UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

Estrutura molecular e espectros de EPR do composto monocristalino $[CuBr_2(fdmp)_2]$.

Claudia Elisabeth Munte

USP / IFQSC / SBI
8-2-001071

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em ciências, Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

São Carlos, São Paulo - 1995

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CLAUDIA ELIZABETH MUNIZ APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19 DE JULHO DE 1995.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci

Profa. Dra. Ligia M.de Moura Walmsley

Ao Benny, Paulinha e Andi, meus grandes amores ... ♥

Agradecimentos

Ao meu chefinho, Otaciro, não só pela orientação, mas principalmente pelo apoio e amizade nas horas mais difíceis ...

À Rose Sanches e à Leila, pelas longas horas de papos e divagações.

À Belita, Susu e Betinho, por toda a paciência que tiveram comigo.

À La Terribile, pelos sábios conselhos, e ao Gaston, pelo colorido desta tese.

Ao Calvo, por todo o conhecimento e ajuda que me foram passados.

Ao Castellano e ao Julio, sempre dispostos a me ajudar nos desconhecidos caminhos da cristalografia.

À minha querida madrinha, Cri-cri, sempre me oferecendo seu ombro amigo (mesmo que agora de tão longe ...).

Ao Crau, meu querido amigo, cujos mails o traziam para perto e me ajudavam a relaxar ...

Ao Papi e à Christine, ao meu querido Väti e à Lalika, pelo apoio nas encruzilhadas da minha vida; aos meus irmãos, cunhadas e lindos sobrinhos.

À Mammi, sempre presente em meu coração.

À Dorinha e sua família, cujo amor e dedicação aos meus filhos tornaram possíveis o meu estudo.

Aos meus colegas, que foram muitos durante a realização deste trabalho, um pensamento:

"Cada um que passa por nós, passa sozinho, mas
nunca vai sozinho, ou nos deixa sozinho ...
leva sempre um pouco de nós e deixa sempre um pouco de si"

À Capes, pelo apoio financeiro, indispensável à realização do meu mestrado.

Enfim, a todos, o meu sincero agradecimento.

Resumo

Estão sendo apresentados, neste trabalho, estudos estruturais e magnéticos do composto de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ utilizando as técnicas de difração de Raio-X e espectroscopia de EPR. O complexo cristaliza no grupo espacial $P_{21/n}$ com a=8.1653(47)Å, b=10.432(3)Å, c=13.385(4)Å, β=100.12(4)° e Z=2. Os íons de Cu(II), que estão em coordenação quadrado-planar trans ligando-se a dois Nitrogênios e dois Bromos, se encontram em centros de inversão. Somente uma linha de EPR é observada, proveniente do colapso das ressonâncias relativas aos dois íons de Cu(II) magneticamente não equivalentes, causado pela interação de troca.

Devido à diferença significativa entre os pesos atômicos do Nitrogênio e Bromo, não é esperada uma simetria axial para o tensor **g** como é comum ocorrer em vários complexos de Cu(II); de fato, a decomposição de **g** cristalino para os dois **g** moleculares revela três autovalores distintos. Além disso, a direção de maior **g** não coincide exatamente com a normal ao quadrado-planar, como é comum nesses complexos: se encontra rodada de ~5° em direção ao Bromo, caracterizando um estado fundamental do tipo $d_{x^2-y^2}$ com mistura de d_{yz}.

Outro fato incomum verificado foi a dependência do fator **g** com a freqüência e a presença de contribuições não-seculares, característicos de sistemas em que a freqüência de troca é próxima à freqüência de Larmor. Uma análise da variação angular da largura de linha de ressonância foi utilizada para a determinação do parâmetro de troca |**J**|.

Está também incluído, neste trabalho, um método numérico de decomposição de **g** cristalino em **g** moleculares e sua comparação com métodos da literatura.

Abstract

In the present work, we discuss the structural and magnetic properties of the $[CuBr_2(fdmp)_2]$ compound deduced from studies of X-ray diffraction and EPR spectroscopy. This complex crystallizes in the spatial group $P_{21/n}$ with a=8.1653(47)Å, b=10.432(3)Å, c=13.385(4)Å, β=100.12(4)° and Z=2. The copper ions, Cu(II), are in a square-planar coordination bound to two nitrogen and two bromine atoms. They are localized in inversion centers. Only one EPR line has been observed due to the collapse of the resonances of the two magnetically inequivalent Cu(II) ions caused by a strong exchange interaction between them.

Since nitrogen and bromine have significantly different atomic weights we may not expect an axially symmetric **g**-tensor as is commonly found in many Cu(II) complexes. In fact, the decomposition of the experimental crystalline **g**-tensor into two molecular tensors reveals three distinct eigenvalues. Furthermore, the axis of the largest molecular eigenvalue does not exactly coincide with the normal of the square plane: it is rotated by ~5° toward the bromine atom which characterizes a $d_{x^2-y^2}$ ground state with some contribution from a d_{yz} state.

Another unusual fact, that has been revealed in our studies, is the frequency dependence of the **g**-factor, due to the presence of non-secular contributions to Hamiltonian, which are characteristic for systems with a exchange frequency near the Larmor frequency. In order to determine the exchange factor |**J**|, we analyzed the angular dependence of the line broadening.

In the present work we also included a numerical method for the decomposition of the crystalline **g**-tensor into molecular ones and compared it with other methods found in the literature.

Índice

1. INTRODUÇÃO 1

2. ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA 5

3. TEORIA 13

3.1 A Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) 13

3.1.1. Paramagnetismo eletrônico 14

3.1.2. Breve descrição do experimento de EPR 22

3.2. Estudo por EPR em monocristais 24

3.3. O íon Cu(II) 27

3.4. O Hamiltoniano de Spin 31

3.5. Interações magnéticas e elétricas 32

3.5.1. Interação Zeeman 34

3.5.2. Interação hiperfina 36

3.5.3. Interação dipolar 38

3.5.4. Interação de intercâmbio 40

3.5.5. Outras interações 42

3.5.6. Contribuições não-seculares 42

3.6. Forma de linha 44

4. METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS 50

4.1. Preparação e crescimento da amostra 50

4.2. Escolha e montagem da amostra 50

4.3. Descrição do equipamento 52

4.4. Coleta e tratamento de dados 52

4.5. Resultados de EPR 55

4.6. Resultados em absorção ótica 57

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS ... 59

5.1. Tensor g 59

5.1.1. Decomposição de **g**-cristalino em **g**-molecular 61

5.1.2. Resultados em banda X 68

5.1.3. Resultados em banda Q 72

5.1.4. Discussão dos resultados para o tensor **g** 74

5.2. Largura de linha e parâmetro de troca J 80

5.3. Absorção ótica 84

6. CONCLUSÕES 86

APÊNDICE A - Porque instrumentos de EPR fornecem derivadas das curvas de absorção 95

APÊNDICE B - Método de Hoffmann para decomposição de $\mathbf{g}^2$-cristalino em $\mathbf{g}^2$-molecular 99

APÊNDICE C - Cálculo da matriz de rotação **R** 103

APÊNDICE D - Cálculo de $[\, g_A(\theta,\phi) - g_B(\theta,\phi)\,]^2$ 105

REFERÊNCIAS 107

Capítulo 1

Introdução

Uma maneira importante de se examinar a matéria consiste em lhe aplicar um campo magnético e observar os resultados vindos das possíveis interações que possam ocorrer. A ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE (ou EPR, "Electron Paramagnetic Resonance") descreve, de uma forma geral, a absorção ressonante de radiação de microondas por íons ou moléculas paramagnéticas em um campo magnético estático, um fenômeno descoberto há 50 anos.

A primeira observação experimental de EPR foi reportada em 1945 por Zavoisky [1]. Os experimentos iniciais observavam a potência absorvida a 12 MHz (rádio-freqüência) como função do campo magnético, por substâncias cujas larguras de linha eram de 50 G ou mais. Nestas baixas freqüências o campo aproximado para ressonância é de 4 G, e a ressonância era portanto raramente discernível. Uma segunda série de experimentos encontrou um máximo de ressonância para Cu^{2+} em 47,6 G, usando uma freqüência de 133 MHz. Em seguida Zavoisky [2] levou freqüência de seu equipamento para a região de microondas, observando então linhas de ressonância bem definidas, de larguras de 200 a 300 G, em um campo de ressonância de aproximadamente 1000 G. Em 1946 Cummerow e Halliday [3] também publicaram um experimento de EPR na região de microondas usando íons de Mn^{2+} em $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. Em 1947 Bagguley e Griffiths [4] realizaram o primeiro experimento em 9.4 GHz, na banda X de microondas, região de freqüência amplamente usada nas 2 décadas seguintes. Seguiu-se então, com início no "Clarendon Laboratory in Oxford", um

período muito frutífero de pesquisas em EPR, no qual o assunto foi extensivamente explorado e muitos de nossos conhecimentos atuais foram estabelecidos [5].

Estudos por EPR são rotineiramente realizados com íons paramagnéticos de metais de transição em cristais, complexos químicos e biomoléculas. As amostras podem estar na forma de amorfos de cristais, policristais, soluções ou soluções congeladas. Os experimentos são realizados tanto em alta quanto em baixa temperatura, e as vezes à pressões muito altas.

Espectros de EPR são influenciados ou perturbados pelo comportamento dinâmico dos centros paramagnéticos. A forma do espectro e os tempos de relaxação em soluções são determinados pela desordem randômica e pela difusão das moléculas. Em monocristais a dinâmica de rede também influencia os parâmetros espectrais, o mesmo ocorrendo devido às reorientações de grupos atômicos e de moléculas em um cristal (como CH_3 ou H_2O). A transferência do elétron desemparelhado entre as duas metades de um bi-radical, ou uma rápida alteração entre as configurações espaciais com estruturas hiperfinas distintas, determinam a forma do espectro de EPR de radicais e a sua dependência com a temperatura. O fenômeno quântico de troca entre íons paramagnéticos em cristais paramagnéticos causa uma fusão de várias linhas de absorção em uma única linha, competindo com a interação dipolar na largura de linha e dependência angular de um espectro.

A influência de um efeito dinâmico se torna claro nos espectros de EPR quando o padrão que caracteriza esse efeito é comparável aos parâmetros espectrais. Quando a troca ou freqüência de reorientação é comparável à largura de linha, observam-se fenômenos como estreitamento ou alargamento da linha. Em um espectro de EPR com estrutura hiperfina resolvida, a razão das intensidades das linhas é afetada, e um colapso será observado quando a freqüência de troca for comparável à separação entre as linhas. Uma interação de troca comparável ao desdobramento Zeeman causa o efeito

"10/3" em espectros de EPR. De maneira geral, efeitos dinâmicos "promediam" os parâmetros espectrais e obscurecem os detalhes do espectro.

Um dos métodos mais efetivos para estudar um acoplamento por supertroca fraco (menor que 0.1 cm^{-1}) entre centros paramagnéticos consiste em observar os efeitos de fusão de linhas nos espectros de EPR. Em cristais as linhas de EPR são em geral muito largas, com uma largura anisotrópica comparável à separação entre as linhas; além disso o fator **g** pode ser fortemente anisotrópico. Esse é o caso para compostos de sais de cobre(II). Em sua vasta maioria, os espectros de EPR para esse sais não são resolvidos devido aos efeitos de troca ou supertroca, e somente em alguns casos as linhas provenientes de sítios magneticamente não-equivalentes são observadas. Essas linhas podem estar acopladas pela interação de troca, resultando no aparecimento dos efeitos de fusão no espectro. A existência ou não desses efeitos de fusão pode ser identificada pela simulação computacional: quando um espectro não pode ser obtido pela soma de linhas individuais simétricas esses efeitos estão presentes.

O presente trabalho visa o estudo de interações no complexo monocristalino dibromobis(1-fenil-3,5-dimetilpirazol)Cobre(II), $[CuBr_2(fdmp)_2]$, por meio de técnicas de EPR. Seus espectros são dominados pelo acoplamento de troca entre os dois sítios magneticamente não equivalentes, apresentando o efeito de fusão que produz um colapso total das linhas.

Uma descrição da estrutura molecular e cristalina do complexo estudado é apresentada no capítulo 2. O capítulo não foi escrito com grande rigor cristalográfico, e sim evidenciando, de forma qualitativa por meio de ilustrações, as interações possíveis no cristal.

No capítulo 3 foram introduzidos, de forma breve, as bases teóricas de EPR e sua aplicação em estudo de monocristais, particularmente para complexos de cobre com

Z=2. São apresentados o conceito de Hamiltoniano de spin e das interações envolvidas, finalizando com um estudo sobre forma de linha em espectros de EPR.

O capítulo 4 traz detalhes sobre a parte experimental, desde a preparação e escolha da amostra até a forma de coleta e tratamento de dados, mencionando os cuidados experimentais a serem tomados e as dificuldades encontradas. As medidas de EPR no monocristal foram feitas em duas freqüências de microondas (bandas X e Q).

Esses dados são analisados e discutidos no capítulo 5, onde são apresentadas duas formas de obtenção do fator **g**: a tradicional, desenvolvida por Hoffmann *et al.*, e uma nova forma proposta, mais flexível, baseando-se em métodos numéricos.

Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões deste trabalho, e uma comparação com outro complexo análogo: o monocristal de $[CuCl_2(fdmp)_2]$, tema de estudo de um dos membros de nosso grupo.

Capítulo 2

Estrutura Molecular e Cristalina

Dibromobis(1-fenil-3,5-dimetilpirazol)$_2$Cobre(II), $CuBr_2C_{22}H_{24}N_4$ ou então simplesmente $[CuBr_2(fdmp)_2]$ cristaliza no grupo espacial monoclínico $P_{21/n}$, com a=8.1653(47) Å, b=10.4318(34) Å, c=13.3853(42) Å, β=100.121(36)°, V=1122.39(83) Å^3 e Z=2 (duas moléculas por cela unitária). A distância entre os íons de cobre de moléculas não-equivalentes é de 9.91 Å. O íon de cobre se encontra em um centro de inversão, resultando em uma coordenação planar trans aos ligantes. A figura 2-1 mostra a molécula com suas distâncias e ângulos ao redor do metal.

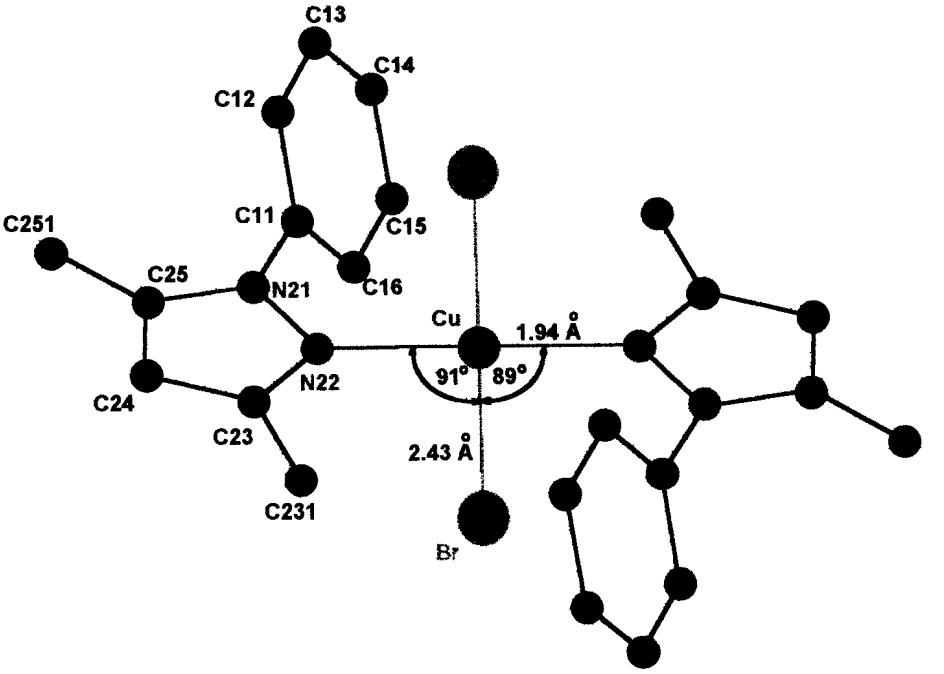

Figura 2-1 - Molécula de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ com distâncias e ângulos ao redor do metal.

Coordenadas atômicas fracionárias estão relatadas na tabela 2-1; distâncias e ângulos de ligações intramoleculares são dadas na tabela 2-2.

Tabela 2-1 - Coordenadas atômicas fracionárias.

átomo	**x/a (Å)**	**y/b (Å)**	**z/c (Å)**
Br	0.23554	0.10316	0.43632
Cu	0.50000	0.00000	0.50000
C11	0.36017	-0.24388	0.61295
C12	0.45685	-0.31999	0.68167
C13	0.45122	-0.30802	0.78433
C14	0.35080	-0.21807	0.81477
C15	0.25500	-0.13903	0.74423
C16	0.25540	-0.15206	0.64200
N21	0.36366	-0.26063	0.50787
N22	0.41096	-0.16543	0.45044
C23	0.39839	-0.21174	0.35718
C231	0.44085	-0.13061	0.27188
C24	0.33885	-0.33866	0.35321
C25	0.31753	-0.36704	0.44979
C251	0.24783	-0.48490	0.49022

Tabela 2-2 - Distâncias e ângulos de ligações intramoleculares.

Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações intramoleculares			
Cu-Br	2.43	Br-Cu-N22	91.00
Cu-N22	1.94	Cu-N22-C23	127.41
N22-N21	1.35	N22-C23-C24	110.32
N22-C23	1.33	C23-C24-C25	105.57
N21-C11	1.42	C24-C25-N21	107.05
N21-C25	1.37	C25-N21-N22	110.48
C24-C23	1.41	N21-N22-Cu	125.79
C24-C25	1.37	C231-C23-N22	121.18
C231-C23	1.51	C231-C23-C24	128.48
C251-C25	1.50	C251-C25-N21	123.04
C12-C11	1.36	C251-C25-C24	129.80
C12-C13	1.39	N22-N21-C11	121.93
C16-C11	1.38	C25-N21-C11	127.55
C16-C15	1.38	N21-C11-C12	119.18
C14-C13	1.36	N21-C11-C16	118.90
C14-C15	1.39	C11-C12-C13	120.08
		C12-C13-C14	119.13
		C13-C14-C15	120.38
		C14-C15-C16	121.25
		C15-C16-C11	117.21

Nas figuras 2-2, 2-3 e 2-4 podemos observar a molécula de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ em três orientações distintas, com raios atômicos proporcionais aos respectivos raios iônicos, evidenciando assim o empacotamento compacto. Nota-se que a 5ª e 6ª coordenação do cobre estão estéricamente impedidas devido à proximidade entre anéis fenil e pirazol. Como resultado ocorre uma provável polarização nesses anéis.

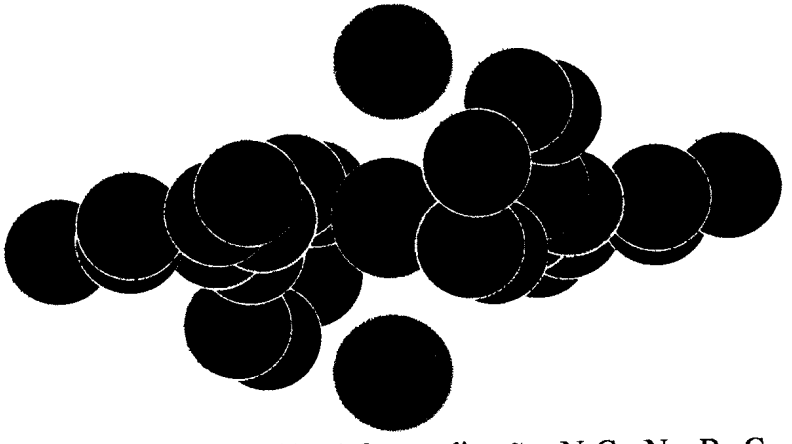

Figura 2-2 - molécula de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ com direções N-Cu-N e Br-Cu-Br no plano.

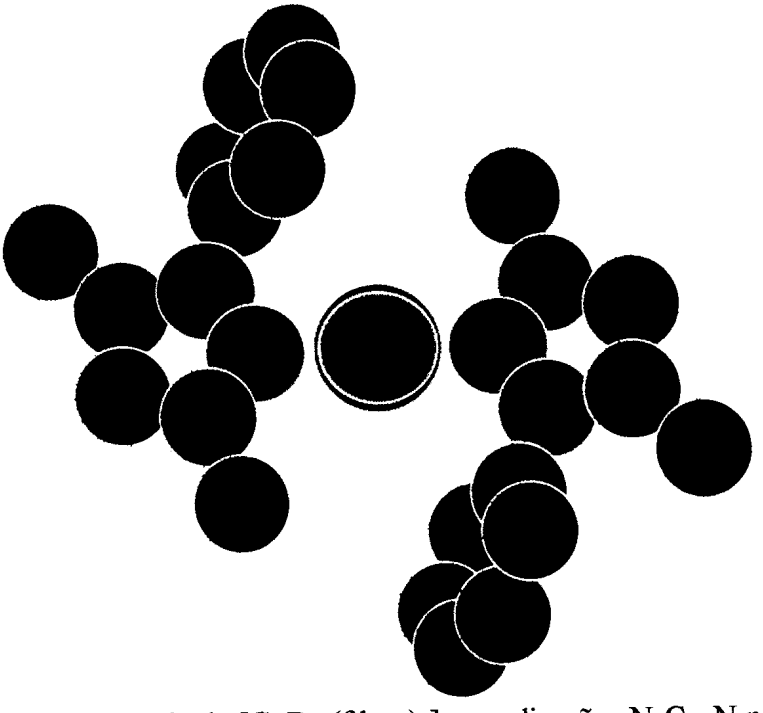

Figura 2-3 - molécula de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ com direções N-Cu-N no plano e Br-Cu-Br normal ao plano.

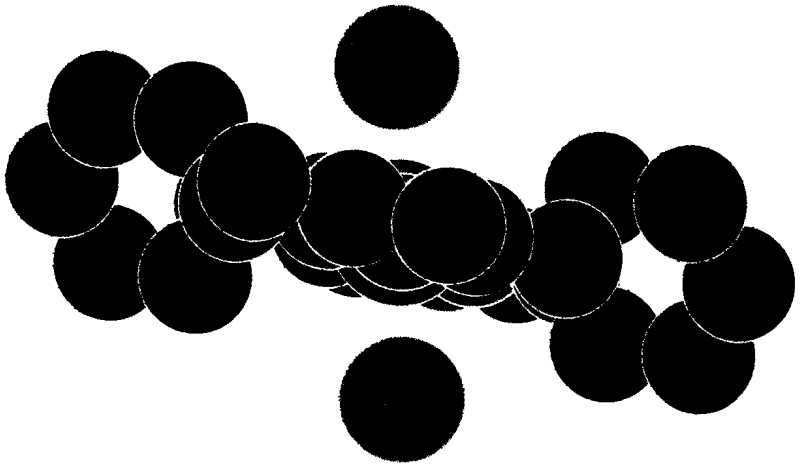

Figura 2-4 - molécula de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ com direções Br-Cu-Br no plano e N-Cu-N normal ao plano.

As figuras 2-5, 2-6 e 2-7 mostram as projeções da estrutura cristalina de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ nos planos cristalográficos **ab**, **ac** e **bc**. Pode-se observar que nos planos **ab** e **bc** existem dois grupos de moléculas com orientações distintas, enquanto que no plano **ac** a simetria monoclínica leva ao colapso dos dois grupos.

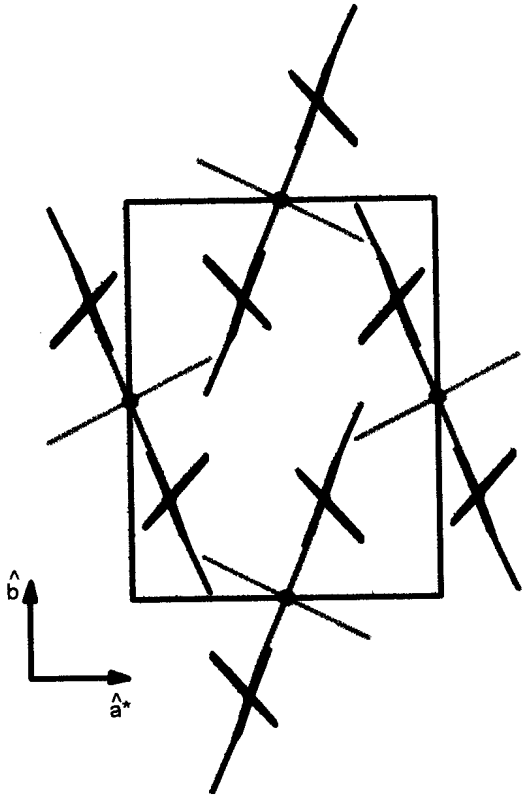

Figura 2-5 - Projeção da estrutura no plano cristalográfico **a*b**.

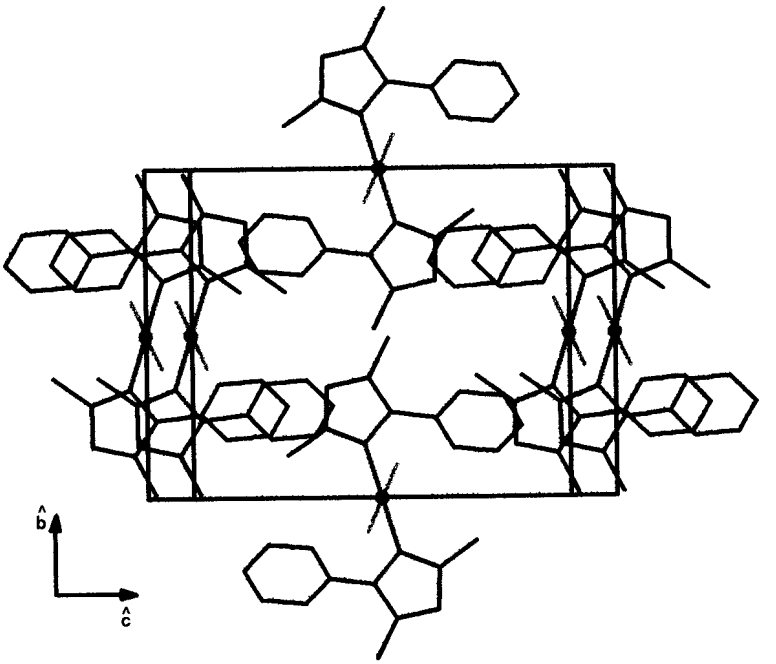

Figura 2-6 - Projeção da estrutura no plano cristalográfico **bc**.

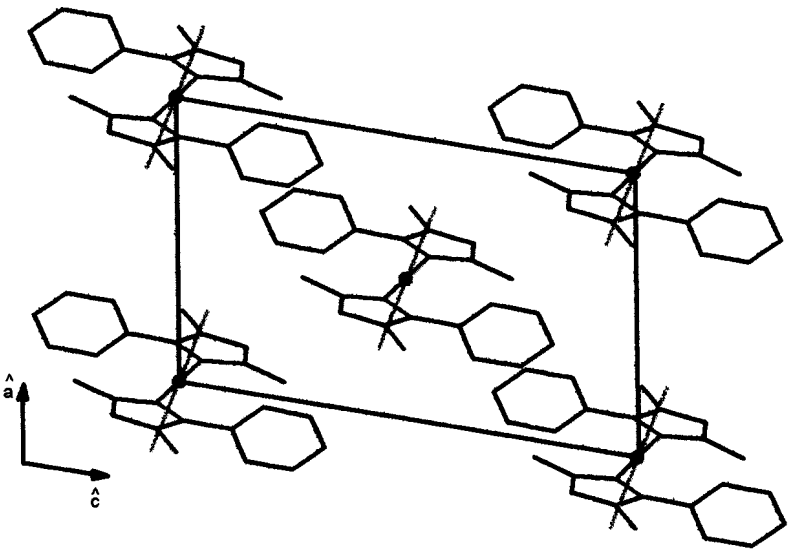

Figura 2-7 - Projeção da estrutura no plano cristalográfico **ca**.

A fim de melhor compreender as interações entre as moléculas no cristal, as figuras 2-8, 2-9 e 2-10 mostram o empacotamento entre duas moléculas não-equivalentes. As moléculas mais escuras exibem as mesmas orientações que nas

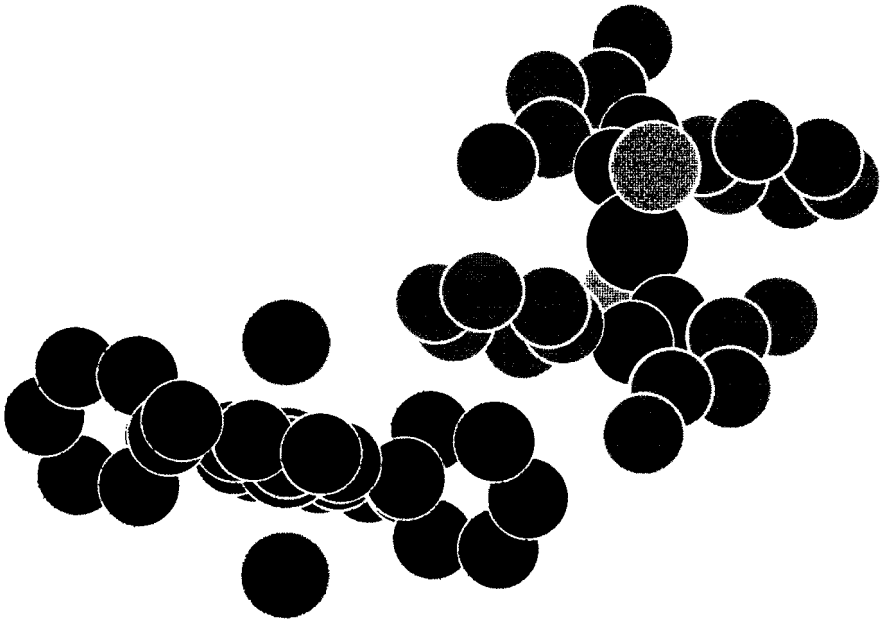

Figura 2-10 - Duas moléculas de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ vizinhas, não equivalentes. A molécula mais escura mantém a mesma orientação que na figura 2-4.

As distâncias intermoleculares foram calculadas com auxílio de programas cristalográficos; na tabela 2-3 estão relatadas as mais relevantes, menores do que 4 Å e entre moléculas não-equivalentes, e são mostradas na figura 2-11.

Tabela 2-3 - Distâncias intermoleculares mais relevantes, entre uma molécula central e suas vizinhas (conforme figura 2-11).

Distâncias (Å) intramoleculares			
Br-C14	3.99	Br-C24	3.86
C12-C15	3.96	C12-C23	3.96
C13-C15	3.83	C12-C231	3.96
C14-C23	3.90	C12-C24	3.90
C14-C231	3.65	C13-C23	3.62
C15-C23	3.84	C13-C24	3.49
C15-C231	3.58	C13-C25	3.85
C15-C24	3.93	C14-C24	3.97
C251-C14	3.76	C231-C24	3.99
C251-C15	3.91	C231-C251	3.88

A estrutura cristalográfica foi determinada em setembro de 1993 no IFSC - Grupo de Cristalografia, pelo aluno de doutorado em física Cláudio Barberato.

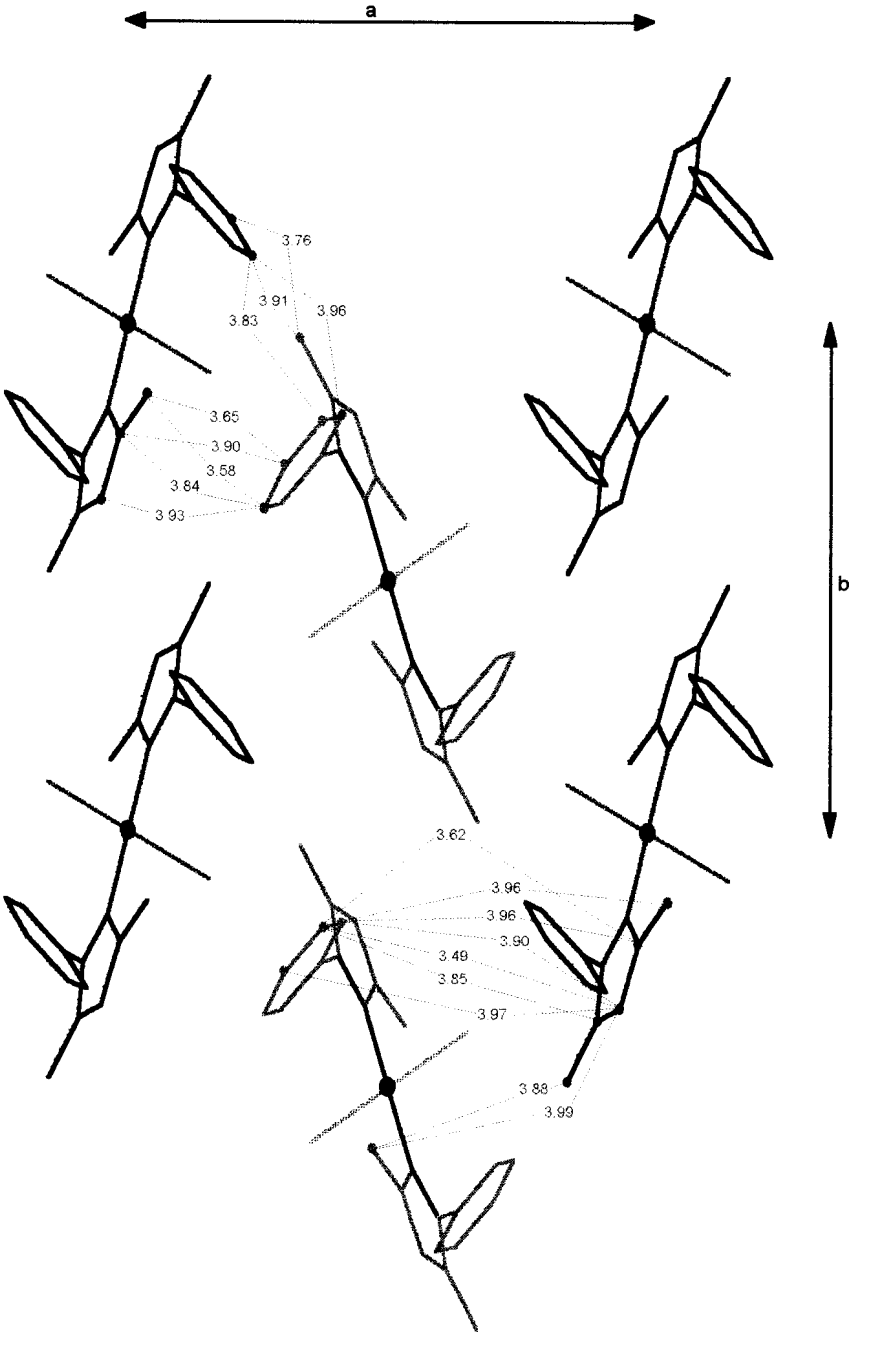

Figura 2-11 - Distribuição molecular no cristal e distâncias interatômicas, entre moléculas não-equivalentes, menores do que 4 Å. O grupo de moléculas equivalentes em cores mais escuras se encontra no plano **ab**, enquanto que as mais claras estão acima do plano (direção **c**, não mostrada), a uma distância c/2.

Capítulo 3

Teoria

3.1. A Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Ressonância paramagnética é uma forma de espectroscopia em que um campo magnético oscilante induz transições dipolares entre os níveis de energia de um sistema de paramagnetos. A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é restrita ao estudo de dipolos magnéticos de origem eletrônica, sendo usualmente estudada em frequência de microondas. Em adição às transições induzidas pelo campo magnético oscilante, existem transições produzidas por excitação térmica de outros graus de liberdade do sistema, como vibração ou translação. Esses processos constituem a relaxação spin-rede. Se o sistema de paramagnetos está em equilíbrio térmico, os níveis de energia mais baixos do sistema magnético estão mais densamente populados e ocorre uma absorção líquida de energia do campo oscilante. No estado estacionário a taxa de energia absorvida do campo magnético oscilante é igual à taxa de energia cedida pelos graus de liberdade paramagnéticos aos outros graus de liberdade. Esses graus de liberdade paramagnéticos são usualmente denominados sistema de spin, e os outros graus de liberdade chamados de rede.

Em ressonância paramagnética um segundo campo magnético é normalmente usado: é essencialmente estático, sendo variado lentamente com o propósito de sintonizar a diferença de energia desejada para ressonância com a energia do quanta do campo oscilante. Essa sintonia ocorre via Interação Zeeman. A medida do campo (ou

dos campos) em que ocorre a ressonância pode permitir determinar o momento magnético dipolar, o campo (ou campos) magnético local e quaisquer desdobramentos de níveis de energia magnéticos. No caso mais simples a sintonia da ressonância estabelece a condição

$$h\nu = g\beta H \tag{3-1}$$

onde H é o campo magnético local, β é o Magneton de Bohr e g é uma constante adimensional que determina o momento de dipolo magnético. O desdobramento de níveis de energia não-magnéticos (desdobramento de campo nulo - zero-field splitting) produz condições de ressonância mais complicadas. Para frequências da ordem de 10^{10}Hz a condição de ressonância da equação (3-1) é satisfeita para campos próximos a 3500G para a maioria dos casos (ou seja, para aqueles com g próximo a 2).

3.1.1. Paramagnetismo eletrônico

No modelo semi-clássico para o átomo, seu núcleo é cercado por uma nuvem eletrônica que é estruturada em diferentes camadas, sendo que cada camada pode conter um ou dois elétrons. Esses elétrons possuem um spin, que é relacionado a um momento magnético. Quando uma camada possuir dois elétrons, seus spins serão invertidos, de tal forma que os momentos magnéticos se cancelem. Porém, no caso de haver apenas um elétron nesta camada, o átomo terá um momento magnético resultante. Pode-se portanto distinguir entre dois casos: átomos com todas as suas camadas preenchidas por dois elétrons, e átomos com uma, ou mais, camadas preenchidas por apenas um elétron, denominado elétron desemparelhado.

Átomos sem elétrons desemparelhados são magneticamente neutros, porém se submetidos a um campo magnético externo, surgirão correntes induzidas na nuvem eletrônica que pela Lei de Lenz produzem um campo contrário ao campo externo. Assim, um átomo sem elétrons desemparelhados seria repelido por um campo magnético externo. Esse tipo de comportamento magnético é denominado de diamagnetismo, e é uma propriedade básica de todas as substâncias.

Quando os átomos de uma amostra possuem um ou mais elétrons desemparelhados, possuirão momentos magnéticos cujas direções serão distribuídas randomicamente devido ao movimento térmico dos mesmos. Submetidos a um campo magnético externo esses momentos magnéticos se orientam ao longo do campo, formando assim uma magnetização na amostra, que então se comportará como um pequeno ímã sendo atraído polo campo. Esse comportamento é chamado de paramagnetismo (muitas vezes denominado de "paramagnetismo de Van Vleck"). O diamagnetismo sempre está presente em uma substância paramagnética, uma vez que existem outras camadas eletrônicas mais internas totalmente preenchidas. No entanto o diamagnetismo é muito mais fraco do que o paramagnetismo. É conveniente observar que em uma substância paramagnética os momentos magnéticos se orientam somente na presença de um campo magnético externo. Uma vez desligado o campo esses momentos magnéticos voltam a se orientar randomicamente devido ao movimento térmico dos átomos.

Em uma outra classe de comportamento magnético, chamado ferromagnetismo, a amostra mantém sua magnetização uma vez exposta ao campo externo. Esse comportamento pode ser entendido como um caso particular do paramagnetismo, onde o momento magnético intrínseco é forte o suficiente para manter os momentos magnéticos alinhados apesar do movimento térmico. Para cada substância ferromagnética existe uma temperatura crítica, a temperatura de Curie, acima da qual o

movimento térmico passa a ser suficientemente forte de modo a destruir a magnetização, e a substância se torna paramagnética.

Finalmente, no antiferromagnetismo, os momentos não se orientam todos ao longo do campo. Devido ao caráter das interações entre os momentos magnéticos, estes se orientam alternadamente paralela e antiparalelamente ao campo externo. Assim como no ferromagnetismo, essas interações são suficientes para manter a situação depois de desligado o campo.

Os momentos magnéticos permanentes, resultantes do elétron desemparelhado, ocorrem somente quando os átomos possuem um momento angular resultante, sendo que os dois estão relacionados pela equação

$$\mu = \gamma \mathbf{G} \quad , \tag{3-2}$$

onde μ é o momento dipolar magnético, $\mathbf{G}$ o momento angular e γ o fator giromagnético, da ordem de (e/mc). Quando esse dipolo é sujeitado a um campo magnético $\mathbf{H}$, ele sofre um torque $\mu \times \mathbf{H}$ e a equação de movimento será

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \mu \times \mathbf{H} \tag{3-3}$$

que pode ser combinada à equação (3-2) resultando em

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \gamma \mathbf{G} \times \mathbf{H} \quad , \tag{3-4}$$

ou

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma\mu \times \mathbf{H} \quad . \tag{3-5}$$

Assumindo que o campo magnético **H** na direção **z** de um sistema de coordenadas cartesiano, a equação (3-4) pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} \frac{dG_x}{dt} &= \gamma G_y H_z \\ \frac{dG_y}{dt} &= -\gamma G_x H_z \quad . \\ \frac{dG_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \tag{3-6}$$

e portanto de soluções:

$$\begin{aligned} G_x &= G\,\mathbf{sin}\,\alpha\,\mathbf{cos}(\omega_L t + \varepsilon) \\ G_y &= G\,\mathbf{sin}\,\alpha\,\mathbf{sin}(\omega_L t + \varepsilon) \quad , \\ G_z &= G\,\mathbf{cos}\,\alpha \end{aligned} \tag{3-7}$$

com equações análogas para μ . O movimento dos vetores **G** e μ consiste, portanto, de uma precessão uniforme ao redor de **H**, com velocidade angular (conforme figura 3.1)

$$\omega_L = -\gamma\mathbf{H} \quad . \tag{3-8}$$

A componente de **G** e μ ao longo de **H** permanece fixa em magnitude, de forma que a energia do dipolo no campo magnético (a "energia Zeeman")

USP — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \tag{3-9}$$

é uma constante de movimento.

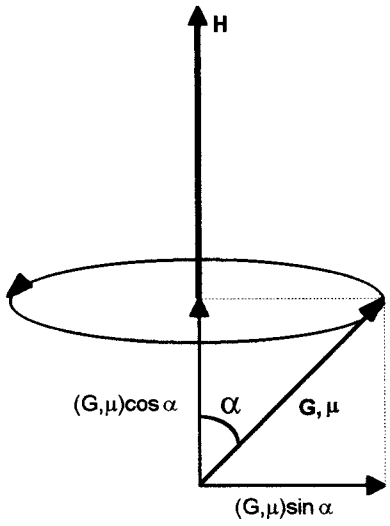

Figura 3-1 - Precessão de um dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ com momento angular **G** ao redor de um campo magnético aplicado **H**.

Quando um átomo, ou íon, livre possui momento angular resultante em seu sistema eletrônico, ele possuirá um momento dipolar magnético permanente. O fator giromagnético será então

$$\gamma = -g(e/2mc) \quad , \tag{3-10}$$

onde o sinal negativo provém da carga negativa do elétron; e e m são a carga e massa do elétron (ambos tomados como números positivos). A quantidade g é um número puro, cujo valor depende das contribuições relativas de órbita e spin ao momento

angular total. Quando somente o momento angular orbital está presente, pode-se escrever

$$\mathbf{G} = \hbar\mathbf{L} \ , \qquad g = g_L \quad , \tag{3-11}$$

onde **L** é o número quântico do momento angular orbital total, e o valor de g_L difere da unidade apenas por algumas pequenas correções devido a efeitos diamagnéticos e relativísticos (usualmente da ordem de 10^{-4} e portanto negligenciável perante a precisão experimental). Se somente momento angular de spin está presente, escreve-se similarmente

$$\mathbf{G} = \hbar\mathbf{S} \ , \qquad g = g_S \quad , \tag{3-12}$$

onde **S** é o número quântico do momento angular de spin total. Ao lado das correções diamagnéticas e relativísticas, da mesma ordem que no caso orbital, existem correções importantes provenientes da eletrodinâmica quântica

$$g_S = 2(1 + \alpha/2\pi - \ldots) = 2{,}0023 \quad , \tag{3-13}$$

onde α é a constante de estrutura fina.

Quando ambos os momentos angulares, orbital e de spin, estão presentes, o valor de g depende da natureza do acoplamento entre eles. Em acoplamento LS (Russel-Saunders), onde o momento angular resultante é dado por **J**=**L**+**S**, o valor apropriado de g é

$$g_J = \frac{J(J+1)(g_L + g_S) + [L(L+1) - S(S+1)](g_L - g_S)}{2J(J+1)} \tag{3-14}$$

que se reduz a equação usual de Landé

$$g_J = \frac{3}{2} - \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{3-15}$$

ao se introduzir na equação (3-14) g_L=1 e g_S=2. O momento dipolar magnético resultante é

$$\mu_J = -g_J \beta \mathbf{J} \tag{3-16}$$

onde $\beta=(e\hbar/2mc)$ é o magneton de Bohr (novamente um número positivo). A equação (3-16) é válida desde que possam ser desprezadas quaisquer interações que misturem estados com diferentes J ou seja, que a energia associada com tais interações seja pequena se comparada à diferença de energia entre níveis com diferentes J. Essas diferenças de energia se devem principalmente ao acoplamento spin-órbita, representada por

$$\mathrm{H}_{SO} = \lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \quad . \tag{3-17}$$

A energia de um nível J será então dada pela fórmula de Landé

$$E_J = \frac{1}{2}\lambda[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \tag{3-18}$$

de modo que a separação entre dois níveis sucessivos é

$$E_J - E_{J-1} = \lambda J \quad , \tag{3-19}$$

resultado conhecido como a regra de intervalo de Landé. Para íons de metais de transição λ é da ordem de 10^2 a 10^3 cm^{-1}, e portanto para temperaturas bem abaixo da ambiente (para a qual kT é 200 cm^{-1}) somente o estado fundamental estará ocupado.

No caso de simetria esférica pode-se escrever o vetor μ de uma forma mais geral:

$$\mu = -\beta(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}) \tag{3-20}$$

A equação (3-20) iguala o momento dipolar magnético à soma de um momento dipolar magnético proporcional a **L** e outro proporcional a **S** com diferentes constantes de proporcionalidade. O momento orbital magnético pode também ser obtido classicamente: se um elétron com velocidade v segue uma órbita circular de raio r, o momento angular é

$$\hbar L = mvr \tag{3-21}$$

e o momento dipolar magnético do anel de corrente é dado por

$$\mu = IA = \left(\frac{e/c}{2\pi r/v}\right)\pi r^2 = \frac{evr}{2c} = \frac{e\hbar}{2mc}L = \beta L\,. \tag{3-22}$$

O dipolo magnético resultante do spin é g_e vezes o valor clássico.

A energia do dipolo magnético, μ, em um campo magnético, **H**, é dada classicamente por

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}, \tag{3-23}$$

ou, em linguagem de mecânica quântica, o Hamiltoniano para simetria esférica é

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \beta(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}. \tag{3-24}$$

Equações (3-23) e (3-24) levam ao efeito Zeeman, bem conhecido em espectroscopia ótica.

3.1.2. Breve descrição do experimento de EPR

O experimento básico de ressonância magnética consiste na aplicação de um campo magnético estático, **H**, que desdobra os níveis de energia de spin (dubleto de Kramer), e de um campo oscilante fraco, $\mathbf{H}_1$, perpendicular a **H**, que induz transições entre estes níveis. Assume-se que **H** e $\mathbf{H}_1$ são uniformes sobre as dimensões da amostra. Além disso o campo $\mathbf{H}_1$, de frequência $\omega=2\pi\nu$, deve ter uma intensidade suficientemente baixa para que sejam satisfeitas as condições de resposta linear. Nestas condições, a resposta a $\mathbf{H}_1$ é uma magnetização na direção do campo $\mathbf{H}_1$ dada por

$$\mathrm{M}_{H_1} = H_1\left(\chi'(\omega)\cos\omega t + \chi''(\omega)\sin\omega t\right) \tag{3-25}$$

onde χ' e χ'' são respectivamente a parte real e imaginária da susceptibilidade dinâmica e devem ser independentes de H_1 para que a hipótese de linearidade ou não-saturação tenha validade. As componentes χ' e χ'' da susceptibilidade dinâmica

medem respectivamente a dispersão e a absorção da energia de microondas pela amostra; aos espectroscopistas interessa a transferência de energia do campo magnético à amostra, ou seja, a absorção.

Os espectrômetros comerciais de EPR registram, na maioria dos casos, a primeira derivada da absorção da radiação de microondas (apêndice A). Na prática, se mede a absorção $\frac{\partial \chi''(\omega, \mathbf{H})}{\partial \mathbf{H}}$, onde se mantém fixa a frequência $\omega = 2\pi\nu$ do campo oscilante e se varia lentamente o campo estático **H** através do valor de ressonância dado pela equação (3-1). Do espectro resultante se extraem as seguintes quantidades de interesse (figura 3-2):

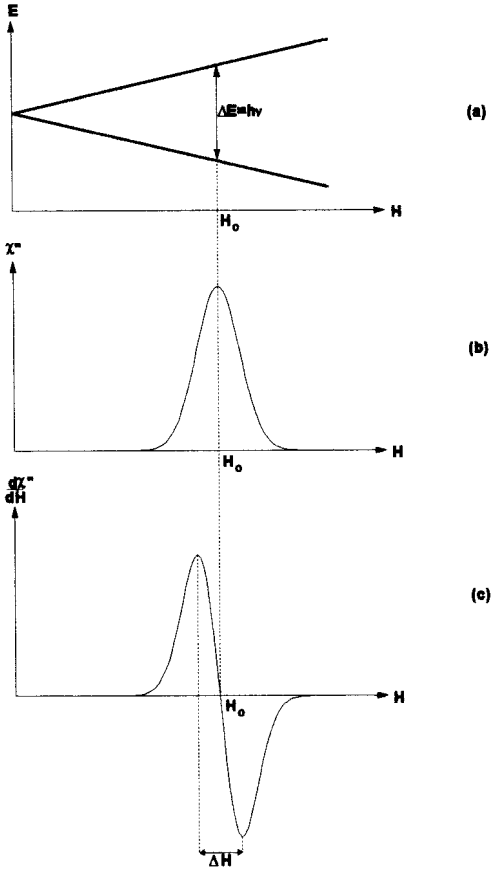

Figura 3-2 - (a) Desdobramento Zeeman do dubleto de Kramer, mostrando a posição da ressonância H_0 para a freqüência ν; (b) intensidade de absorção de microondas; (c) derivada da curva de absorção.

a) a posição de ressonância H_0;

b) a largura de linha ΔH, medida entre os dois pontos de inflexão da linha de ressonância, ou seja, a largura pico-a-pico da derivada da curva de absorção em relação ao campo;

c) a área da absorção (intensidade) que é proporcional ao número de spins da amostra (concentração da espécie paramagnética).

d) a forma da linha (por ex. Gaussiana, Lorenziana).

3.2. Estudo por EPR em monocristais

A equação (3-1) refere-se ao caso mais simplificado, isotrópico, como por ex. para um elétron livre onde $g=g_e=2{,}0023$. No caso de cristais a existência de campos locais devido aos ligantes leva geralmente à anisotropia, e **g** passa a ser um tensor simétrico de segunda ordem satisfazendo a equação

$$h\nu = \beta|\mathbf{H}\cdot\mathbf{g}| = \beta H_0|\mathbf{h}\cdot\mathbf{g}| = \beta H_0 g(\theta,\phi) \quad , \tag{3-26}$$

onde foram definidos

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{H}}{|H|} = \frac{\mathbf{H}}{H_0} \qquad \text{e} \qquad g(\theta,\phi) = |\mathbf{h}\cdot\mathbf{g}| = (\mathbf{h}\cdot\mathbf{g}\cdot\mathbf{g}\cdot\mathbf{h})^{1/2} \quad . \tag{3-27}$$

Essa condição leva a um sistema de equacões acopladas, onde encontrar os 6 parâmetros de **g** não é trivial. A seguir segue uma descrição de como obter **g** a partir de um experimento adequado.

Para um certo sistema de referência de laboratório, com **a**, **b**, **c** mutuamente ortogonais (figura 3-2), podemos escrever **h** e **g** da seguinte forma:

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_a & h_b & h_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \tag{3-28}$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{pmatrix}. \tag{3-29}$$

Efetuando o produto escalar e agrupando-se os termos obtém-se:

$$\begin{aligned} g^2(\theta,\phi) = {} & G_{aa}^2 \sin^2\theta\cos^2\phi + G_{bb}^2 \sin^2\theta\sin^2\phi + G_{cc}^2 \cos^2\theta + \\ & 2G_{ab}^2 \sin^2\theta\sin\phi\cos\phi + 2G_{ac}^2 \sin\theta\cos\theta\cos\phi + 2G_{cb}^2 \sin\theta\cos\theta\sin\phi \end{aligned} \tag{3-30}$$

com

$$\begin{aligned} G_{aa}^2 &= g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2, \\ G_{bb}^2 &= g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2, \\ G_{cc}^2 &= g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2, \\ G_{ab}^2 &= g_{aa}g_{ab} + g_{ab}g_{bb} + g_{ac}g_{bc}, \\ G_{ac}^2 &= g_{aa}g_{ac} + g_{ab}g_{bc} + g_{ac}g_{cc}, \\ G_{bc}^2 &= g_{ab}g_{ac} + g_{bb}g_{bc} + g_{bc}g_{cc}. \end{aligned} \tag{3-31}$$

No plano definido por **a** e **b** (plano AB), θ=90° e ϕ varia:

$$g^2(\theta = 90°, \phi) = G_{aa}^2 \cos^2\phi + G_{bb}^2 \sin^2\phi + 2G_{ab}^2 \sin\phi\cos\phi. \tag{3-32}$$

No plano definido por **a** e **c** (plano AC), θ varia e ϕ=0°:

$$g^2(\theta,\phi = 0°) = G_{aa}^2 \sin^2\theta + G_{cc}^2 \cos^2\theta + 2G_{ac}^2 \sin\theta\cos\theta. \tag{3-33}$$

Finalmente, no plano definido por **b** e **c** (plano BC), θ varia e ϕ=90°:

$$g^2(\theta,\phi = 90°) = G_{bb}^2 \sin^2\theta + G_{cc}^2 \cos^2\theta + 2G_{bc}^2 \sin\theta\cos\theta. \tag{3-34}$$

Observa-se que cada uma dessas três equações depende somente de uma variável: ou θ ou ϕ. Experimentalmente basta, portanto, determinar o comportamento de $g(\theta,\phi)$, obtido da condição de ressonância

$$g^2(\theta,\phi) = \left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2 \frac{1}{H_0^2(\theta,\phi)} \tag{3-35}$$

em três planos mutuamente ortogonais, e por técnicas de simulação de curvas (usando as equações (3-32), (3-33), (3-34)) obter os parâmetros G_{aa}^2, G_{bb}^2, G_{cc}^2, G_{ab}^2, G_{ac}^2 e G_{bc}^2.

Pode-se demostrar facilmente (por produto matricial) que o tensor $\mathbf{G}^2$ definido como

$$\mathbf{G}^2 = \begin{pmatrix} G_{aa}^2 & G_{ab}^2 & G_{ac}^2 \\ G_{ab}^2 & G_{bb}^2 & G_{bc}^2 \\ G_{ac}^2 & G_{bc}^2 & G_{cc}^2 \end{pmatrix} \tag{3-36}$$

é equivalente a **g·g**:

$$\mathbf{G}^2 = \mathbf{g} \cdot \mathbf{g} . \tag{3-37}$$

Uma vez encontrado $\mathbf{G}^2$, a diagonalização da matriz leva a $\bar{\mathbf{g}}$:

$$\bar{\mathbf{g}} = \begin{pmatrix} \sqrt{G_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{G_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{G_z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \tag{3-38}$$

onde **x**, **y** e **z** são as direções principais (autovetores) do tensor $\bar{\mathbf{g}}$.

3.3. O íon Cu(II)

O íon Cobre(II) ou Cu^{2+} é um íon de metal de transição típico, por sua habilidade de formar uma grande variedade de complexos, porém dificilmente adquire estereoquímicas octaédricas ou tetraédricas regulares. Os números de coordenação 4, 5 e 6 são os mais comuns, com estruturas distorcidas vistas pelas diferenças em comprimentos e ângulos de ligação.

O íon Cu^{2+}, de configuração $[Ar]3d^9$, possue 9 elétrons (ou equivalentemente, 1 buraco) na camada mais externa, distribuídos em 5 orbitais d (conforme figura 3-3).

Para o íon livre esses 5 orbitais são degenerados; essa degenerescência é quebrada quando o íon está sujeito à presença do campo cristalino produzido pela presença de ligantes, como ocorre em um cristal. Analizando-se a simetria dos ligantes, e com auxílio de teoria de grupos, pode-se prever qualitativamente o desdobramento dos níveis de energia. Por exemplo, um campo de simetria octaédrica separa os cinco níveis

níveis de energia degenerados em dois sub-grupos, denominados (por teoria de grupos) de t_{2g} e e_g. Nos dois orbitais e_g (orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) os lobos de densidade eletrônica do íon Cu^{2+} apontam na direção dos ligantes, sendo portanto níveis de menor energia. Já nos três orbitais em t_{2g} (orbitais d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) os lobos apontam nas direções entre os ligantes e os níveis possuem maior energia.

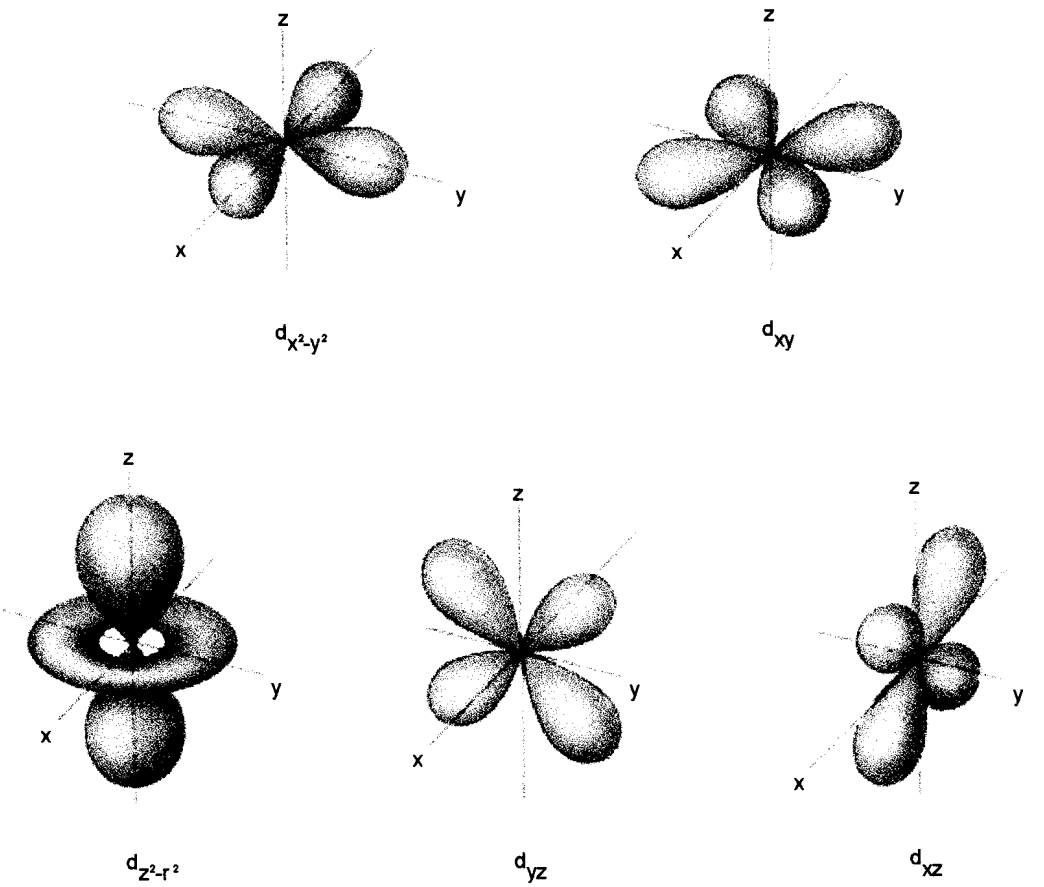

Figura 3-3 - Orbitais 3d do íon Cu^{2+}. Cada orbital pode conter dois elétrons com spins opostos.

Caso ocorra uma alongamento na direção **z** (distorção tetragonal) a degenerescência dos níveis t_{2g} e e_g é quebrada, mantendo-se porém a degenerescência para os orbitais d_{xz} e d_{yz}. Uma quebra de simetria ortorrômbica abre esses dois últimos

níveis. A figura 3-4 esquematiza esses quatro casos, sendo Δ um parâmetro da força do campo cristalino.

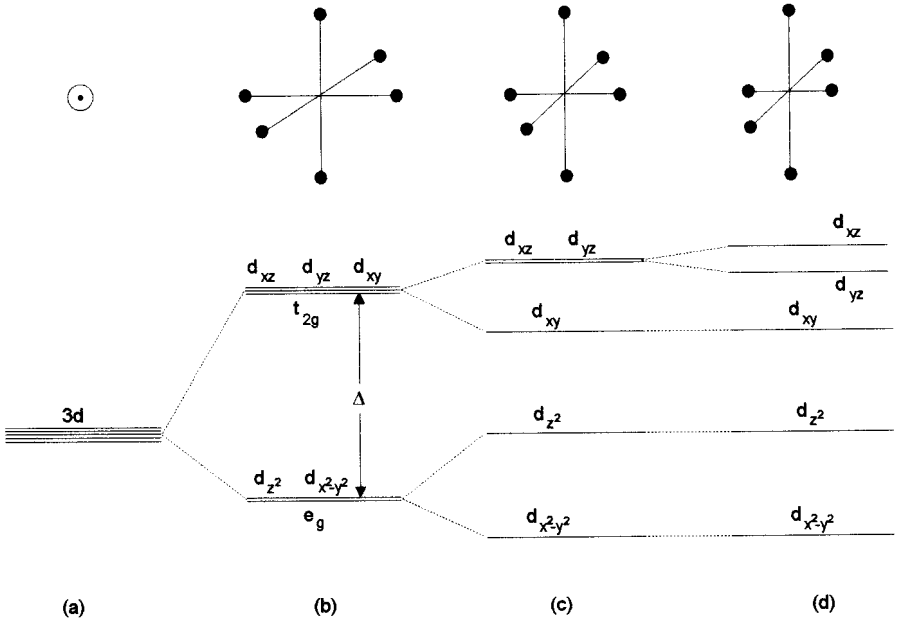

Figura 3-4 - Separação dos níveis de energia para o íon Cu^{2+} (a) livre; (b) em simetria octaédrica; (c) em simetria octaédrica com distorção tetragonal; (d) com quebra de simetria ortorrômbica.

A simetria quadrado-planar ocorre no caso de distorção tetragonal extrema; no caso dos ligantes serem nitrogênios e bromos, seus orbitais atômicos 2s, 2p (para o nitrogênio), 3d, 4s e 4p (para o bromo) se combinam aos orbitais atômicos 3d, 4s e 4p do íon metálico Cu(II), formando um conjunto de orbitais moleculares. Dois tipos de orbitais moleculares são considerados: (i) orbitais moleculares sigma (σ), para os quais a distribuição de carga ao longo do eixo entre ligantes e íon central possui simetria cilíndrica, e (ii) orbitais moleculares pi (π), para os quais o eixo contém um plano nodal. O orbital $d_{x^2-y^2}$ representa as ligações σ no plano da molécula, o orbital d_{xy} as uniões π no plano da molécula, e os orbitais d_{xz} e d_{yz} ligações π fora do plano molecular.

Complexos de cobre são, em geral, coloridos. A origem dessa cor é usualmente devido a diferentes transições entre o estado fundamental e os estados excitados dos níveis de energia decorrentes da presença do campo cristalino. A maioria dos complexos que apresentam cor verde ou azul são tetragonalmente distorcidos, com 4 ligações curtas metal-ligante no plano **xy** e duas ligações maiores sobre o eixo **z** (acima e abaixo do plano **xy**). Em distorção máxima a molécula é quadrado-planar e tetracoordenada.

O íon Cu^{2+} tem spin efetivo $s=½$ e momento angular associado ao spin de $m_S=\pm½$, levando a um estado de energia de spin duplamente degenerado na ausência de um campo magnético. Com a aplicação de um campo magnético essa degenerescência é removida e transições podem ser induzidas entre os dois níveis, dadas pela condição $h\nu = g\beta H$ (efeito Zeeman). Para o elétron livre, o fator de desdobramento de Landé tem o valor g=2.0023, enquanto que para um elétron em um campo cristalino esse valor pode diferir. Em um campo de simetria cúbica g é isotrópico, enquanto que em campos cristalinos axiais ou rômbicos, dois e três valores de g são obtidos respectivamente, caracterizando um tensor **g**. Na prática, os valores de **g** observados para complexos de cobre(II) são determinados por: (1) simetria do campo ligante ao redor do íon de cobre(II); (2) se os eixos tetragonais do cobre(II) presentes na cela unitária estão alinhados paralelamente. Esse deve ser o caso quando o número de moléculas (Z) na cela unitária é igual a um, mas não necessáriamente se o número é maior que um. Se todos os eixos tetragonais estiverem alinhados paralelamente, o fator **g** medido reflete bem o valor de **g**-local (**g**-molecular), e portanto **g** pode ser obtido usando as medidas no monocristal. Caso os eixos tetragonais na cela unitária não forem paralelos, os valores de **g** observados só estarão diretamente relacionados aos valores de **g**-molecular quando não ocorrer colapso das linhas de absorção, ou seja, quando a

amostra estiver magneticamente diluída. Mesmo quando ocorre o colapso, os valores de **g** podem, em certas situações, ser relacionados aos valores de **g**-molecular, se a estrutura cristalográfica for conhecida, porém se a estrutura cristalográfica não é conhecida não é possível determinar o valor de **g**-molecular, exceto se certas suposições de simetria forem feitas.

Fica claro, pelos motivos expostos acima, que o fator **g** serve como uma espécie de sonda para se estudar, através de EPR, a simetria local em que o íon de cobre(II) está imerso.

3.4. O Hamiltoniano de Spin

Em EPR interessa, a princípio, somente os estados de mais baixa energia (próximos ao estado fundamental), acessíveis em frequência de microondas e campo magnético razoável. As contribuições ao Hamiltoniano são numerosas, complicadas, e de difícil interpretação. Introduz-se então um Hamiltoniano efetivo, denominado Hamiltoniano de Spin [6,7], uma função dos operadores de spin eletrônico **S**, nuclear **I** e do campo magnético estático aplicado **H**, e que descreve as energias e autofunções correspondentes estudadas em experimentos de Ressonância Magnética. Seus parâmetros, sendo determinados experimentalmente, contêm todas as informações que podem ser obtidas do sistema em estudo. Desta forma, o Hamiltoniano de Spin é uma função de **S**, **I** e **H**, compatível com a simetria do sistema e com as regras de seleção dos elementos de matriz **S** e **I**.

3.5. Interações magnéticas e elétricas

Já foram estudados muitos complexos de Cobre-ligante constituindo redes anisotrópicas acopladas, entre as quais estão presentes diversas interações magnéticas e elétricas [8-21]. Um sistema muito encontrado é o com dois ou quatro sítios de Cu(II) por cela unitária (Z=2, Z=4 respectivamente), magnéticamente não-equivalentes, relacionados por operações de simetria do grupo espacial, apresentando porém somente uma única linha de ressonância e diferentes contribuições à largura de linha.

O caso específico do $CuBr_2(FDMP)_2$ é aquele em que Z=2, e vamos aqui estudá-lo com mais detalhes. Para se descrever esse sistema, considera-se uma rede cristalina com N celas unitárias ($N \rightarrow \infty$), cada uma com dois sítios magneticamente não-equivalentes A e B, de spins efetivos $S_A = S_B = 1/2$. Em presença de um campo magnético externo **H**, o Hamiltoniano de Spin que descreve o sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{hip} + \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}'' \quad , \tag{3-39}$$

onde $\mathcal{H}_Z$ é a interação Zeeman dos dois spins desenparelhados com o campo magnético externo **H**, $\mathcal{H}_{ex}$ é a interação de intercâmbio isotrópico entre os dois íons, $\mathcal{H}_{hip}$ é a interação hiperfina entre os spins eletrônicos e nuleares para cada íon ($I = 3/2$ para os dois isótopos de cobre de maior abundância natural, ^{63}Cu e ^{65}Cu). $\mathcal{H}_{dip}$ é a interação dipolar magnética entre íons A e B, e em $\mathcal{H}''$ estão incluídas outras interações spin-spin, de contribuições em geral desprezíveis. Conforme será visto nos próximos ítens, a interação Zeeman pode ser escrita através de dois termos:

$$\mathcal{H}_Z = \mathcal{H}_{Zo} + \mathcal{H}_{Zr} \quad , \tag{3-40}$$

onde $\mathcal{H}_{Zo}$ contém a contribuição média dos dois íons e $\mathcal{H}_{Zr}$ contém a diferença da interação Zeeman de cada íon. Nos casos em que os dois sítios A e B não estão colapsados e no caso do íon de Cu^{2+} , $\mathcal{H}_{Zr}$<10% de $\mathcal{H}_{Zo}$ podendo ser tratado como perturbação. A interação de troca $\mathcal{H}_{ex}$, que conecta os dois sistemas de spins A e B, comuta com **S** e portanto com $\mathcal{H}_{Zo}$, porém não comuta com $\mathcal{H}_{Zr}$:

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{H}_{ex}, \mathcal{H}_{Zo}\right] &= 0 \\ \left[\mathcal{H}_{ex}, \mathcal{H}_{Zr}\right] &\neq 0 \end{aligned} \tag{3-41}$$

A fim de realizar uma expansão perturbativa do problema, define-se:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \tag{3-42}$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{Zo} + \mathcal{H}_{ex} \tag{3-43}$$

é o Hamiltoniano não perturbado, e

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{Zr} + \mathcal{H}_{hip} + \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}'' \tag{3-44}$$

a perturbação. Isso será válido sempre que $\mathcal{H}' \ll \mathcal{H}_{ex}$ e $\mathcal{H}' \ll \mathcal{H}_{Zo}$, que é o caso apresentado neste trabalho.

No caso em que o intercâmbio é isotrópico, o termo $\mathcal{H}_{ex}$ desloca igualmente os níveis de $\mathcal{H}_{Zo}$ e portanto não altera a posição das linhas de ressonância, e $\mathcal{H}$ será então diagonalizado nas mesmas autofunções de $\mathcal{H}_{Zo}$.

Os ítens a seguir discutem cada uma destas interações.

3.5.1. Interação Zeeman

O operador de magnetização total $\boldsymbol{\mu}$ de um sistema de spins não equivalentes $\mathbf{S}_{Ai}$ e $\mathbf{S}_{Bi}$ é dado por

$$\boldsymbol{\mu} = -\beta(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{S}_A + \mathbf{g}_B \cdot \mathbf{S}_B) \tag{3-45}$$

com

$$\mathbf{S}_A = \sum_i \mathbf{S}_{Ai} \qquad \text{e} \qquad \mathbf{S}_B = \sum_j \mathbf{S}_{Bj}, \tag{3-46}$$

onde β é o Magneton de Bohr, $\mathbf{g}_A$ e $\mathbf{g}_B$ são os tensores $\mathbf{g}$ correspondentes a spins no sítio A e B. As somas são realizadas sobre todas as celas unitárias do cristal, sendo $\mathbf{S}_{Ai}$ e $\mathbf{S}_{Bi}$ os spins efetivos de cobres A e B em cada cela cristalina i.

Em presença do campo magnético $\mathbf{H}$, a interação é descrita pelo Hamiltoniano Zeeman:

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \beta(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{g}_A \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S}_B \cdot \mathbf{g}_B \cdot \mathbf{H}) \tag{3-47}$$

É conveniente reescrever a interação Zeeman em uma forma apropriada para cálculos perturbativos:

$$\mathcal{H}_Z = \mathcal{H}_{Zo} + \mathcal{H}_{Zr} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \beta \mathbf{s} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{H} \tag{3-48}$$

onde

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= \frac{1}{2}(\mathbf{g}_A + \mathbf{g}_B) \\ \mathbf{G} &= \frac{1}{2}(\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B) \\ \mathbf{S} &= \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B \\ \mathbf{s} &= \mathbf{S}_A - \mathbf{S}_B \end{aligned} \tag{3-49}$$

O primeiro termo de (3-47), $\mathcal{H}_{Zo}$, representa a interação com o spin total do sistema e descreve a posição do centro do espectro. O segundo termo, $\mathcal{H}_{Zr}$, é denominado Zeeman residual, e contém as diferenças entre as energias Zeeman dos sítios A e B. Na ausência de outras interações, este termo seria o responsável pela separação das linhas para os dois sítios, nos espectros de EPR (figura 3-5). Como em complexos de Cu(II) a anisotropia da interação Zeeman é geralmente pequena, **G** é pequeno e consequentemente a contribuição de $\mathcal{H}_{Zr}$ é pequena, podendo ser tratada como perturbação principalmente na presença de interação spin-spin, contribuindo basicamente para a largura de linha.

Para diagonalizar o Hamiltoniano Zeeman [12,13], define-se como eixo de quantização ξ, dado por:

$$\xi = \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}}{|\mathbf{g} \cdot \mathbf{h}|} \quad , \quad \mathbf{h} = \frac{\mathbf{H}}{H_0} \tag{3-50}$$

de forma que, neste sistema, $\mathcal{H}_{Zo}$ é diagonal. A perturbação $\mathcal{H}_{Zr}$ pode ser então escrita como

$$\mathcal{H}_{Zr} = \beta H_0 s_\xi (\mathbf{G}\cdot\mathbf{h})_\xi + \beta H_0 s_\perp (\mathbf{G}\cdot\mathbf{h})_\perp = \mathcal{H}'_{Zr} + \mathcal{H}''_{Zr} \quad . \tag{3-51}$$

A primeira contribuição, $\mathcal{H}'_{Zr}$, comuta com $\mathcal{H}_{Zo}$ e é portanto diagonal, de contribuição secular. A segunda, $\mathcal{H}''_{Zr}$, é não-secular por ser não-diagonal nos autoestados de $\mathcal{H}_{Zo}$; sua contribuição à energia é uma correção de segunda ordem, muito menor que $\mathcal{H}'_{Zr}$, geralmente desprezível.

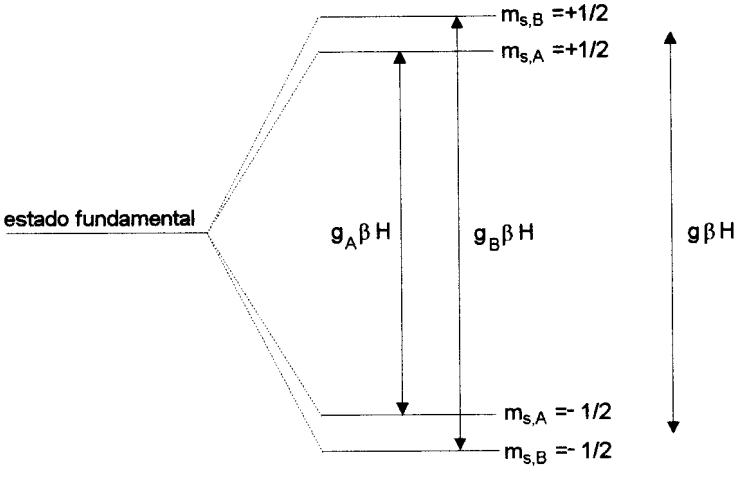

Figura 3-5 - Desdobramento do estado fundamental para o íon Cu^{2+} pela ação de um campo magnético externo (desdobramento Zeeman), no caso da existência de 2 íons magneticamente não equivalentes.

3.5.2. Interação hiperfina

A interação hiperfina descreve o acoplamento dos momentos magnéticos orbital e de spin eletrônico com o spin nuclear, produzindo desdobramentos dos níveis de energia. A estrutura de multipletes do espectro de EPR está ligada ao fato do momento magnético de spin, interagindo com o núcleo, ser sensível a um campo resultante

diferente, dependente das $2I+1$ orientações do momento de spin nuclear no campo magnético estático.

O Hamiltoniano de interação hiperfina é expresso por:

$$\mathcal{H}_{hip} = \sum_i \mathcal{H}_{hip}(i) = \sum_i \left(\mathbf{S}_{Ai} \cdot \mathbf{A}_{Ai} \cdot \mathbf{I}_{Ai} + \mathbf{S}_{Bi} \cdot \mathbf{A}_{Bi} \cdot \mathbf{I}_{Bi}\right) \tag{3-52}$$

onde $\mathcal{H}_{hip}(i)$ é o Hamiltoniano de acoplamento hiperfino entre os momentos magnéticos eletrônicos dos íons Cu(II) dos sítios A e B da i-esima cela unitária com seus respectivos momentos magnéticos nucleares; $\mathbf{A}_{Ai}$ e $\mathbf{A}_{Bi}$ são os tensores de acoplamento hiperfino, e $\mathbf{I}_{Ai}$ e $\mathbf{I}_{Bi}$ são os operadores de spin nuclear dos sítios A e B.

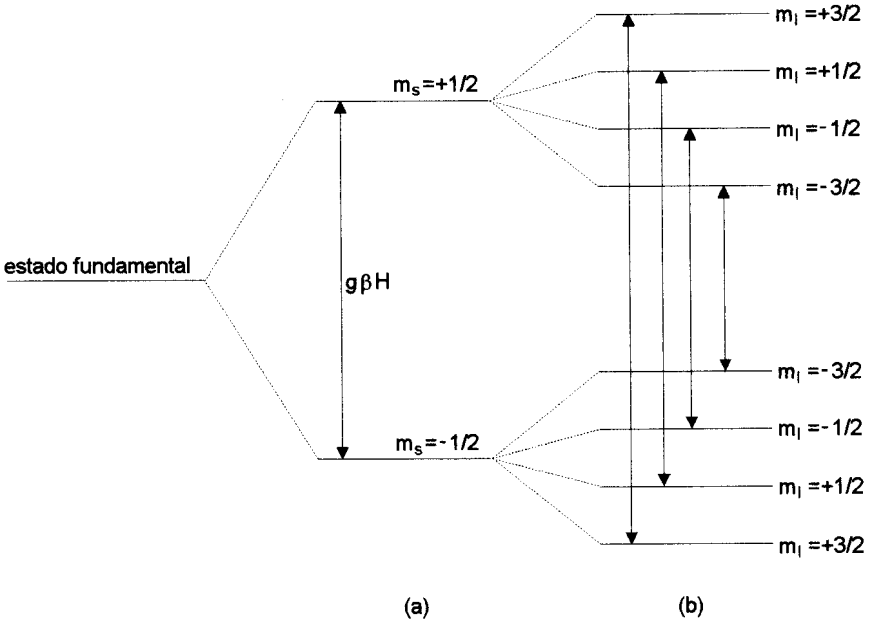

Figura 3-6 - Desdobramento do estado fundamental para cada sítio do íon Cu^{2+} pela ação de um campo magnético externo (a) negligenciando o spin nuclear e (b) incluindo o spin nuclear (estrutura hiperfina).

O Cobre tem dois isótopos naturais, ^{63}Cu e ^{65}Cu, com abundâncias relativas de 69,09% e 31,01% respectivamente. Ambos possuem spin nuclear $I = 3/2$, com relação

entre seus momentos magnéticos nucleares de $g_n^{65} / g_n^{63} = 1{,}071$. Em princípio seriam então esperados dois quadrupletes, para cada sítio, com diferença na interação hiperfina de ~7% e com uma relação de intensidades de 7:3. Em geral, para espectros da maioria dos compostos de cobre, a contribuição devida aos diferentes isótopos fica camuflada pela largura de linha, podendo ser desprezada. Deve-se, porém, considerar a diferença entre os tensores hiperfinos para cada sítio *A* e *B*.

Para o complexo de Cu(II) espera-se, portanto, 4 linhas de ressonância, para cada sítio *A* e *B*, (ou seja um total de 8 linhas) devido ao desdobramento dos níveis de energia por interação hiperfina (figura 3-6). Na presença de outras interações spin-spin entre os íons vizinhos essas linhas colapsam, e a interação hiperfina contribuirá principalmente à largura de linha.

3.5.3. Interação dipolar

As interações descritas até o momento tratam de contribuições à energia devido a spins localizados em uma rede, sujeitos a campos elétricos cristalinos, sem levar em conta as interações dipolo-dipolo entre os spins. Em sistemas magnéticos concentrados as interações dipolares magnéticas entre vizinhos paramagnéticos produzem modificações nos espectros, alargando as linhas de ressonância. A interação dipolar entre dois spins eletrônicos $\mathbf{S}_{\alpha i}$ e $\mathbf{S}_{\beta j}$ é escrita como

$$\mathcal{H}_{dip}(\alpha i, \beta j) = \frac{\beta^2}{r^3_{\alpha i,\beta j}} \left\{ \mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\beta \cdot \mathbf{S}_{\beta j} - \frac{3}{r^2_{\alpha i,\beta j}} \left(\mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{r}_{\alpha i,\beta j} \right) \left(\mathbf{S}_{\beta j} \cdot \mathbf{g}_\beta \cdot \mathbf{r}_{\alpha i,\beta j} \right) \right\} \qquad (3\text{-}53)$$

onde i, j representam as celas; α, β as espécies *A* ou *B*, e $\mathbf{r}_{\alpha i,\beta j} = \mathbf{r}_{\alpha i} - \mathbf{r}_{\beta j}$.

No caso de uma anisotropia baixa em **g** pode-se aproximar essa equação considerando momentos magnéticos isotrópicos; supondo-se íons idênticos, com valores de g isotrópicos, a interação dipolar total pode ser descrita por:

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\beta^2 g^2}{2} \sum_{k,l} \frac{1}{r_{k,l}^3} \left\{ \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_l - \frac{3}{r_{k,l}^2} \left(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{k,l} \right) \left(\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{r}_{k,l} \right) \right\}, \tag{3-54}$$

onde a soma é feita sobre todos os sítios do sistema (2 por cela unitária), sem distinção de tipo. Os efeitos da anisotropia foram estudados por Passegi e Calvo [22] e será desprezada no presente trabalho.

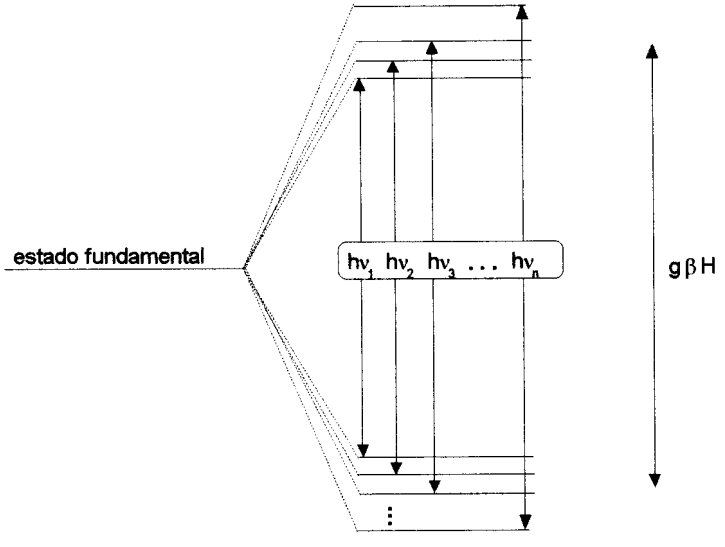

Figura 3-7 - Distribuição de linhas de absorção devido à interação dipolar.

Dependendo da localização espacial dos vizinhos mais próximos e da orientação de seus momentos magnéticos, o campo magnético dipolar local em um sítio particular toma valores que variam desde zero até $\pm|\mu/r^3|$, onde r é a distância ao íon mais próximo e μ seu momento magnético. Assim, um íon do sítio i se encontra submetido a um campo total **H**, dado pela soma do campo externo $\mathbf{H}_0$ com o campo local $\mathbf{H}_{loc}$ devido aos íons j que o rodeiam. Esse campo local é muito pequeno e muda sítio a

sítio, de forma que a frequência de ressonância de sítios com características iguais não tem o mesmo valor, dando origem a uma distribuição de linhas de absorção conforme figura 3-7. Como conseqüência o espectro de ressonância será alargado, refletindo a distribuição desses campos dipolares, de forma que a largura tenha uma contribuição do tipo $\beta^2 g^2 / r^3$.

3.5.4. Interação de intercâmbio isotrópica

Considerando-se o princípio de exclusão de Pauli, a repulsão coulombiana entre elétrons dá origem a um desdobramento de energia associadas às funções de onda orbitais simétricas e anti-simétricas ante permutações. Esse desdobramento pode ser interpretado como uma interação efetiva, que acopla os spins dando lugar ao ferromagnetismo. A interação de intercâmbio ("exchange") tende a alinhar os spins de forma paralela ou anti-paralela, dependendo do sinal da constante de acoplamento por intercâmbio **J**. Presente em todas as substâncias paramagnéticas concentradas, não se manifesta na forma de um alinhamento cooperativo, a não ser quando a temperatura se reduz de modo que as energias térmicas kT sejam comparáveis à interação de intercâmbio entre pares de spins.

Uma das características mais importantes em espectros de EPR de sistemas de spins acoplados é o efeito conhecido como <u>estreitamento</u> <u>por</u> <u>intercâmbio</u>. A interação de intercâmbio modula temporalmente as interações que não comutam com ela, produzindo um estreitamento na largura de ressonância. No caso de complexos de íons magneticamente equivalentes, o intercâmbio pode produzir um colapso das ressonâncias provenientes da interação hiperfina em uma única linha. Para complexos

de íons magneticamente não equivalentes, o intercâmbio pode adicionalmente colapsar os espectros esperados para os sítios não equivalentes A e B.

A interação de Coulomb entre dois íons vizinhos produz, pelo princípio de exclusão de Pauli, uma interação efetiva entre os spins dos elétrons que tem a forma

$$\mathcal{H}_{ex}(i,j) = -J_{i,j}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad , \tag{3-55}$$

onde, em primeira aproximação, $J_{i,j}$ é a integral de intercâmbio definida em termos das funções de onda ψ_A sobre o íon A e ψ_B sobre o íon B. Correções de ordem superior podem envolver estados localizados sobre vizinhos diamagnéticos que conectam os íons A e B (supertroca). Na literatura se encontram freqüentemente diferentes definições do Hamiltoniano de intercâmbio e portanto deve-se tomar cuidado ao comparar os resultados obtidos. No presente trabalho será usada a definição proposta por Bencini e Gatteschi para interpretar os resultados das larguras de linha nos espectros de EPR.

Uma vez que o valor de $J_{i,j}$ diminui rapidamente à medida que a distância entre os íons aumenta, pode-se considerar somente a interação entre os primeiros vizinhos. A contribuição isotrópica ao Hamiltoniano efetivo de intercâmbio, também denominado de Hamiltoniano de Heisenberg, deve levar em conta explicitamente a existência de spins não equivalentes A e B:

$$\mathcal{H}_{ex} = \mathcal{H}_{ex,AA} + \mathcal{H}_{ex,BB} + \mathcal{H}_{ex,AB} \quad , \tag{3-56}$$

onde

$$\mathcal{H}_{ex,\alpha\beta} = \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right)\sum_{i,j} J_{\alpha i,\beta j}\mathbf{S}_{\alpha i}\cdot\mathbf{S}_{\beta j} \qquad \alpha,\beta = A,B \tag{3-57}$$

com soma sobre os pares das celas i e j. Devido à equivalência química dos sítios A e B no complexo estudado, teremos $J_{Ai,Aj}=J_{Bi,Bj}$.

Os termos $\mathcal{H}_{ex,AA}$ e $\mathcal{H}_{ex,BB}$ referem-se às interações de intercâmbio entre spins que se encontram em sítios equivalentes; o termo $\mathcal{H}_{ex,AB}$ é o intercâmbio entre spins em sítios não equivalentes.

3.5.5. Outras interações

São incluidas aqui as contribuições anisotrópicas e anti-simétricas, e serão desprezadas na análise da largura de linha do presente trabalho pois não parecem contribuir de forma significativa. A interação de intercâmbio anti-simétrica tende a orientar os spins de forma perpendicular, ao contrário da interação simétrica que tende a orientá-los paralela ou anti-paralelamente. Essa contribuição é importante para analisar o ferromagnetismo fraco que se observa em alguns compostos antiferromagnéticos; as ordens de magnitude dessas interações são $(\Delta g/g)J$ (anti-simétrica) e $(\Delta g/g)^2 J$ (anisotrópica) [23].

3.5.6. Contribuições não-seculares

Em uma visão semiclássica, o spin precessiona ao redor do campo magnético externo $\mathbf{H}_{ext}$ com freqüência de Larmor ω. Campos locais, provenientes dos ligantes,

acarretam em modificações nessas freqüências, alargando a linha de ressonância de uma quantidade $\Delta\omega$. Pode-se considerar que a interação de intercâmbio produz "saltos" dos spins em um tempo $t_c \sim 1/\omega_e$, sendo que a evolução posterior a um "salto" está totalmente descorrelacionada à história prévia.

As contribuições desses campos locais podem ser classificadas em componentes seculares e componentes não-seculares, descritas a seguir.

<u>Componentes seculares</u> $\mathbf{H}_{loc,sec}$ dos campos locais são as de mesma direção que o campo magnético externo $\mathbf{H}_{ext}$; suas contribuições à dinâmica do sistema podem ser analizadas nos casos extremos:

- $\omega_e >> \Delta\omega$ ($t_c << 1/\Delta\omega$) : neste caso o spin dá muitos "saltos" antes que ω mude apreciavelmente. Como conseqüência $H_{loc,sec}$ é promediado a zero e o spin vê somente H_{ext} , fazendo com que a largura da linha seja menor do que $\Delta\omega$.

- $\omega_e << \Delta\omega$ ($t_c >> 1/\Delta\omega$) : o spin dá poucos "saltos" de forma que $H_{loc,sec}$ chega a produzir mudanças em ω e a linha terá uma largura $\Delta\omega$.

<u>Componentes não-seculares</u> $\mathbf{H}_{loc,nsec}$ dos campos locais são as contribuições transversais ao campo magnético externo $\mathbf{H}_{ext}$; nos casos extremos:

- $\omega >> \omega_e$: o spin dá muitas voltas antes de perder a correlação pelo efeito de um "salto". O efeito de $H_{loc,nsec}$ é então promediado a zero e a dinâmica do sistema será dominada por $H_{loc,sec}$.

- $\omega << \omega_e$: o spin sofre muitos "saltos" de forma que suas componentes transversais não chegam a mudar apreciavelmente. A componente de $H_{loc,nsec}$ contribui ao campo resultante da mesma forma que $H_{loc,sec}$, levando ao **efeito 10/3**.

- $\omega \approx \omega_e$: neste regime existirão efeitos não-seculares muito sensíveis à mudanças em ω, levando a uma dependência de **g** e da largura de linha com a freqüência.

Uma discussão mais rigorosa e detalhada pode ser encontrada na tese de doutorado de Ana M. Gennaro (referência) ou em [20].

3.6. Forma de linha

Conforme dito no item 3.1. uma dada freqüência de microondas estabelece um campo central H_0 de ressonância segundo a equação (3-1). Desta forma, esperaríamos um espectro de absorção na forma de uma função delta. Na prática, porém, a absorção se estende sobre um intervalo de campos centrados em H_0 , resultando em um espectro como o indicado na figura 3-1(b).

Como conseqüência do princípio de incerteza, a largura de um nível de energia está relacionada ao tempo de vida do correspondente estado pela relação

$$\Delta E . \Delta t \approx \hbar \quad , \tag{3-58}$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

dando origem a uma largura da linha de ressonância em unidades de freqüência de

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad , \tag{3-59}$$

ou seja, quanto menor o tempo de vida do nível de energia correspondente, mais larga a ressonância.

O tempo de vida do estado excitado de um único spin eletrônico define, portanto, uma duração máxima, ou relacionada a essa, uma largura de linha mínima, denominada largura natural da linha. Dado, porém, o grande número de spins na amostra, estes possuem várias formas de interagir entre si ou com o meio em que estão imersos. Essas interações diminuem ainda mais a duração da excitação do ponto de vista macroscópico, resultando em um alargamento da linha sob observação.

Deste modo, não somente a largura da linha, mas principalmente sua forma, depende dos mecanismos de interação, ou de um mecanismo predominante.

De uma forma geral a intensidade da absorção em um campo H é descrita por duas formas de linhas predominantes : a Lorentziana

$$I = \frac{I_0}{1 + a^2 (H - H_0)^2} \tag{3-60}$$

e a Gaussiana:

$$I = I_0 \, \mathbf{exp}\left[-b^2 (H - H_0)^2\right] \tag{3-61}$$

que estão plotadas juntas na figura 3-8 para comparação. A Lorentziana é mais estreita que a Gaussiana próximo ao centro, possuindo porém amplitude consideravelmente

maior nas laterais. Para ambas as funções a largura de linha pode ser definida de várias formas, como por exemplo meia largura a meia altura, ou seja, o valor de $(H-H_0)$ para o qual $I=\frac{1}{2}I_0$. Nos dois casos as larguras de linha ΔH são respectivamente $1/a$ e $(\ln 2)^{1/2}/b$.

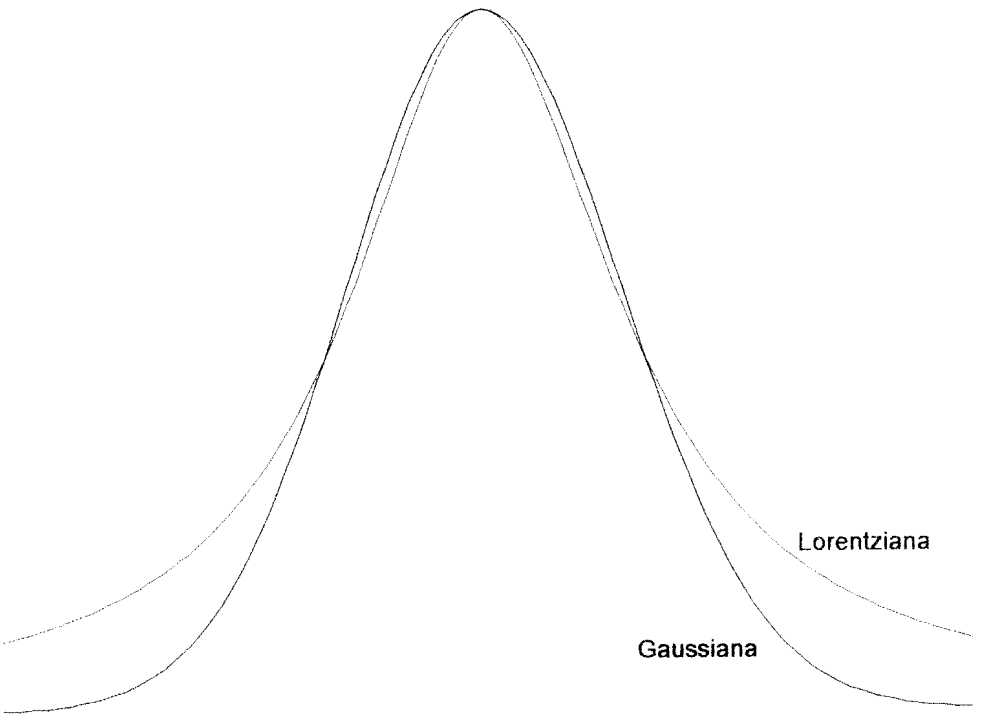

Figura 3-8 - Comparação entre as duas formas de linha, Lorentziana e Gaussiana, normalizadas com mesma amplitude e mesma largura à meia altura.

Na maioria dos casos a forma de linha não corresponde nem a uma nem a outra dessas funções, e sim a uma mistura das duas, uma vez que existem vários fatores de magnitudes comparáveis que contribuem ao alargamento da linha.

O alargamento da linha de ressonância pode ser classificado em dois tipos, conforme o mecanismo de interação envolvido: homogêneo e inomogêneo:

(i) Uma linha alargada inomogeneamente consiste de uma distribuição espectral de linhas individuais, fundidas em uma linha total ou envelope, como mostrado na figura 3-9. Por exemplo, se as inomogeneidades do campo aplicado excedem a largura de linha natural, os spins nas várias partes da amostra estarão sujeitos a campos distintos, e a ressonância será artificialmente alargada de uma maneira inomogênea. Outras fontes de alargamento inomogêneo incluem estrutura fina não resolvida, estrutura hiperfina não resolvida, irregularidades na rede cristalina, e a interação dipolar entre spins desiguais. Geralmente, por ser proveniente de uma distribuição estatística de linhas alargadas homogeneamente, a linha alargada inomogeneamente tem a forma de uma Gaussiana.

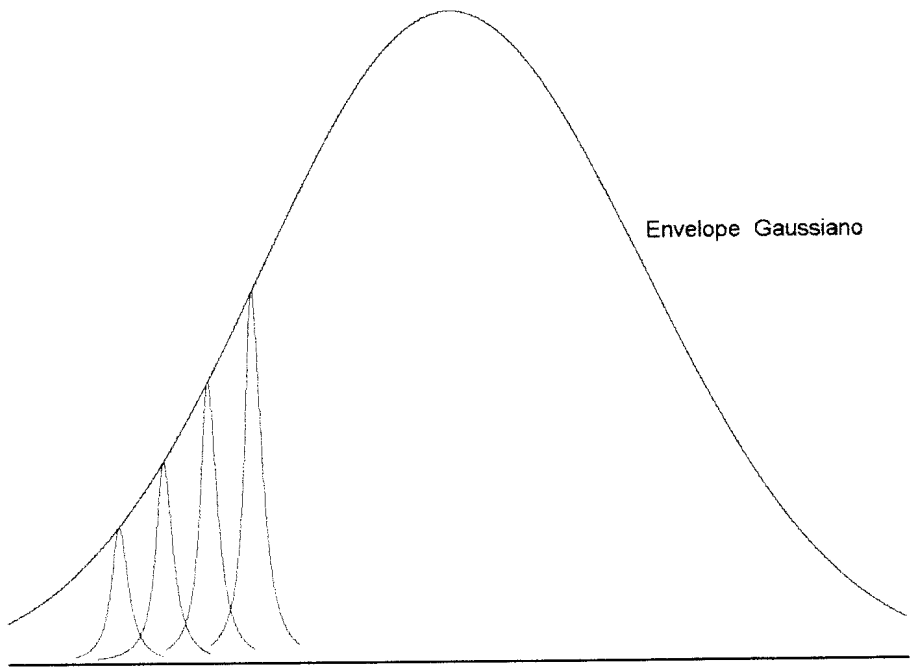

Figura 3-9 - Ilustração de uma linha alargada inomogeneamente, cujo contorno é o envelope Gaussiano de um grande número de linhas alargadas homogeneamente.

(ii) O alargamento homogêneo ocorre quando o sinal de ressonância magnética resulta de uma transição entre dois níveis de energia de spin que não estão totalmente bem

definidos, e sim intrinsecamente alargados, sendo por esse motivo normalmente chamado de alargamento de tempo de vida ("lifetime broadening"). Qualquer interação entre o íon magnético e seus vizinhos pode alargar a linha homogeneamente, se esta interação resultar em energia transferida pelo sistema de spins pela excitação do campo de microondas externo. Fontes comuns de alargamento homogêneo são: relaxação spin-rede, interação com o campo de radiação, difusão da excitação pela amostra, interação dipolar entre spins semelhantes, e a interação de troca.

O alargamento homogêneo pode ser caracterizado tanto por uma Lorentziana como por uma Gaussiana. O alargamento por interação dipolo-dipolo não se origina, em geral, de alguns spins, e sim de uma interação simultânea de muitos spins, resultando em uma distribuição estatística e portanto em um alargamento caracterizado por uma Gaussiana.

Já no caso da interação de troca eletrônica, em que ocorre uma permuta de elétrons equivalentes provenientes de moléculas paramagnéticas próximas o suficiente para que suas funções de onda se sobreponham (portanto somente entre vizinhos próximos), o alargamento é melhor caracterizado por uma Lorentziana. O mesmo é esperado para a supertroca. No caso de haver alargamento inomogêneo por desdobramento hiperfino, essa permuta de elétrons, se suficientemente rápida, efetivamente promedia essa interação para zero e o desdobramento hiperfino aparentemente colapsa, ocorrendo um estreitamento da linha ("exchange narrowing"). O fato está ilustrado na figura 3-10, onde as linhas, inicialmente Gaussianas devido à interação inomogênea, gradativamente colapsam e se estreitam pela interação homogênea de troca, aproximando-se de uma única Lorentziana.

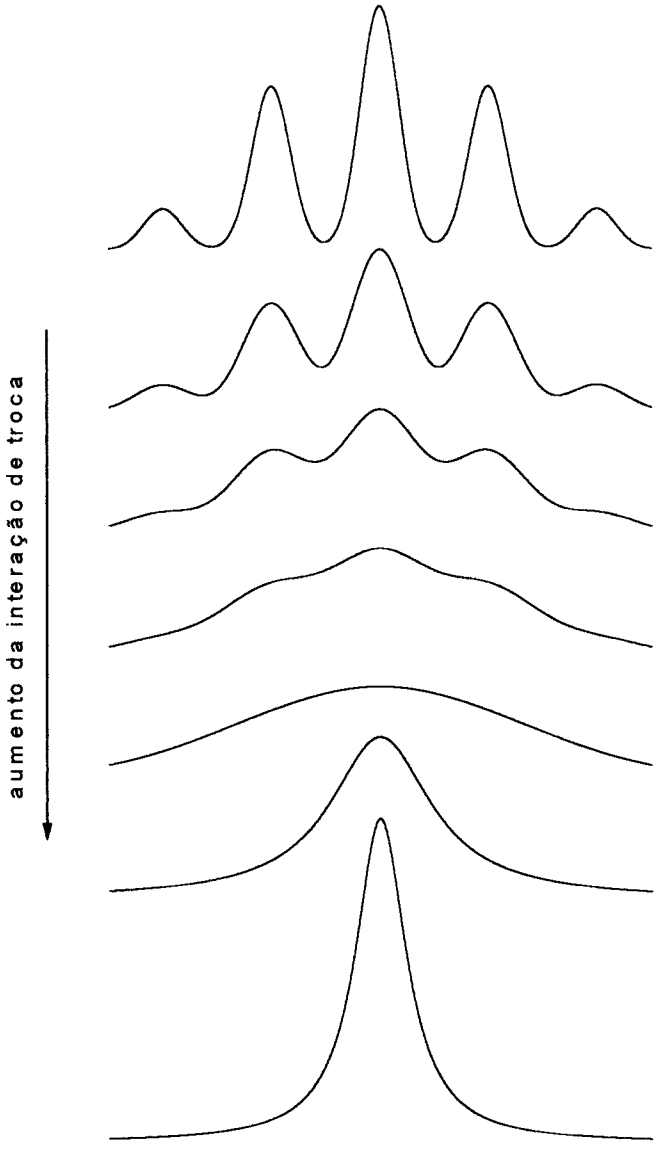

Figura 3-10 - Colapso da estrutura hiperfina devido à troca rápida.

Capítulo 4

Metodologia e Resultados Experimentais

4.1. Preparação e crescimento da amostra

Cristais de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ são obtidos misturando-se soluções etanólicas aquecidas de $CuBr_2 \cdot 2H_2O$ e fdmp na proporção molar Metal:Ligante de 1:2. Resfriando-se à temperatura ambiente pequenos compostos cristalinos começam a se separar. O sólido deve ser filtrado e lavado em solvente frio. Os cristais formam blocos alongados, de hábito prismático, sendo que duas categorias de cristais são obtidas: paramagnéticos e portanto de Cu(II), de coloração marrom-escura, e diamagnéticos, de Cu(I), incolores [24-26].

Cristais foram crescidos e fornecidos pela profa. Dra. Maria Pedrina Mattioli, Instituto de Química de Araraquara, UNESP.

4.2. Escolha e montagem da amostra

Foi selecionado para as medidas de EPR o monocristal de maior dimensão, com faces e ângulos bem delimitados e com menos irregularidades. Tanto as medidas em banda X quanto em banda Q foram efetuadas com o mesmo cristalito, de direções cristalinas conforme figura 4-1(a), montado sobre um porta-amostras de KCl, em formato retangular (figura 4-1(b)).

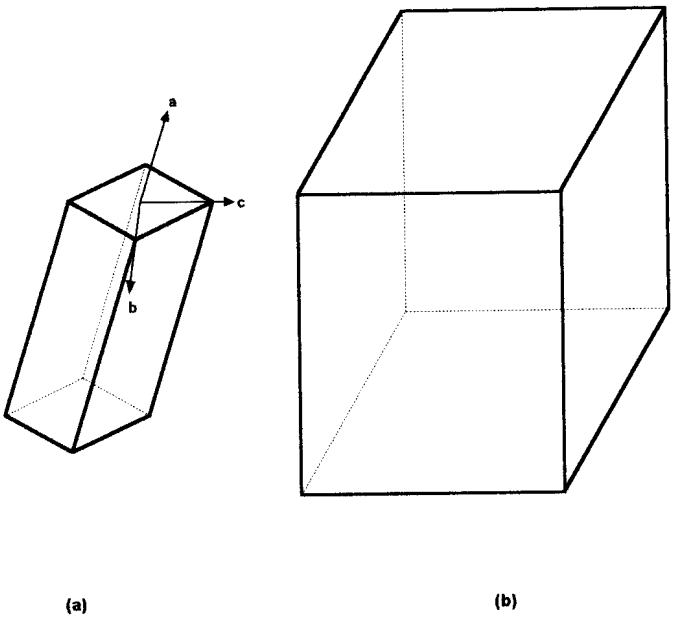

Figura 4-1 - (a) Monocristal de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ usado; (b) Porta-amostras de KCl.

O cristalito foi posicionado sobre o porta-amostras de tal forma que os eixos **c** e **b** ficassem paralelos à base, e a projeção do eixo **a** paralela às arestas laterais do KCl. Dada a não ortogonalidade de **a** em relação a **b** e **c**, define-se a direção $\mathbf{a}^*=\mathbf{b}\times\mathbf{c}$, estabelecendo-se assim a trinca ortogonal $\mathbf{a}^*$, **b**, **c**. Essa montagem permite que sejam feitas medidas de EPR varrendo-se o campo magnético externo **H** em três planos mutuamente ortogonais A^*B, CB e CA^* do cristalito mudando-se a face de apoio do porta-amostras (figura 4-2).

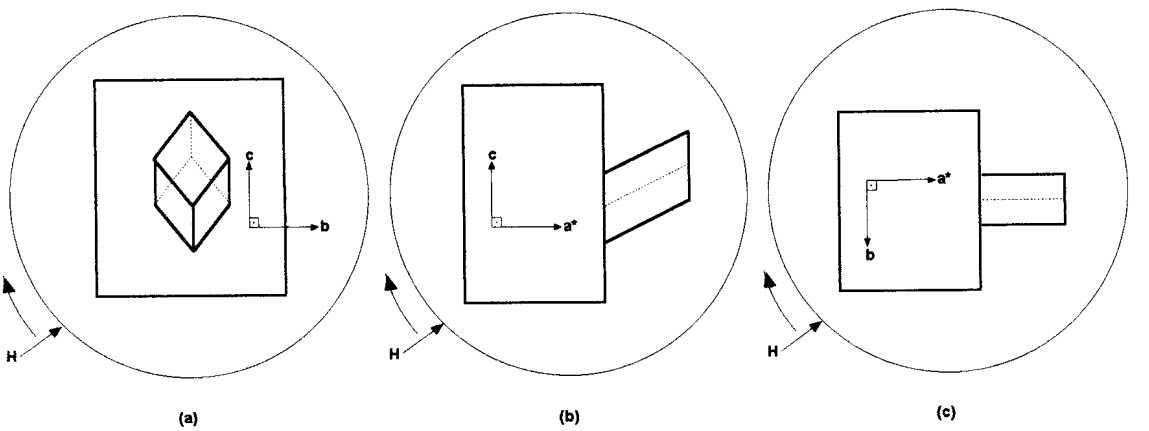

Figura 4-2 - (a) Variação do campo magnético no plano CB; (b)Variação do campo magnético no plano CA^*; (c) Variação do campo magnético no plano A^*B;

4.3. Descrição do equipamento

As medidas foram realizadas com um espectrômetro Varian, modelo E-109, com base rotatória para o eletroímã e 100 KHz de campo de modulação. A freqüência foi monitorada por um freqüencímetro HP 5352B e o campo corrigido com auxílio de um "marker" (marcador) $MgO:Cr^{3+}$ (g=1.9797) [27]. A amplitude de modulação e o ganho foram ajustados de acordo com a linha de ressonância, no sentido de otimizar a relação sinal-ruído, levando-se em conta que a modulação deve ter valor máximo de 10% da largura da linha de ressonância para garantir que não haja distorção do sinal. A constante de tempo utilizada foi de 0.064 s., o tempo de varredura foi de 3:40 min., e a potência de microondas de aproximadamente 8 dB (31.8 mW).

Tanto em banda X (~9.5 GHz) quanto em banda Q (~35 GHz) foram utilizadas cavidades cilíndricas, o que possibilita girar a base do eletroímã ao invés da amostra.

4.4. Coleta e tratamento de dados

Foram colhidos espectros de EPR a cada 5°, em um intervalo de 190°, nos 3 planos mutuamente ortogonais, A^*B, CB, CA^*. Todos os espectros apresentavam apenas uma linha de EPR, de forma predominantemente Lorentziana (derivada).

Os espectros de EPR foram registrados através do programa EPR5.EXE, em arquivos binários (.BIN) que posteriormente são convertidos em arquivos .DAT (de dados) e .TXT (contendo as informações) pelo programa CNVCOL3.EXE.

Cada espectro foi simulado com uso do programa OPDATA (disponível no VAX) por uma função derivada de Lorentziana

$$f(x) = P1 * \frac{\frac{x - P2}{P3}}{\left\{3 + \left[\frac{2 * (x - P2)}{P3}\right]^2\right\}^2} + P4 \quad , \tag{4-1}$$

onde P1 é a intensidade (área/largura) do sinal, P2 é o campo central de ressonância (H_0), P3 é a largura da linha de ressonância (ΔH) e P4 o zero ("offset") do espectro.

Usando o programa ORIGIN (versão 3.5) foram plotados o comportamento do campo central (H_0), da largura de linha (ΔH) e do fator g^2 com o ângulo (ϕ ou θ), em cada um dos planos definidos acima (figura 4-2), sendo que o fator g^2 como função do ângulo foi obtido da relação

$$g^2(\phi \text{ ou } \theta) = \left(\frac{h}{\beta}\frac{\nu}{H_0}\right)^2 = \left(0.71447752\frac{\nu}{H_0}\ \frac{(\text{MHz})}{(\text{Gauss})}\right)^2 \quad . \tag{4-2}$$

Foi então realizado o empate dos 3 planos, segundo o seguinte procedimento:

(i) Nos planos A^*B e CB, que contém o eixo monoclínico do cristal (eixo C_2), espera-se que os "turning points" (pontos de retorno) dos espectros colapsados de EPR se dêem em 0°, 90°, 180°, etc. e portanto no gráfico de g^2 versus ϕ (plano A^*B) ou θ (plano CB) os pontos de máximo e mínimo devem se situar nesses ângulos. Uma forma simples de verificar os ângulos desses ponto de máximo e mínimo consiste em simular o gráfico de g^2 versus ϕ (ou θ), em cada um dos planos, por uma função

$$f(x) = \mathrm{P1} + \mathrm{P2}[\cos(x - \mathrm{P3})]^2 \quad , \tag{4-3}$$

onde P1 é o valor mínimo (ou máximo) de g^2, P2 a amplitude de variação de g^2 e P3 o ângulo correspondente ao ponto de máximo ou de mínimo. São, portanto, realizadas as correções necessárias nos ângulos ϕ e θ, de forma que P3=0° (ou 90°, dependendo da escolha de P1).

(ii) No plano CA^* os espectros de EPR colapsam por simetria, e os "turning points" refletem as próprias direções do fator **g** molecular. Assim, nenhuma afirmação pode ser feita a respeito dos "turning points". Porém sabe-se que em θ=0° (direção **c**) o valor de g^2 deve ser o mesmo que em θ=0° do plano CB, e, analogamente, o valor de g^2 em θ=90° (direção $\mathbf{a}^*$) deve coincidir com o valor em ϕ=0° do plano A^*B. Dessa forma as devidas correções do ângulo θ no plano CA^* podem ser realizadas.

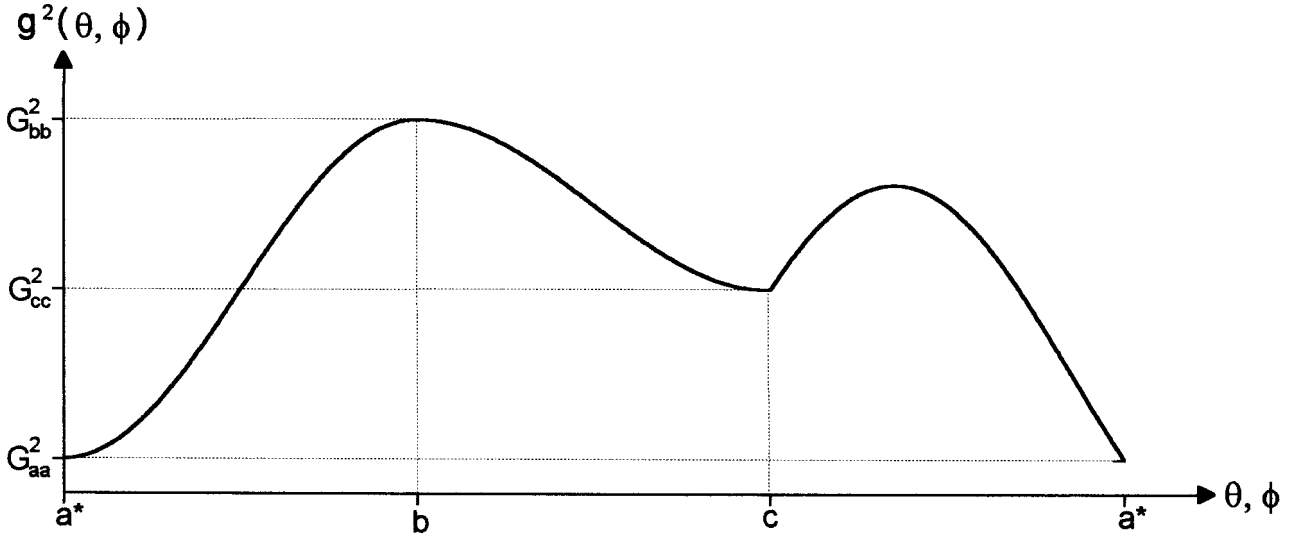

Figura 4-3 - Esquema ilustrativo do empate entre planos ortogonais.

O empate é considerado bom (figura 4-3) se os valores de g^2 coincidirem, dentro dos limites do erro experimental, nas seguintes direções:

$$\begin{aligned} g^2_{A^*B}(\phi = 0°) &= g^2_{CA^*}(\theta = 90°) = G^2_{aa} \\ g^2_{A^*B}(\phi = 90°) &= g^2_{CB}(\theta = 90°) = G^2_{bb} \\ g^2_{CB}(\theta = 0°) &= g^2_{CA^*}(\theta = 0°) = G^2_{cc} \end{aligned} \quad ; \qquad (4\text{-}4)$$

no caso contrário, houve erro experimental durante a aquisição dos espectros (erro de orientação do cristalito de forma que os três planos medido não incluam os três eixos ortogonais definidos, deslizamento do cristal durante o experimento, etc.)

4.5. Resultados de EPR

Nas figuras 4-4 e 4-5 estão ilustrados os resultados do comportamento da largura e do fator g^2 com o ângulo, nos três planos A^*B, CB, CA^*, após realizadas as correções descritas no item anterior (4.4). As curvas de $g^2(\phi,\theta)$ nos foram simuladas pelas equações (4-4) , fornecendo bons resultados com excessão ao plano A^*B, de menor anisotropia, para o qual foi necessária a introdução de um termo não-secular do tipo $\cos(4\phi)$.

As curvas de $\Delta H(\phi,\theta)$ foram simuladas por uma soma de cosenos $\sum_i A_i(\cos(i\theta) + \cos(i\phi))$.

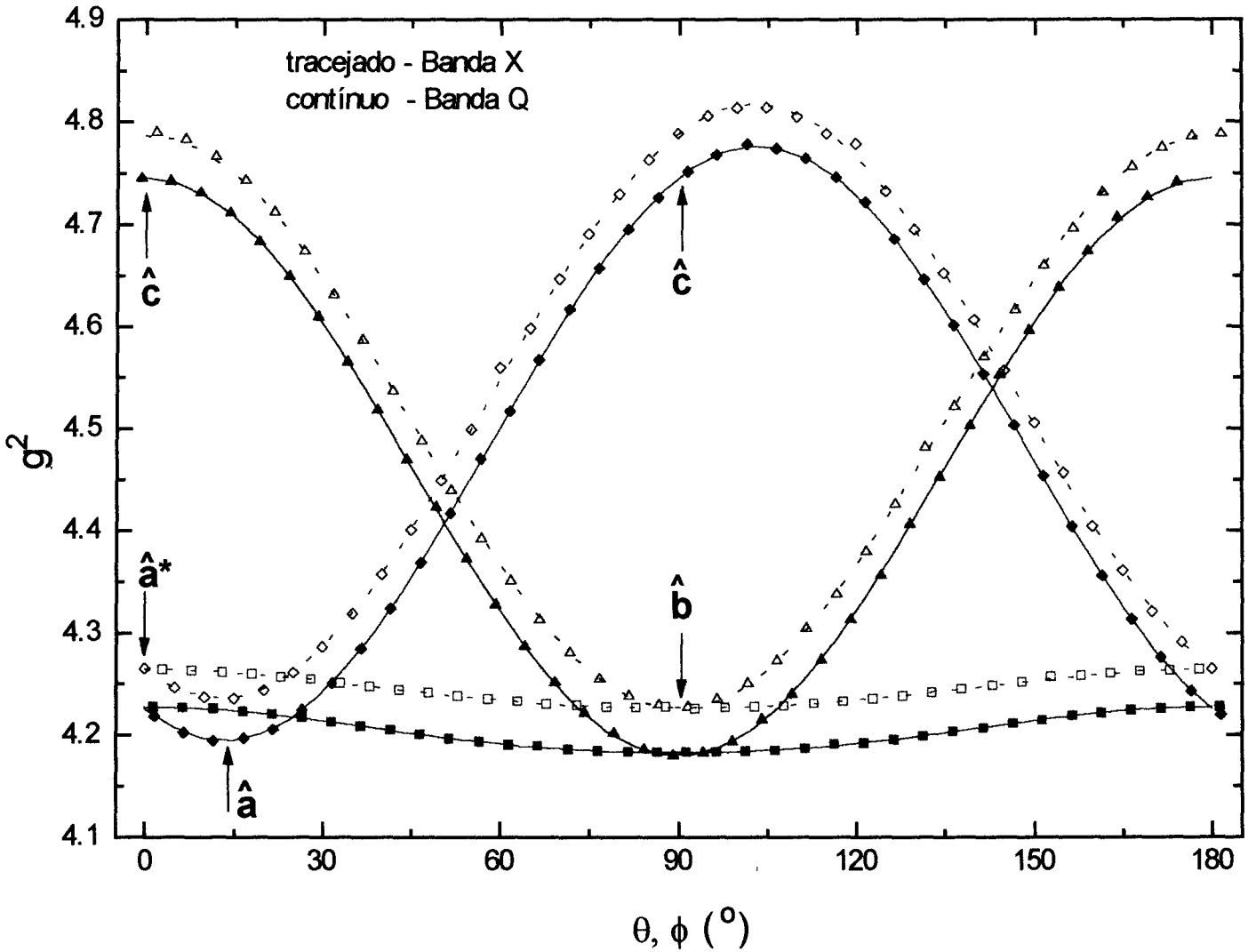

Figura 4-4 - Variação do fator g^2 com o ângulo.

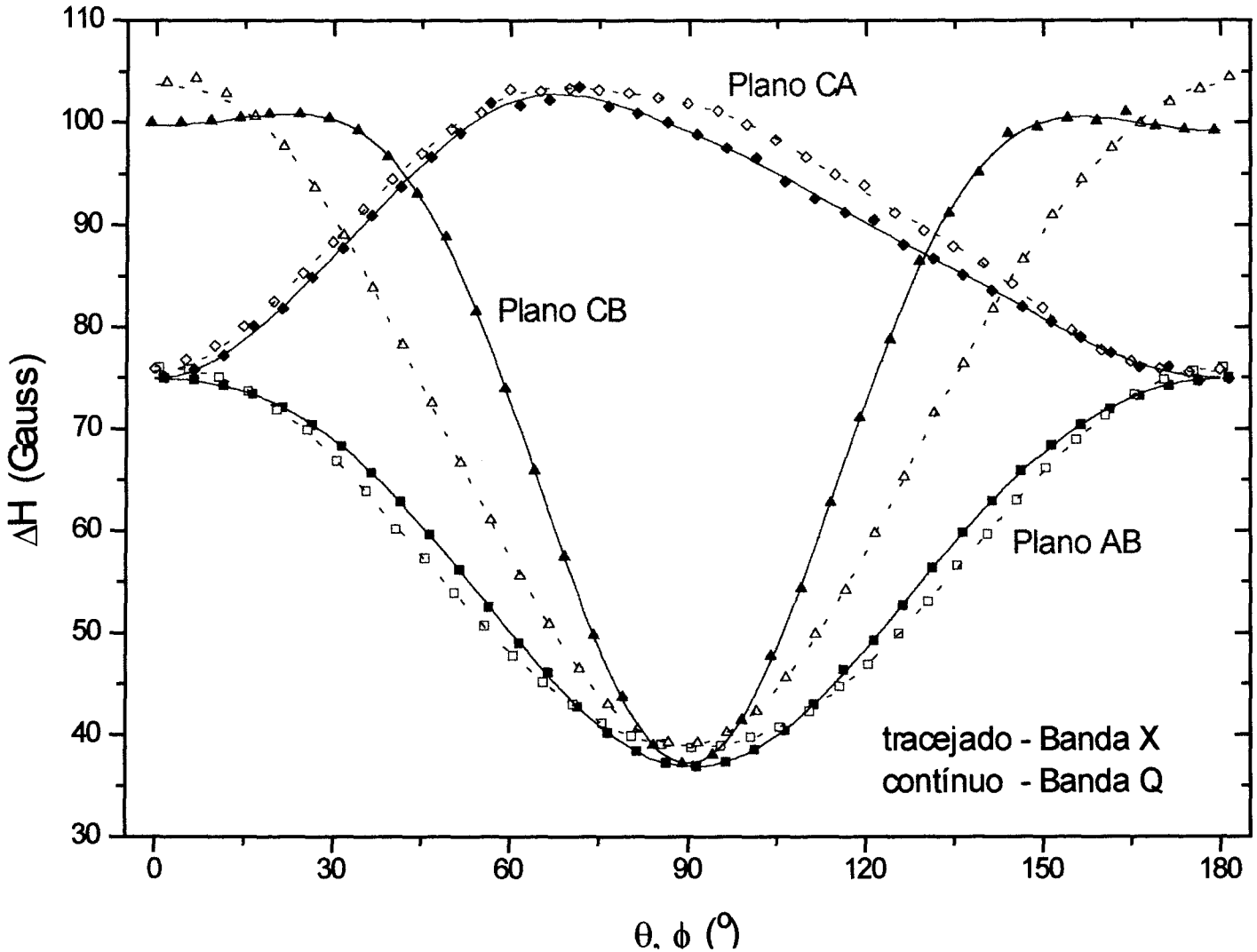

Figura 4-5 - Variação da largura de linha ΔH com o ângulo.

4.6. Resultados em absorção ótica

As medidas de absorção ótica foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 2315 (UV-VIS-NIR) na região visível e infravermelho próximo (230 a 2000 nm), à temperatura ambiente, com o objetivo de encontrar as energias de transição d-d do íon de Cu^{2+}, e identificar o estado fundamental. Como amostra utilizaram-se pastilhas de cristal pulverizado e misturado a KBr (linha de base). Na figura 4-6 estão plotadas a absorbância versus número de onda para o caso do $[CuBr_2(fdmp)_2]$ e para outro complexo análogo, $[CuCl_2(fdmp)_2]$, a título de comparação.

As medidas de absorção ótica para o complexo de $[CuCl_2(fdmp)_2]$ foram realizadas pelo estudante Antônio José da Costa Filho para seu trabalho de iniciação científica no estudo do complexo.

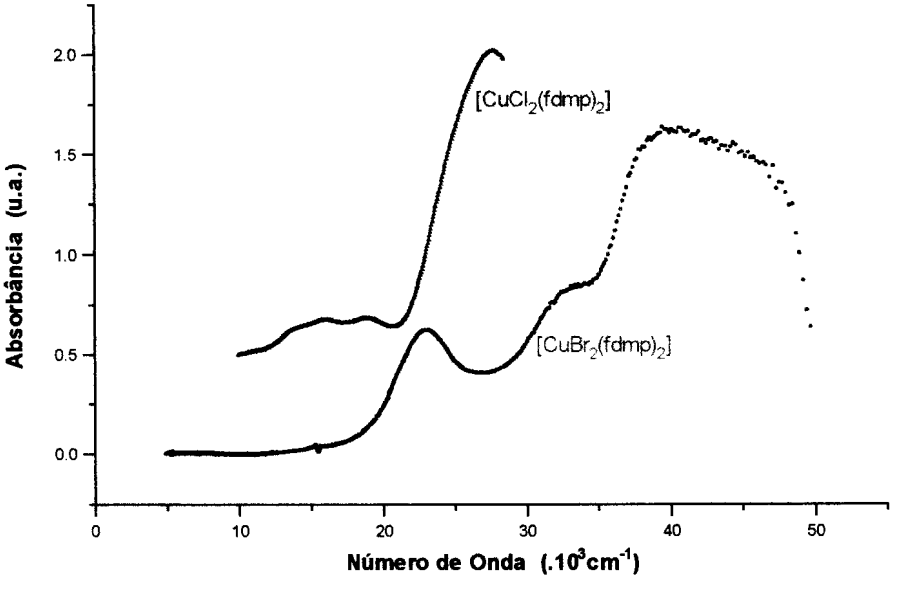

Figura 4-6 - Espectros de absorção ótica dos complexos $[CuBr_2(fdmp)_2]$ e $[CuCl_2(fdmp)_2]$ à temperatura ambiente.

Capítulo 5

Análise e Discussão dos Resultados Experimentais

5.1. Tensor g

Conforme deduzido no capítulo 3 (item 3.2), o fator $g^2(\phi,\theta)$ pode ser escrito como uma combinação de quadrados de senos e de cosseno (eq. (3-32), (3-33), (3-34)), de coeficientes G^2_{aa}, G^2_{bb}, G^2_{cc}, G^2_{ab}, G^2_{ac} e G^2_{bc}.. A simulação dos gráficos de $g^2(\phi,\theta)$, segundo essas equações, fornecem esses coeficientes. Novamente, para verificar a validade do empate, devemos ter,

$$\begin{aligned} G^2_{aa}\ (plano\ A^*B) &= G^2_{aa}\ (plano\ CA^*) \\ G^2_{bb}\ (plano\ A^*B) &= G^2_{bb}\ (plano\ CB) \\ G^2_{cc}\ (plano\ CA^*) &= G^2_{cc}\ (plano\ CB) \end{aligned} \quad . \tag{5-1}$$

Além disso, dada a simetria C_2 do cristal monoclínico, espera-se que

$$G^2_{ab} = G^2_{bc} = 0 \quad , \tag{5-2}$$

conseqüência imediata do ajuste dos ângulos ϕ e θ realizados no empate dos planos A^*B e CB (item 4.4).

Apesar da existência de dois íons de cobre (II) magneticamente não-equivalentes por cela unitária, experimentalmente é observada apenas uma linha de ressonância de

EPR, fato amplamente observado e descrito na literatura [8-14,18-21] em complexos de Cobre(II). Essa linha representa o colapso das duas linhas, além de esconder as 4 linhas esperadas para cada íon devido à interação hiperfina. Como conseqüência, o fator **g** obtido não será o de cada íon (molecular ou local), e sim o cristalino, uma média dos moleculares:

$$g(\theta,\phi) = \frac{g_{m_A}(\theta,\phi) + g_{m_B}(\theta,\phi)}{2} \quad . \tag{5-3}$$

Essa equação pode ser escrita em uma forma mais conveniente:

$$g^2(\theta,\phi) = \frac{g^2_{m_A}(\theta,\phi) + g^2_{m_B}(\theta,\phi)}{2} - \frac{\left[g^2_{m_A}(\theta,\phi) - g^2_{m_B}(\theta,\phi)\right]^2}{16g^2(\theta,\phi)} \quad . \tag{5-4}$$

O primeiro termo da equação (5-4) leva a um tensor de 2ª ordem, porém o segundo não. De uma forma geral esse segundo termo é pequeno, podendo ser desprezado, e $g^2(\theta,\phi)$ pode ser escrito como

$$g^2(\theta,\phi) = \frac{g^2_{m_A}(\theta,\phi) + g^2_{m_B}(\theta,\phi)}{2} \quad , \tag{5-5}$$

ou então

$$\mathbf{g}^2 = \frac{\mathbf{g}^2_{m_A} + \mathbf{g}^2_{m_B}}{2} \quad . \tag{5-6}$$

O procedimento para calcular o tensor g-molecular $\mathbf{g_m}$ a partir de g-cristalino **g** é descrito a seguir

5.1.1. Decomposição de g-cristalino em g-molecular

Vários procedimentos são descritos na literatura para realizar essa decomposição [18,19,28,29]. Todos esses métodos tem como base a álgebra linear: dadas as matrizes de rotação R_A e R_B que levam dos sistemas moleculares A e B ao sistema cristalino, vale:

$$\mathbf{g}^2 = \frac{\bar{\mathbf{g}}^2_{m_A} + \bar{\mathbf{g}}^2_{m_B}}{2} = \frac{\mathbf{R}_A^{-1}\mathbf{g}^2_{m_A}\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B^{-1}\mathbf{g}^2_{m_B}\mathbf{R}_B}{2} \quad , \tag{5-7}$$

onde $\bar{\mathbf{g}}^2_{m_A}$, $\bar{\mathbf{g}}^2_{m_B}$ são os tensores moleculares escritos no sistema de coordenadas cristalino, e $\mathbf{g}^2_{m_A}$, $\mathbf{g}^2_{m_B}$ os mesmos tensores, porém escritos nos sistemas de coordenadas moleculares locais. Em geral existe equivalência química das moléculas A e B, valendo portanto

$$\mathbf{g}^2_{m_A} = \mathbf{g}^2_{m_B} \quad . \tag{5-8}$$

A seguir são descritos 2 métodos que foram utilizados para comparações.

5.1.1.1. Método de Hoffmann *et al.*

Hoffmann e Szczepaniak [29] desenvolvem, em seu artigo, uma expressão geral para essa decomposição, no caso de dois íons magneticamente não eqüivalentes, mas químicamente equivalentes, para situações especiais de certas simetrias (C_2, C_{2h}, C_{2v}, axial). Uma dedução detalhada se encontra no apêndice A. A situação de nosso interesse é a de simetria monoclínica com íons de cobre(II) situados em sítios de

inversão (C_{2h}). Nesse caso, devido à própria simetria monoclínica, informações são perdidas e o sistema não tem solução única: certas suposições devem ser portanto realizadas.

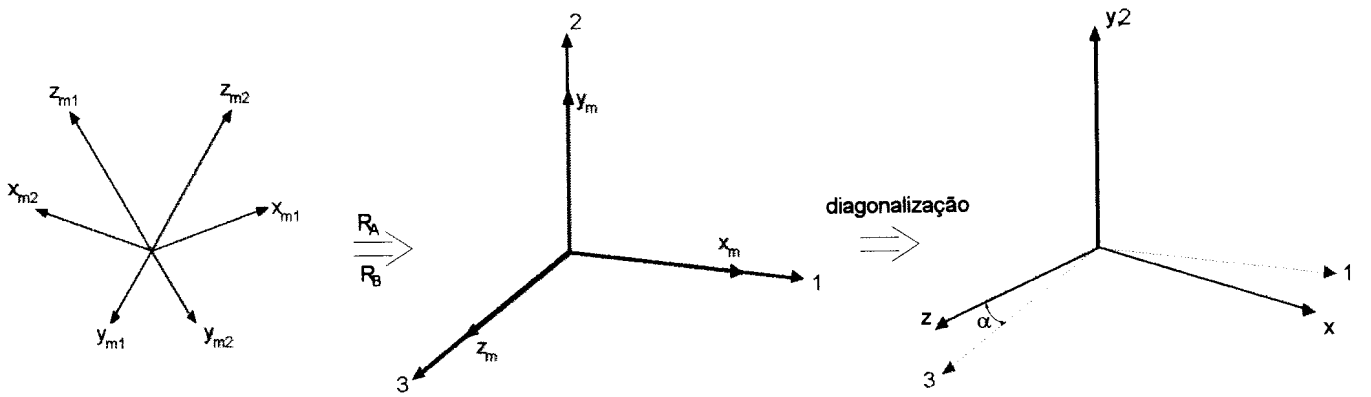

figura 5-1 - Representação do procedimento de Hoffmann.

O método assume como conhecidas as direções principais moleculares $\mathbf{x_m}$, $\mathbf{y_m}$, $\mathbf{z_m}$ rodando-as a um sistema **1**, **2**, **3** conveniente. Neste sistema **1**, **2**, **3** o tensor $\mathbf{G}^2$ não é diagonal e nem conhecido, porém sua diagonalização leva a $\mathbf{G}^2$-cristalino, de autovalores conhecidos. Caso as direções moleculares escolhidas forem corretas, as direções principais referentes ao tensor $\mathbf{G}^2$-cristalino resultante serão coincidentes com os autovetores experimentalmente obtidos. O ângulo α, medido entre o autovetor cristalino **x** e a direção **3**, serve como parâmetro para a verificação da validade dessa escolha: se α_{calc} (obtido das equações de Hoffmann) for próximo a α_{exp} (obtido do autovetor experimental **x**), a escolha das direções principais moleculares foi correta. A figura 5-1 ilustra o procedimento descrito.

Define-se (figura 5-2)

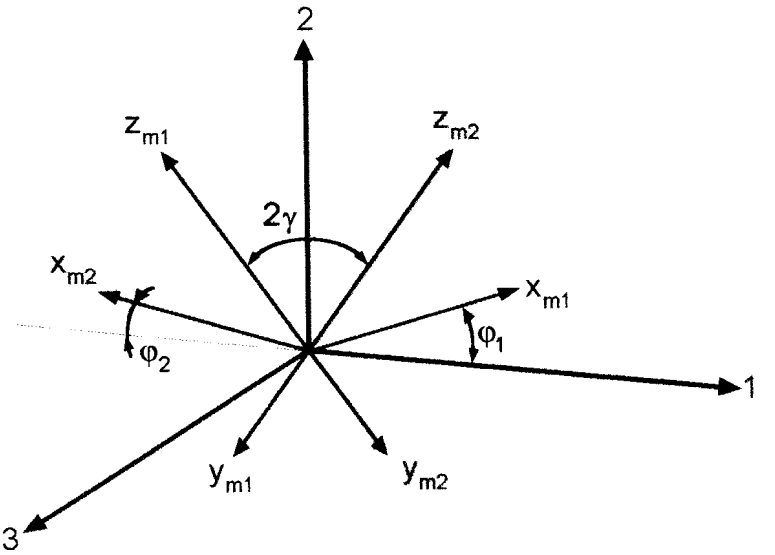

Figura 5-2 - Orientação dos dois centro de ressonância, de eixos principais $\mathbf{x_m}$, $\mathbf{y_m}$ e $\mathbf{z_m}$, em relação ao sistema de coordenadas ortogonal de laboratório **1**, **2** e **3**.

(i) $\mathbf{x_m}$, $\mathbf{y_m}$, $\mathbf{z_m}$: direções principais do tensor g-molecular $\mathbf{g_m}$ de cada molécula; $\mathbf{x_m}$ é definida como a direção de menor autovalor ,

(ii) 2γ : ângulo entre as direções $\mathbf{z_m}$ das duas moléculas ,

(iii) **1**, **2**, **3** : sistema ortogonal, relacionado ao sistema molecular dos dois tensores de tal forma que **2** seja a bissetriz de 2γ (e portanto coincidente com o eixo monoclínico **b**) e **1** contenha ambas as direções $\mathbf{z_m}$, e

(iv) φ : ângulo entre **1** e a direção principal molecular de menor autovalor $\mathbf{x_m}$.

As equações que relacionam **g** a $\mathbf{g_m}$ são então (apêndice A):

$$\begin{aligned} g_{x_m}^2 &= \frac{b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ g_{y_m}^2 &= A_1 - B_1 g_{x_m}^2 \\ g_{z_m}^2 &= \frac{g_y^2}{\cos^2\gamma} - g_{y_m}^2 \tan^2\gamma + \left(g_{y_m}^2 - g_{x_m}^2\right)\tan^2\gamma \frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma} \end{aligned} \quad , \qquad (5\text{-}9)$$

com

$$
\begin{aligned}
a &= C_1(1+B_1)^2 + B_1(1-\tan^2\gamma) \\
b &= 2A_1C_1(1+B_1) + A_1(1-\tan^2\gamma) + g_y^2\tan^2\gamma\left[1-(1+B_1)\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right] \\
c &= A_1^2C_1 - A_1g_y^2\tan^2\gamma\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma} + g_x^2g_z^2 \\
A_1 &= \frac{g_x^2+g_z^2-g_y^2\tan^2\gamma}{1-\tan^2\gamma\left(1-\dfrac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right)} \\
B_1 &= \frac{1-\tan^2\gamma\dfrac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}}{1-\tan^2\gamma\left(1-\dfrac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right)} \\
C_1 &= \cos^2\varphi\tan^4\gamma\left(1-\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right)
\end{aligned}
\tag{5-10}
$$

O ângulo α, medido a partir do eixo **3** e que define a posição do eixo principal de maior valor de g no plano **1,3** (autovetor **x** ou **z**) é obtido da equação:

$$
2\alpha = \frac{2\left(g_{y_m}^2 - g_{x_m}^2\right)\cos\varphi\sqrt{1-\cos^2\varphi/\cos^2\gamma}}{g_{z_m}^2 - g_{x_m}^2 - \left(g_{y_m}^2 - g_{x_m}^2\right)\cos^2\varphi\left(2+\tan^2\gamma\right) - \left(g_{y_m}^2 - g_{x_m}^2\right)\cos^2\gamma}
\tag{5-11}
$$

Devido ao sinal $\pm$ em (5-9) duas soluções são obtidas, decorrência da arbitrariedade de escolha dos autovetores **x** e **z**, devendo ser considerada a de significado físico coerente.

Comumente, em complexos de cobre(II) com simetria quadrado-planar (otorrômbica com distorção tetragonal extrema), o estado fundamental é um $d_{x^2-y^2}$ ou um d_{xy}. No caso do complexo estudado, supondo um estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ espera-

se que as direções dos ligantes e da normal ao seu plano coincidam com as direções principais moleculares.

Convém salientar que o método assume como conhecidas as direções principais moleculares. A validade do método deve ser portanto analisada ao final comparando-se o ângulo α_{calc} obtido pelas equações com o α_{exp} obtido pelo autovetor **x** ou **z** experimental. Ficam porém as seguintes questões:

- o quanto α_{calc} pode diferir de α_{exp} ?
- se a diferença for inaceitável, como corrigi-la?

5.1.1.2. Método numérico supondo conhecida apenas uma direção principal molecular.

Ao contrário do método de Hoffmann, neste método as direções moleculares não são necessariamente direções principais, e portanto $\mathbf{G}^2$-molecular não é diagonal para estas direções. Além disso se o sistema molecular for rodado diretamente ao sistema de autovetores cristalinos (sem passar pelo sistema intermediário **1**, **2**, **3**) a diagonalização, e conseqüente substituição de uma das equações pelo parâmetro α, é evitada. Dada a dificuldade de se chegar a uma solução analítica, procede-se com a resolução numérica.

Definindo-se um sistema de eixos ortogonais $\mathbf{xx}_m$, $\mathbf{yy}_m$, $\mathbf{zz}_m$ para cada molécula, numericamente pode-se determinar as matrizes de rotação $\mathbf{R_A}$ e $\mathbf{R_B}$ que levam dos sistemas moleculares A e B ao sistema de autovetores cristalinos (apêndice C). Por álgebra tensorial temos:

$$\mathbf{g}^2 = \frac{\overline{\mathbf{G}}_A^2 + \overline{\mathbf{G}}_B^2}{2} = \frac{\mathbf{R}_A^{-1}\mathbf{G}_A^2\mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B^{-1}\mathbf{G}_B^2\mathbf{R}_B}{2} \quad , \tag{5-12}$$

onde $\overline{\mathbf{G}}_A^2$, $\overline{\mathbf{G}}_B^2$ são os tensores moleculares escritos no sistema de eixos cristalinos, e $\mathbf{G}_A^2$, $\mathbf{G}_B^2$ os mesmos tensores, porém escritos nos sistemas ortogonais locais definidos. Dada a equivalência química das moléculas A e B, vale

$$\mathbf{G}_A^2 = \mathbf{G}_B^2 = \mathbf{G}_m^2 \quad . \tag{5-13}$$

De forma análoga ao ítem 3.2., define-se o tensor $\mathbf{G}^2_m$ tal que

$$\mathbf{G}_m^2 = \begin{pmatrix} G_{xx_m}^2 & G_{xy_m}^2 & G_{xz_m}^2 \\ G_{xy_m}^2 & G_{yy_m}^2 & G_{yz_m}^2 \\ G_{xz_m}^2 & G_{yz_m}^2 & G_{zz_m}^2 \end{pmatrix} \tag{5-14}$$

O sistema da equação (5-14) consiste de 6 equações a 6 incógnitas onde, uma vez determinado $\mathbf{G}^2_m$ basta proceder com a diagonalização para encontrar as direções principais moleculares $\mathbf{x}_m$, $\mathbf{y}_m$, $\mathbf{z}_m$ e os autovalores $g_{x_m} = \sqrt{G_{x_m}^2}$, $g_{y_m} = \sqrt{G_{y_m}^2}$, $g_{z_m} = \sqrt{G_{z_m}^2}$.

No caso de sistemas monoclínicos duas dessas equações (provenientes dos elementos fora da diagonal) são identicamente nulas, conseqüência da própria simetria C_2 (apêndice C); é preciso assumir portanto como conhecida pelo menos uma direção principal molecular. As possibilidades são:

(i) $\mathbf{xx}_m = \mathbf{x}_m$ como sendo uma direção principal molecular e outras duas direções principais no plano de $\mathbf{yy}_m$ e $\mathbf{zz}_m$

$$\mathbf{G}_m^2 = \begin{pmatrix} G_{x_m}^2 & 0 & 0 \\ 0 & G_{yy_m}^2 & G_{yz_m}^2 \\ 0 & G_{yz_m}^2 & G_{zz_m}^2 \end{pmatrix} \quad ; \tag{5-15}$$

(ii) $\mathbf{yy}_m = \mathbf{y}_m$ como sendo uma direção principal molecular e outras duas direções principais no plano de $\mathbf{xx}_m$ e $\mathbf{zz}_m$

$$\mathbf{G}_m^2 = \begin{pmatrix} G_{xx_m}^2 & 0 & G_{xz_m}^2 \\ 0 & G_{y_m}^2 & 0 \\ G_{xz_m}^2 & 0 & G_{zz_m}^2 \end{pmatrix} \quad ; \tag{5-16}$$

(iii) $\mathbf{zz}_m = \mathbf{z}_m$ como sendo uma direção principal molecular e outras duas direções principais no plano de $\mathbf{xx}_m$ e $\mathbf{yy}_m$

$$\mathbf{G}_m^2 = \begin{pmatrix} G_{xx_m}^2 & G_{xy_m}^2 & 0 \\ G_{xy_m}^2 & G_{yy_m}^2 & 0 \\ 0 & 0 & G_{z_m}^2 \end{pmatrix} \quad . \tag{5-17}$$

Os autovetores encontrados, após diagonalização, fornecem a informação do ângulo δ que os mesmos se encontram rodados em relação ao sistema de eixos moleculares escolhido. Convém observar que, analogamente ao método de Hoffmann *et al.*, o sistema fornece duas soluções pela troca de **x** com **z** (e conseqüente troca de g_x com g_z) , devendo ser descartada uma delas. Além disso, dada a arbitrariedade do sentido em autovetores, outras duas soluções são obtidas.

5.1.2. Resultados em banda X

Os valores de $\mathbf{G}^2$ obtidos experimentalmente, em banda X, foram:

BANDA X	G^2_{aa}	G^2_{bb}	G^2_{cc}	G^2_{ab}	G^2_{ac}	G^2_{bc}
plano A*B	4.2639	4.2261	-	0.0000	-	-
plano A*C	4.2654	-	4.7904	-	0.125	-
plano BC	-	4.2263	4.7884	-	-	0.0000

O tensor $\mathbf{G}^2$-cristalino a ser diagonalizado é portanto:

$$\mathbf{G}^2 = \begin{pmatrix} G^2_{aa} & G^2_{ab} & G^2_{ac} \\ G^2_{ab} & G^2_{bb} & G^2_{bc} \\ G^2_{ac} & G^2_{bc} & G^2_{cc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4.265(1) & 0 & 0.125 \\ 0 & 4.2262(1) & 0 \\ 0.125 & 0 & 4.789(1) \end{pmatrix} , \qquad (5\text{-}18)$$

resultando nos seguintes autovalores e autovetores cristalinos:

$$g^2_x = 4.237(3) \qquad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} 0.975(1) \\ 0 \\ -0.221(6) \end{pmatrix}$$

$$g^2_y = 4.2262(1) \qquad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (5\text{-}19)$$

$$g^2_z = 4.817(3) \qquad \mathbf{z} = \begin{pmatrix} 0.221(6) \\ 0 \\ 0.975(1) \end{pmatrix}$$

A decomposição de **g** em $\mathbf{g_m}$ foi efetuada para cada um dos dois métodos descritos acima, levando aos resultados descritos a seguir.

Notação:	Br-Br = direção bromo-bromo;
	N-N = direção nitrogênio-nitrogênio;
	No-No = direção normal ao plano dos ligantes;
	Br^*-Br^* = direção ortogonal a N-N e No-No.
	N^*-N^* = direção ortogonal a No-No e Br-Br.

Devido ao fato das direções Br-Br e N-N não serem ortogonais, duas escolhas podem ser feitas em relação ao sistema ortogonal molecular:

(i) $\mathbf{xx_m}$=Br^*-Br^*
$\mathbf{yy_m}$=N-N
$\mathbf{zz_m}$=No-No

(ii) $\mathbf{xx_m}$=Br-Br
$\mathbf{yy_m}$=N^*-N^*
$\mathbf{zz_m}$=No-No

5.1.2.1. Método de Hoffmann *et al.*

Supondo como estado fundamental um $d_{x^2-y^2}$, as direções principais moleculares ($\mathbf{x_m}$, $\mathbf{y_m}$ e $\mathbf{z_m}$) devem coincidir com um dos sistemas ortogonais moleculares definidos anteriormente. Os ângulos γ, φ e α_{calc} foram obtidos com auxílio de programas cristalográficos; os resultados foram os seguintes:

(i) supondo $\mathbf{x}_m=\mathbf{xx}_m=Br^*-Br^*$

$\mathbf{y}_m=\mathbf{yy}_m=N-N$

$\mathbf{z}_m=\mathbf{zz}_m=No-No$

γ (°)	φ (°)	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	α_{calc} (°)	α_{exp} (°)
80.24	85.78	2.0605(9)	2.0493(3)	2.1989(7)	-0.30(4)	±4.7(4)

(ii) supondo $\mathbf{x}_m=\mathbf{xx}_m=Br-Br$

$\mathbf{y}_m=\mathbf{yy}_m=N^*-N^*$

$\mathbf{z}_m=\mathbf{zz}_m=No-No$

γ (°)	φ (°)	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	α_{calc} (°)	α_{exp} (°)
80.24	85.63	2.0608(9)	2.0490(3)	2.1989(7)	-0.33(4)	±4.7(4)

5.1.2.2. Método numérico supondo conhecida apenas uma direção principal molecular

Para cada uma das duas escolhas do sistema ortogonal molecular $\mathbf{xx}_m$, $\mathbf{yy}_m$, $\mathbf{zz}_m$ foram testadas as 3 possibilidades:

- supondo Br (ou Br^*) como direção principal $\mathbf{x}_m$;
- supondo N (ou N^*) como direção principal $\mathbf{y}_m$;
- supondo No como direção principal $\mathbf{z}_m$.

5.1.3. Resultados em banda Q

Analogamente aos procedimentos realizados em banda X no item anterior, os resultados em banda Q são os seguintes:

BANDA Q	G^2_{aa}	G^2_{bb}	G^2_{cc}	G^2_{ab}	G^2_{ac}	G^2_{bc}
plano A*B	4.2270	4.1820	-	0.0000	-	-
plano A*C	4.2268	-	4.7465	-	0.131	-
plano BC	-	4.1801	4.7464	-	-	0.0000

com tensor G^2-cristalino

$$\mathbf{G}^2 = \begin{pmatrix} G^2_{aa} & G^2_{ab} & G^2_{ac} \\ G^2_{ab} & G^2_{bb} & G^2_{bc} \\ G^2_{ac} & G^2_{bc} & G^2_{cc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4.2269(1) & 0 & 0.131 \\ 0 & 4.181(1) & 0 \\ 0.131 & 0 & 4.7464(1) \end{pmatrix} , \qquad (5\text{-}20)$$

e autovetores e autovalores cristalinos dados por:

$$g^2_x = 4.196(2) \qquad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} 0.973(1) \\ 0 \\ -0.231(6) \end{pmatrix}$$

$$g^2_y = 4.181(1) \qquad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad . \qquad (5\text{-}21)$$

$$g^2_z = 4.778(2) \qquad \mathbf{z} = \begin{pmatrix} 0.231(6) \\ 0 \\ 0.973(1) \end{pmatrix}$$

(i) $\mathbf{xx}_m$=Br*-Br*

$\mathbf{yy}_m$=N-N

$\mathbf{zz}_m$=No-No

direção principal	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	ângulo δ (°)
$\mathbf{x}_m$= Br*-Br*	2.059(1)	2.0550(3)	2.1948(7)	10.8(7)
$\mathbf{y}_m$= N-N	2.0610(9)	2.0462(1)	2.2013(6)	5.6(3)
$\mathbf{z}_m$= No-No	1.987(4)	2.122(4)	2.1980(6)	21.0(1)

(ii) $\mathbf{xx}_m$=Br-Br

$\mathbf{yy}_m$=N*-N*

$\mathbf{zz}_m$=No-No

direção principal	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	ângulo δ (°)
$\mathbf{x}_m$= Br-Br	2.059(1)	2.0549(3)	2.1948(7)	10.4(8)
$\mathbf{y}_m$= N*-N*	2.061(1)	2.0457(6)	2.2014(9)	5.7(5)
$\mathbf{z}_m$= No-No	1.987(6)	2.122(5)	2.1980(8)	20.0(3)

5.1.3.1. Método de Hoffmann *et al.*

O método levou aos seguintes valores:

(i) supondo $\mathbf{x}_m$=$\mathbf{xx}_m$=Br^*-Br^*

$\mathbf{y}_m$=$\mathbf{yy}_m$=N-N

$\mathbf{z}_m$=$\mathbf{zz}_m$=No-No

γ (°)	φ (°)	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	α_{calc} (°)	α_{exp} (°)
80.24	85.78	2.0509(6)	2.0378(5)	2.1900(5)	-0.35(3)	±4.0(3)

(ii) supondo $\mathbf{x}_m$=$\mathbf{xx}_m$=Br-Br

$\mathbf{y}_m$=$\mathbf{yy}_m$=N^*-N^*

$\mathbf{z}_m$=$\mathbf{zz}_m$=No-No

γ (°)	φ (°)	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	α_{calc} (°)	α_{exp} (°)
80.24	85.63	2.0512(6)	2.0375(5)	2.1900(5)	-0.37(4)	±4.0(3)

5.1.3.2. Método numérico supondo conhecida apenas uma direção principal molecular.

Foi repetido o mesmo procedimento que em banda X, descrito em 5.1.2.2.

(i) xx_m=Br*-Br*

yy_m=N-N

zz_m=No-No

direção principal	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	ângulo δ (°)
x_m= Br*-Br*	2.0495(7)	2.0436(4)	2.1859(4)	9.4(8)
y_m= N-N	2.0513(6)	2.0351(3)	2.1922(3)	5.0(3)
z_m= No-No	1.984(4)	2.103(4)	2.1893(4)	21.4(1)

(ii) xx_m=Br-Br

yy_m=N*-N*

zz_m=No-No

direção principal	g_{xm}	g_{ym}	g_{zm}	ângulo δ (°)
x_m= Br-Br	2.0496(7)	2.0434(4)	2.1860(4)	9.1(7)
y_m= N*-N*	2.0517(7)	2.0346(3)	2.1923(3)	5.1(3)
z_m= No-No	1.984(4)	2.1034(4)	2.1893(4)	20.4(1)

5.1.4. Discussão dos resultados para o tensor g

Nos resultados do método de Hoffmann *et al.*, pode-se observar uma discrepância significativa entre α_{calc} e α_{exp} , indicando que as direções moleculares não coincidem com as direções principais moleculares. A diferença de ~4° entre os ângulos, normalmente considerada pequena e aceitável em inúmeros trabalhos, leva a valores

para o tensor **g**-molecular não confiáveis, e que são significativamente melhorados quando se assume que apenas uma das direções principais moleculares é conhecida. Os resultados do método de Hoffmann podem ser melhor compreendidos por uma observação gráfica da variação do ângulo α_{calc} com o ângulo φ (entre o autovetor $\mathbf{x}_m$ e o eixo **1**), para γ (entre o autovetor $\mathbf{z}_m$ e a direção **2**) fixo. Para que α_{calc} se aproxime de α_{exp} o valor de φ deve ser alterado, mostrando que a direção principal $\mathbf{x}_m$ não pode coincidir com uma direção molecular. A partir do momento em que se manteve γ fixo, estabeleceu-se como conhecida uma das direções principais moleculares ($\mathbf{z}_m$).

As figuras 5-3, 5-4 e 5-5 mostram a variação de α_{calc} com o ângulo φ, indicando o valor de α_{exp} e respectivo valor de φ_{esp} esperado, supondo conhecida a direção principal $\mathbf{z}_m$=Br-Br, $\mathbf{z}_m$=N-N e $\mathbf{z}_m$=No-No, respectivamente. Essa análise foi realizada para a banda Q; em banda X o procedimento é análogo. É mostrado o comportamento dos autovalores moleculares em função do ângulo φ, sendo que para $\varphi=\varphi_{esp}$ os autovalores moleculares convergem para os valores obtidos pelo método numérico.

Pela análise dos gráficos, juntamente com os resultados do método numérico, pode-se especular qual será a direção principal. Duas alternativas são fisicamente possíveis (g>2):

(i) direção N-N como principal, e outros autovetores a ~5° das direções Br^*-Br^* e No-No, com autovalores:

	g_{xm}	g_{ym} (N-N)	g_{zm}
Banda X	2.0610(9)	2.0462(1)	2.2013(6)
Banda Q	2.0513(6)	2.0351(3)	2.1922(3)

(ii) direção Br-Br como principal, e outros autovetores a ~9° das direções N^*-N^* e No-No, com autovalores:

	g_{xm} (Br-Br)	g_{ym}	g_{zm}
Banda X	2.059(1)	2.0549(3)	2.1948(7)
Banda Q	2.0496(7)	2.0434(4)	2.1860(4)

Em ambas as situações pode-se verificar claramente a dependência do fator $\mathbf{g}_m$ com a freqüência. Esse comportamento já foi observado em um complexo cobre-aminoácido, $Cu(L\text{-}Phe)_2$ [20], e é esperado quando a freqüência de troca ω_e é próxima à freqüência de Larmor ω. Uma discussão mais detalhada desse fenômeno pode ser encontrada na tese de doutorado de Ana M. Gennaro (referência).

É importante ressaltar que, conforme dito nos ítens 5.1.1.1 e 5.1.1.2, dois conjuntos de soluções são matematicamente possíveis na decomposição de **g**-cristalino em **g**-molecular. O primeiro conjunto de soluções fornece resultados em que a direção bromo-bromo é a de maior **g**; no segundo conjunto é a direção normal que possui maior **g**. Esse primeiro conjunto foi <u>descartado</u> pela análise da disposição molecular no cristal, associada à magnitude da anisotropia do tensor $\mathbf{g}^2$ experimentalmente obtido. Pode-se observar claramente, na figura 2-5, que a direção normal é praticamente perpendicular ao plano A^*B, ou seja, este plano contém basicamente as direções N-N e Br-Br. Uma vez que este é o plano de menor anisotropia, conforme pode ser observado na figura da variação experimental de $g^2(\theta,\phi)$ (figura 4-4), pode-se concluir que as direções N-N e Br-Br devem possuir valores de **g**-molecular próximas. A alta anisotropia do plano CB, que contém uma parcela grande da projeção da normal, confirma o fato que a normal deve ser a direção de maior **g**-molecular.

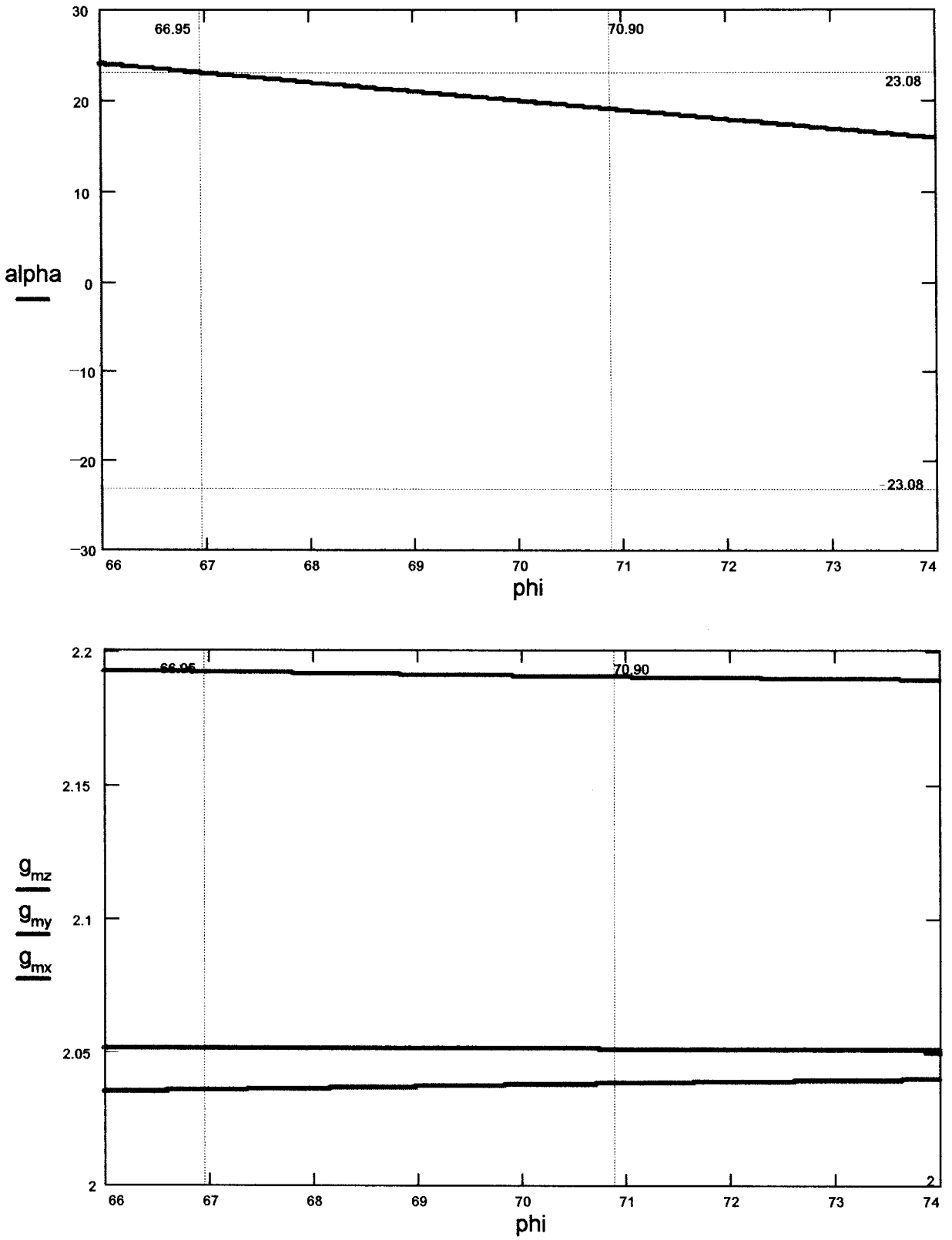

figura 5-3 - Gráfico da variação de α e de g_m com ϕ, considerando a direção N-N como principal; $\alpha=\pm23.08°$ - $\phi=70.90°$ - $\phi_{esp}=66.95°$.

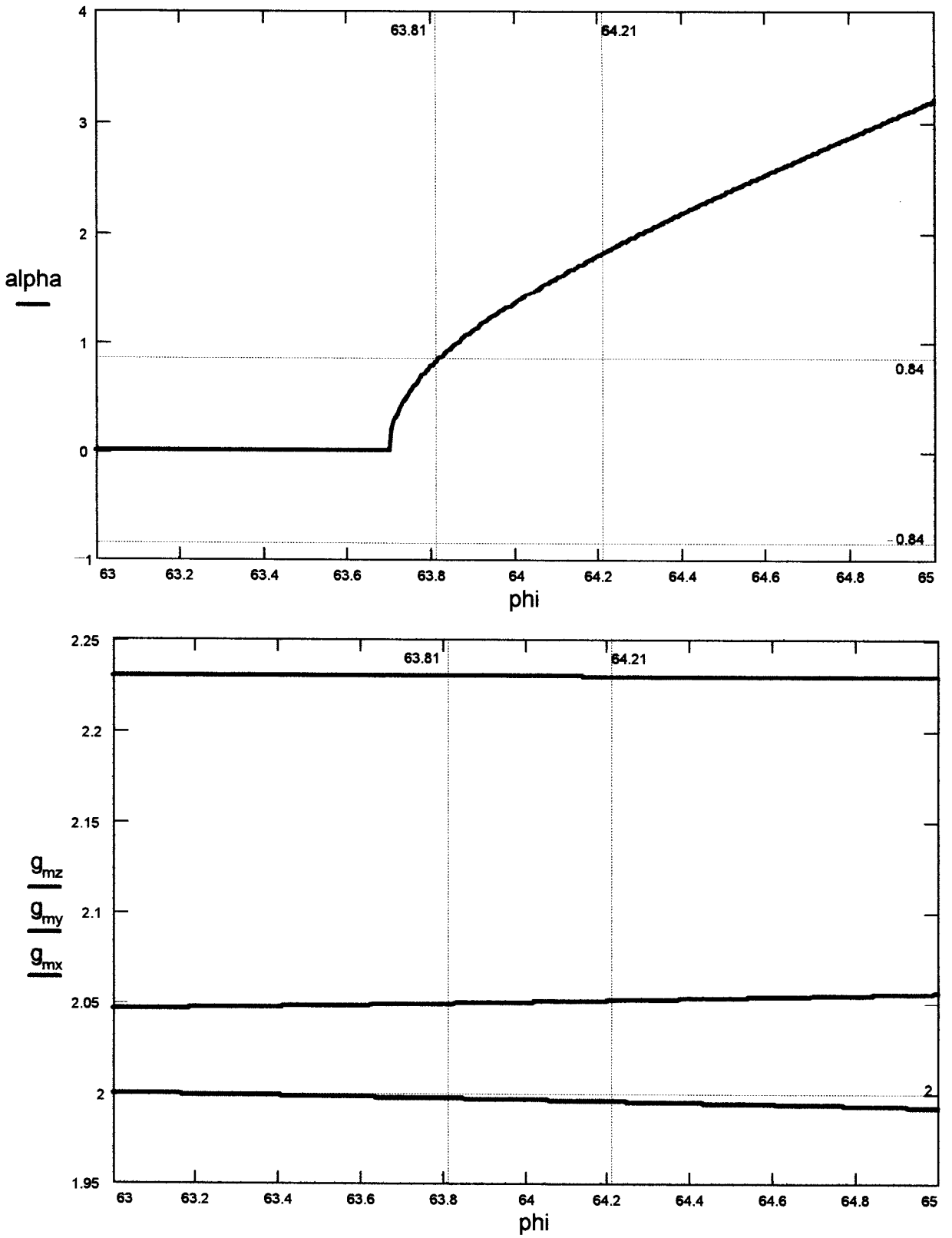

figura 5-4 - Gráfico da variação de α e de g_m com ϕ, considerando a direção Br-Br como principal; $\alpha=\pm 0.84°$ - $\phi=64.21°$ - $\phi_{csp}=63.81°$.

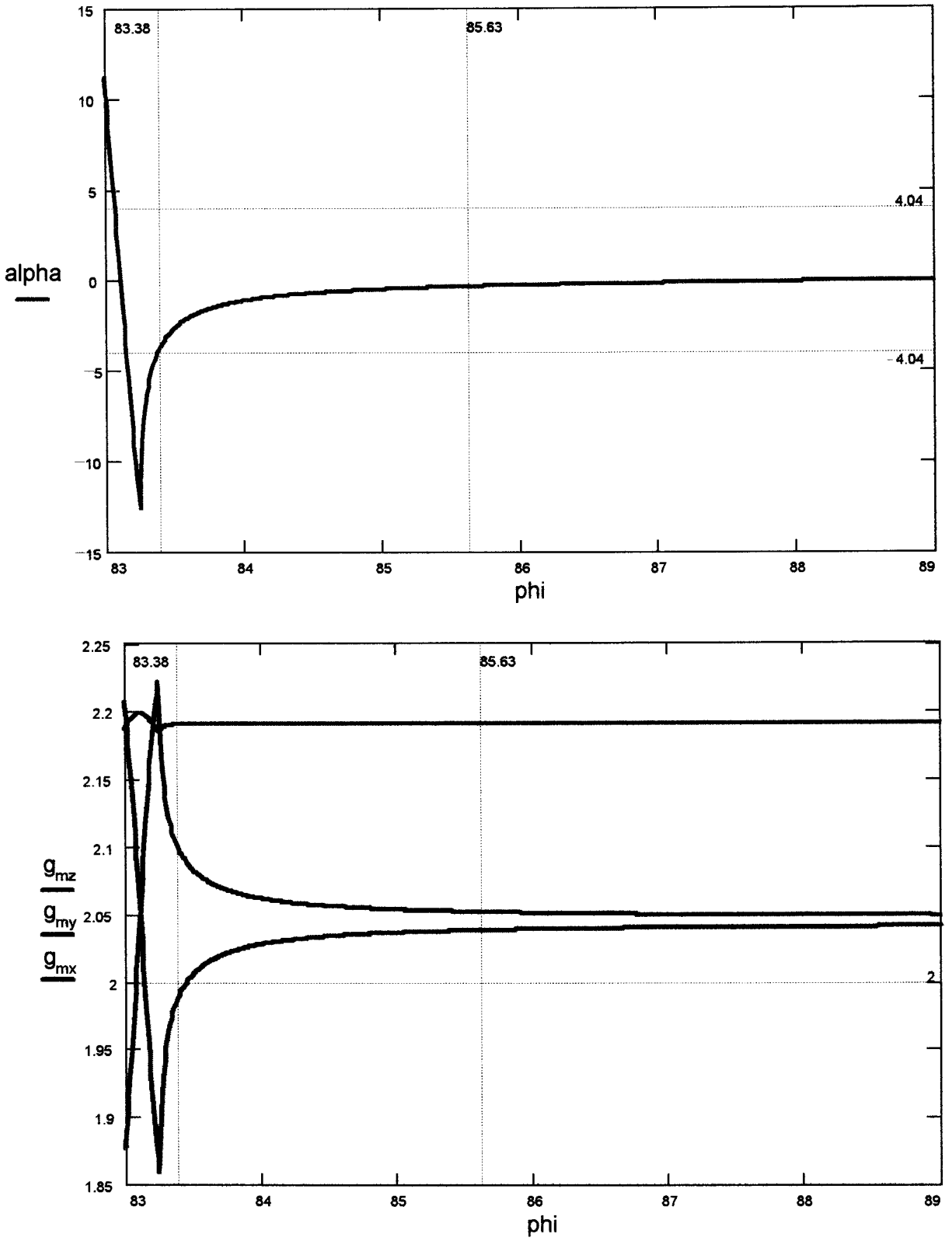

figura 5-5 - Gráfico da variação de α e de $\mathbf{g}_m$ com ϕ, considerando a direção normal como principal; $\alpha=\pm4.04°$ - $\phi=85.63°$ - $\phi_{esp}=83.38°$.

5.2. Largura de linha e Parâmetro de troca J

Várias são as contribuições à largura de linha, determinando a forma da linha de absorção. Essas contribuições são, em geral, independentes da freqüência, com exceção ao termo Zeeman residual e termos não seculares (em geral desprezíveis).

A análise da largura de linha pode ser muito útil para a verificação da dimensionalidade do sistema pelo estudo da interação dipolar, ou então para determinação do parâmetro de troca J em sistema em que ocorre colapso por intercâmbio pelo estudo da dependência com a freqüência.

No presente trabalho será utilizada a análise da largura de linha somente a fim de estimar o parâmetro de troca, sendo que as outras contribuições serão descartadas. A fim de eliminar essas outras contribuições procede-se com uma subtração de dois gráficos de dependência da largura de linha com o ângulo, em freqüências distintas (banda X e banda Q). Como conseqüência permanece somente a contribuição que depende da freqüência, ou seja, provinda da interação Zeeman residual (desprezados os termos não seculares).

A contribuição à largura de linha decorrente da interação Zeeman residual pode ser desenvolvida pelo formalismo de funções de correlação e segundos momentos, não cabendo no presente trabalho. Para um estudo mais aprofundado é sugerida a tese de doutorado de Ana M. Gennaro ou o livro de A.Abragam (referências). A expressão para essa contribuição é dada por [13,20]:

$$\Delta H_Z(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\,\frac{\hbar}{\beta}\,\frac{\omega^2}{\omega_e}\,\frac{\Gamma^2(\theta,\phi)}{g^3(\theta,\phi)} \tag{5-22}$$

onde ω é a freqüência de microondas e ω_e a freqüência de troca, e

$$\Gamma^2(\theta,\phi) = \frac{(\mathbf{h}\cdot\mathbf{g}\cdot\mathbf{G}\cdot\mathbf{h})^2}{g^2(\theta,\phi)} \quad . \tag{5-23}$$

Substituindo as equações (3-28) e (3-49) obtém-se

$$\Gamma^2(\theta,\phi) = \frac{\left[\mathbf{h}\cdot\left(\mathbf{g}_A^2 - \mathbf{g}_B^2\right)\cdot\mathbf{h}\right]^2}{16g^2(\theta,\phi)} = \frac{\left[g_A^2(\theta,\phi) - g_B^2(\theta,\phi)\right]^2}{16g^2(\theta,\phi)} = \frac{\left[g_A(\theta,\phi) - g_B(\theta,\phi)\right]^2}{4} \quad , \tag{5-24}$$

e a equação (5-22) fica:

$$\Delta H_Z(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\frac{\hbar}{\beta}\frac{\omega^2}{4\omega_e}\frac{\left[g_A(\theta,\phi) - g_B(\theta,\phi)\right]^2}{g^3(\theta,\phi)} \tag{5-25}$$

Em geral é desprezada a pequena anisotropia introduzida pelo termo em $g^3(\theta,\phi)$, substituindo-o pela média aritmética g^3. Finalmente, a equação da contribuição à largura de linha proveniente da interação Zeeman residual pode ser escrita como:

$$\Delta H_Z(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\frac{\hbar}{\beta}\frac{\omega^2}{4g^3\omega_e}\left[g_A(\theta,\phi) - g_B(\theta,\phi)\right]^2 \quad . \tag{5-26}$$

O cálculo do termo $\left[g_A(\theta,\phi) - g_B(\theta,\phi)\right]^2$ se encontra no apêndice D.

A figura 5-6 mostra o gráfico da diferença das larguras ΔH em banda X e banda Q, em função do ângulo θ ou ϕ. As curvas nos 3 planos foram simuladas com auxílio do programa ORIGIN, por uma função do tipo

$$\Delta H_Q - \Delta H_X = A\left(2d_{xy}\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi + 2d_{zy}\cos\theta\sin\theta\sin\phi\right)^2 + \sum_i A_i\left(\cos(i\theta) + \cos(i\phi)\right) . \quad (5\text{-}27)$$

O termo da somatória e (5-27) foi necessário para realizar a simulação, e mostra a existência de termos não seculares dependentes com a freqüência.

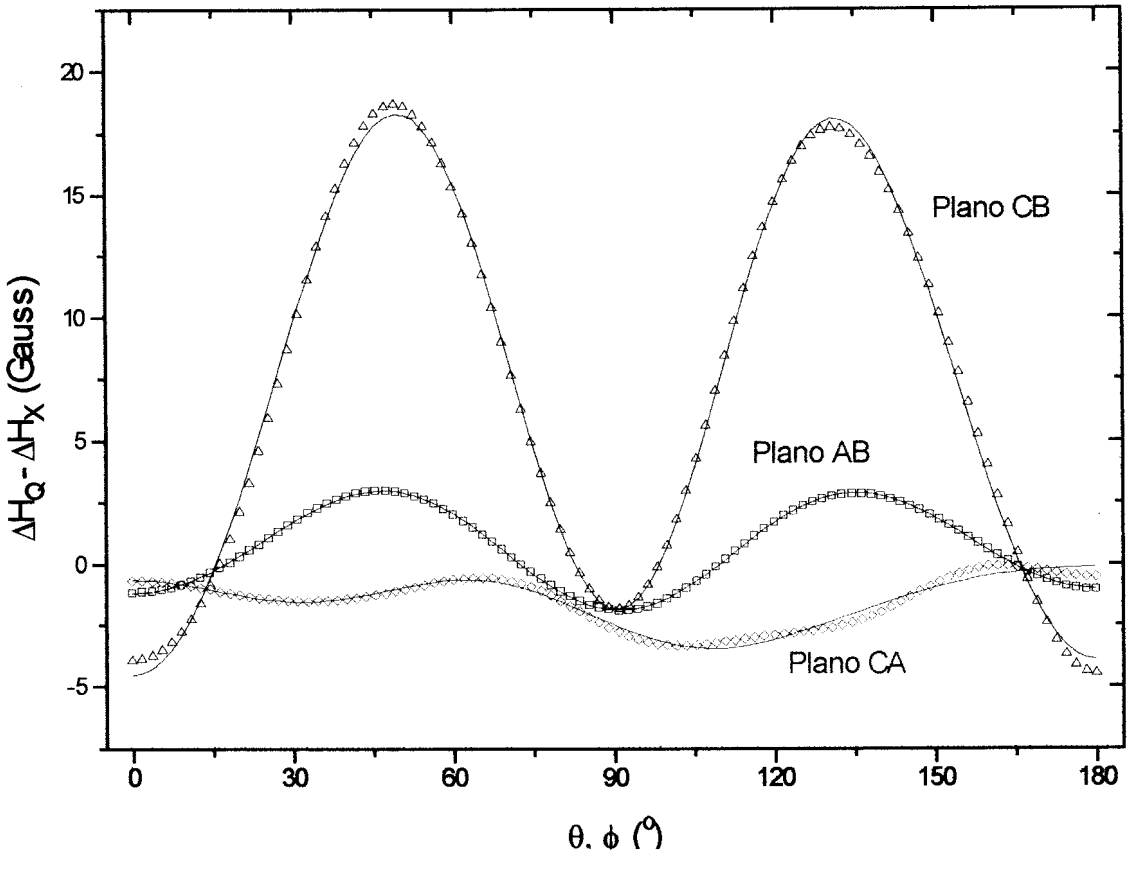

Figura 5-6 - Variação da diferença de largura de linha ΔH_Q-ΔH_X com o ângulo.

Os valores obtidos pela simulação foram:

$A(2d_{xy})^2$=17.55(3) G (plano A*B) , $A(2d_{zy})^2$==83.0(4) G (plano CB)

os quais permitem o cálculo da freqüência de troca ω_e:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{\hbar}{\beta} \frac{\left(\omega_Q^2 - \omega_X^2\right)}{4g^3} \frac{1}{A} \quad . \tag{5-28}$$

Como valor para g^3 foi tomada a média aritmética dos 2 autovalores cristalinos do plano simulado, em banda Q, onde é esperada uma dependência com a freqüência menor.

O valor da constante de troca J entre Cu^{2+} magneticamente não equivalentes pode ser então obtido a partir da relação

$$|J| = \hbar\omega_e \quad . \tag{5-29}$$

Em geral a constante de troca é expressa em unidades Kelvin ou Gauss:

$$|J| = \frac{\hbar}{k_B}\omega_e \quad (Kelvin) \qquad , \qquad |J| = \frac{\hbar}{\beta}\omega_e \quad (Gauss) \tag{5-30}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

No cálculo de J foram consideradas as duas situações obtidas no item 5.1.4 para o fator **g** :

(i) direção N-N como principal, e outros autovetores a ~5° das direções Br^*-Br^* e No-No: (d_{xy}=0.027(1); d_{zy}=0.057(1))

	$\omega_e/2\pi$ (GHz)	$\|J\|$ (K)	$\|J\|$ (kG)
plano A^*B	5.4(6)	0.26(3)	3.9(4)
plano CB	4.9(2)	0.23(1)	3.5(2)

(ii) direção Br-Br como principal, e outros autovetores a ~9° das direções N^*-N^* e No-No: (d_{xy}=0.007(2); d_{zy}=0.006(4))

	$\omega_e/2\pi$ (GHz)	$\lvert J \rvert$ (K)	$\lvert J \rvert$ (kG)
plano A^*B	0.3(2)	0.02(1)	0.2(2)
plano CB	0.06(6)	0.003(4)	0.05(6)

A alternativa (i) parece mais coerente, pois leva a uma freqüência de troca muito próxima à de Larmor em Banda X, condição essencial para que ocorra a dependência do fator **g** com a freqüência. Além disso, em um complexo similar, $[CuCl_2(fdmp)_2]$, de constante de troca da ordem da obtida em (ii), as linhas de EPR referentes aos dois sítios não-equivalentes se separam, o que portanto também seria esperado para o complexo de bromo nessa situação. A propagação de erro no caso (ii) mostra que a solução não é confiável.

5.3. Absorção ótica

Uma inspeção nos espectros de absorção ótica obtidos para as duas amostras (bromo e cloro) revela a ausência de curvas de absorção referentes às transições entre orbitais d para o caso do composto de bromo. As linhas, claramente visíveis para o composto de cloro, são de intensidade muito baixa no caso do complexo de bromo, e somente as bandas de transferência de carga podem ser identificadas.

Fica portanto impossível a determinação das transições d-d para o complexo de $[CuBr_2(fdmp)_2]$, com o sistema experimental utilizado. A título de ilustração, a figura

5-7 mostra a simulação do espectro de absorção ótica para o complexo de $[CuCl_2(fdmp)_2]$ por 6 curvas Gaussianas, sendo que 4 delas, na região entre 10.000 e 21.000 cm^{-1} , representam as transições d-d.

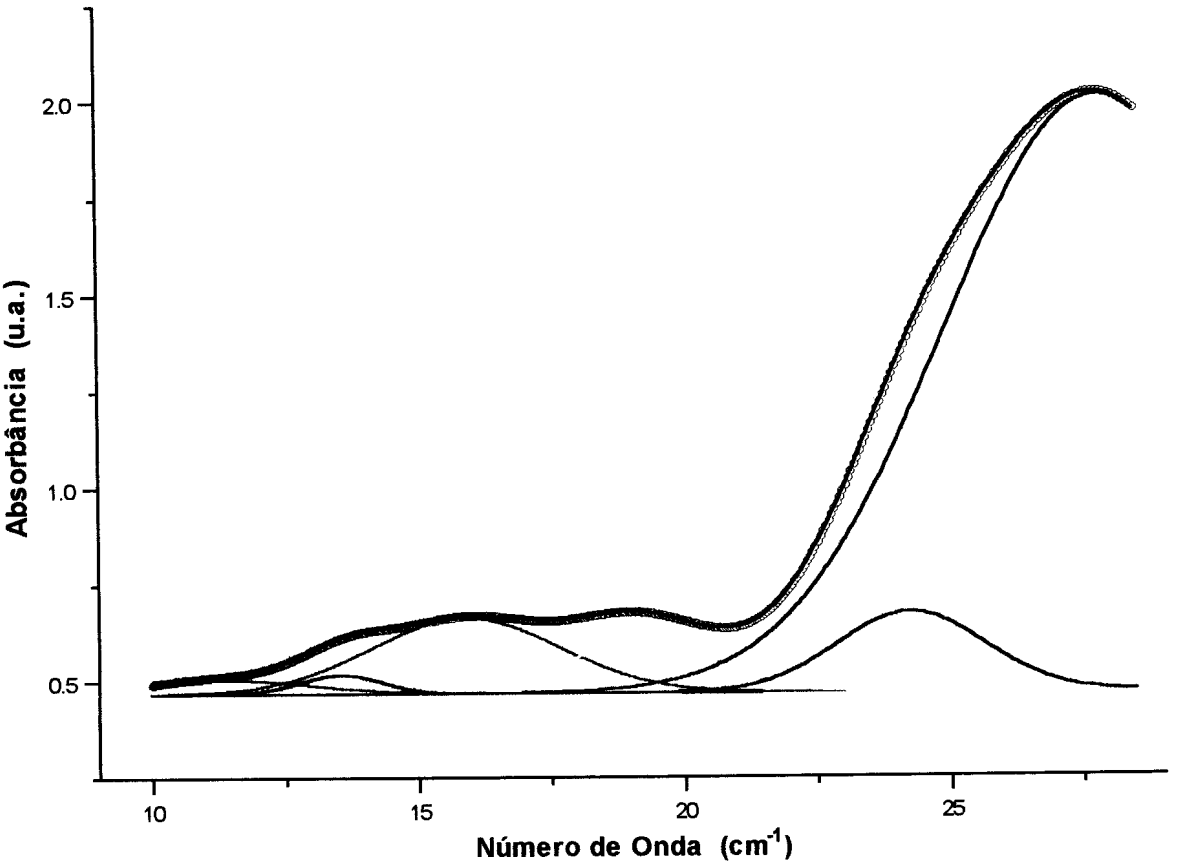

Figura 5-7 - Espectro de absorção ótica do complexo $[CuCl_2(fdmp)_2]$ à temperatura ambiente, com simulação por 6 curvas Gaussianas (medida realizada por Antônio José da Costa Filho). A linha vermelha representa a soma das 6 curvas. A região entre 10.000 e 20.000 cm^{-1} mostra as transições d-d; acima de 21.000 cm^{-1} são vistas bandas de transferência de carga.

Capítulo 6

Conclusões

O sistema estudado neste trabalho, $[CuBr_2(fdmp)_2]$, apresentou várias peculiaridades até então pouco observadas em complexos de Cu(II), e que tampouco estão presentes no complexo análogo, $[CuCl_2(fdmp)_2]$. A primeira delas é a dependência do fator **g**-cristalino com a freqüência:

	g_{xm}	g_{ym} (N-N)	g_{zm}
Banda X	2.0610(9)	2.0462(1)	2.2013(6)
Banda Q	2.0513(6)	2.0351(3)	2.1922(3)

ilustrada na figura 6-1, característica de sistemas em que a freqüência de troca é próxima à freqüência de Larmor do sistema. Em complexos cobre-aminoácidos esse fenômeno já foi observado para $Cu(L\text{-}Phe)_2$ [20]. As freqüências e parâmetros de troca obtidos nos dois planos

(plano A^*B)	$\omega_e/2\pi = 5.4(6)$ GHz	$\lvert J\rvert = 3.9(4)$ G
(plano CB)	$\omega_e/2\pi = 4.9(2)$ GHz	$\lvert J\rvert = 3.5(2)$ G

e portanto próximo à de banda X, confirma o regime de dependência com a freqüência e da existência de termos não seculares.

Das distâncias inter-atômicas entre moléculas não eqüivalentes (figura 2-11) pode-se propor um caminho para a super-troca via polarização de anéis fenil e pirazol, pela superposição de seus orbitais π. O plano A^*B praticamente inclui essa direção de polarização, enquanto que no plano CB elas estão quase que perpendiculares, fato facilmente observado nas figuras 2-4 e 2-5. Assim, é esperada uma menor interação de troca no plano CB, cujas linhas de absorção separar-se-iam com maior facilidade neste plano do que no plano A^*B (por aumento da freqüência de microondas, variação com a temperatura, etc.).

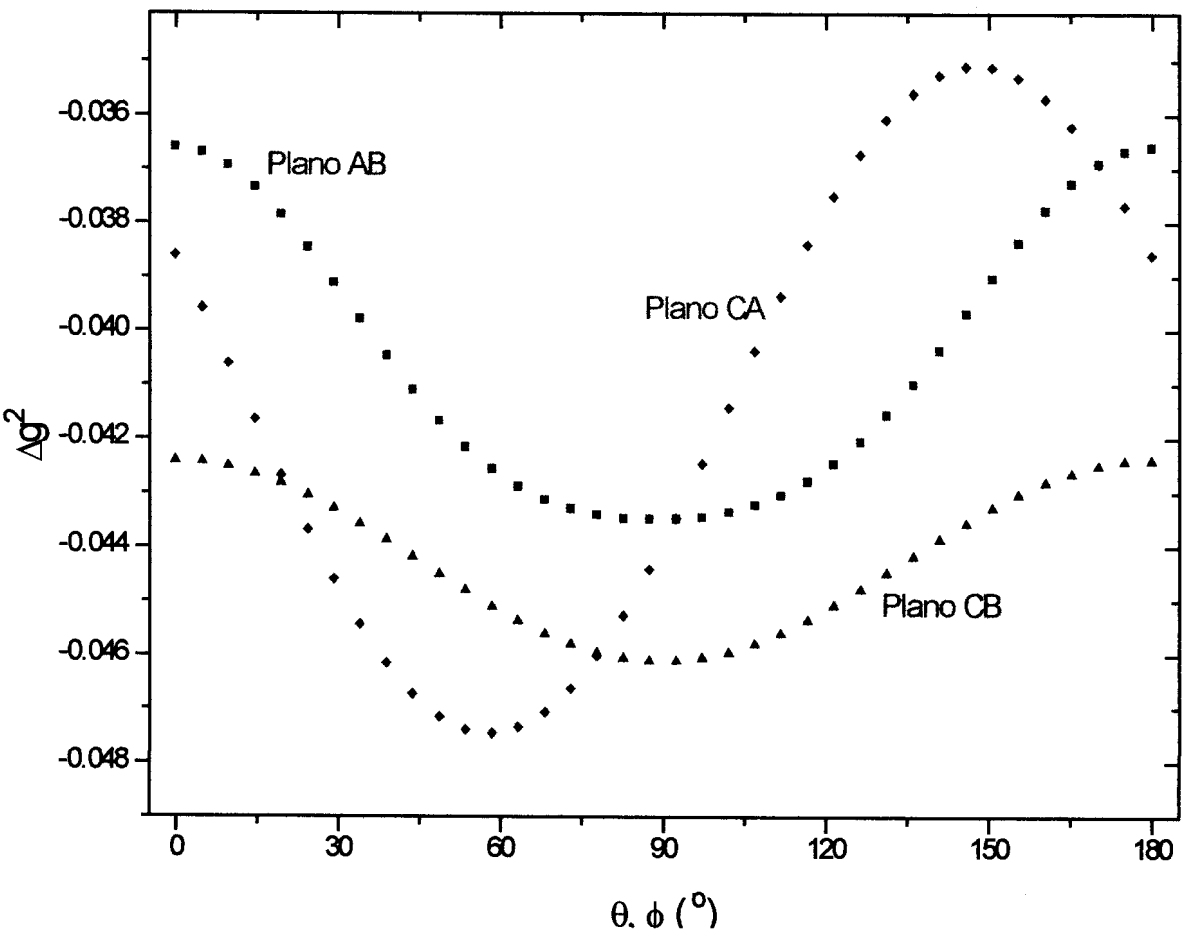

figura 6-1 - Diferença entre o fator g^2-cristalino em banda X e banda Q, em função do ângulo

Outro fato interessante é a anisotropia do fator **g**-molecular, e principalmente suas direções principais não coincidentes com as direções moleculares. A decomposição de **g**-cristalino em **g**-molecular revelou ser a direção nitrogênio-nitrogênio (**x**) uma direção principal, porém no plano das direções bromo-bromo (**y**) e normal (**z**) as direções principais se encontram rodadas de ~5° em relação à normal, de forma que os orbitais moleculares se afastem dos anéis fenil.

Uma comparação do complexo de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ com seu complexo análogo $[CuCl_2(fdmp)_2]$ revela diferenças curiosas, introduzidas unicamente pela troca do bromo pelo cloro, elementos da mesma família na tabela periódica.

O composto com cloro possui estrutura molecular muito semelhante ao com bromo, com pequenas variações nas distâncias e ângulos interatômicos. As ligações com o cobre(II) não são exatamente quadrado-planar, e a molécula não é exatamente simétrica: um dos anéis fenil se encontra ligeiramente rodado em relação ao esperado. Em conseqüência disso o íon de cobre não se encontra em um centro de inversão: a cela unitária é duplicada e o número de moléculas por cela unitária é quatro (praticamente equivalentes aos pares). Os dois sinais de EPR esperados aparecem em várias orientações do campo magnético, permitindo observar o efeito de fusão das linhas por interação de troca. O valor da constante de troca é ~100 vezes menor, o que permite essa separação dos espectros e elimina a dependência de **g** com a freqüência na região de microondas estudada.

Devido à maior proximidade de pesos moleculares entre nitrogênio (Z=7) e cloro (Z=17), é esperada uma simetria em **g** mais axial $[CuCl_2(fdmp)_2]$, como realmente ocorre. Porém a diferença provavelmente mais sutil na estrutura molecular é a significante rotação do anel fenil em relação complexo de bromo. Isso aparentemente

permite que a normal seja uma direção principal sem que ocorram impedimentos estéricos aos orbitais moleculares, além de modificar o caminho da super-troca pela alteração do caráter direcional da polarização entre os anéis, tornando |J| menor. As figuras 6-2 e 6-3 trazem uma superposição das duas moléculas, mostrando as diferenças estruturais existentes. Nas figuras 6-4 e 6-5 é mostrada uma comparação das orientações relativas entre pares de moléculas não-equivalentes no caso do complexo de bromo e no caso do complexo de cloro. Percebe-se claramente a alteração do caráter direcional entre os anéis fenil e pirazol, com prejuizo para o complexo de cloro, o que é consistente com a suposição da supertroca se dar via polarização por superposição dos orbitais π desses anéis.

Dada a maior eletronegatividade do cloro, a ligação cloro-cobre tem caráter mais iônico do que a bromo-cobre, sendo portanto a ligação cobre-nitrogênio mais forte do que no complexo de bromo. Esse talvez seja o motivo da maior dificuldade em obter os cristais de $[CuBr_2(fdmp)_2]$. Essa diferença de força de ligação possibilita uma maior flexibilidade da molécula no caso do composto de cloro, estimulando os níveis vibracionais e aumentando a probabilidade de transições d-d (que são proibidas por simetria). Em conseqüência o espectro de absorção ótica é resolvido, mostrando as 4 transições esperadas, o que não ocorre para o complexo de bromo (figuras 4-6 e 5-7).

Um estudo muito interessante poderia ser realizado com cristais obtidos pelos outros dois elementos da família: flúor e iodo. A dificuldade está na toxicidade do flúor, e na tendência do iodo em formar complexos com cobre(I) (portanto não paramagnéticos).

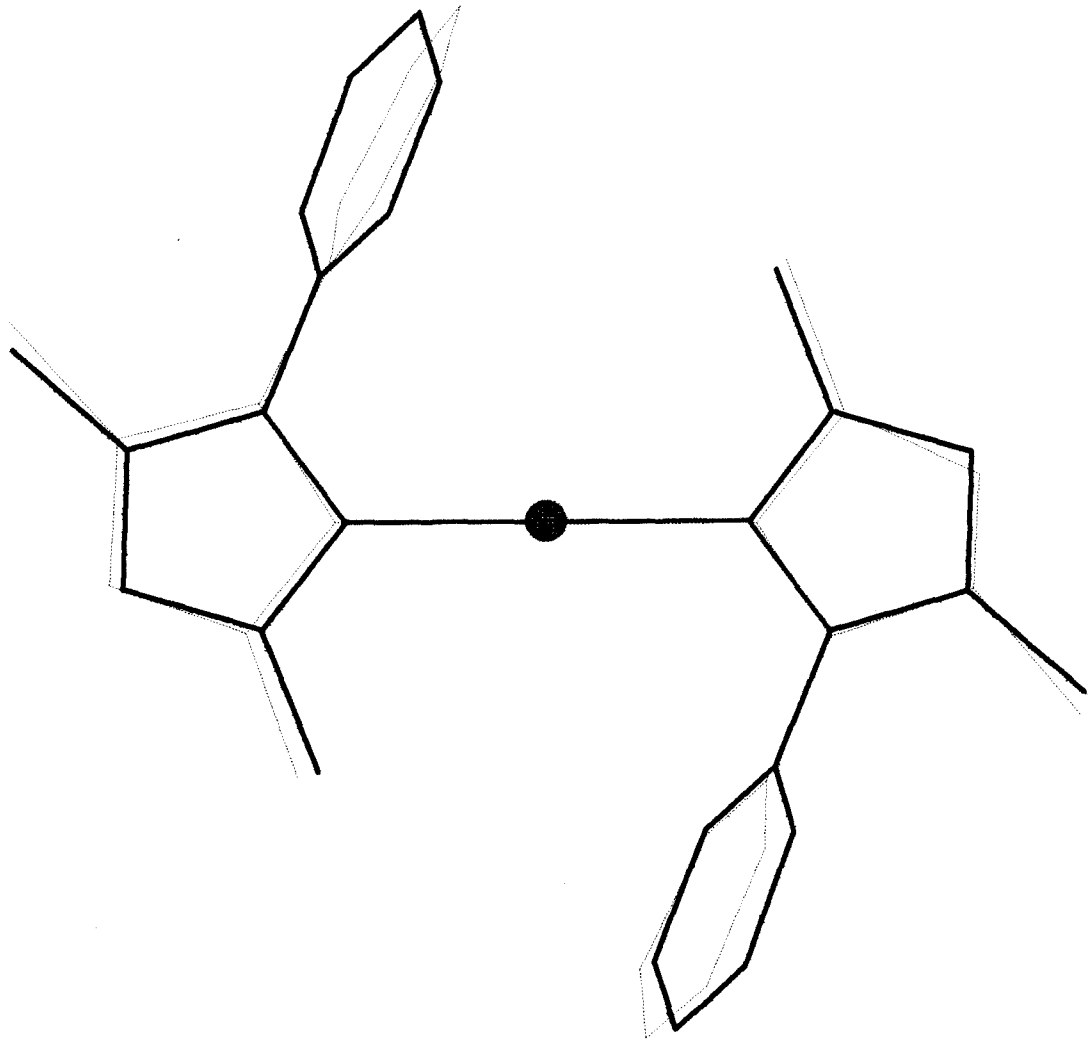

Figura 6-2 - Sobreposição das moléculas de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ (contínuo) e de $[CuCl_2(fdmp)_2]$ (tracejado), vistas a partir da direção bromo-bromo (respectivamente cloro-cloro).

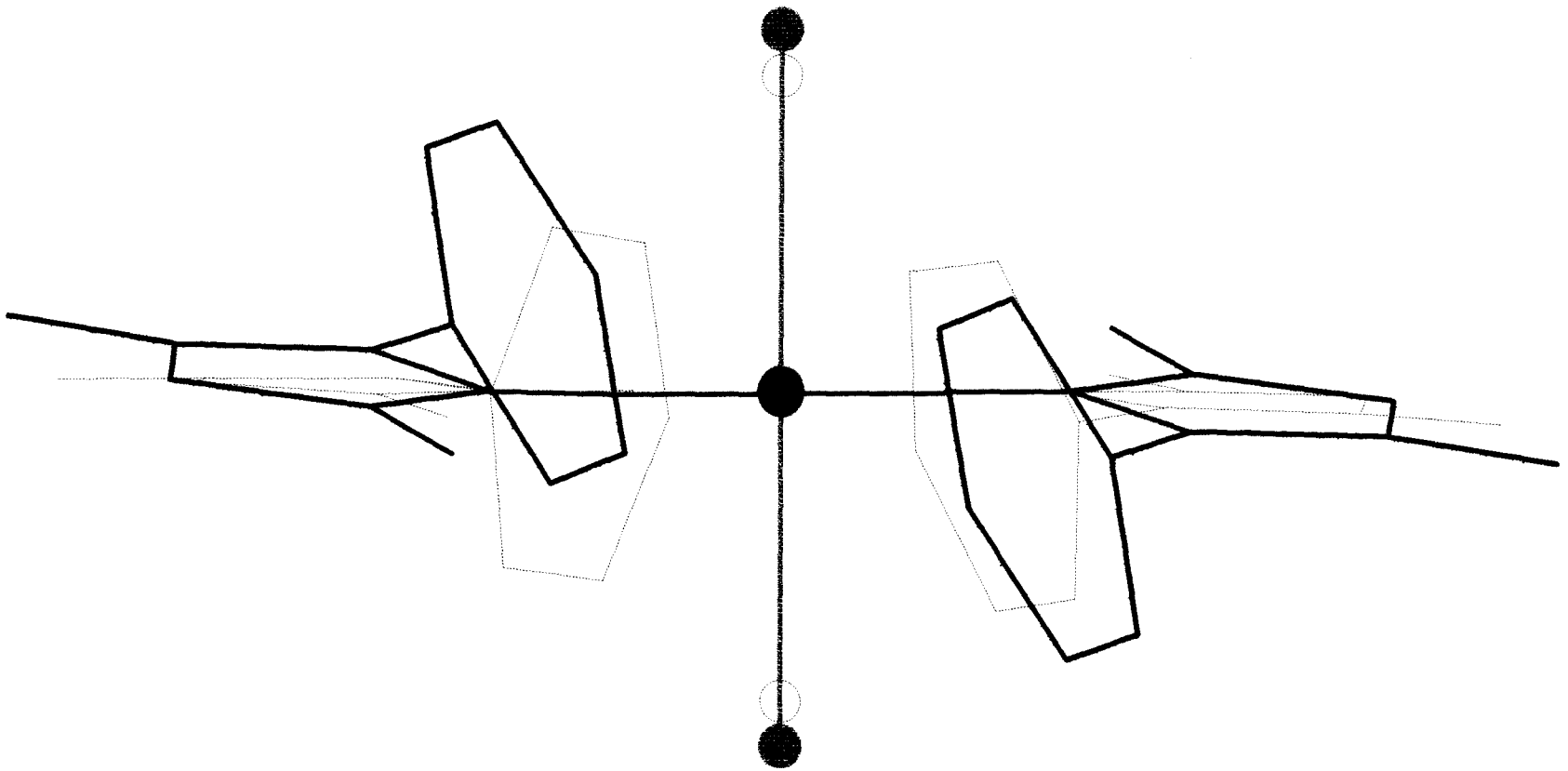

Figura 6-3 - Sobreposição das moléculas de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ (contínuo) e de $[CuCl_2(fdmp)_2]$ (tracejado), vistas a partir da direção normal ao plano dos ligantes.

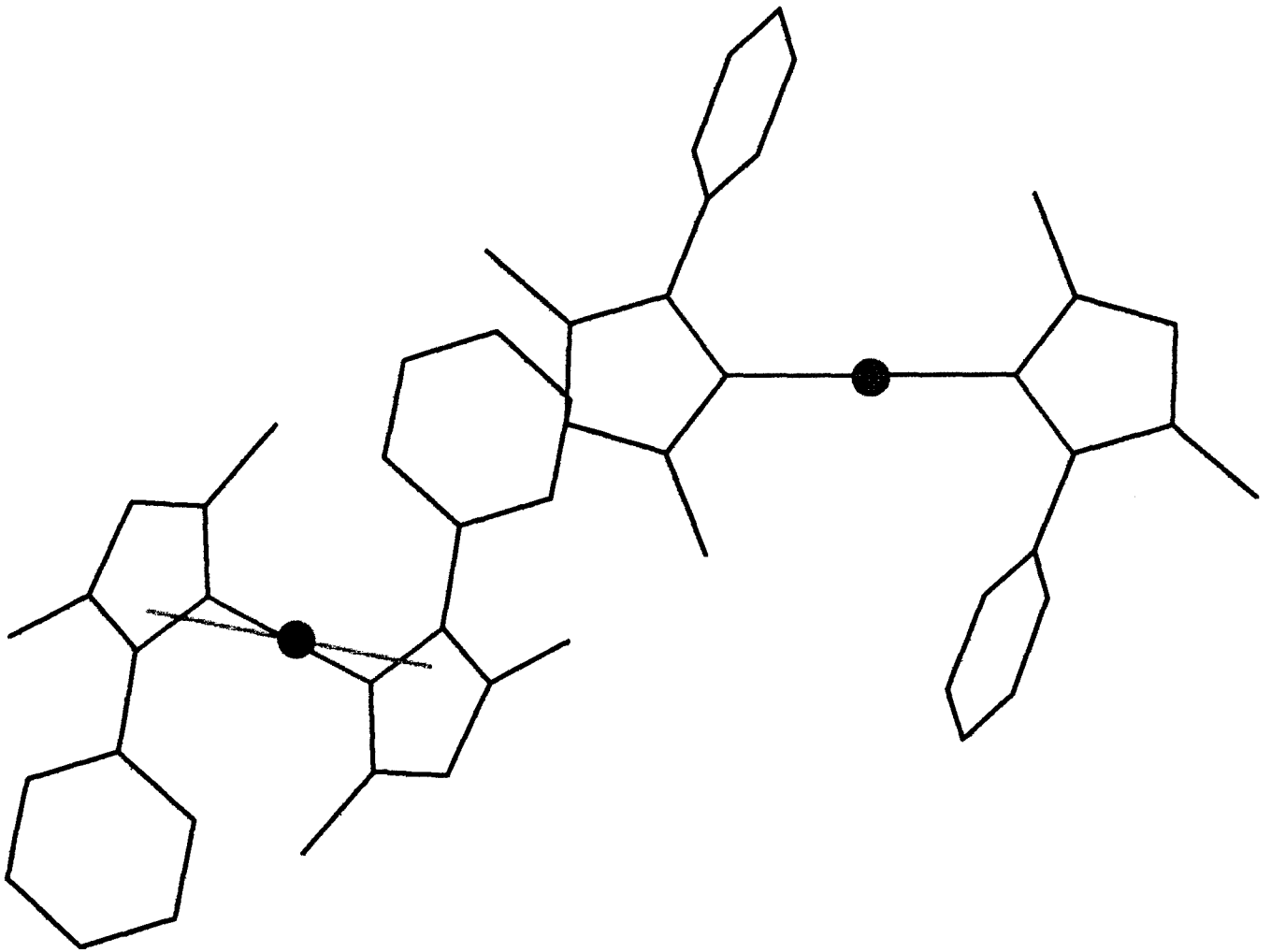

Figura 6-4 - Duas moléculas de $[CuBr_2(fdmp)_2]$ vizinhas, magneticamente não-equivalentes.

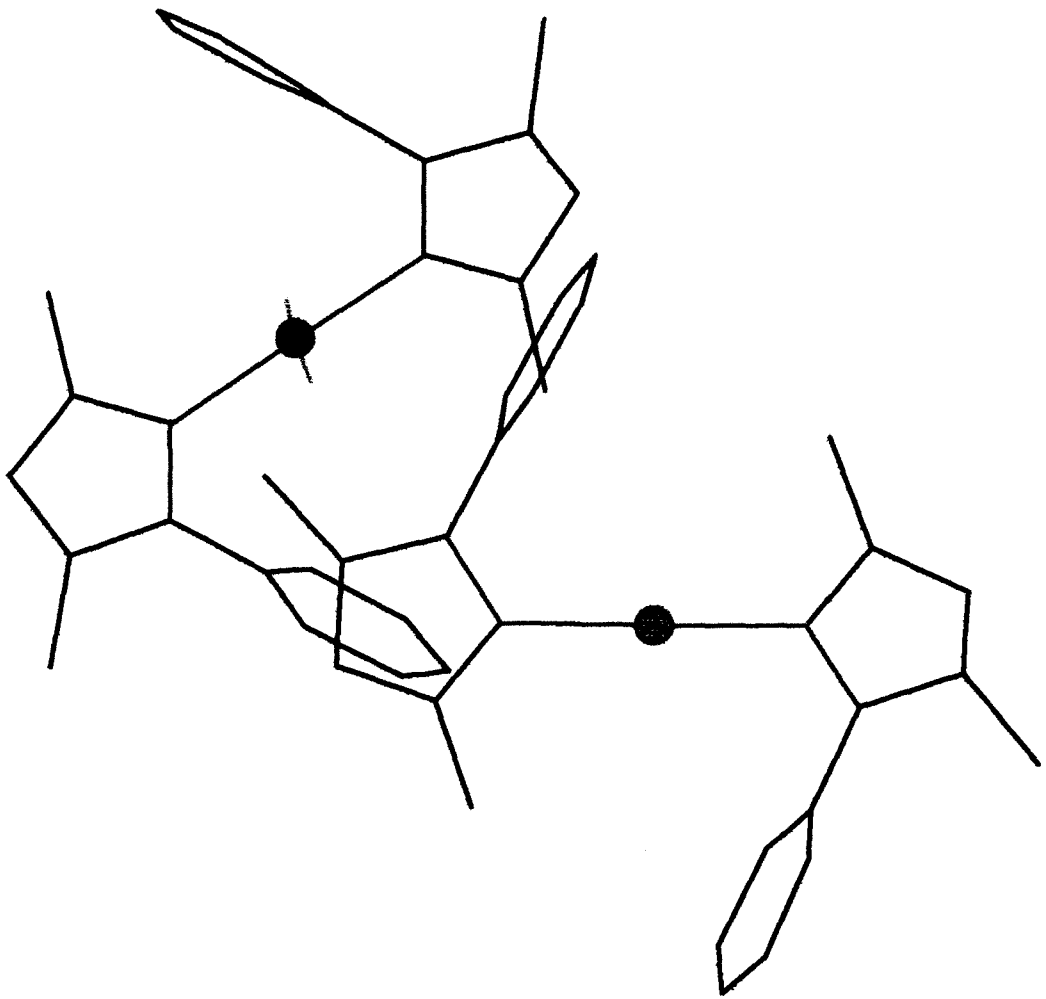

Figura 6-5 - Duas moléculas de $[CuCl_2(fdmp)_2]$ vizinhas, magneticamente não-equivalentes.

Para finalizar, ficam aqui algumas sugestões de continuidade do trabalho:

(i) o estudo com a temperatura, principalmente na região em que a diferença entre as linhas de $\mathbf{g}_A$ e $\mathbf{g}_B$ esperadas é próxima à interação de troca e as linhas estão na iminência de se separar (entre eixos cristalinos **c** e **b**);

(ii) diluição da espécie paramagnética na amostra, que possivelmente pode ser conseguida pela cristalização de $[ZnBr_2(fdmp)_2]$ com impureza de cobre.

(iii) estudo mais detalhado da dependência do fator **g** e da largura de linha com a freqüência, identificando a magnitude e origem dos termos não-seculares (dipolar, hiperfino, etc.).

Apêndice A

Porque instrumentos de EPR fornecem derivadas das linhas de absorção.

O motivo pelo qual instrumentos de EPR fornecem seus dados na forma de uma derivada da curva de absorção é experimental. Para entender isso, deve-se primeiramente ter um conhecimento do método de observação. Um instrumento de EPR pode ser representado pelo esquema da figura A-1.

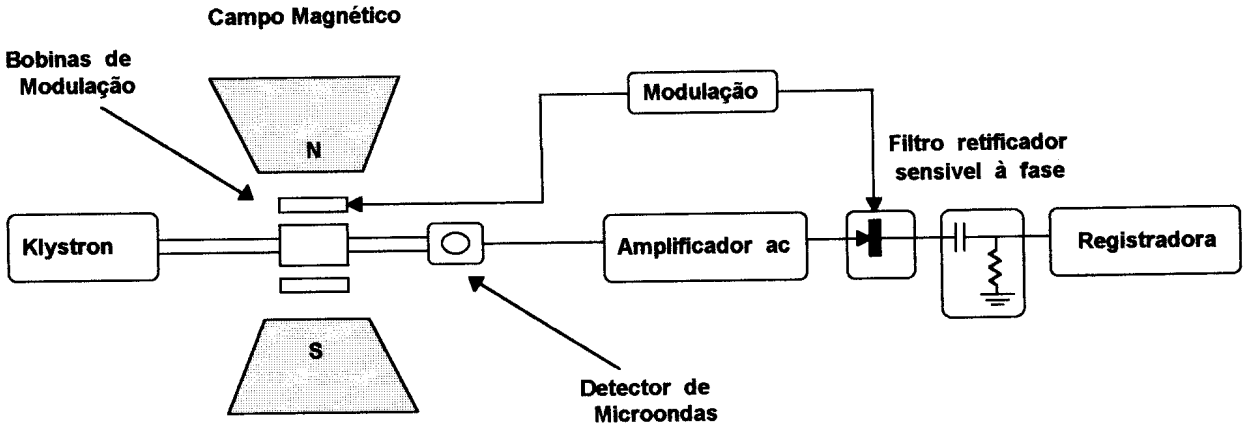

Figura A-1 - Esquema do instrumento de EPR.

O sinal de EPR representa uma parcela muito pequena da absorção total da potência de microondas na cavidade, e portanto deve ser amplificado. Uma simples amplificação da saída dc do detetor de microondas implicará na dificuldade de separar o pequeno sinal da absorção do forte sinal dc. Experimentalmente é mais conveniente de amplificar correntes e voltagens alternadas e por esta razão é necessário converter a

parte do sinal devido à absorção em sinal ac; isso pode ser feito simplesmente adicionando um pequeno campo magnético oscilante ao campo externo. Este processo é chamado <u>modulação do campo externo</u>. O pequeno campo de modulação alternadamente se soma ou se subtrai ao forte campo externo H_o.

Como a resultante $H_o+H_{modulação}$ oscila, alternadamente aumentando e diminuindo, o sinal de absorção dc também aumentará e diminuirá em face de estar entrando ou saindo mais na curva de absorção. Esse aumento e decréscimo do sinal dc promove um sinal ac que pode ser então amplificado e registrado.

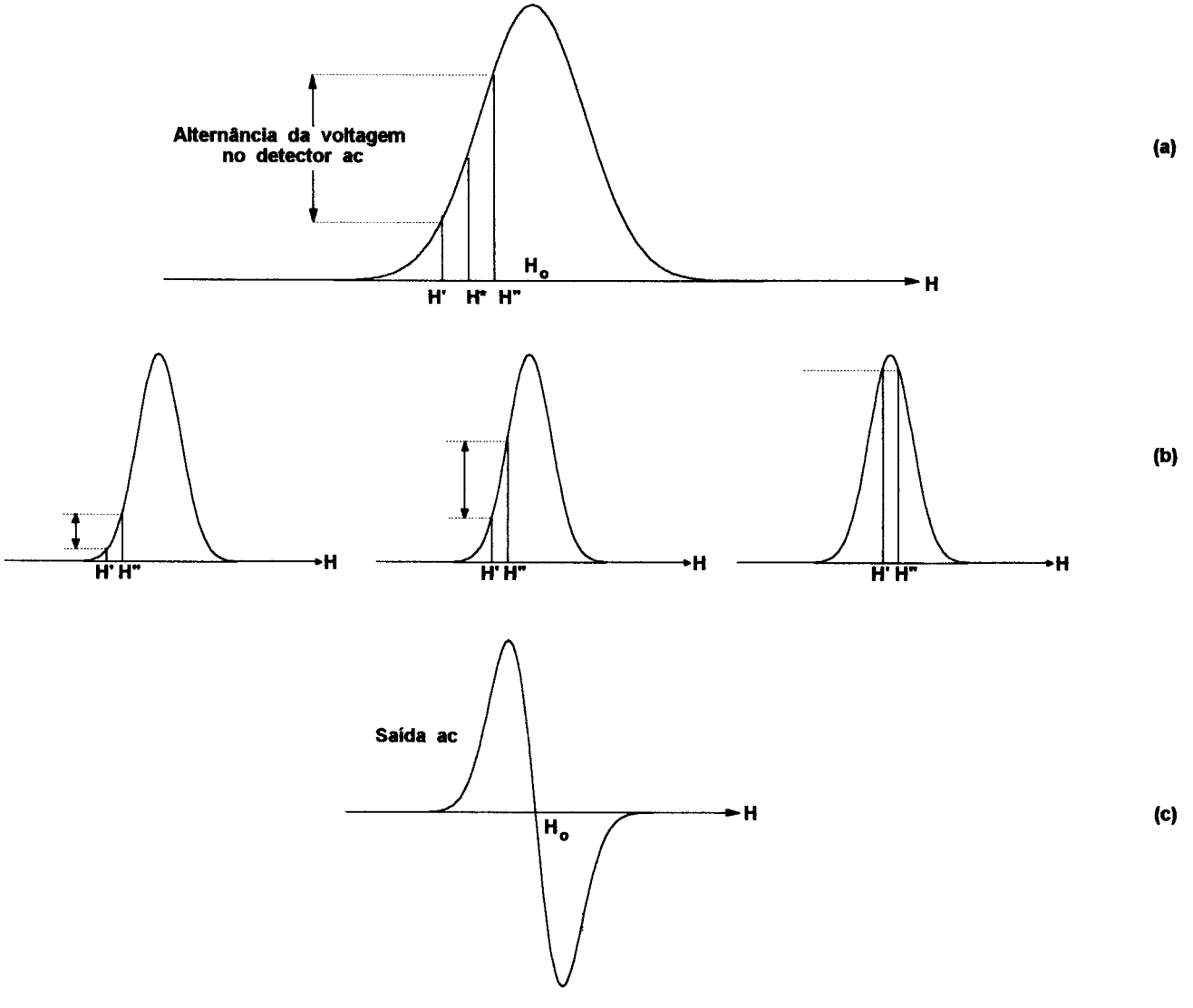

Figura A-2 - Campo de modulação levando a uma saída ac (derivada).

Considerando um ponto na curva de absorção, H^*, o efeito do campo oscilatório de modulação alterna esse campo resultante entre H' e H" , conforme ilustrado na figura A-2(a). Como conseqüência a absorção alterna entre seu valor máximo em H" e seu valor em mínimo H' , com uma simultânea alternância da voltagem dc. A detecção ac se limita somente a essa alternância entre as voltagens, filtrando portanto quaisquer outras componentes. Para campos baixos (na região esquerda do espectro) essa alternância na voltagem é muito pequena pois não há diferença significativa entre o tamanho do sinal dc em H" e H' ; a alternância do sinal dc atinge seu valor máximo quando H^* estiver no ponto de inflexão da curva de absorção, caindo novamente e chegando a zero no ponto máximo da curva (figura A-2(b)). O lado direito do gráfico de absorção resultará em uma alternância de sinal dc negativa, visto que H" é sempre maior do que H'. O sinal detectado refletirá essa alternância, e terá a forma da derivada da curva de absorção (figura A-2(c)), desde que a alternância total do campo de modulação (ou seja, a diferença entre H' e H"), denominada <u>amplitude de modulação</u>, seja pequena se comparada à largura do pico de absorção.

Apêndice B

Método de Hoffmann para decomposição de g^2-cristalino em g^2-molecular.

O artigo de Hoffmann and Szczepaniak [17] descreve um método para relacionar as componentes mediadas de um tensor cristalino às componentes dos tensores moleculares locais de dois centros de ressonância em cristais de simetria C_2 , C_{2h} ou C_{2v} . Por simplicidade, chamaremos o tensor $\mathbf{g}^2$-molecular simplesmente de **M**, e o tensor $\mathbf{g}^2$-cristalino de **C**.

Consideremos dois centros de ressonância descritos por tensores locais idênticos **M**, porém em diferentes orientações na cela unitária. Definindo-se três sistemas de coordenadas ortogonais:

(i) **x**, **y**, **z** para os eixos principais do tensor local **M**;

(ii) **a**, **b**, **c** para os eixos principais do tensor cristalino **C**;

(iii) **1**, **2**, **3** para um determinado sistema de laboratório, em que os cálculos são efetuados.

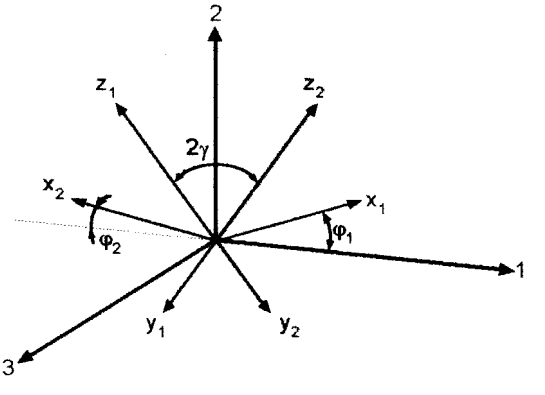

Figura B-1 - Orientação dos dois centro de ressonância, de eixos principais **x**, **y** e **z**, em relação ao sistema de coordenadas ortogonal de laboratório **1**, **2** e **3**.

As coordenadas **1**, **2**, **3** estão relacionadas aos sistemas locais dos dois tensores por ângulos γ e φ como mostrados na figura B-1. O eixo **2** divide o ângulo 2γ, entre as direções dos eixos **z** dos tensores locais, em duas partes iguais. O eixo **1** está contido no plano dos eixos $\mathbf{z_1}$ e $\mathbf{z_2}$ e o ângulo φ é definido como sendo o ângulo entre a direção do eixo **1** e a direção **x**, de valor principal mínimo.

A transformação do tensor local **M** (de valores principais $\mathbf{M_x}$, $\mathbf{M_y}$ e $\mathbf{M_z}$) às coordenadas **1**, **2**, **3** pode ser efetuada conhecendo-se a matriz de rotação **R** que leva do primeiro sistema ao segundo

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{12} & M_{22} & M_{23} \\ M_{13} & M_{23} & M_{33} \end{pmatrix} = R^{-1} \begin{pmatrix} M_x & 0 & 0 \\ 0 & M_y & 0 \\ 0 & 0 & M_z \end{pmatrix} R \quad , \tag{B-1}$$

com

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \cos\varphi\tan\gamma & \cos\varphi\sqrt{\tan^2\varphi - \tan^2\gamma} \\ \cos\varphi\cos\gamma\sqrt{\tan^2\varphi - \tan^2\gamma} & \cos\varphi\sin\gamma\sqrt{\tan^2\varphi - \tan^2\gamma} & -\cos\varphi/\cos\gamma \\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0 \end{pmatrix} \tag{B-2}$$

e leva às seguintes equações:

$$\begin{aligned}
M_{11} &= M_z + (M_x - M_y)\cos^2\varphi + (M_y - M_z)\cos^2\gamma \\
M_{22} &= M_y + (M_x - M_y)\tan^2\gamma\cos^2\varphi - (M_y - M_z)\cos^2\gamma \\
M_{33} &= M_x - (M_x - M_y)\cos^2\varphi \big/ \cos^2\gamma \\
M_{12} &= (M_x - M_y)\tan\gamma\cos^2\varphi + (M_y - M_z)\sin 2\gamma \big/ 2 \\
M_{13} &= (M_x - M_y)\cos\varphi\left(1 - \cos^2\varphi \big/ \cos^2\gamma\right)^{1/2} \\
M_{23} &= (M_x - M_y)\tan\gamma\cos\varphi\left(1 - \cos^2\varphi \big/ \cos^2\gamma\right)^{1/2}
\end{aligned} \tag{B-3}$$

As componentes do tensor cristalino **C** no sistema **1**, **2**, **3** são os valores mediados dos tensores locais, e para $\gamma_1=-\gamma_2=\gamma$ teremos:

$$
\begin{aligned}
C_{11} &= M_z + (M_x - M_y)\frac{(\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2)}{2} + (M_y - M_z)\cos^2\gamma \\
C_{22} &= M_y + (M_x - M_y)\tan^2\gamma\,\frac{(\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2)}{2} - (M_y - M_z)\cos^2\gamma \\
C_{33} &= M_x - (M_x - M_y)\frac{(\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2)}{2\cos^2\gamma} \\
C_{12} &= (M_x - M_y)\tan\gamma\,\frac{(\cos^2\varphi_1 - \cos^2\varphi_2)}{2} \\
C_{13} &= (M_x - M_y)\frac{(\cos\varphi_1 + \cos\varphi_2)}{2}\left(1 - \frac{(\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2)}{2\cos^2\gamma}\right)^{1/2} \\
C_{23} &= (M_x - M_y)\tan\gamma\,\frac{(\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2)}{2}\left(1 - \frac{(\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2)}{2\cos^2\gamma}\right)^{1/2}
\end{aligned}
\qquad \text{(B-4)}
$$

Em um sistema de simetria de inversão, onde $\varphi_1=180-\varphi_2=\varphi$ as equações (B-4) se transformam em:

$$
\begin{aligned}
C_{11} &= M_y\cos^2\gamma + M_z\sin^2\gamma - (M_y - M_x)\cos^2\varphi \\
C_{22} &= M_y\sin^2\gamma + M_z\cos^2\gamma - (M_y - M_x)\tan^2\gamma\cos^2\varphi \\
C_{33} &= M_x + (M_y - M_x)\,\cos^2\varphi \big/ \cos^2\gamma \\
C_{12} &= C_{23} = 0 \\
C_{13} &= -(M_y - M_x)\cos\varphi\left(1 - \cos^2\varphi \big/ \cos^2\gamma\right)^{1/2}
\end{aligned}
\qquad \text{(B-5)}
$$

O sistema **1**, **2**, **3** não é o sistema de eixos principais de **C**; devemos portanto encontrar seus autovalores e orientações dos eixos principais. Porém, dado que

$C_{12}=C_{23}=0$, o eixo **2** coincide com o eixo monoclínico **b**. A diagonalização do tensor **M** de equações dadas por (B-5) leva aos seguintes valores principais cristalinos:

$$\begin{aligned} C_a &= \frac{A-B}{2} \\ C_b &= M_y \sin^2\gamma + M_z \cos^2\gamma - \left(M_y - M_x\right)\tan^2\gamma\cos^2\varphi \\ C_c &= \frac{A+B}{2} \end{aligned} \quad , \qquad \text{(B-6)}$$

onde

$$\begin{aligned} A &= M_x + M_y\cos^2\gamma + M_z\sin^2\gamma + \left(M_y - M_x\right)\tan^2\gamma\cos^2\varphi \\ B &= \sqrt{\left[-M_x + M_y\cos^2\gamma + M_z\sin^2\gamma - \left(M_y - M_x\right)\cos^2\varphi\left(2+\tan^2\gamma\right)\right]^2 + 4\left(M_y - M_x\right)^2\cos^2\varphi\left(1-\cos^2\varphi/\cos^2\gamma\right)} \end{aligned} \quad . \qquad \text{(B-7)}$$

O ângulo α, medido a partir do eixo **3** e que define a posição do eixo principal de maior valor principal no plano **1,3** (**a** ou **c**) é obtido da equação $\tan 2\alpha = 2C_{13}/(C_{33}-C_{11})$, levando a:

$$2\alpha = \frac{2\left(M_y - M_x\right)\cos\varphi\sqrt{1-\cos^2\varphi/\cos^2\gamma}}{M_z - M_x - \left(M_y - M_x\right)\cos^2\varphi\left(2+\tan^2\gamma\right) - \left(M_y - M_x\right)\cos^2\gamma} \quad . \qquad \text{(B-8)}$$

Esse sistema tem como solução:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{b \mp \sqrt{b^2 - 4ad}}{2a} \\ M_y &= A_1 - B_1 M_x \\ M_z &= \frac{C_b}{\cos^2\gamma} - M_y\tan^2\gamma + \left(M_y - M_x\right)\tan^2\gamma\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma} \end{aligned} \quad , \qquad \text{(B-9)}$$

onde

$$
\begin{aligned}
a &= D_1(1+B_1)^2 + B_1(1-\tan^2\gamma) \\
b &= 2A_1D_1(1+B_1) + A_1(1-\tan^2\gamma) + C_b\tan^2\gamma\left[1-(1+B_1)\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right] \\
d &= A_1^2D_1 - A_1C_b\tan^2\gamma\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma} + C_aC_c \\
A_1 &= \frac{C_a + C_c - C_b\tan^2\gamma}{1-\tan^2\gamma\left(1-\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right)} \\
B_1 &= \frac{1-\tan^2\gamma\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}}{1-\tan^2\gamma\left(1-\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right)} \\
D_1 &= \cos^2\varphi\tan^4\gamma\left(1-\frac{\cos^2\varphi}{\cos^2\gamma}\right)
\end{aligned}
\tag{B-10}
$$

As duas soluções representadas por "-" e "+" em M_x referem-se ao intercâmbio entre os eixos **a** e **c** do tensor cristalino promediado, uma vez que só a direção principal cristalina **b** é bem definida pelo sistema monoclínico. A solução correta deve ser escolhida por uma análise física do sistema.

Apêndice C

Cálculo da matriz de rotação R.

Dados dois sistemas de coordenadas ortonormais diretos M_x, M_y, M_z e C_x, C_y, C_z , eles podem ser relacionados pela equação

$$\begin{pmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{pmatrix} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \tag{C-1}$$

onde a matriz de rotação **R** que leva de um sistema ao outro é dada em função dos ângulos de Euler θ , ϕ e ψ :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\psi - \cos\theta\sin\phi\sin\psi & -\cos\phi\sin\psi - \cos\theta\sin\phi\cos\psi & \sin\theta\sin\phi \\ \sin\phi\cos\psi + \cos\theta\cos\phi\sin\psi & -\sin\phi\sin\psi + \cos\theta\cos\phi\cos\psi & -\sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\psi & \sin\theta\cos\psi & \cos\theta \end{pmatrix} . \tag{C-2}$$

Geralmente, porém, são disponíveis apenas os ângulos α, β e γ (cossenos diretores), relacionados aos ângulos de Euler por produto escalar entre as bases:

$$\begin{aligned} \cos\alpha &= C_x \cdot M_x = \cos\phi\cos\psi - \cos\theta\sin\phi\sin\psi \\ \cos\beta &= C_y \cdot M_y = -\sin\phi\sin\psi + \cos\theta\cos\phi\cos\psi \\ \cos\gamma &= C_y \cdot M_y = \cos\theta \end{aligned} . \tag{C-3}$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Encontrar uma função analítica que expresse θ , ϕ e ψ em função dos ângulos α, β e γ pode se tornar muito trabalhoso, sendo mais simples determinar θ , ϕ e ψ por métodos numéricos. Conhecidos os valores dos ângulos de Euler obtém-se, por substituição, a matriz de rotação **R**.

Supondo dois sistemas de coordenadas M_A e M_B relacionados por uma simetria de inversão, as matrizes de rotação R_A e R_B que giram esses dois sistemas ao sistema promediado possuem a seguinte característica:

$$R_A = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \quad , \quad R_B = \begin{pmatrix} -R_{11} & R_{12} & -R_{13} \\ -R_{21} & R_{22} & -R_{23} \\ -R_{31} & R_{32} & -R_{33} \end{pmatrix} \tag{C-4}$$

ou seja, os ângulos de Euler estão relacionados por

$$\begin{aligned} \theta_B &= 180 + \theta_A \\ \phi_B &= \phi_A \\ \psi_B &= 180 - \psi_A \end{aligned} \tag{C-5}$$

Apêndice D

Cálculo de $[g_A(\theta,\phi) - g_B(\theta,\phi)]^2$.

Para o cálculo desse termo, deve-se aplicar as matrizes que rodam dos sistemas moleculares principais ao sistema cristalino de laboratório ($\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$) sobre as matrizes de autovalores moleculares g_m dos íons A e B, transformando-os assim para um sistema de referências comum, onde podem ser então subtraídos.

O primeiro passo é obter a matriz de similaridade $\mathbf{S}_m$ que, aplicada ao tensor $\mathbf{G}_m^2$ não diagonal escrito no sistema molecular <u>local</u>, leva ao tensor $\mathbf{g}_m^2$ <u>diagonal</u>. Essa matriz $\mathbf{S}_m$ é obtida colocando-se os autovetores da diagonalização de $\mathbf{G}_m^2$ como colunas

$$\mathbf{S}_m = \begin{pmatrix} x_{m1} & y_{m1} & z_{m1} \\ x_{m2} & y_{m2} & z_{m2} \\ x_{m3} & y_{m3} & z_{m3} \end{pmatrix} \quad , \tag{D-1}$$

valendo assim

$$\mathbf{G}_m^2 = \mathbf{S}_m \mathbf{g}_m^2 \mathbf{S}_m^T \quad . \tag{D-2}$$

As rotações R_A e R_B levam do sistema molecular <u>local</u> ao sistema <u>principal</u> cristalino,

$$\mathbf{g}_A^2 = \mathbf{R}_A^T \mathbf{G}_m^2 \mathbf{R}_A \qquad e \qquad \mathbf{g}_B^2 = \mathbf{R}_B^T \mathbf{G}_m^2 \mathbf{R}_B \quad , \tag{D-3}$$

e portanto as transformações que levam dos sistemas <u>principais</u> moleculares ao sistema <u>principal</u> cristalino são:

$$\mathbf{g}_A^2 = \mathbf{R}_A^T\left(\mathbf{S}_m\mathbf{g}_m^2\mathbf{S}_m^T\right)\mathbf{R}_A \quad e \quad \mathbf{g}_B^2 = \mathbf{R}_B^T\left(\mathbf{S}_m\mathbf{g}_m^2\mathbf{S}_m^T\right)\mathbf{R}_B \quad , \tag{D-4}$$

O último passo é determinar a matriz de similaridade $\mathbf{S}_c$ que diagonaliza $\mathbf{G}^2$, obtida dos seus autovetores,

$$\mathbf{S}_c = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{pmatrix} \quad , \tag{D-5}$$

e para a qual vale, portanto

$$\mathbf{G}^2 = \mathbf{S}_c\mathbf{g}^2\mathbf{S}_c^T \quad . \tag{D-6}$$

Assim, a transformação que leva os sistemas moleculares <u>principais</u> ao sistema cristalino <u>de</u> <u>laboratório</u> ($\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$) será dada por:

$$\mathbf{G}_A^2 = \mathbf{S}_c\mathbf{R}_A^{-1}\left(\mathbf{S}_m\mathbf{g}_m^2\mathbf{S}_m^T\right)\mathbf{R}_A\mathbf{S}_c^T \quad e \quad \mathbf{G}_B^2 = \mathbf{S}_c\mathbf{R}_B^{-1}\left(\mathbf{S}_m\mathbf{g}_m^2\mathbf{S}_m^T\right)\mathbf{R}_B\mathbf{S}_c^T \quad , \tag{D-7}$$

Conhecida assim essa transformação, pode-se aplicá-la na determinação do termo $(\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B)$:

$$\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B = \mathbf{S}_c\left[\mathbf{R}_A^{-1}\left(\mathbf{S}_m\mathbf{g}_m\mathbf{S}_m^T\right)\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B^{-1}\left(\mathbf{S}_m\mathbf{g}_m\mathbf{S}_m^T\right)\mathbf{R}_B\right]\mathbf{S}_c^T = \begin{pmatrix} 0 & d_{xy} & 0 \\ d_{xy} & 0 & d_{zy} \\ 0 & d_{zy} & 0 \end{pmatrix} \quad , \tag{D-8}$$

e assim obter o termo desejado:

$$\left[g_A(\theta,\phi) - g_B(\theta,\phi)\right]^2 = \left[\mathbf{h}\cdot\left(\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B\right)\cdot\mathbf{h}\right]^2 = \left(2d_{xy}\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi + 2d_{zy}\cos\theta\sin\theta\sin\phi\right)^2 \quad . \tag{D-9}$$

Referências

[1] E.Zavoisky; *J. Phys. USSR* **9**, (1945) 211, 245.

[2] E.Zavoisky; *J. Phys. USSR* **10**, (1946) 197.

[3] R.L.Cummerow, D.Halliday, *Phys. Rev.* **70** (1946) 433.

[4] D.M.S.Bagguley, J.H.E.Griffiths; *Nature* **160** (1947) 532.

[5] B.Bleaney, K.W.H.Stevens; *Rept. Progr. Phys.* **16** (1953) 108.
K.D.Bowers, J.Owen; *Rept. Progr. Phys.* **18** (1955) 304.
D.M.S.Bagguley, J.Owen; *Rept. Progr. Phys.* **20** (1957) 304.
J.W.Orton; *Rept. Progr. Phys.* **22** (1959) 204.

[6] A.Abragam, M.H.L.Pryce; *Proc. Roy. Soc. (London)* **A205** (1951) 135.

[7] D.E.Dugdale; *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 7837.

[8] R.Calvo, M.A.Mesa, G.Oliva, J.Zukerman-Schpector, O.R.Nascimento, M.Tovar, R.Arce; *J.Chem. Phys.* **81(10)** (1984) 4584.

[9] C.A.Steren, R.Calvo, E.E.Castellano, M.S.Fabiane, O.E.Piro; *Physica B* **164** (1990) 323.

[10] C.A.Steren, A.M.Gennaro, P.R.Levstein, R.Calvo; *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 637.

[11] R.Calvo, M.Passeggi; *J.Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 9113.

[12] A.M.Gennaro, P.R.Levstein, C.A.Steren, R.Calvo; *Chem. Phys.* **111** (1987) 431.

[13] P.R.Levstein, C.A.Steren, A.M.Gennaro, R.Calvo; *Chem. Phys.* **120** (1988) 449.

[14] R.Calvo, M.C.G.Passeggi, M.A.Novak, O.G.Symko, S.B.Oseroff, O.R.Nascimento, M.C.Terrile; *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1074.

[15] R.Calvo, H.Isern, M.A.Mesa; *Chem. Phys.* **100** (1985) 89.

[16] J.Goslar, W.Hilczer, S.K.Hoffmann; *Phys. Stat. Sol. (b)* **175** (1993) 465.

[17] J.Goslar, W.Hilczer, S.K.Hoffmann, M.Krwpski; *Phys. Stat. Sol. (b)* **167** (1991) 291.

[18] R.Calvo, M.A.Mesa; *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1244.

[19] Y.Servant, J.C.Bissey M.Maini; *Physica* **106B** (1981) 343.

[20] A.M.Gennaro, R.Calvo; *J.Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 7061.
A.M.Gennaro, R.Calvo; *J.Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 2873 (corrigendum).

[21] D.M.Martino, C.A Steren, R.Calvo, O.E.Piro; *J. Solid State Chem.* **90** (1991) 211.

[22] M.C.G.Passeggi, R.Calvo; *J. Mag. Res.* **81** (1980) 378.

[23] T.Moriya; *Phys. Rev.* **120** (1960) 91.

[24] R.H.P.Francisco, J.R.Lechat, A.C.Massabni, C.B.Melios, M.Molina; *J. Coord. Chem.* **10** (1980) 149.

[25] R.H.P.Francisco, J.R.Lechat, Y.P.Mascarenhas; *Acta Cryst. B* **35** (1979) 1468.

[26] M.P.Dalponte Mattioli, C.B.Melios, A.C.Massabni, M.Molina; *Revue de Chimie minérale t.* **21** (1984) 45.

[27] J.H.Lundsford; *J. Chem. Phys.* **46(11)** (1967) 4347.

[28] B.J.Hathaway, A.A.G.Tomlinson; *Coordin. Chem.* Rev. **5** (1970) 1.

[29] S.K.Hoffmann, L.S.Szczepaniak; *J. Magn. Res.* **52** (1983) 182.

Livros usados para consulta:

A.Bencini, D.Gatteschi; *EPR of Exchange Coupled Systems*; Springer-Verlag, 1990.

C.P.Slichter; *Principles of Magnetic Resonance*; Springer-Verlag, 1990.

J.R.Pilbrow; *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*; Clarendon Press, 1990.

A.Abragam, B.Bleaney; *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Dover Publications, 1986.

Juan A. Mcmillan; *Paramagnetismo Eletrônico*; 1975.

G.E.Pake, T.L.Estle; *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*; W.A.Benjamin, 1973.

C.P.Poole Jr., H.A.Farach; *Relaxation in Magnetic Resonance*; Academic Press, 1971.

Jan Talpe; *Theory of Experiments in Paramagnetic Resonance*; Pergamon Press, 1971.

Raymond S. Alger; *Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications*; Interscience Publishers, 1968.

J.W.Orton; *An Introduction to Transition Group Ions in Crystals*; Gordon and Breach, 1968.

A.Carringhton, A.D.Mclachlan; *Introduction to Magnetic Resonance*; Harper & Row, 1967.

M.Bersohn, J.Baird; *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*; W.A.Benjamin, 1966.

C.J.Ballhausen; *Introduction to Ligand Feld Theory*; Mc Graw-Hill, 1962.

Teses usadas para consulta:

Débora Marcela Martino; *Interacciones Magneticas en Paramagnetos de Interes Biologico*; tese de doutorado apresentada na Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, em 1994.

Maria Cristina Figueiredo Lima e Lara; *Estudo das Interações do Íon Cu^{2+} com os Dipeptídeos Glicil-Triptofano e Triptofil-Glycina*; tese de doutorado apresentada na Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, em 1993.

Sérgio da Costa Saab; *Estudo por R.P.E. do Cobre (II) (α-Amino Isobutirato)*; tese de mestrado apresentada na Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, em 1992.

Marisa Monteiro Vizioni; *Estudo da Interação entre Brometo e Perclorato de Cobre(II) com o 1-fenil, 3,5-dimetilpirazol*; tese de mestrado apresentada na Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, em 1992.

Carlos Alberto Steren; *Propriedades Electronicas e Interacciones magneticas del complejo Cobre Bis(L-Leucinato)*; tese de doutorado apresentada na Universidade Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, em 1990.

Patricia Levstein de Pastawski; *Correlaciones Magneto-Estructurales en Complexos Cobre-Aminoácido*; tese de doutorado apresentada na Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, em 1989.

Ana Maria Gennaro; *Propriedades Magneticas de complejos Cobre-Aminoacidos*; tese de doutorado apresentada na Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, em 1988.