristal de KCl, já que no porta amostra de KCl podem ser definido de eixos ortogonais xyz, coincidindo com os eixos cristalográficos da amostra $a'(a'=b \times c)$, b, c como mostra a figura (3.1).

3.3- MEDIDA EM R.P.E.

3.3.1 - CRISTAL

As medidas foram realizadas com um espectrômetro Varian, modelo E-109 banda X (9,2 GHz) e banda Q (35 GHz) em temperatura ambiente, com eletroímã rotatório e 100 KHz de campo de modulação. As cavidades utilizadas foram a retangular para banda X e a cilíndrica para a banda Q. A frequência foi monitorada por um frequencímetro HP 5352B e o campo corrigido através do marcador $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$ ($g = 1,9797$) [18]. A amplitude de modulação e o ganho foram ajustados de acordo com a linha de ressonância sendo que a primeira tem valor menor que 10% da largura de linha para não deformá-la. Os valores da constante de tempo e do tempo

de varredura foram também ajustados de acordo com a largura de cada linha de ressonância.

O cristal sobre o KCl, como explicado na seção anterior, foi colocado dentro da cavidade ressonante montado sobre um goniômetro (banda X) ou em um porta amostra feito de rexolite de forma cilíndrica (banda Q) como mostra a figura 3.2. Para fixar o KCl nos suportes banda X e Q foi utilizado graxa de silicone.

As medidas foram efetuadas com o campo magnético estático aplicado em três planos mutualmente perpendiculares a'b, a'c, bc como mostra a figura 3.3. Para cada plano giramos o ímã (ou o goniômetro banda X) de 5^0 e 10^0 ao longo de 180^0 .

3.3.2 - SOLUÇÃO

Foram feitas medidas em solução do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ em temperatura ambiente e em temperatura de Nitrogênio líquido (-160^0C) em banda X. Foi usado o mesmo espectrômetro utilizado nas medidas do cristal.

Em temperatura ambiente a solução foi colocada em uma célula plana de quartzo para minimizar a quantidade de água dentro da cavidade na qual diminui o fator de qualidade da mesma.

Medida em baixa temperatura (-160^0C) foi feita através de uma solução com uma relação dez aminoácido para um de cobre, e concentração de 50mmol de aminoácido e 5mmol de cobre. Esta solução foi colocada em um tubo de quartzo cilíndrico.

3.4 - ESQUEMA DE ANÁLISE DE RESULTADOS

Figura 3.2

a) Goniômetro para medidas em banda X

b) Porta amostra para medidas em banda Q

Figura 3.3

Posição do cristal de $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ em cada um dos seus planos bc , $a'b$ e $a'c$.

3.4.1 - ESPECTRO DE SOLUÇÃO EM COMPLEXO DE COBRE

Se o complexo de cobre(II) está diluído em um solvente líquido os espectros à temperatura ambiente são promediados em suas dependências angulares devido ao movimento de rotação dos complexos observando-se as quatro linhas correspondentes à interação hiperfina do spin nuclear do próprio núcleo do íon cobre(II) como mostra a figura 3.4.

Figura 3.4

Espectro típico de Cu(II) em uma solução à temperatura ambiente.

De acordo com as regras de seleção para as transições de R.P.E. ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_i = 0$) teremos quatro transições, como mostra a figura 3.5.

Figura 3.5

Transições de energia em Cu(II) onde possui $m_s = 1/2$ e $m_i = 3/2$

Desta maneira o espectro deveria possuir iguais intensidades nas quatro linhas de ressonância. Porém as linhas de absorção não são idênticas e isto se deve a diversos efeitos que podem alterar diferentemente as linhas de R.P.E. como por exemplo o mecanismo de relaxação e o efeito de "movimento". Estes efeitos combinados darão uma largura da linha que variará sistematicamente em cada linha, devido a interação hiperfina, para outra de acordo com a fórmula [2]:

$$\Delta H = A + Bm_i + Cm_i^2$$

Onde ΔH é a largura de linha, m_i é o número quântico magnético.

O termo linear Bm_i causa alargamento assimétrico, as linhas exteriores sendo mais alargada de um lado do espectro do que do outro, enquanto o Cm_i^2 fazem as linhas externas alargarem mais do que as internas.

3.4.2 - FATOR GIROMAGNÉTICO

Como foi descrito na seção 2.2, quando a interação de troca entre os ions magneticamente não equivalentes A e B em uma rede cristalina é maior que a diferença entre sua energia Zeeman, a ressonância dos dois ions colapsa em uma única ressonância [4,36]. A posição da única linha colapsada por troca é explicada pela interação Zeeman, desprezando o segundo termo da equação (2-4).

$$\chi_z \approx \chi_z^0 = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}$$

Quando os valores do tensor $\bar{g}$ são expressos com respeito aos eixos ortogonais do cristal, $a'=bxc$, b e c no complexo $Cu(\alpha-AIB)_2$, temos:

$$\mathcal{H} = \beta \begin{bmatrix} S_a & S_b & S_c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ba} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ca} & g_{cb} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{a'} \\ H_b \\ H_c \end{bmatrix}$$

O produto $\bar{g} \cdot \vec{H}$ pode ser considerado como um campo efetivo $\vec{H}_{ef} = \bar{g} \cdot \vec{H} = \bar{g}_{ef} \vec{H}$. O momento angular de spin será quantizado ao longo de $\vec{H}_{ef}$. Assim os níveis de energias para $S = 1/2$ são:

$$E_1 = 1/2 \cdot \beta g_{ef} H, \quad E_2 = -1/2 \cdot \beta g_{ef} H$$

A diferença de energia é:

$$\Delta E = \beta g_{ef} H$$

Então o quadrado da magnitude da variação de energia é:

$$(\Delta E)^2 = \beta^2 g_{ef}^2 H^2 = \beta^2 (\vec{H} \cdot \bar{g}) \cdot (\bar{g} \cdot \vec{H})$$

$$(\Delta E)^2 = \beta^2 \vec{H} \cdot \bar{g}^2 \cdot \vec{H} = \beta^2 H^2 (\hat{h} \cdot \bar{g}^2 \cdot \hat{h})$$

onde $\hat{h}$ é a direção do campo magnético, em coordenadas esféricas como mostra a figura 3.6, temos:

Figura 3.6
Sistema de coordenadas esféricas
para o campo magnético aplicado $\vec{H}$.

$$\hat{h} = (\cos\phi\sin\theta, \sin\phi\sin\theta, \cos\theta)$$

portanto

$$g^2(\theta, \phi) = \hat{h} \cdot \bar{g} \cdot \hat{h}$$

Agora determinaremos o valor do tensor $\bar{g}$ em função dos ângulos θ e ϕ no sistema de coordenadas cristalinas, a', b e c (o a' não será colocado para não carregar a notação, usaremos somente a).

$$g^2(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} \cos\phi\sin\theta & \sin\phi\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{aa}^2 & g_{ab}^2 & g_{ac}^2 \\ g_{ba}^2 & g_{bb}^2 & g_{bc}^2 \\ g_{ca}^2 & g_{cb}^2 & g_{cc}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\phi\sin\theta \\ \sin\phi\sin\theta \\ \cos\theta \end{bmatrix}$$

resolvendo temos:

$$g^2(\theta, \phi) = \cos\phi \sin\theta [g_{aa}^2 \cos\phi \sin\theta + g_{ab}^2 \sin\phi \sin\theta + g_{ac}^2 \cos\theta] \quad (3-1) \\ + \sin\phi \sin\theta [g_{ba}^2 \cos\phi \sin\theta + g_{bb}^2 \sin\phi \sin\theta + g_{bc}^2 \cos\theta] \\ + \cos\theta [g_{ca}^2 \cos\phi \sin\theta + g_{cb}^2 \sin\phi \sin\theta + g_{cc}^2 \cos\theta]$$

Observando os planos cristalográficos (ver figura 3.6) obtemos para $\phi = \pi/2$ o plano bc logo:

$$g^2(\theta) = g_{bb}^2 \sin^2\theta + g_{cc}^2 \cos^2\theta + 2g_{bc}^2 \sin\theta \cos\theta \quad (3.2)$$

para $\phi = 0$ o plano ac

$$g^2(\theta) = g_{aa}^2 \sin^2\theta + g_{cc}^2 \cos^2\theta + 2g_{ac}^2 \sin\theta \cos\theta \quad (3.3)$$

para $\theta = \pi/2$ o plano ab

$$g^2(\phi) = g_{aa}^2 \cos^2\phi + g_{bb}^2 \sin^2\phi + 2g_{ab}^2 \sin\phi \cos\phi \quad (3.4)$$

O gráfico da variação angular do fator giromagnético foi ajustado pelas equações (3-2), (3-3) e (3-4). Estes ajustes foram feitos através de um rol de programas (num total de seis) que tem por finalidade diagonalizar o tensor $\bar{g}$. O primeiro programa FMARKSF constrói uma tabela da posição e largura de linha de uma única ressonância. Nos fornece como saída um arquivo que contém o ângulo do imã, o valor do fator giromagnético segundo os dados experimentais, o erro de calibração e o erro de simetria. O segundo MINAJUSC, ajusta o fator giromagnético pela expressão:

$$\bar{g}^2 = P \cdot \cos 2\theta + Q \cdot \sin 2\theta + R \quad \text{e} \quad \bar{g}^2 = A \cdot \cos(\theta + \theta_0) + B$$

onde P, Q, R, A, B e θ_0 são parâmetros de ajuste. Gera um arquivo que contém os valores dos parâmetros e seus respectivos erros,

outro que contém os dados experimentais e o cálculo do fator giromagnético através desses dados para uma saída gráfica. O terceiro programa EMPATE, gira um dos planos até encontrar o resultado de todos, superpõem os planos ao redor do eixo y. O quarto programa TABLA, contrói uma tabela final, levando em consideração o sentido de rotação do monocristal. O quinto programa G6FUN, ajusta o fator giromagnético a um tensor de segunda ordem, utilizando a equação 3-1. O último programa GDIAG, diagonaliza o tensor giromagnético (real e simétrico), dando como arquivo de saída as componentes do tensor. Se o grupo espacial de simetria do sistema estudado for P21 ou P21/c, é implementado o cálculo das direções moleculares e de g, como ocorre no sistema $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ estudado neste trabalho (veja tabela IV.1).

3.4.3- PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

O estudo cristalográfico mostrado antes (ver seção 2.4) indica que os dois sítios não equivalentes de cobre A e B no $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ na rede, estão relacionados por uma rotação de 180° em volta do eixo b mais uma translação. Agora queremos relacionar nossa informação de R.P.E. com as propriedades eletrônicas de cada um daqueles dois átomos de cobre.

Para uma orientação $\hat{h}$ do campo magnético a posição da única ressonância é determinada por um fator giromagnético $g(\theta, \phi)$ dado pela média aritmética dos fatores giromagnéticos dos íons do sítio A e B [36].

$$g(\theta, \phi) = \frac{g_A(\theta, \phi) + g_B(\theta, \phi)}{2}$$

$$\text{onde } g_A(\theta, \phi) = (\hat{h} \cdot \vec{g}_A \cdot \vec{g}_A \cdot \hat{h})^{1/2} \text{ e } g_B(\theta, \phi) = (\hat{h} \cdot \vec{g}_B \cdot \vec{g}_B \cdot \hat{h})^{1/2}$$

$\bar{g}_A$ e $\bar{g}_B$ são tensores giromagnético correspondendo ao íon de Cu nos sítios A e B respectivamente. É mostrado também [34] que:

$$g^2(\theta, \phi) = \frac{[g_A^2(\theta, \phi) + g_B^2(\theta, \phi)]}{2} + \frac{[g_A^2(\theta, \phi) - g_B^2(\theta, \phi)]^2}{16 g^2(\theta, \phi)} \quad (3.5)$$

onde o primeiro termo transforma em um tensor de segunda ordem, porém o segundo não transforma. Quando o segundo termo da equação (3-5) é pequeno, como acontece na maioria dos casos [34], $g^2(\theta, \phi)$ transforma em um tensor do tipo:

$$\bar{g}^2 = \frac{(\bar{g}_A^2 + \bar{g}_B^2)}{2} \quad (3.6)$$

Para compreender a estrutura eletrônica do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ necessitamos conhecer os tensores moleculares $\bar{g}_A$ e $\bar{g}_B$ em vez de $\bar{g}^2$ obtido do experimento.

Sabendo que os átomos de Cu estão em uma coordenação quadrada de oxigênio e nitrogênio, [veja figura 2.1] é muito razoável assumir uma simetria axial [4,34,36] para $\bar{g}_A$ e $\bar{g}_B$, com $g_{\perp}$ no plano do quadrado dos ligantes e $g_{\parallel}$ ao longo de sua normal. Definimos (θ_M, ϕ_M) e $(\Pi - \theta_M, \Pi - \phi_M)$ como os ângulos polar e azimutal correspondendo à normal $\hat{n}_A$ e $\hat{n}_B$ nos sítios A e B. Definindo também, 2α como o ângulo entre $\hat{n}_A$ e $\hat{n}_B$ (como mostra a figura 3.7). A direção molecular com o fator giromagnético $g_{\parallel}$ estão ao longo daquelas normais e as componentes dos tensores $\bar{g}_A^2$ e $\bar{g}_B^2$ no sistema de coordenadas a' b c pode ser escrito em termos de $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, θ_M , ϕ_M , e 2α (veja figura 3.7). Os cálculos desses termos estão demonstrados no apêndice A, onde obtemos:

$$g_{xx}^2 = g_{\perp}^2 + \sin^2 \epsilon_z \cdot \cos^2 \alpha \cdot (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)$$

$$\begin{aligned}
 g_{yy}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \sin^2 \alpha \\
 g_{zz}^2 &= g_{\perp}^2 + \cos^2 \epsilon_z \cdot \cos^2 \alpha \cdot (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \\
 g_{xz}^2 &= - (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin \epsilon_z \cdot \cos \epsilon_z \\
 \text{e} \quad g_{xz}^2 &= g_{zx}^2 ; \quad g_{xy}^2 = g_{zy}^2 = g_{yx}^2 = g_{yz}^2 = 0 \\
 \\
 g_1^2 &= g_{\perp}^2 ; \quad a_1 = (\sin \epsilon_z, 0, \cos \epsilon_z) \\
 g_2^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha ; \quad a_2 = (\cos \epsilon_z, 0, -\sin \epsilon_z) \\
 g_3^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \sin^2 \alpha ; \quad a_3 = (0, 1, 0) \\
 \\
 g_{\perp}^2 &= g_1^2 ; \quad g_{\parallel}^2 = g_3^2 + g_2^2 - g_1^2 ; \quad 2\alpha = \frac{g_2^2 - g_3^2}{g_2^2 + g_3^2 - 2g_1^2}
 \end{aligned}$$

Figura 3.7
 ϵ_1 e ϵ_2 são os ângulos entre a normal $\hat{n}$ e os eixos cristalinos c e a' respectivamente. 2α é o ângulo entre as normais dos sítios de Cu(II) não equivalentes. Estes valores estão mostrados na tabela V.1.

Os valores encontrados nos experimentos em banda X e Q estão mostrados na tabela IV.1.

3.4.4 - LARGURA DE LINHA

Os pontos experimentais da largura de linha $\Delta H(\theta, \phi)$ podem ser ajustados, com uma função que leva em conta a simetria do sistema dos íons A e B no cristal e as contribuições das interações que esperamos serem responsáveis pelo estreitamento da ressonância como foi dito no capítulo II. Esta função de ajuste é:

$$\Delta H = A_1 + A_2(3\cos^2\theta_n - 1)^2 + A_3\cos^2\theta + A_4\sin^2\theta(\cos^2\phi - \sin^2\phi) + A_5(g_A(\theta, \phi) - g_B(\theta, \phi))^2 \quad (3.7)$$

onde θ_n é o ângulo entre o campo magnético aplicado e a normal a camada que contém os íons de Cu(II) (plano bc do cristal) e θ e ϕ são os ângulos azimutal e polar respectivamente.

A_1 , A_3 e A_4 são os termos compatíveis a simetria dos íons de cobre no cristal. As funções destes termos são invariantes com o eixo de simetria b isto é, elas permanecem as mesmas com uma operação C_2 em torno de b.

O termo A_2 , que é a contribuição da largura de linha devido a interação dipolar magnética, reflete a importância do comportamento magnético bidimensional dos íons de Cu(II) em cada camada. Isto está de acordo com a estrutura de camadas que se encontra os íons de Cu(II) no cristal como é mostrado na seção 2.4.

A_5 é a contribuição da interação Zeeman residual onde a função $[g_A(\theta, \phi) - g_B(\theta, \phi)]^2$ influenciará a largura de linha no plano a'b e bc do cristal. Esta função é calculada no apêndice B.

A contribuição para a largura de linha devido a interação hiperfina foi muito pequena em comparação com as outras contribuições. Devido a isto, o termo que leva em conta a interação hiperfina na largura de linha é desprezada para o

sistema $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$.

A equação 3-7 foi usada em um programa (DH5FUN) que ajusta a largura de linha com esta função para os três planos do cristal, dando no arquivo de saída os valores das componentes de ajuste e uma tabela com os valores experimentais e teóricos da largura de linha.

3.5 - MEDIDA EM ABSORÇÃO ÓTICA

A medida em absorção ótica foi feita em um espectrofotômetro Varian, Cary 2315 (UV-VIS-NR).

A amostra utilizada foi maior que a usada em R.P.E. O tamanho do monocristal foi de aproximadamente 8mm de comprimento e bastante delgada (aproximadamente 0,3 mm).

O experimento foi realizado varrendo o comprimento de onda entre 400 a 800 nm, já que neste intervalo há o pico de absorção ótica do complexo cobre aminoácido como mostra a figura 4.12 [10].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E ANÁLISE

Neste capítulo descreveremos os resultados da medida do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ por R.P.E: utilizando monocristal, banda X e banda Q e solução à temperatura ambiente e a baixa temperatura (-160°), em banda X. Também mostraremos resultados obtidos por absorção ótica. E por fim faremos análises de cada um deles.

4.1 - ESPECTROS DE R.P.E. EM MONOCRISTAIS

4.1.1 - FORMA DE LINHA

A forma de linha da primeira derivada da curva de absorção do espectro de R.P.E. no $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ tanto em banda X quanto em banda Q, é simétrica e os espectros consistiram em somente uma linha de ressonância para qualquer direção do campo magnético aplicado. A figura 4.1 mostra a curva experimental e a simulação para as formas de linhas Gaussiana e Lorentziana. Para isto foi usado um programa de simulação, (SIMULAC) [42], desenvolvido por W.L.B.MELO. O melhor ajuste foi obtido para a forma lorentziana em ambas frequências para todos os ângulos nos três planos ($a'b$, $a'c$ e bc), demonstrando que os íons de cobre no sistema cobre- aminoácido está acoplada por troca como foi dito no capítulo III. Este resultado foi também encontrado por Calvo et al..[36], banda X.

Figura 4.1

A forma de linha do espectro medido em banda X e banda Q. Ambas foram ajustadas pelas curvas gaussiana e lorentziana, sendo esta última a que melhor ajustou em ambas frequências.

4.1.2 - FATOR GIROMAGNÉTICO

As figuras 4.2 e 4.3 mostram a variação angular do fator $g^2(\theta, \phi)$ em três planos ortogonais a'b, a'c e bc onde a' = bxc nas duas frequências (9,7 e 34 GHz). Os elementos do tensor $\bar{g}$ foram ajustados através da função $g^2(\theta, \phi) = \hat{h} \cdot \bar{g} \cdot \bar{g} \cdot \hat{h}$ [veja equação 3-1] pelo método dos mínimos quadrados, usando programas computacionais desenvolvidos por Calvo et al..[34] como foi mostrado na seção 3.4.2.

A partir do método desenvolvido na seção 3.4.3 e apêndice A e também das componentes calculadas para o tensor $\bar{g}^2$, calculamos, através de um programa computacional como foi dito na seção 3.4.2, $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, a orientação do eixo molecular dos sítios de cobre (θ_m , ϕ_m) e o ângulo 2α (veja figura 3.6), mostrados na tabela IV.1. Os valores de θ_m , ϕ_m e 2α estão de acordo com os valores obtidos dos resultados cristalográficos mostrados na seção 2.4, isto demonstra que o modelo proposto de simetria axial para o tensor giromagnético molecular é razoável. Os valores de $g_{\perp}$ e $g_{\parallel}$ obtidos (tabela IV.1) indicam que a função de onda do elétron desemparelhado do Cu(II) no estado fundamental é $d_{x^2-y^2}$. Este resultado está de acordo com os valores de $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$, estes foram calculados usando as diferenças de energias do estado fundamental ao excitado na medida da absorção ótica (veja seção 4.3).

Os valores em banda X da função $g^2(\theta, \phi)$ mostrados na figura 4.2, estão de acordo com os resultados obtidos por CALVO et al..[29] assim como os valores das direções moleculares θ_m , ϕ_m , $g_{\perp}$ e $g_{\parallel}$ como mostra a tabela IV.2.

O gráfico de $g^2(\theta, \phi)$ em banda Q está mostrado na figura 4.3. Podemos observar uma pequena variação com a frequência nos

Figura 4.2

Variação angular de $g^2(\theta, \phi)$, nos três planos a'b, a'c e bc em banda X. A linha cheia mostra o ajuste da curva em todos os planos (seção 3.4.2)

Figura 4.3

Variação de $g^2(\theta, \phi)$ em banda Q. As linhas cheias mostram o ajuste.

valores do tensor $\bar{g}$ como está mostrado na figura 4.4. Isto pode ser explicado pelo fato de que os termos não seculares do hamiltoniano de spin do sistema, não sejam desprezíveis.

Os valores obtidos para o tensor $\bar{g}$ tiveram um erro menor do que 0,04% para cada espectro em todos os planos (a'b, a'c, bc). Como mostra a figura 4.1 a relação sinal ruído foi muito boa e o erro no fator g foi limitado somente pela largura de linha.

4.1.3 - LARGURA DE LINHA

O gráfico da variação da largura de linha com o ângulo em banda X (9,7 GHz), está mostrada na figura 4.5 onde as linhas cheias representam a equação 3-7, (veja capítulo III)

$$\Delta H = A_1 + A_2(3\cos^2\theta_n - 1)^2 + A_3\cos^2\theta + A_4\sin^2\theta(\cos^2\phi - \sin^2\phi) + A_5(g_A(\theta, \phi) - g_B(\theta, \phi))^2$$

com os parâmetros que dão os melhores ajustes (veja tabela IV.1).

Comparando as figuras 4.5 e 4.6, (esta última realizada por Calvo et al..[36]), observamos uma boa concordância no gráfico. Porém o ajuste das curvas, da figura 4.6, foram feitas pela equação :

$$\Delta H = B_1 + B_2(3\cos^2\theta_n - 1)^2 + B_3\sin^2\theta_n + B_4(1 - \sin^2\theta_n \sin 2\phi_n) \quad [36]$$

Onde B_1 , B_2 , B_3 e B_4 são os parâmetros de ajustes e θ_n é o ângulo entre o campo magnético aplicado e a normal a camada que contém os íons de cobre (plano bc do cristal) e ϕ_n é o ângulo entre o campo magnético e o eixo b. Porém a função 3-7 proposta

Figura 4.4

Comparação da variação de $g^2(\theta, \phi)$ nos planos a'b, a'c e bc nas duas frequências.

por nós deram ajustes melhores.

O posicionamento do cristal é crítico para obtenção de bons resultados, principalmente em banda Q. Isto é evidenciado nos resultados da variação da largura de linha como é visto na figura 4.7. Neste gráfico vemos que a curva nos planos a'b, bc não é perfeitamente simétrica em torno do eixo b como seria de esperar, já que este é um eixo de simetria.

Os parâmetros obtidos no ajuste da largura de linha da equação 3-7 mostrados na tabela IV.1 mostram algumas diferenças em cada frequência. Os valores de A_1 mudam com a frequência tanto devido a termos seculares quanto não seculares. As contribuições não seculares na largura de linha, diminuem com o aumento da frequência e são responsáveis na diminuição observada no valor de A_1 em frequência mais alta (veja tabela IV.1) [7]. Os termos A_3 e A_4 não mudam significativamente estando dentro do erro, como é de se esperar já que esses parâmetros estão relacionados com a simetria do cristal. O termo A_5 varia muito com o aumento da frequência, isto está de acordo com a equação 2-5 onde a contribuição da interação Zeeman Residual na largura de linha é proporcional ao quadrado da frequência. O termo A_2 reflete a bidimensionalidade do sistema de spins no $\text{Cu}(\alpha - \text{AIB})_2$.

O erro na medida da largura de linha foi menor que 1% em todos os planos tanto em banda X quanto em banda Q.

Observando a equação 2-5 (seção 2.3.1), que é a contribuição da interação Zeeman para a largura de linha, ela deve ser diretamente proporcional ao quadrado da frequência de microonda e inversamente proporcional a frequência de troca e a dependência angular é dada por $(g_A(\theta, \phi) - g_B(\theta, \phi))^2$ como mostra o apêndice B. Ao considerar esta dependência angular estamos desprezando uma pequena anisotropia no denominador $g^3(\theta, \phi)$ nos planos a'b , bc. A baixa anisotropia de $g^2(\theta, \phi)$ nos planos bc e

Figura 4.5

Variação da largura de linha em função do ângulo em banda X. Mostra os três planos a'b, a'c e bc. As linhas cheias representam os valores obtidos pela equação 3-7.

Figura 4.6

Variação da largura de linha em banda X obtida da referência [36].

a'b pode ser observada na figura 4.7. A partir da equação 2-5 e o valor do coeficiente A_5 que corresponde a medida em banda Q, estimamos a constante de troca entre íons de cobre vizinhos não equivalentes, $|J'| \cong 0,34$ K. Observando os ajustes da largura de linha em banda X e Q da função $(g_A(\theta, \phi) - g_B(\theta, \phi))^2$ deveríamos obter que os coeficientes satisfizessem a relação $A_Q / A_X \cong 12$ (ver equação 2.5), como acontece com o $\text{Cu}(\text{L-Met})_2$ estudado por Patrícia Levstein [26], porém não é possível neste caso. Isto é explicado comparando o valor de $|J'| \cong 0,10$ K do sistema $\text{Cu}(\text{L-Met})_2$, a partir dos dados de banda Q, e o valor obtido por nós. Como podemos notar o sistema $\text{Cu}(\text{L-Met})_2$ apresenta uma troca cerca de três vezes menor que o $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$, isto representa uma contribuição desta interação na largura de linha em banda X muito pequena. É devido a isto, que todos os sistemas que possuem troca maior que duas vezes do $\text{Cu}(\text{L-Met})_2$ [28], os coeficientes desta contribuição em banda X é da ordem do erro, como acontece no $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ (ver tabela IV.1).

O valor de J' calculado a partir do resultado de suscetibilidade magnética, [36] foi de $-0,22$ K, mostrando um comportamento antiferromagnético.

Pode-se admitir, observando os dados cristalográficos, que o ordenamento magnético do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ é quase bidimensional, já que a distância de um átomo de cobre aos seus dois vizinhos mais próximos do mesmo tipo é $d_{AA} = d_{BB} = 5,335$ Å e os quatro vizinhos mais perto de tipos diferentes é $d_{AB} = 5,7566$ Å (como mostra a figura 2.6). A distância intercamadas de aproximadamente 10 Å, produziria um acoplamento de troca muito menor do que a troca intracamadas.

Figura 4.7

Variação da largura de linha em banda Q. Podemos notar uma pequena assimetria nos planos a'b e bc.

4.2 - ESPECTROS EM SOLUÇÃO (Temperatura ambiente e em -160°) EM R.P.E.

O espectro de uma solução à temperatura ambiente é a média temporal sobre todas as orientações possíveis do complexo, como foi descrito no capítulo III.

A figura 4.8 mostra o espectro obtido em banda X e temperatura ambiente para uma solução aquosa com uma concentração de 50mmol de aminoácido para 5mmol de cobre. Da mesma figura podemos determinar o valor médio dos parâmetros g_0 e a constante hiperfina A_0 . Estes valores foram:

$$g_0 = 2,1152 \pm 0,0006$$

$$A_0 = (72 \pm 1)G$$

Na figura 4.9 mostra a dependência da largura de linha

Figura 4.8

Espectro do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ em solução aquosa diluída à temperatura ambiente mostrando as posições de A_0 e g_0 .

Figura 4.9

Gráfico da largura de linha em função do número quântico magnético.

em função do número quântico m_i . Como foi dito na seção 3.4.1 é frequente encontrar uma dependência, da largura de linha no espectro de solução, do tipo $\Delta H = a + bm_i + cm_i^2$ [2] onde m_i é o número quântico magnético.

Em um espectro de pó (ou congelado) a distribuição do complexo paramagnético é aleatório, todas as orientações de $\bar{g}$ e $\bar{A}$ com relação ao campo magnético aplicado são possíveis e têm o mesmo peso estatístico. Para cada orientação a posição de ressonância é dado pelo fator g e desdobramento A compatíveis com a orientação, e o espectro congelado é a soma de todos os espectros observados.

O espectro do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ em solução congelada (-160°) está mostrado figura 4.10.

Para uma simetria axial temos [25]:

$$g_0 = \frac{1}{3} (g_{\parallel} + 2g_{\perp})$$

$$A_0 = \frac{1}{3} (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$$

Usando os valores de g_0 e A_0 obtidos do espectro de solução e $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ do espectro de pó (congelado), determinamos $g_{\perp}$ e $A_{\perp}$ ¹.

$$g_{\parallel} = 2,2383 \quad g_{\perp} = 2,0515 \quad A_{\parallel} = 180 \text{ G} \quad A_{\perp} = 20 \text{ G}$$

Esses valores foram colocados como arquivo de entrada

¹ Os erros não estão colocados pois esses valores vão servir como parâmetros de entrada no QPOWA

Figura 4.10

Espectro da solução congelada do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$. A linha tracejada mostra a curva de simulação feita através do programa QPOWA (ver seção 4.2).

para um programa (QPOWA) que simula espectros de pó admitindo várias interações. O melhor ajuste conseguido está mostrado na figura 4.10 (linhas tracejadas), obtendo os seguintes valores:

$$g_{\parallel} = 2,2383 \quad g_{\perp} = 2,0570 \quad A_{\parallel} = 180 \text{ G} \quad A_{\perp} = 20 \text{ G}$$

Comparando estes valores com os obtidos na seção 4.2.2 (veja tabela IV.1), notamos uma grande diferença no valor de $g_{\perp}$. Os valores de $A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ e $g_{\parallel}$ estão de acordo com outros resultados em sistemas semelhantes ao $\text{Cu}(\alpha - \text{AIB})_2$ [29,33,37]. A diferença no $g_{\perp}$ pode ser explicada pelo fato que ainda há interação de troca no composto.

4.3 - RESULTADOS EM ABSORÇÃO ÓTICA

O espectro de absorção ótica em temperatura ambiente é mostrado na figura 4.12, junto o espectro simulado por três curvas gaussianas, usando um programa (SIMULAC) desenvolvido por W.L.B.MELO et al..[42]. Sendo uma simetria axial para o sítio, como foi descrito na seção 3.4.3, o esquema de energia esperado é mostrada na figura 4.11.

Figura 4.11

Níveis de energias num sistema com simetria axial D_{4h} . Δ_1 e Δ_2 são as diferenças de energia a partir do estado fundamental.

Para uma simetria D_{4h} (quadrado planar) no sítio dos íons de cobre na rede, o nível fundamental é representado pela função de onda $|d_{x^2-y^2}\rangle$. Os valores do fator g esperados são da forma [6]:

$$g_{//} = 2\left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta_1}\right) \quad (4-1)$$

$$g_{\perp} = 2\left(1 - \frac{\lambda}{\Delta_2}\right) \quad (4-2)$$

onde λ é a constante da interação spin - órbita para o Cu(II) ; Δ_1 e Δ_2 são as diferenças de energia a partir do estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, onde Δ_1 e Δ_2 são as transições de $d_{x^2-y^2}$ para d_{xy} e d_{xz} , d_{zy} respectivamente, como mostra a figura 4.11.

Figura 4.12

Curva da absorção ótica do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ à temperatura ambiente. A figura mostra o ajuste de três curvas gaussianas (linhas contínuas).

Usando Δ_1 e Δ_2 obtidos pela espectro de absorção (figura 4.11) e também as equações (4-1) e (4-2) com $\lambda = - 830 \text{ cm}^{-1}$ para o cobre livre, obtemos $g_{\perp} = 2,09$ e $g_{//} = 2,33$. Comparando-os com os valores obtidos por R.P.E., veja tabela IV.1 , observamos uma pequena diferença de aproximadamente 4%, a qual está dentro do erro experimental na medida de absorção ótica. Mostrando assim que o estado fundamental é $d_{x^2-y^2}$, concordando com outros resultados em complexos cobre aminoácido [3,34].

TABELA IV.1

Tabela com os valores obtidos por R.P.E em banda X e banda Q.

Valores das componentes do tensor $\bar{g}^2$ obtida pelos ajustes por mínimos quadrados usando os dados de banda Q e banda X, incluindo os valores $g_{//}$ e $g_{\perp}$ os ângulos polar e azimutal (θ_m , ϕ_m) dando a orientação do eixo molecular de um sítio no sistema de referência cristalino a' , b e c e o ângulo 2α entre as normais do sítio do cobre. Também incluem os valores dos termos A_i obtido do ajuste da equação 3-7 por mínimos quadrados em ambas frequências.

	BANDA X	BANDA Q
g_{xx}^2	4,663±0,001	4,618±0,001
g_{yy}^2	4,391±0,001	4,409±0,001
g_{zz}^2	4,354±0,001	4,370±0,001
g_{xz}^2	0,267±0,001	0,274±0,001
$g_{xy}^2 = g_{zy}^2$	0,000±0,001	0,000±0,001
$g_{\perp}$	2,049	2,048
$g_{//}$	2,238	2,238
2α	58,14°	61,9°
θ_m	115,9°	117,7°
ϕ_m	32,7°	35,5°
ϵ_x	60,02°	57,2°
ϵ_z	150,02°	147,2°
A_1	65±1G	29±4G
A_2	17±0,5G	27±1G
A_3	18±1G	24±4G
A_4	26±1G	29±2G
A_5	30±55G	2019±206G

TABELA IV.2

Esta tabela mostra os resultados em banda X dado na referência [36].

Valores das componentes do tensor $\bar{g}^2$ obtidos por mínimos quadrados. $g_{\perp}$ e $g_{//}$ são os valores obtidos a partir da suposição da simetria axial para os dois sítios de cobre. θ_m , ϕ_m são os ângulos polar e azimutal dos ions de cobre não equivalentes e 2α o ângulo entre as normais do plano do cobre no sítio A e B. B_1 , B_2 , B_3 e B_4 são os termos da função de ajuste da largura de linha dada na seção 4.1.3.

$$\begin{aligned} g_{xx}^2 &= 4,665 \pm 0,002 \\ g_{yy}^2 &= 4,389 \pm 0,002 \\ g_{zz}^2 &= 4,348 \pm 0,002 \\ g_{xz}^2 &= 0,268 \pm 0,002 \\ g_{xy}^2 &= g_{yz}^2 = 0 \pm 0,002 \\ g_{//} &= 2,239 \pm 0,002 \\ g_{\perp} &= 2,048 \pm 0,001 \\ \theta_m &= 115,6^\circ ; \quad \phi_m = 32,7^\circ \text{ e } 2\alpha = 58,3^\circ \\ B_1 &= (37,6 \pm 1,5)G \\ B_2 &= (16,9 \pm 0,4)G \\ B_3 &= (48,1 \pm 1,2)G \\ B_4 &= (7,2 \pm 0,9)G \end{aligned}$$

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

A espectroscopia de R.P.E. nos dá informações sobre as interações eletrônicas e magnéticas (através das medidas de g e da largura de linha) no sistema $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$. Também nos informa sobre a interação de troca J (intensidade e prováveis caminhos) através da largura de linha.

A partir das análises feitas no capítulo IV, podemos chegar as seguintes conclusões:

A função de onda para o estado fundamental ocupado pelo elétron desemparelhado é $d_{x^2-y^2}$ como evidenciam os resultados de R.P.E. no monocristal e também os resultados em absorção ótica.

Os valores do tensor $\bar{g}$, como mostra as figuras 4.2 e 4.3, variam um pouco com a frequência. Isto pode ser devido a termos não seculares (este termo não foi levado em consideração neste trabalho) atuando no sistema.

A forma de linha dos espectros de R.P.E. em banda X e Banda Q foram lorentziana (veja figura 4.1), mostrando que a interação de troca é importante.

A largura de linha varia de maneira significativa, nos planos $a'b$ e bc , quando mudamos de frequência (de 9,7 para 34 GHz), sendo que isto está de acordo com a equação 2-5 (veja também apêndice B), onde mostra uma dependência da largura de linha com o quadrado da frequência.

Através dos espectros realizados por R.P.E. podemos estimar o valor da constante de troca $|J'|$ em temperatura

ambiente, usando a variação da largura de linha medida em banda Q e a equação 2-5 que é a contribuição da interação Zeeman na largura de linha (como mostra a seção 4.1.3). O cálculo da interação de troca entre íons de cobres vizinhos não equivalentes foi de $|J'| \approx 0,34$ K. O valor para a interação de troca obtida pela medida de susceptibilidade magnética foi de 0,22K. Este resultado é o mínimo valor de J, estimado em banda X [36], responsável pelo colapso da estrutura hiperfina [33].

A contribuição para a largura de linha da interação dipolar para um sistema bidimensional é significativa, mostrando um comportamento magnético bidimensional. Este resultado concorda com os resultados cristalográficos.

Para realizar as medidas de R.P.E. do monocristal é muito importante, para termos resultados confiáveis, montarmos o cristal sobre a base de KCl e no suporte (de banda X ou banda Q), em planos paralelos ao campo magnético aplicado como é mostrado na figura 3.3. Isto foi feito neste trabalho de maneira bastante minuciosa, principalmente em banda Q (34GHz) onde temos uma maior sensibilidade do equipamento.

Nosso próximo passo com o complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ na forma de monocristal, será fazer medidas com a variação de temperatura (hélio líquido) em função do campo magnético aplicado nas frequências de 9,7 e 34GHz. Estas medidas darão maiores informações sobre o comportamento da largura de linha como também do fator g.

APÊNDICE A

CÁLCULO DOS VALORES PRINCIPAIS DO TENSOR G

Os valores principais em uma simetria axial de g são:

$$g^2 = \begin{pmatrix} g_{\perp}^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp}^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel}^2 \end{pmatrix}$$

Fazendo-se uma rotação de α em torno de $\hat{n}$, onde $\hat{n}$ é definido como (veja figura 3.2):

$$\hat{n} = \frac{\hat{n}_A \times \hat{n}_B}{|\hat{n}_A \times \hat{n}_B|}$$

e de ϵ_z em torno de b, onde ϵ_z é o ângulo entre o eixo c e n, temos para o íon B (veja fig.3.5)

$$g_B^2 = R_{\epsilon_z} \cdot R_{\alpha} \cdot g^2 \cdot R_{\alpha}^t \cdot R_{\epsilon_z}^t$$

onde R_{α} e R_{ϵ_z} são os cossenos diretores, R_{α}^t e $R_{\epsilon_z}^t$ são suas transpostas.

Resolvendo temos:

$$g_B^2 = \begin{pmatrix} g_{aa}^2 & g_{ab}^2 & g_{ac}^2 \\ g_{ba}^2 & g_{bb}^2 & g_{bc}^2 \\ g_{ca}^2 & g_{cb}^2 & g_{cc}^2 \end{pmatrix}$$

onde:

$$\begin{aligned} g_{aa}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \epsilon_z + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \epsilon_z + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \epsilon_z \\ g_{ab}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \sin \epsilon_z - g_{\parallel}^2 \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot \sin \epsilon_z \\ g_{ac}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \sin \epsilon_z \cdot \cos \epsilon_z - g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z - \\ &\quad g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_{bb}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \sin^2 \alpha \\ g_{cc}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \epsilon_z + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \epsilon_z + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \epsilon_z \\ g_{bc}^2 &= -g_{\perp}^2 \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \cos \epsilon_z + g_{\parallel}^2 \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \cos \epsilon_z \\ g_{ab}^2 &= g_{ba}^2 ; g_{ac}^2 = g_{ca}^2 ; g_{bc}^2 = g_{cb}^2 \end{aligned}$$

Para o íon A temos:

$$g_A^2 = R_{\epsilon_z} \cdot R_{-\alpha} g^2 \cdot R_{-\alpha}^t \cdot R_{\epsilon_z}^t$$

Resolvendo encontramos:

$$g_A^2 = \begin{pmatrix} g_{dd}^2 & g_{de}^2 & g_{df}^2 \\ g_{ed}^2 & g_{ee}^2 & g_{ef}^2 \\ g_{fd}^2 & g_{fe}^2 & g_{ff}^2 \end{pmatrix}$$

onde

$$\begin{aligned} g_{dd}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \epsilon_z + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \epsilon_z + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \epsilon_z \\ g_{de}^2 &= -g_{\perp}^2 \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \sin \epsilon_z + g_{\parallel}^2 \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot \sin \epsilon_z \\ g_{df}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \sin \epsilon_z \cdot \cos \epsilon_z - g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z - \\ &\quad g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z \end{aligned}$$

$$g_{ee}^2 = g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \sin^2 \alpha$$

$$g_{ef}^2 = +g_{\perp}^2 \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \cos \epsilon_z - g_{\parallel}^2 \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \cos \epsilon_z$$

$$g_{ff}^2 = g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \epsilon_z + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \epsilon_z + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \epsilon_z$$

$$\text{e temos } g_{df}^2 = g_{fd}^2 ; \quad g_{de}^2 = g_{ed}^2 ; \quad g_{ef}^2 = g_{fe}^2$$

Calculando-se agora g^2 da equação (3.6) obtemos:

$$\overline{g}^2 = \begin{pmatrix} g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \epsilon_z + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \epsilon_z & 0 & g_{\perp}^2 \cdot \sin \epsilon_z \cdot \cos \epsilon_z - g_{\parallel}^2 \sin^2 \alpha \\ + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \epsilon_z & & \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z - g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \\ & & \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z \\ 0 & g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot g_{\parallel}^2 \cdot \sin^2 \alpha & 0 \\ g_{\perp}^2 \cdot \sin \epsilon_z \cdot \cos \epsilon_z - g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha & g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \epsilon_z + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha \\ \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z - g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha & 0 & \cos^2 \epsilon_z + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \epsilon_z \\ \cos \epsilon_z \cdot \sin \epsilon_z & & \end{pmatrix}$$

Logo, fazendo uma pequena algebra temos:

$$\begin{aligned} g_{xx}^2 &= g_{\perp}^2 + \sin^2 \epsilon_z \cdot \cos^2 \alpha \cdot (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \\ g_{yy}^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \sin^2 \alpha \\ g_{zz}^2 &= g_{\perp}^2 + \cos^2 \epsilon_z \cdot \cos^2 \alpha \cdot (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \\ g_{xz}^2 &= - (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin \epsilon_z \cdot \cos \epsilon_z \\ \text{e } g_{xz}^2 &= g_{zx}^2 ; \quad g_{xy}^2 = g_{zy}^2 = g_{yx}^2 = g_{yz}^2 = 0 \end{aligned}$$

Os autovalores e os autovetores da matriz acima são:

$$\begin{aligned} g_1^2 &= g_{\perp}^2 ; \quad a_1 = (\sin \epsilon_z , 0 , \cos \epsilon_z) \\ g_2^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \alpha ; \quad a_2 = (\cos \epsilon_z , 0 , -\sin \epsilon_z) \quad (\text{A-1}) \\ g_3^2 &= g_{\perp}^2 \cdot \cos^2 \alpha + g_{\parallel}^2 \cdot \sin^2 \alpha ; \quad a_3 = (0 , 1 , 0) \end{aligned}$$

Observando-se as equações (A-1) obtemos facilmente que:

$$g_{\perp}^2 = g_1^2 \quad ; \quad g_{\parallel}^2 = g_3^2 + g_2^2 - g_1^2 \quad ; \quad 2\alpha = \frac{g_2^2 - g_3^2}{g_2^2 + g_3^2 - 2g_1^2}$$

APÊNDICE B

Cálculo para o ajuste da largura de linha devido a interação Zeeman Residual.

Calculando $\hat{h} \cdot \vec{G} \cdot \vec{g} \cdot \hat{h}$ sendo que $\vec{G} \cdot \vec{g} = \frac{g_A^{-2} - g_B^{-2}}{4}$

Usando $\vec{g}_A^2$ e $\vec{g}_B^2$ (ver apêndice A) construímos a seguinte matriz:

$$\frac{\vec{g}_A^2 - \vec{g}_B^2}{4} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & G_{ab}^2 & 0 \\ G_{ba}^2 & 0 & G_{bc}^2 \\ 0 & G_{cb}^2 & 0 \end{pmatrix} = X$$

onde $G_{ab}^2 = -g_{\perp} \cos \alpha \sin \alpha \sin \epsilon_z + g_{\parallel} \sin \alpha \cos \alpha \sin \epsilon_z$

$$G_{bc}^2 = g_{\perp} \cos \alpha \sin \alpha \cos \epsilon_z - g_{\parallel} \sin \alpha \cos \alpha \cos \epsilon_z$$

Calculamos então $\hat{h} \cdot \vec{G} \cdot \vec{g} \cdot \hat{h} = G^2(\theta, \phi)$

$$G^2(\theta, \phi) = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta) X \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$G^2(\theta, \phi) = G_{ab}^2 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi + G_{bc}^2 \cos \theta \sin \theta \sin \phi$$

Então a função de ajuste para a largura de linha devido a interação zeeman residual é:

$$F(5) = A_5 (G_{ab}^2 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi + G_{bc}^2 \cos \theta \sin \theta \sin \phi)^2$$

REFERÊNCIAS

- [1] - A.Bencini and D.Gatteschi, "E.P.R. of Exchange Coupled Systems", Springer-Verlag Berlin (1990)
- [2] - A.Carrington and A.D. McLachlan, "Introduction to Magnetic resonance", Harper & Row, New Iork (1967)
- [3] - A.M.Gennaro, Tese de Doutorado, Universidad Nacional de Rosário - Argentina (1988).
- [4] - A.M.Gennaro, P.R.Levstein, C.A.Steren and R.Calvo, Chemical Physics, 111, 431 (1987)
- [5] - A.Alonso, Dissertação de Mestrado, USP - IFQSC (1982)
- [6] - A.S.Brill, "Transition Metals in Biochemistry", Springer Verlag Berlin (1977)
- [7] - C.Steren, Tese de Doutorado, Universidad Nacional de Rosário - Argentina (1990)
- [8] - C.P.Poole and H.A.Farach, "The theory of magneticresonance", John Wiley & Sons, Inc, New Iork (1972)
- [9] - D.H.Martin, "Magnetism in Solids", Dorset House, Stanford Street, London (1967)
- [10] - D.P.Graddon and L.Munday, J.inorg.Nuc.chem, 23, 231 (1961)
- [11] - E.Merch, Darmstadt, Germany
- [12] - G.E.Pake, "The Physical Principles of electron", W.A.Benjamin, Inc, segunda edição (1973)
- [13] - G.Oliva, "Dissertação de Mestrado", USP - IFQSC (1983)
- [14] - G.Oliva, .E.E.Castellano, J.Z. Schpector and R. Calvo, Acta Cryst. C42, 19 (1986)
- [15] - G.W.Kenes, and R.C Sheppard, Nature 181,48 (1958)
- [16] - I.J.Moraes, "Dissertação de Mestrado", USP IFQSC (1989)
- [17] - J.E.Wertz and J.R.Bulton, "Electron Spin Resonance Elementary Theory and Pratical Applications", Library of Congress

Cately Card - McGraw - Hill, INC. (1972).

- [18] - J.H.Lunsford, Jor.Chemical Phys. 46(11),4347 (1967)
- [19] - J.W.Orton, "Electron Paramagnetic Resonance", Gordon and Breach Science Publishes, New York (1968)
- [20] - J.H.Van Vleck, Physical Review, 74(9), 1168, (1948)
- [21] - L.M.Neto, "Dissertação de Mestrado", USP IFQSC (1985)
- [22] - M.Bersohn and J.C Baird, " An Introducion to Electron Paramagnetic Resonance", W.A.Benjamin, inc. New York (1966)
- [23] - M.C.G.Passeggi and R.Calvo, J.Magnetic Resonance, 81, 378 (1989)
- [24] - M.Fujimoto, C.A.Mcdowell and T.Takui, J.chem. Phys.70(8),15 (1979)
- [25] - P.F.Knowles, D.Mansh and H.W.E.Rattle. "Magnetic Resonance of Biomolecules", John Willey end Son LTD. (1976)
- [26] - P.L.Pastawski, "Tese de Doutorado", Universidad Nacional del Litoral - Argentina (1989)
- [27] - P.H.Souza, "Dissertação de Mestrado", USP IFQSC (1992)
- [28] - P.R.Levstein, C.A.Steren, A.M.Gennaro and R.Calvo, Chemical Phy. 120, 449 (1988)
- [29] - P.R.Levstein, R.Calvo, E.E.Castellano, O.Piro, Inorg.Chem. 29, 3918 (1990)
- [30] - P.M.Richards, M.B.Salomon, Physical Review, 9(1), 32 (1974)
- [31] - P.W.Anderson, J.Physical Society of Japan, 9(3), 316 (1954)
- [32] - R.Calvo, J.Appl.Phys., 55(6) 2336 (1984)
- [33] - R.Calvo, H.Isern and M.A.Mesa, Chem.Phys.,100, 89,(1985)
- [34] - R.Calvo and M.A.Mesa, Physical Review B, 28(3) 1244, (1983)
- [35] - R.Calvo and M.C.G.Passeggi, J.Phys.Condens.Matter, 2, 9113 (1990)
- [36] - R.Calvo, M.A.Mesa, G.Oliva, J. Shpector, O.R.Nascimento,

- M.Tovar and R.Arce, J.Chem.Phys., 81(10), 4584, (1984)
- [37] - R.Calvo, P.R.Levstein, E.E.Castellano, S.M.Fabiane, O.E.Piro and S.B.Oseroff, Inorg.Chem, 30, 216, (1991)
- [38] - R.Calvo, S.B.Oseroff, H.C.Abache, J.Chem.Phys. 72(1), 760, (1980)
- [39] - R.Kubo and Tomita, J.Phys.society Japan, 9(6), 888, (1954)
- [40] - S.K.Misra and C.Wang, Magnetic Resonance Review, 14, 157, (1990)
- [41] - W.O.Jackson, "Classical Eletrodynamics", sexta edição (1967)
- [42] - W.C.B.Melo, M.Tabak e O.R.Nascimento, Química Nova, 15(1), 77 (1992)
- [43] - Y.Servant J.C.Bissey and M.Maini, Physica B, 106, 343, (1981)