

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LUCIANO GABRIEL SILVA

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS HALOGENADOS DE Cu(II): CuTz_2X_2 E $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{X}_4$
($\text{Tz} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$, $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ E $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-)**

Belo Horizonte

2018

LUCIANO GABRIEL SILVA

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS HALOGENADOS DE Cu (II): CuTz_2X_2 E $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{X}_4$
($\text{Tz} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$, $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ E $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientador: Maurício Veloso Brant Pinheiro

Belo Horizonte

2018

Agradecimentos

Agradeço a todos que foram importantes para a conclusão deste projeto. Em especial às agências de fomento, os professores e alunos do laboratório, amigos e familiares.

Resumo

Compostos orgânicos com metais de transição magnéticos têm sido intensivamente estudados para aplicações em spintrônica por aliarem a flexibilidade do grupo orgânico ao magnetismo do metal. Os elementos orgânicos destes compostos, em sua grande maioria, têm interação spin-órbita pequena, além de conter núcleos de carbono com baixa abundância de isótopos de spins nucleares diferentes de zero. Ambos os fatos contribuem para que as correntes de spin polarizadas tenham longos tempos de vida, crucial para aplicações em spintrônica. Vários deles são paramagnéticos em temperaturas altas, e ferro- ou antiferromagnéticos, com ordenamento 1D ou 2D, abaixo de uma temperatura crítica (T_c). Neste trabalho, estudamos quatro compostos orgânicos policristalinos halogenados de Cu^{2+} que apresentam várias das propriedades acima. Estes compostos, em função de sua estrutura, se dividem em dois grupos: di-haletos e grupos tiazol: $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Br}_2$; tetra-haletos e grupos metil-amônio: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$. Após uma caracterização preliminar por difração de raios X, foi realizado um estudo sistemático destes compostos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). À temperatura ambiente, os espectros de pó foram medidos, analisados e quantificados, confirmando que todos os centros paramagnéticos são do Cu^{2+} . Em seguida, foram realizadas medidas de EPR desde a temperatura ambiente até aproximadamente 4,2 K. Em seguida refinamos os parâmetros do Hamiltoniano de spin e várias informações foram obtidas. Sem dúvida, a mais relevante delas concerne ao composto $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Cl}_2$. Para ele, demonstramos que há uma redução da simetria da estrutura de coordenação do Cu^{2+} dominada pelo efeito Jahn-Teller dinâmico, em altas temperaturas (tetragonal D_{4h}), para um regido pelo Jahn-Teller estático, em temperaturas inferiores a 50 K (rômbico D_{2h}). Além disto, em todos os compostos, verificamos que as interações hiperfinas e superhiperfinas não são observáveis por causa da existência de interação de troca devido à proximidade dos Cu^{2+} . Um monitoramento da mudança da largura de linha, juntamente com o tensor g, nos permitiu discutir a origem da interação de troca e a possível natureza do ordenamento magnético abaixo de T_c .

Palavras-chave: Spintrônica, metais de transição, compostos halogenados de Cu^{2+} , ordenamento magnético uni- ou bi-dimensional, Ressonância Paramagnética Eletrônica, efeito Jahn-Teller, interação de troca.

Abstract

Organic compounds with magnetic transition metals have been intensively studied for applications in spintronics because they ally the flexibility of the organic group with the magnetism of the metal. Most organic elements of these compounds usually have small spin-orbit interactions and also several carbon nuclei whose abundance of isotopes with non-zero nuclear spins is very small. Both facts contribute to polarized spin chains possessing long lifetimes that are crucial for spintronics applications. Most of them are paramagnetic at high temperatures and ferro- or antiferromagnetic with 1D or 2D ordering below a critical temperature (T_c). In this work, we have studied four Cu^{2+} halogenated polycrystalline organic compounds that exhibit several of the above properties. These compounds, depending on their structure, are divided into two groups: di-halides and thiazole groups: $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Br}_2$; tetra-halides and methyl-ammonium groups: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$. After a preliminary analysis by X-ray diffraction, these compounds were systematically investigated by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). At room temperature, the powder spectra were measured, analyzed and quantified; and this confirmed that the all paramagnetic centers are Cu^{2+} . EPR measurements were performed at different temperatures, between room temperature and approximately 4.2 K. We then refined the spin Hamiltonian parameters obtaining several informations. Undoubtedly, the most relevant one concerns about the $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Cl}_2$ compound. For this compound, we show that there is a reduction of the coordination symmetry structure around the Cu^{2+} , dominated by the dynamic Jahn-Teller effect, at high temperatures (tetragonal D_{4h}), to one governed by the static Jahn-Teller effect, at temperatures lower than 50 K (rhombic D_{2h}). Furthermore, in all samples, we have verified that hyperfine and superhyperfine interactions are not observable because of the presence of exchange interaction between Cu^{2+} due to the proximity of them. Finally we discuss the origin and possible nature of the magnetic ordering below T_c after monitoring the changes of the line width and the g tensor.

Keywords: Spintronics, transition metals, Cu^{2+} halogen compounds, one- or two-dimensional magnetic ordering, Electron Paramagnetic Resonance, Jahn-Teller effect, exchange.

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1.1 – Geometrias dos compostos de coordenação: a) linear; b) trigonal planar; c) tetraedro; d) quadrado-planar; e) pirâmide trigonal; f) octaédrica; g) prismática trigonal; h) bi-pirâmide trigonal; i) prismática trigonal simples; j) cúbica; k) anti-prisma de Arquimedes; l) dodecaédrica; m) prismática trigonal de tampa tripla. Figura retirada de House [3]. 14
- Figura 1.2 – (a) Interação de troca ao longo da cadeia $1D$ de CuTz_2X_2 , vista ao longo do eixo a . J_1 é a interação direta entre dois íons Cu^{2+} (em azul) e J_2 é a interação indireta intermediada pelos ânions halógenos X^- (em verde). (b) Interação de troca no plano ab do CuMA_2X_4 . J_1 e J_1' são as interações indiretas, intermediadas pelos halletos. Os outros átomos, quando visíveis, são codificados pelas seguintes cores: S (amarelo), C (preto), N (rosa) e H (branco). 17

Capítulo 2

- Figura 2.1 – Estrutura cristalográfica dos compostos $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{X}_2$ mostrando a coordenação quadrado planar do Cu^{2+} (em azul) ao longo dos eixos: a) a ; b) b ; e c) c . As cores representam: os íons de Cu^{2+} em azul, os halletos X^- (Cl^- ou Br^-) em verde, os enxofres em amarelo, os carbonos em preto, os nitrogênios em rosa e os hidrogênios em branco. 21
- Figura 2.2 – Estrutura cristalográfica dos compostos $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{X}_4$ mostrando a coordenação octaédrica do Cu^{2+} (em azul) para os eixos: a) a ; b) b ; e c) c . As cores representam: os íons de Cu^{2+} em azul, os halletos X^- (Cl^- ou Br^-) em verde, os carbonos em preto, os nitrogênios em rosa. Os hidrogênios, não mostrados, estão ligados aos carbonos e aos nitrogênios formando o grupo metil-amônio..... 23
- Figura 2.3 – Amostras de Cobre (II): a) CuTz_2Cl_4 ; b) CuTz_2Cl_2 ; c) CuMA_2Br_2 ; e d) CuMA_2Br_4 . As cores são características das transições eletrônicas causadas pelo campo cristalino, resultante da estrutura de coordenação particular de cada composto, atuando nos orbitais do Cu^{2+} [43]. 25
- Figura 2.4 – Difração de raios X do CuTz_2Cl_2 . O comprimento de onda do tubo de cobre é 1.54 Å. O ângulo variado 2Θ do detector é de 0° a 100° onde cada pico no espectro corresponde a um plano cristalográfico. Estas medidas foram feitas na temperatura ambiente (~ 293 K), e com alvo de $\text{Mo K}\alpha$ (λ igual a 0.71073 Å)..... 26
- Figura 2.5 – Comparação dos difratogramas de raios X. a) $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Br}_2$; b) $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Cl}_4$ e $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Br}_4$ 27
- Figura 2.6 – Comparação dos resultados experimentais, de cor vermelha, com os encontrados por Pabst et al. [28], de cor preta, para o $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Cl}_4$ 28

Capítulo 3

Figura 3.1 – Diagrama energético do efeito Zeeman para o elétron livre. Figura retirada de Victória [55].	30
Figura 3.2 – Processos de transições entre os estados α e β na ressonância paramagnética. W representa a taxa para as transições estimuladas, e $W_{\alpha\beta}$ e $W_{\beta\alpha}$ ($W_{\alpha\beta} \neq W_{\beta\alpha}$) a taxa para as transições espontâneas, estas últimas governadas pelo tempo T_1 .	33
Figura 3.3 – Separação dos estados de orbitais d devido ao efeito do campo cristalino (energia Δ). Onde, $\Delta_{tet} = 4\Delta_{oct}/9$ a) efeito do campo cristalino de simetria octaédrica; e b) efeito do campo cristalino de simetria tetraédrica [73].	36
Figura 3.4 – Efeito Jahn-Teller no Cu^{2+} (d^9) em coordenação octaédrica (O_h) com seis ligantes iguais. O complexo octaédrico (centro) pode distorcer de duas formas para uma simetria D_{4h} , por alongamento das ligações ao longo de z (esquerda), ou por contrações destas mesmas (direita). Desta forma os níveis e_g e t_{2g} têm sua degenerescência levantada [37].	38
Figura 3.5 – Esquema dos níveis de Energia para o par de spins $S_1=S_2=1/2$. a) isolados; b) acoplamento antiferromagnético; c) acoplamento ferromagnético.	41
Figura 3.6 – Esquema do espectrômetro de EPR. Figura retirada de Victória [55].	43
Figura 3.7 – Cavidade cilíndrica de micro-ondas TE_{011} : a) geometria; b) linhas do campo elétrico; e c) linhas de campo magnético. Figura retirada de Weil and Bolton [44].	44
Figura 3.8 – Representação esquemática do sinal de EPR após detecção sensível à fase com o lock-in sintonizado em 100 kHz. Como o campo principal é varrido lentamente através da linha de EPR, um pequeno campo oscilante adicional, B_m , é aplicado na mesma direção que o campo principal B . A medida que B_m aumenta do valor B_1 para B_2 , a saída no diodo detector aumenta de I_1 para I_2 . Se a magnitude de B_m é pequena em relação à largura de linha (sendo idealmente 1/3 menor), a corrente no detector em fase com o sinal de 100 kHz gerado pelo lock-in tem um valor pico a pico que se aproxima da inclinação da curva de absorção. Consequentemente, o sinal na saída do lock-in é a derivada da curva de absorção. Adaptado de Eaton et al.[61].	45
Figura 3.9 – Espectrômetro de EPR MS400 da empresa Magnettech. Figura retirada de Victória [55].	46
Figura 3.10 – Espectrômetro de EPR banda-X montado no laboratório: a) visão geral com foco no eletroímã, ponte de microondas, frequencímetro e controlador de temperatura; e b) detalhe do criostato e da cavidade.	47

Capítulo 4

Figura 4.1 – Espectros de EPR à temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) para amostras policristalinas: CuTz_2Cl_2 e CuMA_2Cl_4 (a) e CuTz_2Br_2 e CuMA_2Br_4 (b). Espectros medidos com frequência e atenuação de 9,42 GHz e 10 dB, respectivamente. A modulação de 100 kHz foi de 0,2 mT. Foram

realizados para cada amostra 1 scan de 60 segundos cada. Em vermelho estão os espectros ajustados pelo Easyspin com os parâmetros da Tabela 4.1 (ver detalhes no texto).	48
Figura 4.2 – Espectros de EPR medidos em 9,46 GHz em função da temperatura para amostras policristalinas de CuTz_2Cl_2	53
Figura 4.3 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função da temperatura. Em vermelho é mostrada a curva recíproca ($\propto 1/T$) característico da Lei de Curie [9][56] que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura (ver detalhes no texto).	54
Figura 4.4 – Ajuste por mínimos quadrados dos espectros de EPR do CuTz_2Cl_2 para cinco temperaturas. As linhas de cor preta e vermelha são o espectro experimental e o ajuste (detalhes no texto).	56
Figura 4.5 – Fator g eletrônico (a) e largura de linha (b) do $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$ em função da temperatura, após refinamento dos ajustes.	57
Figura 4.6 – Espectros de EPR medidos em 9,46 GHz e à temperatura ambiente em função da temperatura para amostras policristalinas de CuTz_2Br_2	59
Figura 4.7 – Ajuste por mínimos quadrados dos espectros de EPR do CuTz_2Br_2 para cinco temperaturas. As linhas de cor preta e vermelha são o espectro experimental e o ajuste.	60
Figura 4.8 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função do inverso da temperatura. Em vermelho é mostrada a curva recíproca ($\propto 1/T$) característico da Lei de Curie, que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura.	61
Figura 4.9 – Fator g eletrônico (a) e largura de linha (b) do $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Br}_2$ em função da temperatura....	62
Figura 4.10 – Espectros de EPR à temperatura ambiente em função da temperatura para amostras policristalinas de CuMA_2Cl_4 . Espectros medidos em 9,46 GHz.	63
Figura 4.11 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função do inverso da temperatura. Em vermelho é mostrada a curva recíproca ($\propto 1/T$) característico da Lei de Curie que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura.	63
Figura 4.12 – Espectros de EPR para amostras policristalinas de CuMA_2Cl_4 , em função da temperatura após terem sido normalizados em intensidade, e seus ajustes (em vermelho).	64
Figura 4.13 – Fator g eletrônico (a) e largura de linha lorentziana (b) do CuMA_2Cl_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.12.	64
Figura 4.14 – Espectros de EPR à temperatura ambiente em função da temperatura para amostras policristalinas de CuMA_2Br_4 . Espectros medidos em 9,46 GHz.	65
Figura 4.15 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função do inverso da temperatura. Em vermelho é mostrada a	

curva recíproca ($\propto 1/T$) característica da Lei de Curie que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura.	66
Figura 4.16 – Espectros de EPR para amostras policristalinas de CuMA_2Br_4 , em função da temperatura após terem sido normalizados em intensidade, e seus ajustes (em vermelho).	67
Figura 4.17 – Fator g eletrônico (linha fina) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16.	67
Figura 4.18 – Largura de linha (linha fina) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16.	68
Figura 4.19 – Fator g eletrônico (linha larga) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16. As linhas são guias para os olhos.	69
Figura 4.20 – Largura de linha (linha larga) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16.	69
Figura 4.21 – Direções dos tensores g com base nos espectros de EPR do composto CuTz_2Cl_2 . a) Vista de parte da célula unitária ao longo do eixo a; b) Vista da célula unitária ao longo do eixo b.	70
Figura 4. 22 – Estrutura eletrônica das simetrias quadrado-planar (D_{4h}) e octaédrica com distorção tetragonal (D_{4h}). A distorção tetragonal pode se estabilizar em outra simetria (D_{2h}) por vibrações ou tensões nas direções x ou y [37]. As separações entre os níveis de energia são apenas indicativas e não desenhadas em escala.	71
Figura 4. 23 – Interações (super)hiperfinas do Cu^{2+} no $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$, considerando o Cu^{2+} com núcleos do cobre ^{65}Cu (30,8 %, $I=3/2$) e ^{63}Cu (69,2 %, $I=3/2$), e os ligantes Cl (^{35}Cl e ^{37}Cl , ambos com $I=3/2$ e abundâncias 75, 77 % e 24,23 %, respectivamente) e N (^{14}N $I=1$ e abundância ~100%).	73
Figura 4. 24– Disposição dos orbitais dos sítios <i>Cu1</i> e <i>Cu1A</i> na estrutura CuMA_2Br_4 com destaque para as interações do centro <i>Cu1</i> . Para diferenciar entre os sítios renomeamos o orbital $d_{x^2-y^2}$ de $d_{x^2-z^2}$ para o sítio <i>Cu1</i> e $d_{y^2-z^2}$ para o sítio <i>Cu1A</i>	78
Figura 4. 25– Fases magnéticas observadas na amostra CuMA_2Br_4	79

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Informações estruturais das amostras de Cu^{2+} na temperatura ambiente.	20
Tabela 3.1 - Equações para os parâmetros de EPR dos estados fundamentais do Cu^{2+} em campo octaédrico (O_h) com dois tipos de distorção tetragonal (D_{4h}) [77][78] e rômbrica (D_{2h}). As componentes principais do tensor g, para o primeiro caso, são tais que $\mathbf{g} \perp = g_{xx} = g_{yy}$ e $\mathbf{g} \parallel = g_{zz}$. O mesmo vale para o tensor hiperfino.	39
Tabela 4.1 – Parâmetros do Hamiltoniano de spin estimados após ajuste das formas de linha pelo método dos mínimos quadrados utilizando a rotina Easyspin. Os espectros que mais se aproximaram dos experimentais são traçados em vermelho na Figura 4.1.	49
Tabela 4.2 – Quantificação do número absoluto de íons de Cu^{2+} pela massa e pelo espectro de EPR (área). Ver detalhes no texto.	51

Sumário

1 – Introdução.....	13
2 – Complexos orgânicos halogenados de Cu²⁺	19
2.1 – Motivação	19
2.2 – Estrutura	20
2.2 – Amostras, Síntese e Caracterização estrutural por difração de Raios-X	24
3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica(EPR).....	29
3.1 – Aspectos teóricos	29
3.1.1 – O efeito Zeeman e Ressonância Paramagnética.....	29
3.1.2– O Hamiltoniano de spin.....	34
3.1.3–A estrutura eletrônica do íon Cu ²⁺ e o campo cristalino	35
3.1.4 – A interação de troca e o aparecimento de magnetismo permanente.....	40
3.2 – Aspectos experimentais.....	42
3.2.1 – O espectrômetro de EPR.....	42
4 – Resultados e discussão	48
4.1– EPR à temperatura ambiente	48
4.2– Quantificação dos íons de Cu ²⁺	50
4.3– Dependência dos espectros de EPR do com a temperatura	51
4.3.1– CuTz ₂ Cl ₂	52
4.3.2 – CuTz ₂ Br ₂	58
4.3.3– CuMA ₂ Cl ₄	62
4.3.4– CuMA ₂ Br ₄	65
4.4 – Discussão	70
4.4.1 – A distorção rômica na coordenação do Cu ²⁺ no CuTz ₂ Cl ₂	70
4.4.2 – As larguras de linha e sua variação com a temperatura	74
4.4.3 – O segundo centro paramagnético do Cu ²⁺ para o CuMA ₂ Br ₄ à baixa temperatura	77
5 – Conclusões e Perspectivas futuras	81
Referências.....	84

1 – Introdução

Elementos metálicos são largamente utilizados em várias aplicações tecnológicas devido à vasta gama de propriedades físico-químicas de seus compostos. Dentre elas, destacamos a condutividade elétrica, térmica e o magnetismo. Já elementos não metálicos, como os orgânicos, possuem, por outro lado, características muitas vezes complementares às dos elementos metálicos [1]. Combinando elementos metálicos e não-metálicos, em sistemas híbridos organometálicos, novos materiais podem ser produzidos e estes podem possuir tanto características individuais dos componentes, quanto novas funcionalidades, devido à sinergia entre as propriedades distintas de cada um.

As aplicações de elementos metálicos e, em especial, dos metais de transição do quarto período da tabela periódica (**3d**) são inúmeras. Elas vão desde a metalurgia, com a produção de uma infinidade de ligas metálicas, cada qual com suas propriedades e aplicações distintas, até a farmácia, com a utilização de compostos de coordenação com propriedades terapêuticas [2]. Nestes últimos, o metal se encontra na posição central de uma estrutura geométrica, usualmente poliédrica, rodeado por um número variável de ligantes (ânions ou moléculas polares). A valência do metal, o número de coordenação e a carga dos ligantes determinam a simetria do poliedro que constitui a chamada estrutura de coordenação [3]. A Figura 1.1 mostra vários tipos de coordenação com geometrias e números de ligantes diferentes.

O arranjo geométrico formado pelo metal e seus ligantes se repete ao longo de todo o composto, quando cristalino, podendo compartilhar vértices, arestas ou faces, e até mesmo, sendo encontrados isolados. Esta repetição forma a rede cristalina do material. Eles também podem formar íons moleculares quando em solução e, em muitos casos, com estrutura de coordenação ainda preservada.

Compostos de coordenação sempre despertaram bastante atenção dos químicos e físicos por terem propriedades interessantes como: forte absorção óptica (cor), magnetismo, atividade óptica não linear, luminescência, dentre outras [4]. Estas propriedades são usadas em muitas aplicações tecnológicas das quais destacamos aquelas relacionadas ao magnetismo [5][6].

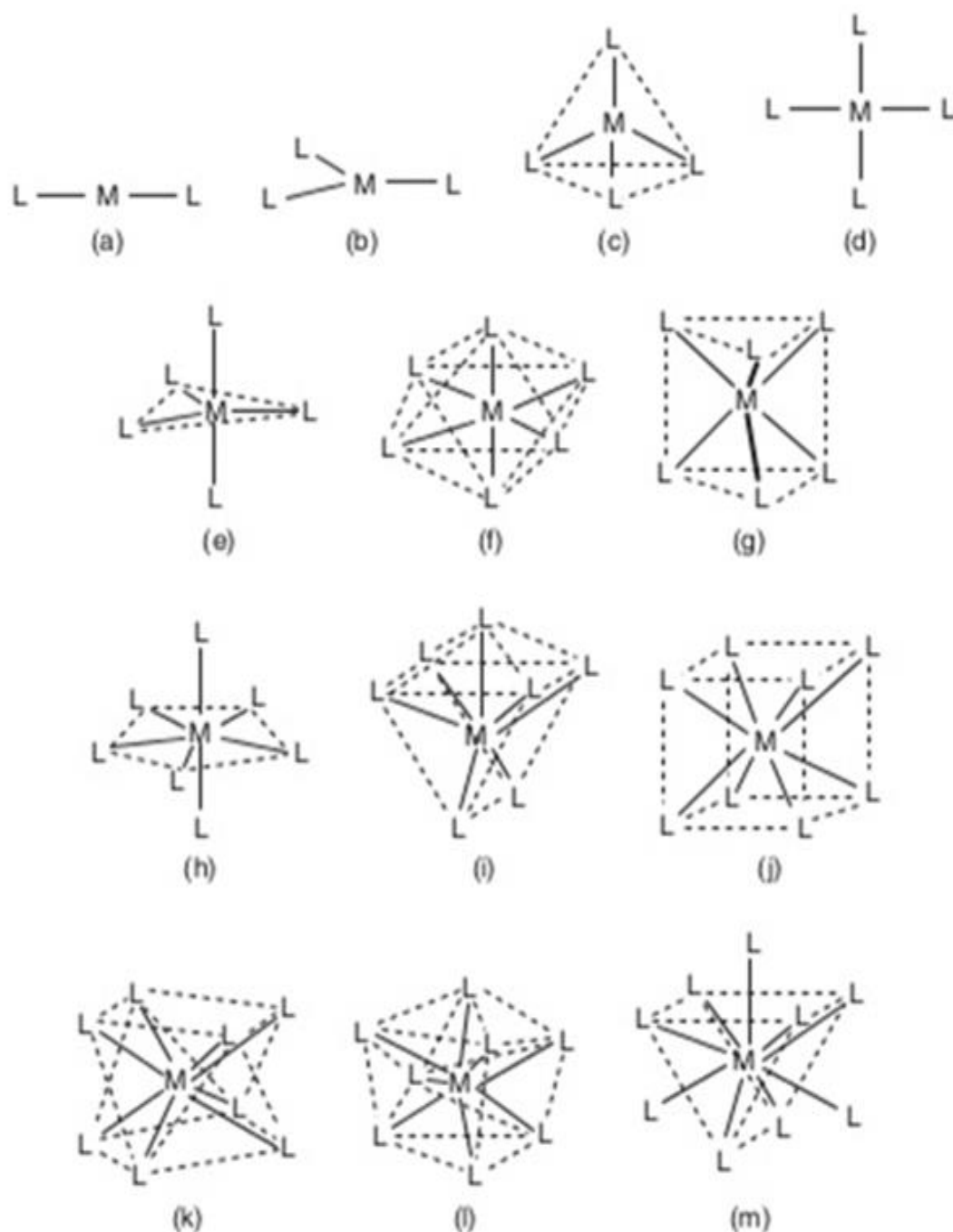


Figura 1.1 – Geometrias dos compostos de coordenação (M - metal; L - ligante): a) linear; b) trigonal planar; c) tetraedro; d) quadrado-planar; e) pirâmide trigonal; f) octaédrica; g) prismática trigonal; h) bi-pirâmide trigonal; i) prismática trigonal simples; j) cúbica; k) anti-prisma de Arquimedes; l) dodecaédrica; m) prismática trigonal de tampa tripla. Figura retirada de House [3].

Em particular destacamos os compostos de coordenação magnéticos com cadeias lineares unidimensionais (**1D**). Estes foram amplamente estudados nas décadas de 70 e 80. Recentemente, voltaram a ser do interesse da comunidade científica por apresentaram

características até então desconhecidas como, por exemplo, a presença de condensados de Bose-Einstein em baixas temperaturas [7]. Estes compostos podem se ordenar magneticamente, abaixo de uma temperatura denominada temperatura crítica (T_c), de maneira ferromagnética ou antiferromagnética. Nestes casos, ocorre uma intensa interação de troca entre os spins adjacentes, provenientes dos orbitais d parcialmente preenchidos dos metais, resultando em uma magnetização permanente muitas vezes não nula. Esta interação é usualmente descrita pelo Hamiltoniano de Heisenberg ($\mathcal{H} = -2 \sum_{\alpha > \beta} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{J}_{\alpha\beta} \cdot \vec{S}_\beta$) [8]. No ordenamento ferromagnético os spins se alinham em um mesmo sentido ($J > 0$). No antiferromagnético, o alinhamento é na direção oposta ($J < 0$), e os momentos de dipolo magnéticos interagem entre si formando duas sub-redes intercaladas de spin: uma rede com spin orientado num sentido e outra no sentido oposto. À primeira vista, compostos **1D** magnéticos não seriam interessantes pois teoricamente não apresentariam magnetização de longo alcance em $T > 0$ [9]. Entretanto em compostos reais, por causa da influência dos ligantes, eles têm anisotropia magnética e, conseqüentemente, magnetização em temperaturas finitas [10]. Esta magnetização está longe de ser totalmente compreendida e, por isso, várias abordagens teóricas tentam explicar a origem deste fenômeno [7] [10][11][12][13]. Por outro lado, dispositivos eletrônicos baseados no spin têm sido usados cada vez mais para gerar ou manipular spins polarizados de elétrons. Esta linha de pesquisa é conhecida como spintrônica, em analogia com a eletrônica. Nela, os spins dos portadores de carga passam a carregar informação oferecendo inúmeras oportunidades para criação de dispositivos processadores de informação quântica não só magnéticos, mas também que se combinam com a eletrônica convencional [14][15].

Um dos fundamentos da spintrônica é a corrente de spin polarizada. Ela é caracterizada por dois parâmetros: o tempo de vida em que a corrente permanece polarizada, e a distância em que ela percorre caracterizada pelo coeficiente de difusão [15]. Pelo simples fato de elementos orgânicos terem interações spin-órbita pequenas (átomos leves), bem como interações hiperfinas fracas (ou mesmo inexistentes¹), tanto o coeficiente de difusão quanto o tempo de vida da corrente de spin, tendem a ser grandes em compostos de coordenação de metais magnéticos com ligantes orgânicos [16], quando comparados a metais tradicionais e semicondutores comuns (Si, GaAs, etc.). Além disso, materiais orgânicos são baratos, leves, mecanicamente flexíveis e também reativos quimicamente, o que permite funcionalizações inúmeras [15][16]. Em decorrência disto, dispositivos de spintrônica moleculares (híbridos

¹Devido à baixa abundância de átomos com isótopos com spins nucleares diferentes de zero (ex. C e O).

metais-orgânicos) são fortes candidatos a substituir os dispositivos eletrônicos baseados em silício e em semicondutores inorgânicos [17]. Exemplos na spintrônica são vários, principalmente aqueles que apresentam magnetismo unidimensional [14][18][19][20][21][22] e, em particular, dispositivos como polarizadores ou filtros de spin [16][23][24][25].

Uma classe de compostos que apresenta magnetismo à baixa temperatura e tem propriedades interessantes para aplicações em spintrônica são os compostos de coordenação orgânicos halogenados tendo o Cu^{2+} como metal de transição. Dentre os vários compostos com estas características ressaltamos dois grupos em particular: di-haletos de Cu^{2+} com grupos tiazol (Tz): $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Br}_2$ [24][26]; e tetra-haletos de Cu^{2+} ligados a grupos de metil-amônio (MA): $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ [25][27][28] e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Br}_4^{2-}$. Estes últimos são análogos ao $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$, onde o grupo orgânico é o etil-amônio [29].

Nos compostos halogenados de cobre (II) com o grupo tiazol (CuTz_2X_2 , $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou Br^-), temos dois átomos de Cu^{2+} por célula unitária em sítios de mesma simetria (**Cu1**) e sua disposição espacial forma uma pseudo-cadeia unidimensional de Cu^{2+} coordenados por dois ânions X^- e nitrogênios de dois grupos Tz vizinhos [24][26]. Por causa desta configuração, temos a presença de uma interação entre os elétrons desemparelhados do Cu^{2+} próximos, chamada de interação de troca direta (J_1) e outra indireta, cuja interação entre os íons Cu^{2+} é via os ânions halógenos, ou haletos (J_2). Estas interações estão representadas esquematicamente na Figura 1.2.

Por outro lado, nos compostos com o grupo MA, os átomos de Cu^{2+} estão distribuídos em dois sítios de simetria distintos: um no sítio **Cu1** e os quatro outros em sítios do tipo **Cu1A**. Os octaedros de coordenação dos íons Cu^{2+} , cujos ligantes são Cl^- ou Br^- compartilham vértices que por sua vez formam planos, intercalados ao longo do eixo *c*, por grupos MA. Dessa forma, aparece também uma interação indireta via os haletos no plano da cadeia de Cu^{2+} e indireta entre os planos através do metilamônia [29]³.

Estes compostos, devido às suas estruturas e às interações de troca presentes, possuem também ordenamento magnético em baixas temperaturas, como será detalhado no próximo capítulo [25][26][27][28][30][31][32].

²Para simplificar a notação, chamaremos estes compostos por CuTz_2X_2 e CuMA_2X_4 onde X^- pode ser Cl^- ou Br^- . Vale lembrar que Tz é neutro Tz^0 e o MA é um íon positivo MA^+ , daí o número diferente de haletos X^- , para compensação de carga, nos dois tipos de compostos.

³Mais detalhes sobre a estrutura e as propriedades destes compostos serão dados no capítulo seguinte.

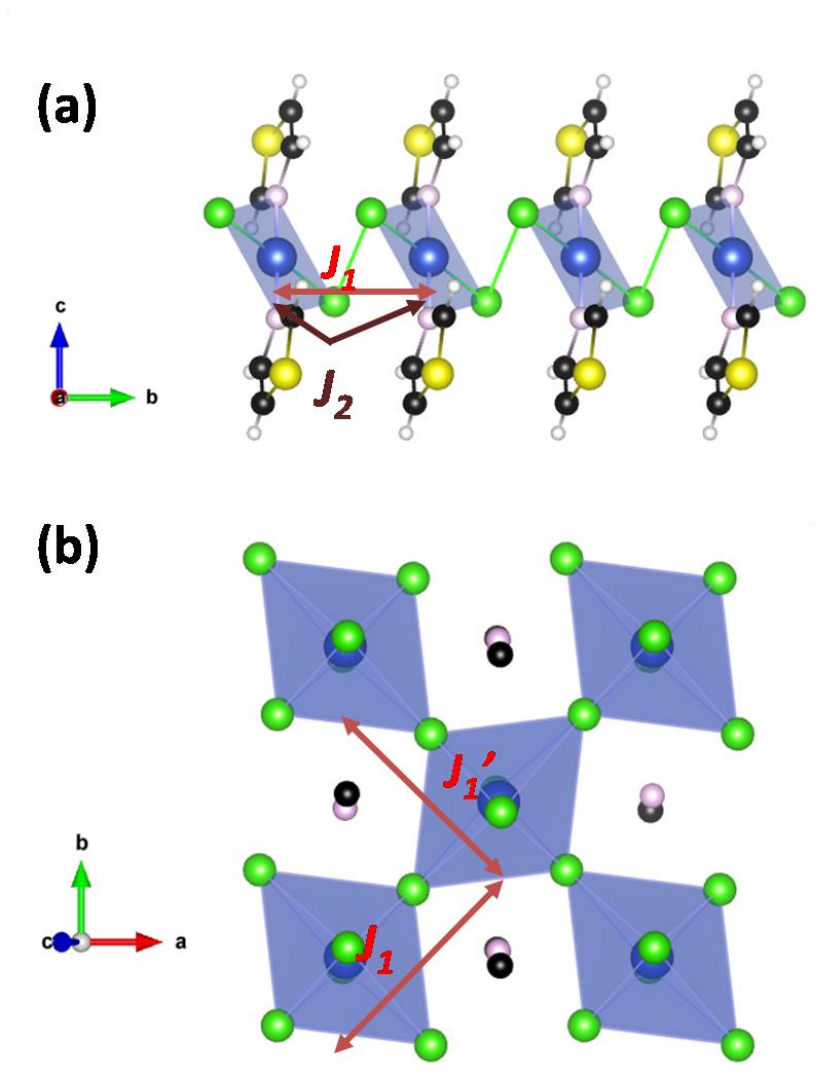


Figura 1.2 – (a) Interação de troca ao longo da cadeia **1D** de Cu^{2+} em uma rede de CuTz_2X_2 , vista ao longo do eixo a . J_1 é a interação direta entre dois íons Cu^{2+} (em azul) e J_2 é a interação indireta intermediada pelos ânions halógenos X^- (em verde). (b) Interação de troca no plano ab do CuMA_2X_4 . J_1 e J_1' são as interações indiretas, intermediadas pelos haletos. Os outros átomos, quando visíveis, são codificados pelas seguintes cores: S (amarelo), C (preto), N (rosa) e H (branco).

Como não há estudos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (ou EPR do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) para o Cu^{2+} nestes materiais, em função da temperatura, isto se tornou nosso objetivo principal neste trabalho. Nele, realizamos um estudo sistemático, com esta técnica, em amostras policristalinas dos quatro compostos ($\text{Cu}^{2+}\text{Tz}_2\text{X}_2$ e $\text{Cu}^{2+}(\text{MA})_2\text{X}_4$ onde $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ e Br^-), em função da temperatura entre 5 K e 300 K. Alguns dos objetivos específicos deste trabalho foram: 1) a quantificação dos spins na temperatura ambiente e a confirmação do número de íons Cu^{2+} por fórmula molecular/célula unitária; 2) a determinação das possíveis temperaturas de transição de fase estruturais, caso

existam, na faixa de temperatura estudada; 3) uma análise do efeito Jahn-Teller e das mudanças da estrutura de coordenação do Cu^{2+} em função dos ligantes e da temperatura; 4) a determinação de parâmetros do campo cristalino a partir dos resultados de uma análise do Hamiltoniano de spin; e, por fim, 5) o monitoramento, através da mudança da largura de linha dos espectros, da interação de troca entre os íons Cu^{2+} nestes sistemas. Não será tema deste trabalho uma investigação sistemática do magnetismo a baixas temperaturas ($T < T_c$), mas sim um detalhamento da estrutura, usando o Cu^{2+} como sonda paramagnética, em temperaturas acima daquelas em que o ordenamento magnético ocorre.

Após esta breve introdução, no capítulo seguinte (Capítulo 2), daremos detalhes sobre a estrutura e a síntese destes compostos. No capítulo 3, falamos da técnica utilizada na caracterização das amostras, a EPR, onde serão introduzidos conceitos fundamentais como o Hamiltoniano de spin do Cu^{2+} e detalhes técnicos dos equipamentos utilizados neste trabalho. No Capítulo 4 apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais e no Capítulo 5 listaremos as conclusões e as perspectivas futuras.

2 – Complexos orgânicos halogenados de Cu^{2+}

Neste capítulo daremos ênfase às estruturas e propriedades magnéticas dos compostos escolhidos para este trabalho. No final deste capítulo serão apresentados alguns detalhes técnicos sobre a síntese das amostras utilizadas neste estudo bem como os resultados de uma caracterização preliminar das estruturas por difração de raios X à temperatura ambiente.

2.1 – Motivação

Como mencionado na introdução, os compostos organometálicos halogenados de Cu^{2+} que estudaremos apresentam transições de fase que levam a um ordenamento magnético de longo alcance abaixo de uma temperatura crítica $T_c < 20$ K [26][27][30]. Nestas fases magnéticas de baixa temperatura existem fortes interações de troca que podem ser unidimensionais [26][29][33] (compostos com Tz e MA) ou bidimensionais (compostos com MA) [25][30] (Figura 1.2(a) e (b)).

Nos compostos com Tz, para temperaturas baixas, há um ordenamento magnético para o $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$ ($T_c = 8$ K) e $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Br}_2$ ($T_c = 18$ K) [26]. Para o $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$ o estado fundamental acoplado é antiferromagnético ao longo de uma cadeia unidimensional (Figura 1.2(a)) e, além disso, para temperaturas mais altas, existem indícios de que podem haver transições de fase próximas a uma temperatura de 50 K. Em um composto parecido, o $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_2$, esta transição foi observada perto de 53 K [32].

Por outro lado, os compostos $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{X}_4$ apresentam abaixo de $T_c = 8,91$ K ($\text{X} = \text{Cl}$) e $T_c = 15,8$ K ($\text{X} = \text{Br}$), dois tipos de acoplamentos magnéticos distintos [30]. O primeiro é um acoplamento antiferromagnético entre os planos de octaedros, devido à proximidade deles, e o segundo é um acoplamento, no plano dos octaedros (Figura 1.2(b)), que é ferromagnético [25][34], para os compostos contendo Cl, e antiferromagnético para os com Br[35][36]. Para temperaturas mais altas, compostos similares com o Mn e Fe substituindo o Cu apresentam também transições de fase, visualizadas por EPR, em $T_c = 47$ K e $T_c = 96$ K, respectivamente [30]. Para o $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Cl}_4$, transições deverão, por analogia, ocorrer entre 50 e 100 K.

Nosso objetivo principal neste trabalho é entender as mudanças no espectro de EPR do Cu^{2+} nestes compostos, em função da variação da temperatura entre 4 K e 300 K,

identificando as transições de fase, se presentes e visíveis nos espectros, bem como as interações derivadas do Hamiltoniano de spin (descrito no capítulo 3). Para isso é fundamental discutirmos a estrutura destes compostos, e isso será feito na próxima seção.

2.2 – Estrutura

As amostras estudadas neste projeto são, à temperatura ambiente, monoclinicas com duas moléculas por célula unitária ($Z=2$). Como mencionado anteriormente, o cobre ocupa dois sítios **Cu1** de mesma simetria por célula unitária nas do grupo tiazol [26]. Nos compostos do grupo metil-amônio o cobre ocupa cinco sítios de Cu^{2+} de simetrias diferentes (um **Cu1** e quatro **Cu1A**) por célula unitária [28]. A coordenação imediata do cobre pode ser quadrado-planar (D_{2h}) para os tiazóis, ou octaédrica com distorção tetragonal (4 ligações curtas mais 2 ligações longas) (D_{4h}) para os compostos com metil-amônio. Estas simetrias são derivadas de uma coordenação octaédrica para o íon Cu^{2+} (d^9 , $S=1/2$) sujeita a um efeito Jahn-Teller forte que desdobra o orbital e_g , característico do íon Cu^{2+} em um campo cristalino de coordenação octaédrica [37][38] (mais detalhes no Capítulo 3). Na Tabela 2.1 são listadas algumas propriedades e dados estruturais destes compostos à temperatura ambiente. Um esboço destas estruturas encontra-se nas Figuras 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1 – Informações estruturais das amostras de Cu^{2+} na temperatura ambiente.

Fórmula Molecular	Abreviação Tz = C ₃ H ₃ NS MA = (CH ₃ NH ₃) ⁺	Cor do pó	Massa Molar (g/mol)	Sistema cristalino	Grupo espacial	
Cu(C ₃ H ₃ NS) ₂ Cl ₂	CuTz ₂ Cl ₂	Azul	304,71	Monoclínico	P2 ₁ /c	
Cu(C ₃ H ₃ NS) ₂ Br ₂	CuTz ₂ Br ₂	Verde	393,61			
Cu(CH ₃ NH ₃) ₂ Cl ₄	CuMA ₂ Cl ₄	Amarelo	269,49		P2 ₁ /a	
Cu(CH ₃ NH ₃) ₂ Br ₄	CuMA ₂ Br ₄	Preto	447,29			
Composto	Coordenação e grupo de ponto do Cu ²⁺	Parâmetros da célula unitária				Referência
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
CuTz ₂ Cl ₂	Quadrado planar D _{2h}	7.332(6)	3.853(4)	17.493(17)	93.7(1)	[26]
CuTz ₂ Br ₂		7.460(2)	3.987(3)	17.757(2)	92.15(1)	[40]
CuMA ₂ Cl ₄	Octaédrica com distorção tetragonal D _{4h}	7.268(4)	7.367(4)	9.971(3)	110.89(1)	[28]
CuMA ₂ Br ₄		-	-	-	-	

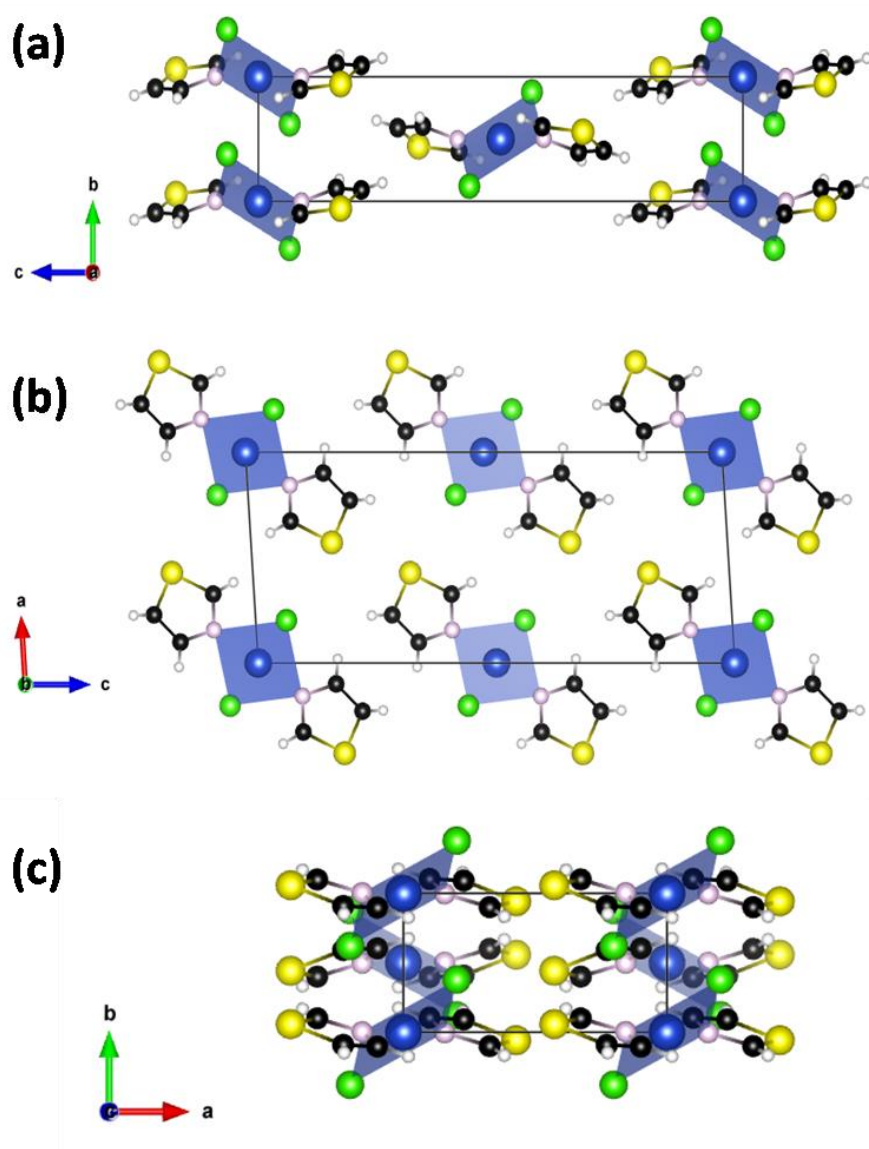


Figura 2.1 – Estrutura cristalográfica dos compostos $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{X}_2$ mostrando a coordenação quadrado planar do Cu^{2+} (em azul) ao longo dos eixos: a) a ; b) b ; e c) c . As cores representam: os íons de Cu^{2+} em azul, os haletos X^- (Cl^- ou Br^-) em verde, os enxofres em amarelo, os carbonos em preto, os nitrogênios em rosa e os hidrogênios em branco.

Nos compostos contendo tiazol ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$) temos unidades de coordenação quadrado planar (D_{4h}) de $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) as quais, são ligadas através de pontes pelos haletos (X) formando pseudo-cadeias lineares, similar a estrutura $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{X}_2$ [26][39]. Entretanto, a estrutura global em torno do cobre pode também ser considerada como octaédrica com distorção tetragonal (D_{4h}) com quatro ligações curtas e duas ligações longas. Neste caso, no plano equatorial os ligantes são dois haletos (X) com ligações Cu-X curtas, formando uma coordenação local quadrado-planar com outros dois N dos grupos tiazol, e no

eixo perpendicular a este plano os ligantes são outros dois haletos formando duas ligações longas (Figura 2.1). Além do mais, há um centro de inversão cristalográfica no átomo de cobre [26][40].

Nesta estrutura, os spins eletrônicos dos átomos de cobre se alinham de forma antiferromagnética e o arranjo estrutural favorece uma interação de troca indireta $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{X} \cdots \text{Cu}^{2+}$ ao longo da cadeia, ou direta entre os íons Cu^{2+} [24][26] (ver, por exemplo a Figura 1.2(a)). O caráter magnético vem principalmente do Cu^{2+} , mas há certa contribuição dos ligantes devido à delocalização do elétron desemparelhado ao longo da cadeia [24].

Nos demais compostos, $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br), o íon Cu^{2+} é rodeado por seis ânions halógenos formando um octaedro com distorção tetragonal (D_{4h}) com quatro ligações curtas e duas ligações longas. Os quatro ligantes X no plano **bc** criam uma configuração quadrado planar ao redor do cobre (4 ligações curtas) e no plano **ab** se encontram outros dois ligantes X com ligações de comprimentos diferentes (longas). Neste plano, cada haleto desta estrutura se conecta ao cobre vizinho formando cadeias em zigzag bidimensionais $[\text{CuX}_4]^{2-}$ (octaedros ortogonais uns aos outros) (Figuras 1.2 e 2.2). Os planos dos octaedros são separados por duas camadas de grupos metil-amônio, e o NH_3^+ interage com oito haletos X , através de pontes de hidrogênio $\text{N-H} \cdots \text{X}$ [28][29].

Os spins eletrônicos dos átomos de cobre se alinham de forma ferromagnética ao longo do plano **ab** no $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Cl}_4$ e a interação de troca será indireta $\text{Cu1} \cdots \text{X} \cdots \text{Cu1A}$, de caráter 2D [25][30][31] e de menor intensidade, entre os planos de octaedros através dos MA [25][29]. Entretanto, na amostra com bromo o ordenamento ao longo do plano é antiferromagnético em consequência de os orbitais do **Cu1**, neste composto serem levemente não ortogonais aos dos 4 **Cu1A** [35][36].

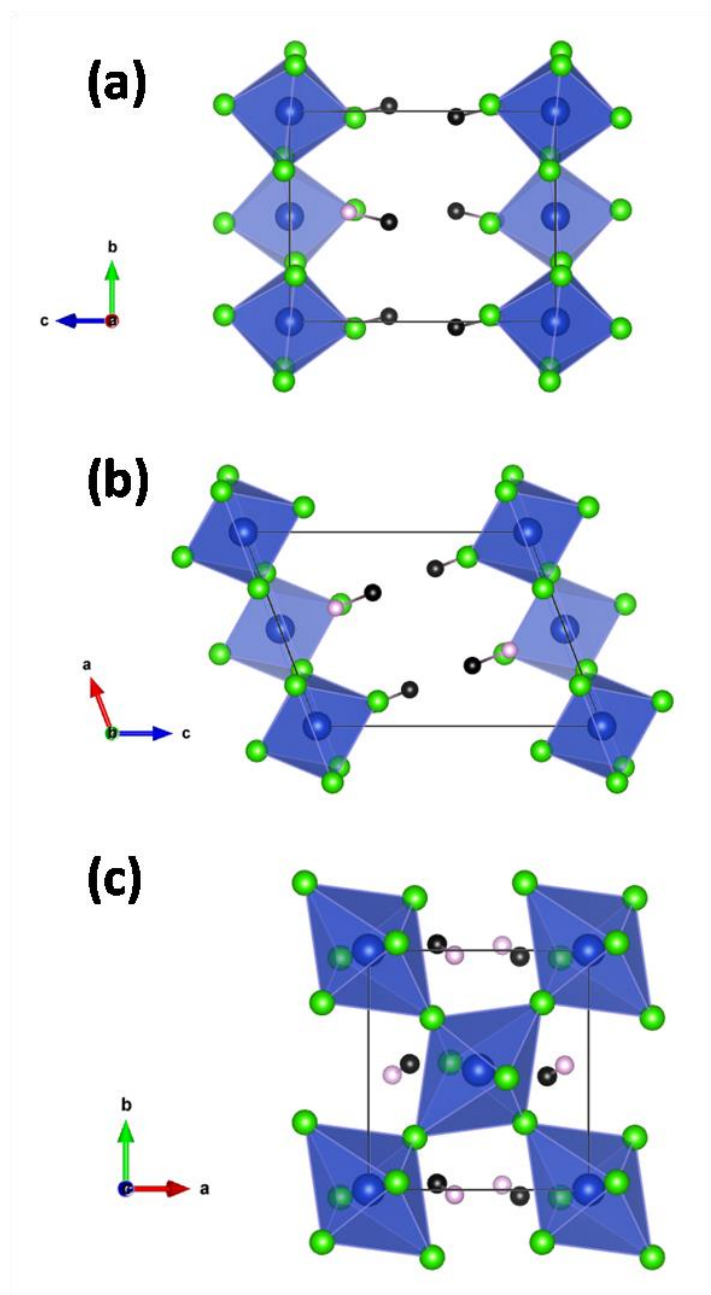


Figura 2.2 – Estrutura cristalográfica dos compostos $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{X}_4$ mostrando a coordenação octaédrica do Cu^{2+} (em azul) para os eixos: a) a ; b) b ; e c) c . As cores representam: os íons de Cu^{2+} em azul, os haletos X^- (Cl^- ou Br^-) em verde, os carbonos em preto, os nitrogênios em rosa. Os hidrogênios, não mostrados, estão ligados aos carbonos e aos nitrogênios formando o grupo metil-amônio.

Por fim vale lembrar que a intensidade da interação de troca será menor nas amostras contendo Br, por causa do fato de a eletronegatividade do Bromo ser menor do que a do Cloro[30][41]. Ou seja, a distância Cu-Br será maior do que a Cu-Cl favorecendo a delocalização do elétron.

2.2 – Amostras, Síntese e Caracterização estrutural por difração de Raios-X

Trabalhamos com quatro amostras em forma de pó. Todas elas foram sintetizadas por nosso colaborador Professor Wendel Andrade Alves da Universidade Federal do ABC. Elas se dividiram em dois grupos distintos. O primeiro consiste nos dicloreto e dibrometo de cobre (II) ligados a dois grupos tiazol: $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})_2\text{Br}_2$ e o segundo grupo, nos tetracloreto e tetrabrometo de cobre (II) ligados a dois grupos metil-amônio: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$.

As amostras do primeiro grupo (contendo Tz) foram sintetizadas seguindo os procedimentos de [26], segundo a seguinte receita (para o CuTz_2Cl_2)⁴:

- 1) Uma solução contendo 0,5 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 8 ml de etanol absoluto (3 mM) é adicionada a uma segunda solução, quente, de tiazol (0,51 g) em um 1 ml de etanol absoluto (6 mM). Imediatamente, observa-se um precipitado de cor azul-turquesa;
- 2) Em seguida, a mistura resultante é agitada por 10 minutos;
- 3) No fim da agitação a solução com o precipitado diluído é coletada e lavada com éter e benzeno;
- 4) Por fim, o produto resultante da lavagem é deixado secar em capela.

As amostras contendo MA seguiram a síntese descrita em [29][42]. Abaixo os passos principais para a síntese do CuMA_2Cl_4 ⁵.

- 1) Uma solução contendo 0,5 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 8 ml de etanol absoluto (3 mM) é adicionada a uma segunda solução de dimetilamônio (0,41 g) em um 1 ml de metanol absoluto (6 mM);
- 2) A solução resultante é agitada por 10 minutos;

⁴A síntese para o CuTz_2Br_2 é similar, trocando-se os reagentes com Cl por Br.

⁵A síntese para o CuMA_2Br_4 é similar, trocando-se os reagentes com Cl por Br.

3) Finalmente, os cristais de cor amarela são obtidos após evaporação lenta do metanol na capela.

Após a síntese as quatro amostras em forma de pó, por serem higroscópicas, foram armazenadas em um dissecador à temperatura ambiente. Para as medidas de EPR elas foram pesadas e acondicionadas em tubos de quartzo (Wilmad) de $\varnothing = 4$ mm. Na Figura seguinte pode se ter uma ideia do aspecto destas amostras e sua cor quando prontas para as medidas.

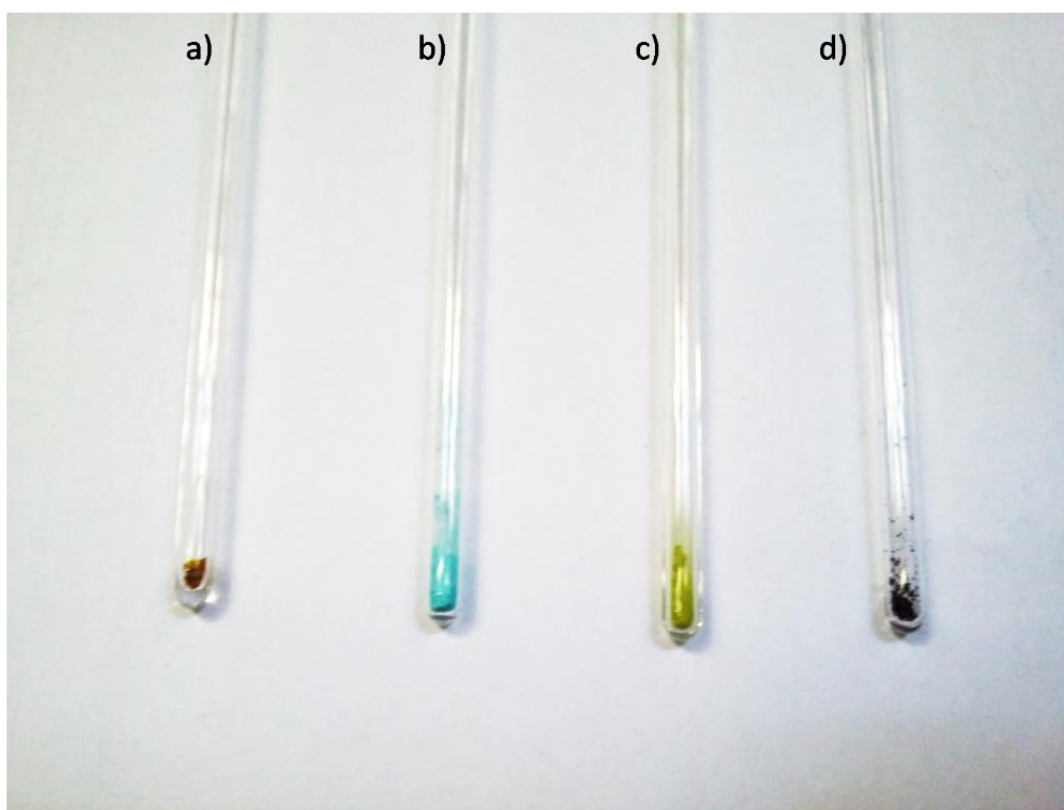


Figura 2.3 – Amostras de Cobre (II): a) CuTz_2Cl_4 ; b) CuTz_2Cl_2 ; c) CuMA_2Br_2 ; e d) CuMA_2Br_4 . As cores são características das transições eletrônicas causadas pelo campo cristalino, resultante da estrutura de coordenação particular de cada composto, atuando nos orbitais do Cu^{2+} [43].

A fim de confirmar a estrutura cristalina das amostras foram realizadas medidas de difração de raios X, pelo professor Nivaldo Lucio Speziali no Laboratório de Cristalografia da UFMG. O equipamento usado foi um difratômetro para policristais Rigaku, modelo Geiger flex 2037. Nesta etapa, apenas o padrão de difração da amostra CuTz_2Cl_2 foi perfeitamente reproduzido (Figura 2.4) e identificado exatamente como descrito em Estes et al. [26].

Contudo, nas outras amostras os resultados não foram satisfatórios, pelo simples fato de que a quantidade disponível de amostras era pequena para realizar o experimento.

O padrão de difração da Figura abaixo indica que a estrutura cristalina do composto pertence ao sistema monoclinico de grupo espacial $P2_1/c$. As constantes da célula unitária são $a = 7.3457(3) \text{ \AA}$, $b = 3.8405(2) \text{ \AA}$, $c = 17.5220(6) \text{ \AA}$ e $\beta = 93.777(3)^\circ$, bem próximas do valor mostrado na tabela 2.1. A densidade calculada a partir destes parâmetros, de 2.052 g/cm^3 , corrobora a presença de dois átomos de cobre por célula unitária [26].

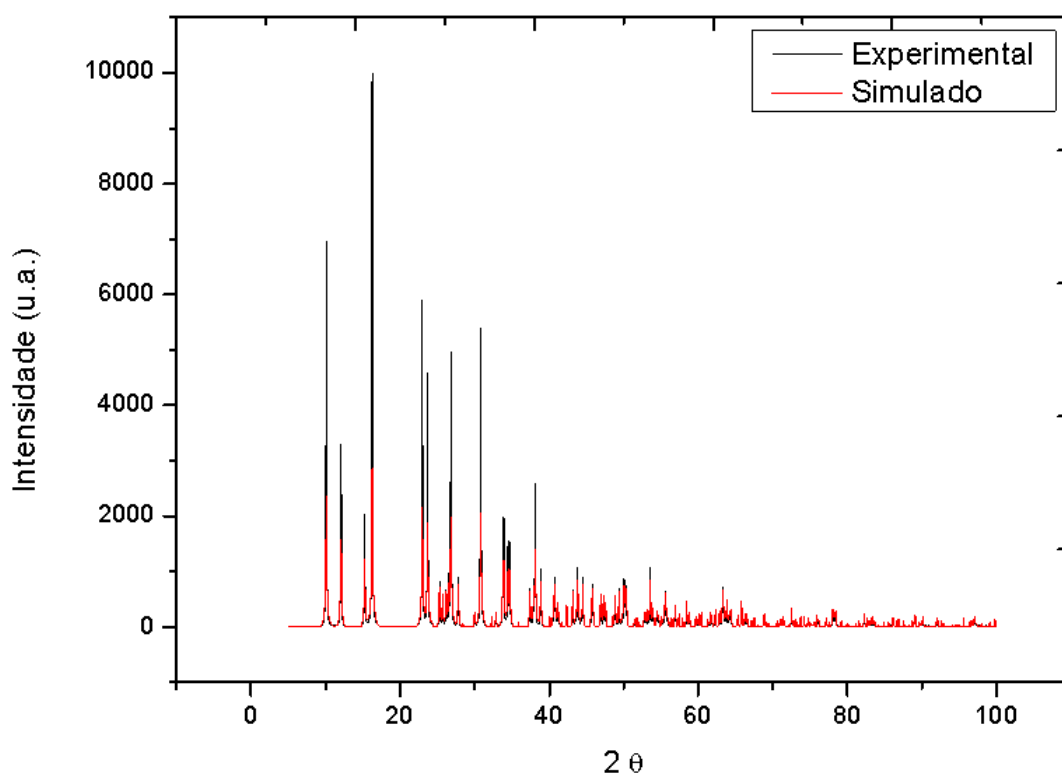


Figura 2.4 – Difração de raios X do CuTz₂Cl₂. O comprimento de onda do tubo de cobre é 1.54 Å. O ângulo variado 2θ do detector é de 0° a 100° onde cada pico no espectro corresponde a um plano cristalográfico. Estas medidas foram feitas na temperatura ambiente (~293 K), e com alvo de Mo Kα (λ igual a 0.71073 Å).

Com estes dados conseguimos reproduzir perfeitamente a célula unitária do material como pode ser observado na Figura 2.1.

Embora os padrões de difração das amostras CuTz₂Br₂, CuMA₂Cl₄ e CuMA₂Br₄ não ficaram muito bons, pela pequena quantidade de amostra, não sendo possível identificar a simetria, comparamos a estrutura destas três amostras com a estrutura do CuTz₂Cl₂. Plotamos o espectro de difração do composto com a estrutura desconhecida (CuTz₂Br₂, por exemplo)

em cima da conhecida (CuTz_2Cl_2). Assim, podemos ver se os compostos possuem alguma semelhança estrutural. Os gráficos se encontram na Figura abaixo.

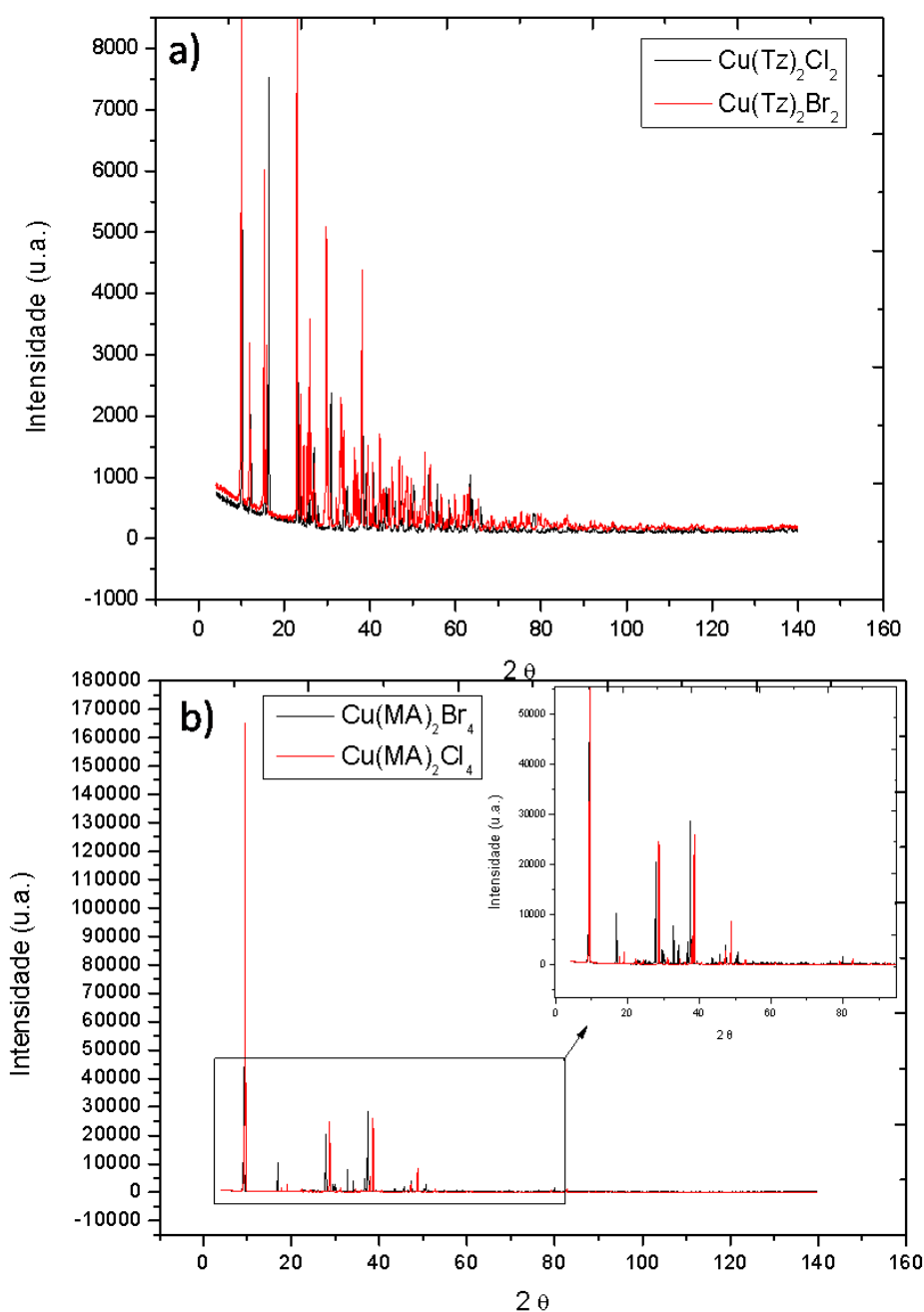


Figura 2.5 – Comparação dos difratogramas de raios X. a) $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Br}_2$; b) $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Cl}_4$ e $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Br}_4$.

Analisando os difratogramas acima notamos que as amostras com o grupo tiazol (Figura 2.5(a)) possuem praticamente a mesma estrutura, mas as amostras com o grupo metilamônio possuem um padrão diferente das primeiras (Figura 2.5(b)). Portanto, concluímos que

a estrutura cristalina do CuTz_2Cl_2 e CuTz_2Br_2 são semelhantes trocando o átomo de cloro por bromo. Além disto, as amostras com metil-amônio possuem também padrões de difração similares.

Comparando o padrão de difração da amostra do CuMA_2Br_4 com uma simulação dos resultados obtidos por Pabst et al.[28] (Figura2.6) observamos que embora não obtemos todos os picos, os dois padrões possuem certa semelhança. Desta forma, concluímos que os resultados encontrados estão de acordo com os dados mostrados na Tabela 2.1.

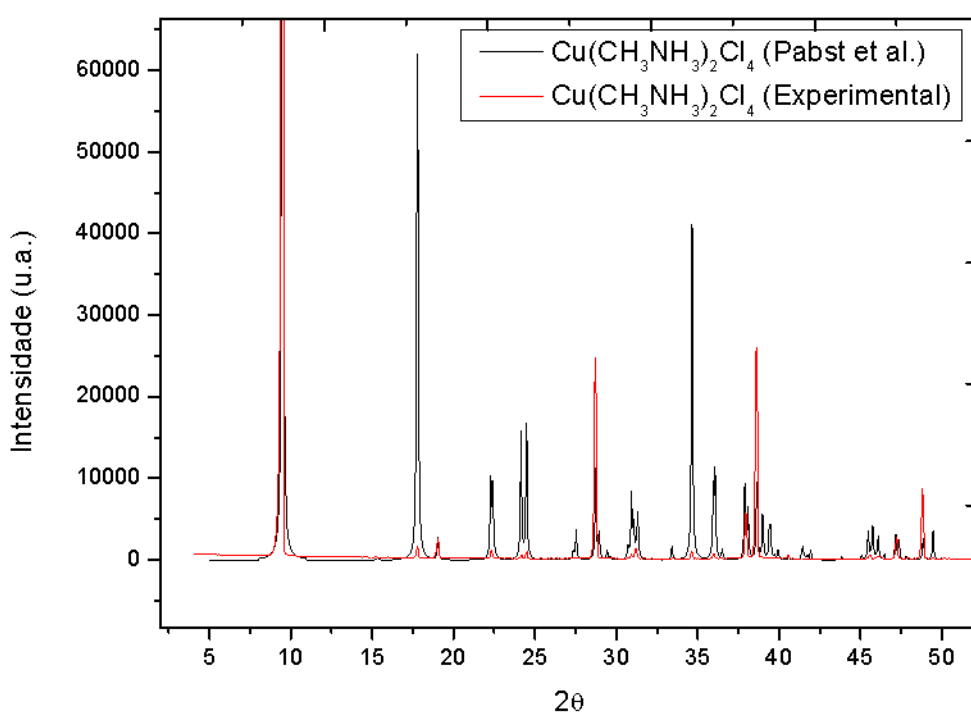


Figura 2.6 – Comparação dos resultados experimentais, de cor vermelha, com os encontrados por Pabst et al. [28], de cor preta, para o $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Cl}_4$.

3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Neste trabalho, a principal técnica experimental utilizada é a Ressonância Paramagnética Eletrônica (ou EPR do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*). Ela será descrita neste capítulo dividida em aspectos teóricos e experimentais.

3.1 – Aspectos teóricos

Serão abordados conceitos básicos como as interações magnéticas do Hamiltoniano de spin relevantes para este trabalho: interação Zeeman eletrônica, os efeitos do campo cristalino e a interação de troca.

3.1.1 – O efeito Zeeman e Ressonância Paramagnética

A Ressonância Paramagnética Eletrônica [9][44][45][46] foi observada pela primeira vez pelo físico soviético Yevgeny Zavoisky em 1944, na Universidade de Kazan [47][48][49]. Por se aplicar a uma vasta gama de sistemas paramagnéticos, isto é, sistemas que possuem elétrons desemparelhados, ela é uma importante técnica para caracterização de materiais em geral [50][51][52][53].

Para um elétron isolado, cujo spin é $S = 1/2$, o momento de dipolo magnético é dado por:

$$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (3.1)$$

Onde g_e é fator g do elétron livre⁶, e μ_B o magnéton de Bohr⁷. Um campo magnético estático $\vec{B}_0 = B_0 \hat{k}$ (tomado, por convenção, na direção z) interagirá com este momento magnético e esta interação é descrita pelo seguinte Hamiltoniano [54]:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_0 = g_e \mu_B B_0 S_z. \quad (3.2)$$

Uma vez que o spin de um elétron livre é $S = 1/2$, o momento de dipolo magnético associado a ele possui duas orientações possíveis na presença de $\vec{B}_0$, ou

⁶ $g_e = 2,00231930436182(52)$ (<https://physics.nist.gov/> acessado em 16/02/2018).

⁷ $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 927,400\,9994(57) \times 10^{-26} \text{ J/T}$ (<https://physics.nist.gov/> acessado em 16/02/2018).

autoestados ($|\alpha_e\rangle$ e $|\beta_e\rangle$). Os autovalores para estes autoestados (E_α e E_β) são associados aos números quânticos $m_s = 1/2$ e $m_s = -1/2$, respectivamente, através de:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} |\alpha_e\rangle &= E_\alpha |\alpha_e\rangle \Rightarrow E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \\ \mathcal{H} |\beta_e\rangle &= E_\beta |\beta_e\rangle \Rightarrow E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0.\end{aligned}\tag{3.3}$$

Pelas equações acima fica claro que os dois níveis de energia, e sua diferença, variam linearmente com a intensidade do campo externo. A este efeito é dado o nome de efeito Zeeman eletrônico. Ele é representado graficamente na Figura abaixo:

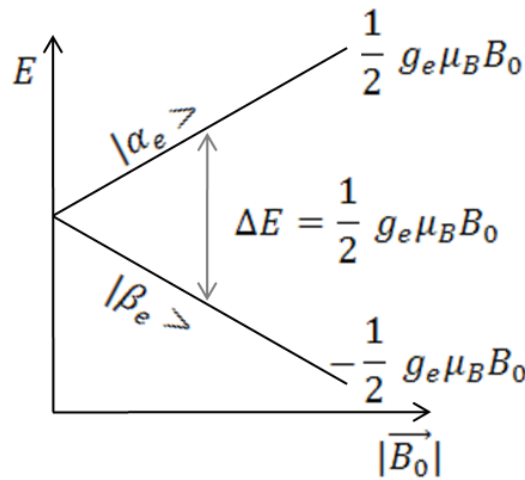


Figura 3.1 – Diagrama energético do efeito Zeeman para o elétron livre. Figura retirada de Victória [55].

Na presença de um segundo campo magnético, agora oscilante, transições de dipolo magnético podem ocorrer se, a energia da radiação responsável por este campo, for igual à diferença de energia entre os níveis de spin. A este fenômeno dá-se o nome de ressonância magnética. A condição de ressonância é expressa por:

$$h\nu = \Delta E \Rightarrow h\nu = g_e \mu_B B_0\tag{3.4}$$

No experimento de EPR, por razões técnicas, usualmente varia-se o campo magnético, mantendo a frequência ν constante, até que ocorra a transição entre os níveis de

spin, com a absorção da radiação incidente. Para campos típicos no laboratório, da ordem de 300 mT, e para $g_e \cong 2$, esta a ressonância ocorre para $\nu \cong 9 \text{ GHz}$ (micro-ondas na banda-X).

Também é condição fundamental para ressonância, que a diferença entre as populações dos estados de spin seja não nula. Na temperatura ambiente a razão entre estas populações segue a distribuição de Boltzmann [56][57]:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\frac{g_e \mu_B B_0}{k.T}} \quad (3.5)$$

Normalmente, à temperatura ambiente, esta diferença de população entre os dois níveis é muito pequena uma vez que $g_e \mu_B B_0 \ll kT$. Sendo pequena, a absorção de micro-ondas também será pouco intensa. Uma solução possível para se aumentar a absorção e o sinal de EPR é reduzir a temperatura do sistema, aumentando assim a diferença de ocupação entre os dois níveis de spin.

Por outro lado, a probabilidade de ocorrer transições estimuladas pela radiação incidente independe da direção das transições entre os níveis: $\alpha \rightarrow \beta$ e $\beta \rightarrow \alpha$ [59][60][61]. Ela é dada por:

$$| \langle \alpha_e | 2g_e \mu_B B_1 S_x \cos(2\pi \nu t) | \beta_e \rangle |^2 = | \langle \beta_e | 2g_e \mu_B B_1 S_x \cos(2\pi \nu t) | \alpha_e \rangle |^2 \quad (3.6)$$

Onde o operador Hamiltoniano ($\mathcal{H}(t) = 2g_e \mu_B B_1 S_x \cos(2\pi \nu t)$) é Hamiltoniano da interação Zeeman causada pelo campo magnético da radiação incidente B_1 , no plano xy , interagindo com a componente S_x (ou S_y) do spin. Classicamente, este campo é responsável por um torque que muda a orientação de precessão do spin entre as posições paralela e antiparalela ao eixo z [59][62].

Assumindo que ambas as transições ocorrem na velocidade W , proporcional à potência das micro-ondas, as populações dos dois níveis de spin variam conforme as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{dN_\alpha(t)}{dt} &= WN_\beta(t) - WN_\alpha(t) \\ \frac{dN_\beta(t)}{dt} &= WN_\alpha(t) - WN_\beta(t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Subtraindo a primeira da segunda e resolvendo a equação resultante encontramos a seguinte solução:

$$N_{\alpha}(t) - N_{\beta}(t) = (N_{\alpha}(0) - N_{\beta}(0)) \cdot e^{-2.W.t} \quad (3.8)$$

Que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta N(t) = \Delta N_0 \cdot e^{-2.W.t} \quad (3.9)$$

Esta equação dá a variação da diferença de ocupação dos níveis de spins no tempo, causada pela absorção estimulada de micro-ondas. Desligando-se o campo magnético das micro-ondas o sistema retorna ao estado de equilíbrio através de dois processos.

O primeiro processo é a relaxação longitudinal ou spin-rede na qual o sistema de spins retorna para o estado de equilíbrio perdendo energia para rede cristalina. Isso se dá por meio de vários processos distintos, usualmente associados à emissão de fônons que são absorvidos pela rede. Nele ocorre a inversão do momento angular de spin. O tempo T_1 necessário para que este processo ocorra, depende do material e dos processos de transferência de energia, podendo variar de poucos segundos até horas. Ele é definido como o tempo necessário para a magnetização longitudinal, causada pelos spins orientados ao longo do campo externo $\vec{B}_0$, e proporcional à diferença de ocupação dada por (3.9), retorne ao equilíbrio térmico. T_1 pode ser escrito também em função das taxas de transição espontâneas $W_{\alpha\beta}$ e $W_{\beta\alpha}$ para transições de $\alpha \rightarrow \beta$ e $\beta \rightarrow \alpha$:

$$\Delta T_1 = \frac{1}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}} \quad (3.10)$$

Na ausência de radiação incidente, a dependência temporal para o retorno da diferença de população ao equilíbrio é governada pela seguinte equação:

$$\frac{d\Delta N(t)}{dt} = \frac{\Delta N_0 - \Delta N(t)}{T_1} \quad (3.11)$$

Num sistema real deve-se levar em conta tanto as transições estimuladas quanto as espontâneas, como representadas abaixo na Figura 3.2.

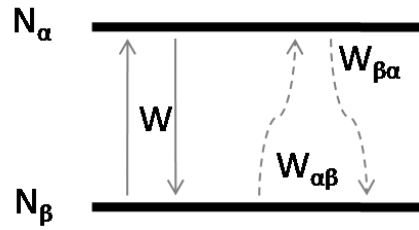


Figura 3.2 – Processos de transições entre os estados α e β na ressonância paramagnética. W representa a taxa para as transições estimuladas, e $W_{\alpha\beta}$ e $W_{\beta\alpha}$ ($W_{\alpha\beta} \neq W_{\beta\alpha}$) a taxa para as transições espontâneas, estas últimas governadas pelo tempo T_1 .

Levando-se em conta estes dois tipos processos, isto é as transições espontâneas (equação 3.9) e as estimuladas (equação 3.11) temos:

$$\frac{d\Delta N(t)}{dt} = -2 \cdot W \cdot \Delta N(t) - \frac{\Delta N_0 - \Delta N(t)}{T_1} \quad (3.12)$$

Que na condição de equilíbrio $\frac{d\Delta N(t)}{dt} = 0$ se resume a:

$$\Delta N(t) = \frac{\Delta N_0}{1 + 2WT_1} \quad (3.13)$$

Esta equação é a equação fundamental para se analisar o sinal de EPR. O termo no denominador é conhecido como fator de saturação $f_s = 2WT_1$. Ele define os seguintes regimes:

1) $f_s \gg 1$, que ocorre se W (relacionada à potência da radiação) e/ou T_1 forem muito grandes, de modo que $2WT_1 \gg 1$. Neste caso $\Delta N(t) \rightarrow 0$, o que leva o sistema a ficar *saturado* e a absorção ressonante é suprimida. Neste caso a forma de linha do espectro de EPR é deformada e sua intensidade diminui consideravelmente.

2) $f_s \ll 1$, se T_1 for pequeno e/ou para baixas potências de micro-ondas. Neste caso o sistema retorna rapidamente ao equilíbrio térmico, deixando estados excitados disponíveis para excitação e o sistema não está saturado. Esta é a condição ideal para se ter a detecção contínua de EPR.

Outro processo de relaxação, que não altera a intensidade do sinal, mas tem um grande efeito na forma de linha, é a relaxação transversal ou spin-spin. Ela ocorre devido à dispersão de velocidades de precessão das componentes transversais (x e y) dos spins por flutuações locais e inomogenidades do campo magnético [9][61]. Ela é associada à decoerência transversal dos spins precessando em torno de z. Neste processo de relaxação, ao contrário da relaxação spin-rede, não há transferência de energia para rede. No entanto ele também é caracterizado por uma constante de tempo, o tempo de relaxação spin-spin (T_2), inversamente proporcional à largura de linha dos espectros de EPR.

Por fim, vale lembrar que forma de linha do sinal de EPR pode ser uma Lorentziana (homogêneo) ou uma Gaussiana (não-homogêneo) dependendo do tipo de alargamento: homogêneo (natural); ou não-homogêneo devido, por exemplo, às interações hiperfinas não resolvidas ou interações dipolares com outros centros paramagnéticos vizinhos. No caso mais geral a convolução das duas formas de linha leva a uma linha do tipo Voigt [63].

3.1.2– O Hamiltoniano de spin

O Hamiltoniano mais geral para um centro paramagnético sistema é descrito pela seguinte equação:

$$\mathcal{H} = \overset{\text{Zeeman}}{\mu_e \cdot \vec{S}} \cdot \overset{\text{Estrutura}}{\vec{D}} \cdot \vec{S} + \sum_{m=1}^N (\overset{\text{Zeeman}}{\mu_{n,m}} \cdot \vec{I}_m \cdot \overset{\text{Interação}}{\vec{g}_{n,m}} \cdot \vec{B} + \overset{\text{Interação}}{\vec{S}} \cdot \overset{\text{Hiperfina}}{\vec{A}_m} \cdot \vec{I}_m + \overset{\text{Interação}}{\vec{I}_m} \cdot \overset{\text{Quadrupolar}}{\vec{Q}_m} \cdot \vec{I}_m) \quad (3.14)$$

Nele, $\vec{S}$ e $\vec{I}_m$ são os momentos de spin eletrônico e nuclear (do núcleo m), respectivamente. $\vec{g}_e$, $\vec{g}_{n,m}$, μ_e e $\mu_{n,m}$ são, nesta ordem: o tensor g eletrônico; o tensor g nuclear do núcleo vizinho m; o magnéton de Bohr; e o magnéton de Bohr nuclear. $\vec{A}_m$ é o tensor que descreve a interação (super)hiperfina do spin eletrônico $\vec{S}$ com o spin nuclear $\vec{I}_m$ do núcleo vizinho m. $\vec{D}$ e $\vec{Q}_m$ são os tensores que descrevem a estrutura fina ($S > 1/2$) e o quadrupolo nuclear do núcleo m, este último válido apenas para $I_m > 1/2$.

O primeiro termo de (3.14) fora do somatório é a interação Zeeman eletrônica. O segundo termo é chamado estrutura fina, válido apenas em sistemas com $S > 1/2$. Ela descreve a interação elétron-elétron nos orbitais atômicos dentro de um único centro paramagnético. No caso de vários centros, com spin $S \geq 1/2$, próximos e interagindo entre si, teremos um termo

adicional no Hamiltoniano chamado interação de troca, omitido na equação (3.14) e discutido em mais detalhes na parte 3.5.

O primeiro e último termo dentro do somatório, descrevem interações nucleares análogas às eletrônicas, dos dois primeiros termos de (3.14). Elas são devido ao efeito Zeeman Nuclear e à interação Quadrupolar. Esta última é sensível ao gradiente de campo elétrico nos núcleos vizinhos ao elétron desemparelhado, quando $I_m > 1/2$. O fator g nuclear, $g_{n,m}$, do núcleo vizinho m, é tabelado e depende do isótopo [64].

O termo central no somatório é a interação hiperfina e descreve a interação elétron-núcleo. Esta interação fornece a localização e a forma da função de onda do elétron no núcleo vizinho m. Por outro lado, a interação Zeeman nuclear não é vista diretamente nos espectros de EPR, pois o equipamento é projetado para observarmos apenas transições eletrônicas, cuja ressonância se encontra na faixa microondas (GHz), muito distante da ressonância nuclear (MHz - radiofrequência). O efeito nuclear no espectro de EPR se dá pela estrutura hiperfina representada pelo tensor $\vec{A}$. Ela pode ser determinada diretamente do espectro de EPR através da distância entre as linhas de ressonância que apresentam um padrão de intensidades definido pelo número de núcleos interagindo com o spin eletrônico, seu spin nuclear e a abundância natural de cada isótopo envolvido.

3.1.3 – A estrutura eletrônica do íon Cu^{2+} e o campo cristalino

Neste trabalho será dada ênfase ao estudo de EPR do Cu^{2+} em haletos orgânicos. A seguir será discutido em mais detalhes o Hamiltoniano de spin e as interações relevantes para este estudo em particular.

O cobre possui dois estados de oxidação Cu^+ e Cu^{2+} , sendo que o segundo é o mais comum. A distribuição eletrônica do Cu^{2+} é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ [65]. Nesta configuração, o íon Cu^{2+} em seu estado fundamental, possui, após aplicação das regras de Hund [66][67], um momento angular orbital $L = 2$ e um spin $S = 1/2$. No esquema de acoplamento LS (ou acoplamento spin-órbita) o termo Russel-Saunders⁸ para o Cu^{2+} é **D**. A este termo estão relacionados dois estados com $J = 2 + 1/2 = 5/2$ e $J = 2 - 1/2 = 3/2$, ou $^2D_{5/2}$ e $^2D_{3/2}$, sendo que o primeiro, com maior J , é o fundamental (camada mais que metade cheia).

⁸O termo Russel-Saunders é dado por ^{2S+1}L onde **L** = S (sharp), **P** (principal), **D** (diffuse), **F** (fundamental) (= 0, 1, 2, 3).

Na presença de um campo cristalino a degenerescência deste último é levantada gerando os termos t_{2g} (d_{xy} , d_{zx} e d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2})⁹, sendo que seu ordenamento e espaçamento dependem da intensidade e da simetria do campo cristalino [68]. Esta sequência de desdobramentos pode ser vista na Figura 3.3 abaixo para as coordenações octaédrica e tetraédrica:

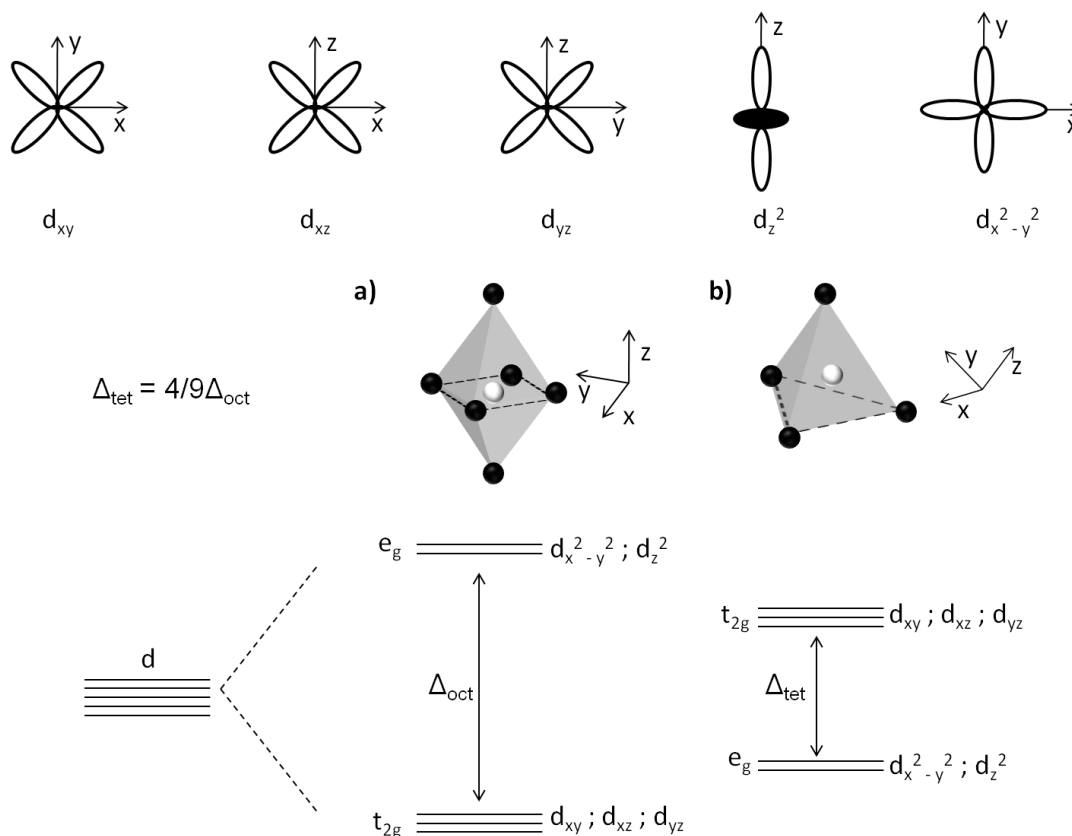


Figura 3.3 – Separação dos estados de orbitais d devido ao efeito do campo cristalino (energia Δ). Onde, $\Delta_{tet} = 4\Delta_{oct}/9$ a) efeito do campo cristalino de simetria octaédrica; e b) efeito do campo cristalino de simetria tetraédrica [73].

O desdobramento a campo zero dos estados degenerados de metais de transição ocorre devido à influência do campo elétrico dos átomos vizinhos presentes no cristal. Se os orbitais do cátion metálico interagem diretamente (ou na mesma direção) com os orbitais dos

⁹Seguimos a notação de Mulliken onde “ t ” é um orbital triplamente degenerado e “ e ” um orbital duplamente degenerado. Os índices u e g se referem a não-simétrico e a simétrico com relação a um centro de inversão (do alemão *ungerade* e *gerade*). Quando usados em letras minúsculas se referem a orbitais e quando em maiúsculas a termos.

ligantes teremos um aumento de energia destes orbitais. Do contrário, teremos uma diminuição da energia destes (Figura 3.3).

Para um metal de transição em geral, o preenchimento dos elétrons nos orbitais dependerá de uma competição entre a repulsão eletrostática e a energia de campo cristalino [69][70]. Se a primeira for menor que a segunda, os orbitais inferiores serão duplamente preenchidos com os elétrons e, em sequência serão preenchidos os superiores. Esta configuração é chamada de campo forte ou baixo spin. Caso contrário, se a repulsão eletrostática for maior do que a energia do campo cristalino, todos os orbitais serão preenchidos com um elétron e em seguida duplamente preenchidos. Esta configuração é chamada de campo fraco ou spin alto. Para o íon de Cu^{2+} isso não tem sentido, pois há apenas um elétron desemparelhado no último nível.

Há vários estudos na literatura dos efeitos do campo cristalino no íon Cu^{2+} , sejam eles fracos ou fortes [45]. Daremos ênfase aqui ao Cu^{2+} em um campo octaédrico como mostrado na Figura 3.3(a), semelhante ao que temos nos sistemas investigados neste trabalho. Para esta análise, um efeito importante deve ser considerado é o efeito Jahn-Teller [71][72]. O efeito Jahn-Teller (ou Jahn-Teller Estático) é caracterizado por uma distorção espontânea da rede, em torno do íon metálico, de forma a reduzir a energia total do sistema. Ele ocorre com frequência quando há estados degenerados, separados pelo campo cristalino, e preenchidos com elétrons de forma assimétrica, levando a um arranjo instável.

O íon de Cu^{2+} , com nove elétrons na última camada d , em uma simetria octaédrica causada por seis ligantes é um caso clássico do efeito Jahn-Teller (Figura 3.4) [73][74]. A falta de um elétron para completar o subnível e_g (Figura 3.3a) gera duas configurações eletrônicas possíveis: par de elétrons no orbital $d_{x^2-y^2}$ e um elétron no orbital d_z^2 ; ou par de elétrons no orbital d_z^2 e um elétron no orbital $d_{x^2-y^2}$. Isto faz com que, localmente, o octaedro de coordenação em torno do Cu^{2+} (simetria O_h) sofra uma distorção espontânea, reduzindo a sua simetria para D_{4h} , de modo a compensar o desbalanço de carga [9]. Assim teremos dois tipos de distorções tetragonais possíveis e elas são mostradas na Figura 3.4, com os respectivos ordenamentos energéticos dos estados e sua ocupação.

No primeiro caso (Figura 3.4 esquerda), os ligantes ao longo do eixo z se distanciam e os do plano xy se aproximam do átomo central. Isto ocorre, pois o par de elétrons no orbital d_z^2 ao longo do eixo z sofre uma repulsão eletrostática maior, ou seja, a energia de repulsão eletrostática ao longo do eixo z diminui, e, simultaneamente aumenta ao longo dos eixos x e y . Em relação à coordenação octaédrica de simetria O_h (centro), a energia dos orbitais d_z^2 , d_{xz} e d_{yz} diminuem enquanto que a energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} aumentam. Por

outro lado, todos os ligantes no plano xy sofrem um deslocamento igual em relação ao centro do octaedro o que mantém os orbitais d_{xz} e d_{yz} degenerados. No segundo caso (Figura 3.4 direita), os ligantes ao longo do eixo z se aproximam e os ligantes ao longo do plano xy se afastam do átomo central. Fazendo um tratamento análogo ao do primeiro caso, inverte-se o ordenamento dos orbitais.

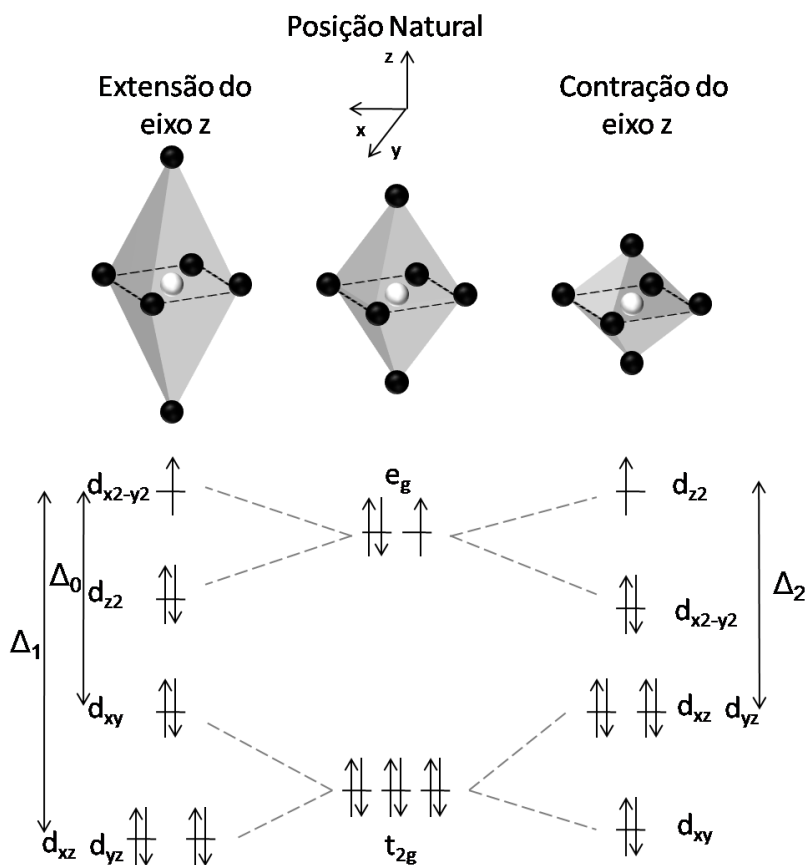


Figura 3.4 – Efeito Jahn-Teller no Cu^{2+} (d^9) em coordenação octaédrica (O_h) com seis ligantes iguais. O complexo octaédrico (centro) pode distorcer de duas formas para uma simetria D_{4h} , por alongamento das ligações ao longo de z (esquerda), ou por contrações destas mesmas (direita). Desta forma os níveis e_g e t_{2g} têm sua degenerescência levantada [37].

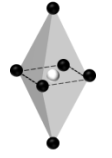
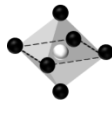
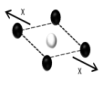
A presença de ligantes na vizinhança do centro paramagnético altera o fator g do centro paramagnético. Isto acontece, pois o elétron desemparelhado interage eletrostaticamente com os íons destes ligantes responsáveis pelo campo cristalino [9][73][75][76]. O fator g , antes isotrópico, passa a ser tratado como um tensor e, seu desvio do fator do elétron livre, é determinado pela seguinte equação [44]:

$$\vec{g}_e = g_e \cdot \hat{I} + 2 \cdot \lambda \cdot \sum_{L \neq L'} \frac{\langle L | \vec{L} | L' \rangle \langle L' | \vec{L} | L \rangle}{U_{L'}^{(0)} - U_L^{(0)}} \quad (3.15)$$

A equação (3.15) leva em conta o efeito da interação spin-órbita (λ) e do campo cristalino, em segunda ordem, no Hamiltoniano da equação (3.14) [44][45]. Na Figura 3.3, para uma coordenação octaédrica, o campo cristalino é quantificado por $\Delta_{oct} = U_{L'}^{(0)} - U_L^{(0)}$.

Considerando a influência de fatores externos tais como simetria dos ligantes, vibrações e tensões na rede cristalina, cada componente principal do tensor g reagirá de forma distinta, e este poderá ser isotrópico, axial e rômico [44][45]. A tabela 3.1 resume estes resultados para os estados paramagnéticos, aqueles ocupados com um elétron apenas, em um campo cristalino em coordenação octaédrica com as distorções tetragonais (D_{4h}) da Figura 3.4 ou rômica (D_{2h}).

Tabela 3.1 - Equações para os parâmetros de EPR dos estados fundamentais do Cu^{2+} em campo octaédrico (O_h) com dois tipos de distorção tetragonal (D_{4h}) [77][78] e rômica (D_{2h}). As componentes principais do tensor g, para o primeiro caso, são tais que $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ e $g_{\parallel} = g_{zz}$. O mesmo vale para o tensor hiperfino.

Distorção tetragonal ($O_h \rightarrow D_{4h}$)		Estado para-magnético	Componentes principais do tensor g	Componentes principais do tensor A
Alongamento em z		$ x^2 - y^2\rangle$	$g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_1}$ $g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_0}$	$A_{\perp} = 2g_n\mu\mu_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa + \frac{2}{7} - \frac{11\lambda}{7\Delta_1} \right\}$ $A_{\parallel} = 2g_n\mu\mu_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa - \frac{4}{7} - \frac{6\lambda}{7\Delta_1} - \frac{8\lambda}{\Delta_0} \right\}$
Contração em z		$ z^2\rangle$	$g_{\perp} = 2 - \frac{6\lambda}{\Delta_2}$ $g_{\parallel} = 2$	$A_{\perp} = 2g_n\mu\mu_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa - \frac{2}{7} - \frac{45\lambda}{7\Delta_2} \right\}$ $A_{\parallel} = 2g_n\mu\mu_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa + \frac{4}{7} + \frac{6\lambda}{7\Delta_2} \right\}$
Distorção rômica ($D_{4h} \rightarrow D_{2h}$)		Estado para-magnético	Componentes principais do tensor g	Componentes principais do tensor A
Alongamento em x		$ x^2 - y^2\rangle$	$g_{xx} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_3}$ $g_{yy} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_4}$ $g_{zz} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_0}$	$A_{xx} = 2g_n\mu\mu_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa + \frac{2}{7} - \frac{11\lambda}{7\Delta_3} \right\}$ $A_{yy} = 2g_n\mu\mu_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa + \frac{2}{7} - \frac{11\lambda}{7\Delta_4} \right\}$ $A_{zz} = 2g_n\mu\mu_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\kappa - \frac{4}{7} - \frac{6\lambda}{7\Delta_3} - \frac{6\lambda}{7\Delta_4} - \frac{8\lambda}{\Delta_0} \right\}$

Na tabela 3.1 acima Δ_0 , Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 e Δ_4 são as energias de separação dos estados devido ao campo cristalino, usualmente determinadas por absorção óptica [45] (Figura 3.4).

As outras constantes são: μ_e e μ_n os magnétons de Bohr eletrônico e nuclear, respectivamente; λ a constante de acoplamento spin-órbita; e g_n o fator g nuclear. Os pequenos termos envolvendo λ/Δ podem ser obtidos pelos valores de g. Medidas dos valores de $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ podem ser usadas para se determinar tanto a distribuição radial da densidade eletrônica ($\langle r^{-3} \rangle$), quanto o parâmetro de polarização do núcleo κ , uma vez que g_n é tabelado: $g_n(^{63}\text{Cu}) = 1,484$ e $g_n(^{65}\text{Cu}) = 1,588$. Assim como o tensor g, a estrutura hiperfina do cobre (^{63}Cu e ^{65}Cu , ambos com $I = 3/2$ e abundâncias naturais 69,2% e 30,8 %, respectivamente) também é afetada pelo campo cristalino. Isto também pode ser visto na da tabela 3.1.

Fatores como a temperatura também pode causar tensões adicionais nas ligações entre o íon de Cu^{2+} e seus ligantes. Como resultado a distância entre os ligantes e o Cu^{2+} , bem como a simetria da coordenação, podem se alterar de uma forma dinâmica. Este é o caso do efeito Jahn-Teller dinâmico. Nele, duas configurações distintas têm energias próximas, como por exemplo, as duas configurações de simetria D_{4h} da Figura 3.4, e para temperaturas altas o sistema transita entre elas, mantendo a simetria da configuração não distorcida [79]. Ao se resfriar o sistema este escolhe a configuração de mais baixa energia e se estabiliza nela.

3.1.4 – A interação de troca e o aparecimento de magnetismo permanente

Outro efeito importante que pode aparecer nos espectros de EPR é a interação de troca. Ela ocorre quando um centro paramagnético começa a sentir outro vizinho, devido à proximidade das funções de onda, em um sistema que não é mais paramagnético diluído. A energia de interação entre os átomos vizinhos é definida pelo Hamiltoniano de Heisenberg [45][80]:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\alpha > \beta} \vec{S}_{\alpha} \cdot \vec{J}_{\alpha\beta} \cdot \vec{S}_{\beta} \quad (3.16)$$

Onde, J é a constante de interação de troca (spin-spin) sendo $J > 0$ para interação de caráter ferromagnética e $J < 0$ para interações antiferromagnéticas. S_{α} e S_{β} representam spins interagentes (próximos) [8].

Por simplificação, faremos o tratamento da equação acima em um sistema de dois átomos com spin S_1 e S_2 localizados em r_1 e r_2 , respectivamente. Devido à proximidade dos dois spins, os estados antes tratados isoladamente, S_1 e S_2 , passam a ser tratados como

acoplados. Ou seja, $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. A intensidade do J indica o quão localizado um átomo com elétron desemparelhado de spin S_1 está próximo de um de spin S_2 . Quanto maior o J menor será a distancia $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ entre os spins. Para o caso particular $S_1=S_2=1/2$, o sistema pode se acoplar de duas formas (Figura 3.5): 1) spins apontam em sentidos contrários; o estado fundamental é singlete ($S=0$) e o tripleto ($S=1$) é termicamente populado; 2) spins apontam no mesmo sentido, o estado fundamental é o tripleto ($S=1$) e o singlete ($S=0$) é termicamente populado. Estes arranjos refletem no sinal da constante de interação J ; no caso (1) $J<0$ e para o (2) $J>0$. Esta constante pode ser obtida através de medidas de susceptibilidade magnética [81][82]. O primeiro tipo de acoplamento é denominado antiferromagnético e o segundo ferromagnético. Os orbitais atômicos (S_1 e S_2) da Figura 3.5 passam a ser tratados como orbitais moleculares e o estado fundamental é chamado ligante. Ele estabiliza a interação enquanto que o excitado é o antiligante, responsável por desestabilizar a ligação.

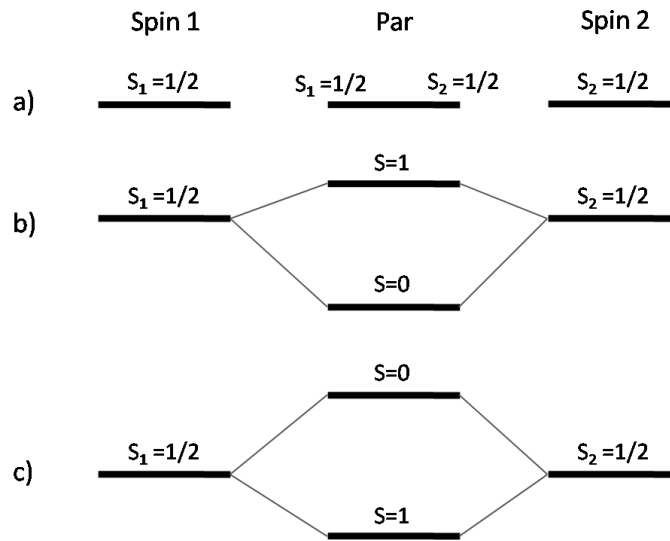


Figura 3.5 – Esquema dos níveis de Energia para o par de spins $S_1=S_2=1/2$. a) isolados; b) acoplamento antiferromagnético; c) acoplamento ferromagnético.

O tensor $\vec{J}_{\alpha\beta}$ da equação (3.16) tem duas componentes: uma parte simétrica e outra anti-simétrica. A parte simétrica pode ainda ser dividida em duas outras componentes: uma isotrópica e outra anisotrópica. Isto faz com que o Hamiltoniano da equação (3.16) se desdobre no Hamiltoniano da equação (3.17):

$$\mathcal{H} = J_{\alpha\beta} \cdot \vec{S}_\alpha \cdot \vec{S}_\beta + \vec{d}_{\alpha\beta} \cdot \vec{S}_\alpha \times \vec{S}_\beta + \vec{S}_\alpha \cdot \vec{D}_{\alpha\beta} \cdot \vec{S}_\beta \quad (3.17)$$

Enquanto que a parte isotrópica ($J_{\alpha\beta}$) pode ser considerada como uma interação fraca, as partes anisotrópica ($D_{\alpha\beta}$) e anti-simétrica ($d_{\alpha\beta}$) são causadas por efeitos relativísticos. Estas últimas se dão pela mistura dos estados causados pelo acoplamento spin-órbita [80]. Do ponto de vista experimental, a interação de troca é observada no espectro de EPR como uma mudança na forma e/ou na largura de linha. Esta mudança pode ser observada quando, por exemplo, alteramos a temperatura ou a concentração de espécies paramagnéticas, em outras palavras, a distância entre elas.

3.2 – Aspectos experimentais

Neste subcapítulo daremos detalhes técnicos sobre a técnica de EPR com os espectrômetros utilizados neste estudo.

3.2.1 – O espectrômetro de EPR

EPR se dá pela detecção da absorção de micro-ondas por um sistema de centros paramagnéticos na presença de um campo magnético externo. Usualmente os espectrômetros de EPR trabalham, por motivos técnicos, com frequências fixas dadas pelas dimensões das cavidades utilizadas. O campo magnético externo é variado até que a condição de ressonância seja atingida, quando há absorção de micro-ondas pelo sistema. Com campos da ordem de 340 mT, a ressonância para $g = 2$ é obtida para frequências da ordem de 9,5 GHz (banda X).

Um esquema simplificado do espectrômetro de EPR banda X [44][83][84] utilizado neste trabalho pode ser visto na Figura abaixo. Nele temos basicamente três sistemas trabalhando em conjunto. No primeiro, em verde, o campo magnético é gerado por um eletroímã, alimentado por uma fonte de corrente DC controlada pelo computador. No segundo sistema, em vermelho, temos a ponte de micro-ondas com vários componentes dos quais se destacam o gerador, o controle automático de frequência, a cavidade e o diodo detector. A geração de micro-ondas pode ser feita via uma válvula Klystron ou através de uma fonte de estado sólido (diodo *Gunn*). Depois de geradas, as micro-ondas são distribuídas por guias de onda (retangulares, cilíndricas ou cabos coaxiais especiais). A detecção das micro-ondas é feita por cristais de silício (diodos) após amplificação das micro-ondas. Estes diodos possuem um ruído interno que é proporcional ao inverso da frequência do sinal detectado, e o sinal que

é proporcional ao nível de micro-ondas. Este sinal é enviado ao lock-in de detecção após passar por filtros e pré-amplificadores.

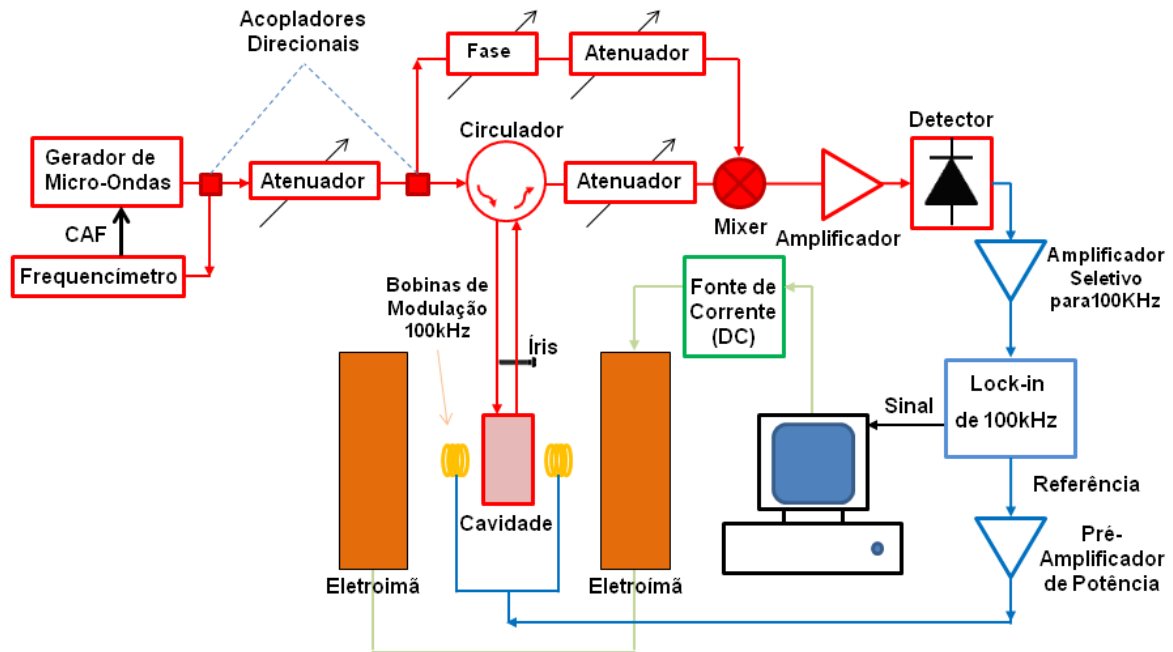


Figura 3.6 – Esquema do espectrômetro de EPR. Figura retirada de Victória [55].

No espectrômetro da Figura 3.6 um ramo paralelo com ajuste de fase e potência (atenuação) garante, após o mixer e o amplificador de micro-ondas, um nível mínimo de potência de micro-ondas para que a polarização do diodo ocorra em um regime que seu sinal é linear.

A cavidade ressonante possui a função de confinar as micro-ondas fazendo que o sinal refletido no ramo secundário seja mínimo. Na absorção ressonante, há a perda do acoplamento na cavidade e com isso uma parte das micro-ondas é refletida no ramo secundário da ponte, via circulador. Sendo proporcional ao nível de absorção, as micro-ondas refletidas são amplificadas e detectadas pelo diodo detector. No espectrômetro banda X (9,5 GHz) utilizado nestes experimentos, o tamanho da cavidade e a largura dos guias de onda são de aproximadamente três centímetros. A cavidade cilíndrica (Bruker) trabalha no modo TE_{011} e é projetada de forma a ter um máximo de campo magnético das micro-ondas no seu centro e que seja perpendicular ao campo externo. Um esquema dela é mostrado na Figura 3.7:

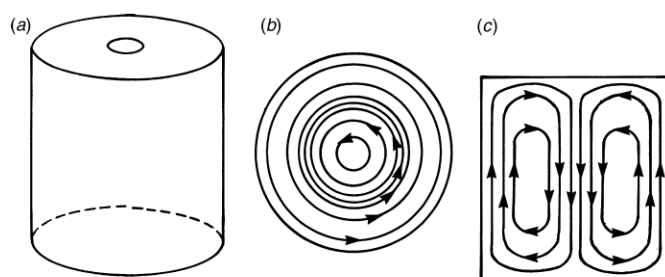


Figura 3.7 – Cavity cilíndrica de micro-ondas TE_{011} : a) geometria; b) linhas do campo elétrico; e c) linhas de campo magnético. Figura retirada de Weil and Bolton [44].

Na cavidade também se encontram bobinas de modulação de 100 kHz paralelas ao campo estático externo. O acoplamento da ponte de micro-ondas é feito na junção entre o guia de ondas e a entrada da cavidade pela inserção controlada de um parafuso metálico (íris).

Diretamente relacionado à ponte de micro-ondas temos um sistema eletrônico de controle automático de frequência ou CAF. Ele estabiliza a frequência das micro-ondas que chegam à cavidade frente a flutuações elétricas ou de temperatura nos outros componentes. O CAF é realizado por um sistema de realimentação que corrige a tensão no Klystron ou no diodo *Gunn*, proporcionalmente a um desvio na frequência da cavidade. O sinal de correção é obtido modulando a fonte de micro-ondas com 8 kHz (em amplitude), e demodulando-a após a detecção no cristal de silício. O sinal erro obtido por um lock-in sintonizado em 8 kHz realimenta o gerador e garante uma estabilidade na frequência de micro-ondas da ordem de $1/10000$.

Além dos componentes acima, outros, com funcionalidades diversas, também são utilizados. São eles: atenuadores (para controle da potência de micro-ondas), controladores de fase, isoladores, acopladores direcionais, o circulador e o mixer e, por fim, o amplificador de micro-ondas. Mais detalhes sobre estes componentes secundários e suas funções específicas podem ser encontrados em Poole [84].

O terceiro sistema, em azul na Figura 3.6, é o sistema eletrônico de detecção. Sem este sistema seria impossível detectar o sinal de EPR dado às inúmeras fontes de ruído no espectrômetro. Para vencer esta dificuldade a detecção da absorção ressonante se faz via modulação do campo estático com 100 kHz.

Um sinal de 100 kHz gerado por um lock-in é amplificado e acoplado à cavidade por bobinas inseridas nesta, de tal forma que se crie um campo magnético oscilante da ordem de 0,01 mT paralelo ao campo estático. Essa modulação garante a detecção do sinal refletido

pela cavidade e que chega ao cristal detector. Após ser pré-amplificado e enviado para um Lock-In ajustado também em 100 kHz este sinal é demodulado, filtrado e por fim novamente amplificado. Na saída do lock-in teremos, portanto, uma voltagem proporcional à derivada da absorção com o campo magnético estático uma vez que o sinal refletido pela cavidade só ocorre na ressonância, quando há absorção de micro-ondas e desacoplamento da ponte de micro-ondas. Se a linha de absorção de EPR tiver uma forma Lorentziana, o sinal em fase com a modulação de 100 kHz, depois de filtrado e amplificado, será proporcional à derivada da absorção (derivada da Lorentziana) [61][44] como mostrado na Figura 3.8.

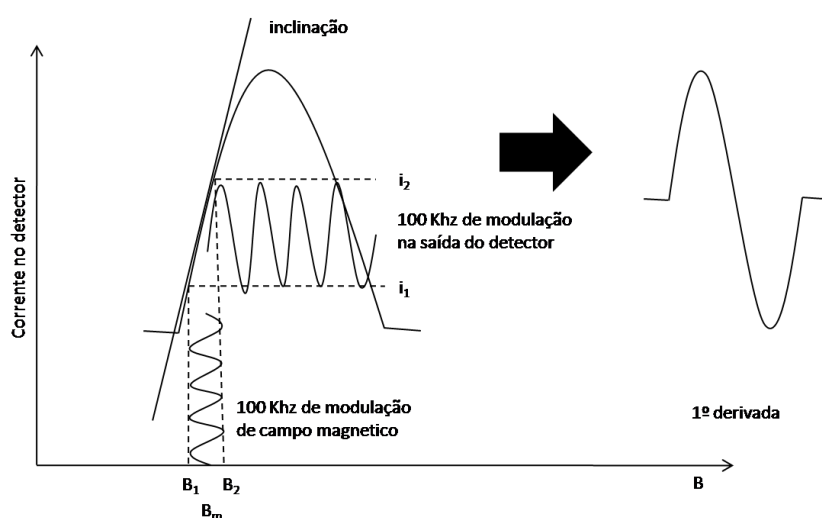


Figura 3. 8 – Representação esquemática do sinal de EPR após detecção sensível à fase com o lock-in sintonizado em 100 kHz. Como o campo principal é varrido lentamente através da linha de EPR, um pequeno campo oscilante adicional, B_m , é aplicado na mesma direção que o campo principal B . A medida que B_m aumenta do valor B_1 para B_2 , a saída no diodo detector aumenta de I_1 para I_2 . Se a magnitude de B_m é pequena em relação à largura de linha (sendo idealmente 1/3 menor), a corrente no detector em fase com o sinal de 100 kHz gerado pelo lock-in tem um valor pico a pico que se aproxima da inclinação da curva de absorção. Consequentemente, o sinal na saída do lock-in é a derivada da curva de absorção. Adaptado de Eaton et al.[61].

Neste trabalho, foram usados dois espectrômetro de EPR. No primeiro, comercial (Miniscope MS400), fabricado pela firma Magnettech (Alemanha), mostrado na Figura 3.9, foram feitas medidas preliminares à temperatura ambiente.



Figura 3.9 – Espectrômetro de EPR MS400 da empresa Magnettech. Figura retirada de Victória [55].

O Espectrômetro MS400 opera somente a temperatura ambiente com frequências variando de 9,30 a 9,55 GHz (banda X), campos entre 100 e 600 mT e modulação de 100 kHz entre 0,005 e 0,7 mT. Sua cavidade é retangular e trabalha no modo TE_{102} . O controle do espectrômetro é feito por um computador e inclui: 1) o ajuste da ponte de micro-ondas com o acoplamento da cavidade; 2) a escolha dos parâmetros de medida como faixa de campo, modulação, número de *scans*, tempo de cada *scan*, potência de micro-ondas, etc.; e 3) a coleta de dados. As amostras em pó são pesadas e colocadas em tubos de quartzo, próprios para EPR, de (comprimento 250 mm, diâmetro externo de 4 mm e interno de 3 mm) (Wilmad, US) e, que por sua vez, são inseridos na cavidade.

Para medidas com temperatura variável, foi utilizado um segundo espectrômetro banda-X, com ponte de micro-ondas semelhante à do MS400, montado no laboratório em um eletroímã à parte, e que possui um criostato de fluxo de He líquido (Oxford) e um controlador de temperatura (Mercury Itc, também da Oxford). Neste sistema a temperatura pôde ser variada continuamente de 5 K à temperatura ambiente. Fotos deste sistema são mostradas na Figura 3.10.

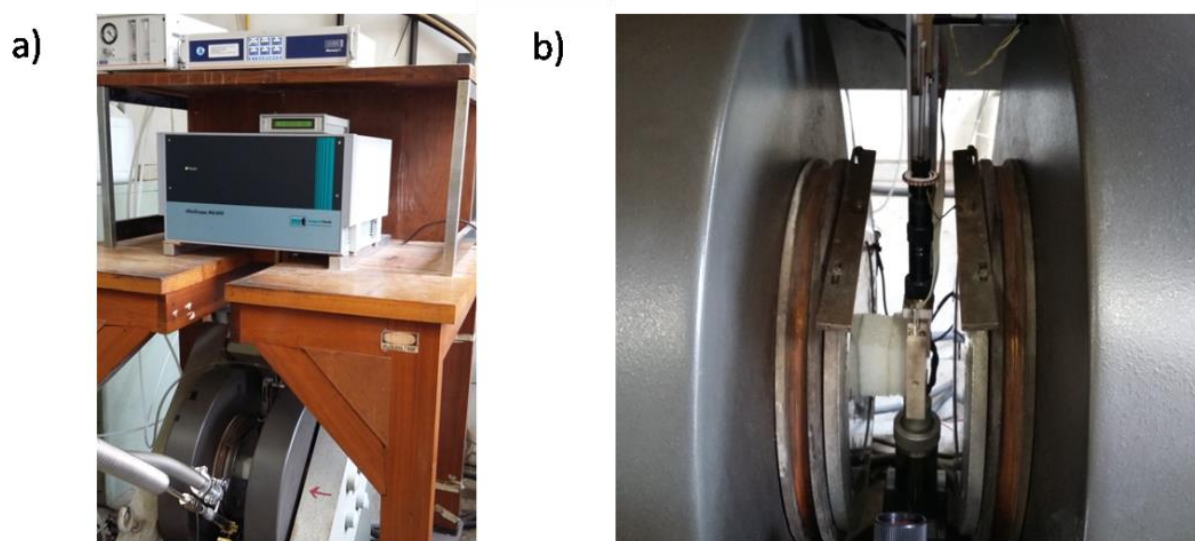


Figura 3.10 – Espectrômetro de EPR banda-X montado no laboratório: a) visão geral com foco no eletroímã, ponte de microondas, frequencímetro e controlador de temperatura; e b) detalhe do criostato e da cavidade.

Os espectros de EPR coletados nos dois espectrômetros foram analisados utilizando-se os softwares Origin® e a rotina Easyspin [85] desenvolvida para o software Matlab®. Nesta rotina ao se realizar ajustes das formas de linha não é possível se obter as incertezas nos parâmetros do ajuste pela indisponibilidade, por parte do software. O parâmetro que usamos para se avaliar o sucesso do ajuste foi o desvio quadrático médio (RMSD, do inglês *root mean square deviation*).

4 – Resultados e discussão

4.1– EPR à temperatura ambiente

Iniciamos o estudo por EPR dos haletos orgânicos de Cu^{2+} medindo seu espectro à temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$). Quatro amostras em pó (policristalinas) dos compostos CuTz_2X_2 e CuMA_2X_4 (onde $\text{Tz} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$, $\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ e $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^-) foram preparadas para este estudo. Elas foram pesadas e acondicionadas em tubos de quartzo de EPR vedados com tampas de nylon. Quando não estavam sendo medidas, as amostras eram armazenadas em um dessecador com sílica-gel. Os espectros das quatro amostras foram coletados no espectrômetro banda-X MS400 (Magnettech).

Conforme pode ser visto na Figura 4.1, o espectro de EPR do CuTz_2Cl_2 consiste em duas linhas na razão 2:1, enquanto que para todas as outras amostras temos apenas uma linha larga, todas elas próximas a $g = 2$, consistente com um $S = 1/2$ do Cu^{2+} . Em nenhuma amostra foi possível verificar a presença de interações hiperfinas, interação elétron ($S=1/2$)-núcleo de Cu^{2+} ($I=3/2$), que neste caso, observaríamos quatro picos. Os espectros foram ajustados a um Hamiltoniano de spin simples pela rotina Easyspin e os resultados se encontram no gráfico e na Tabela 4.1.

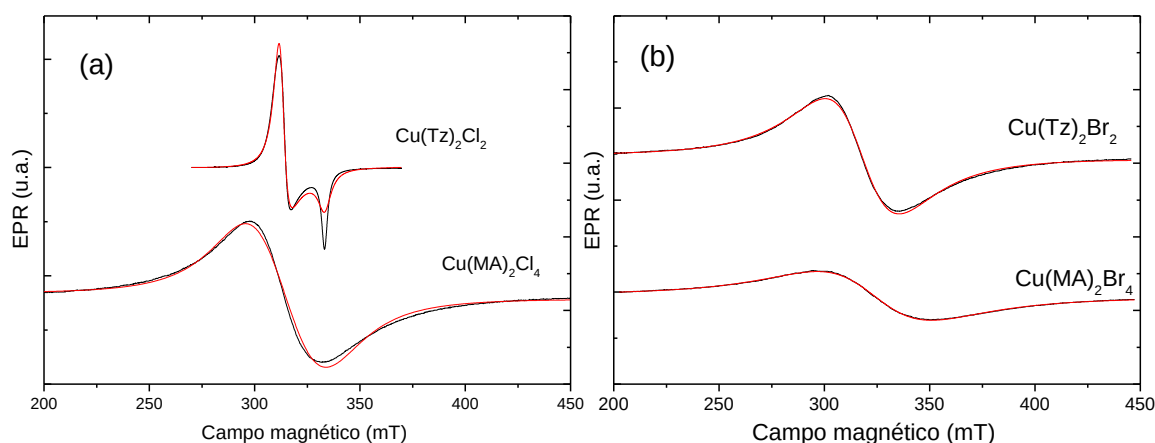


Figura 4.1 – Espectros de EPR à temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) para amostras policristalinas: CuTz_2Cl_2 e CuMA_2Cl_4 (a) e, CuTz_2Br_2 e CuMA_2Br_4 (b). Espectros medidos com frequência e atenuação de 9,42 GHz e 10 dB, respectivamente. A modulação de 100 kHz foi de 0,2 mT. Foram realizados para cada amostra 1 scan de 60 segundos cada. Em vermelho estão os espectros ajustados pelo Easyspin com os parâmetros da Tabela 4.1 (ver detalhes no texto).

Tabela 4.1 – Parâmetros do Hamiltoniano de spin estimados após ajuste das formas de linha pelo método dos mínimos quadrados utilizando a rotina Easyspin. Os espectros que mais se aproximaram dos experimentais são traçados em vermelho na Figura 4.1.

Composto	Componentes do tensor g		L (mT)	Referências
Cu(Tz) ₂ Cl ₂	$g_{\parallel} = 2,03 \pm 0,01$	$g_{\perp} = 2,16 \pm 0,01$	4 ± 1	Este trabalho
Cu(Tz) ₂ Cl ₂	$g_{\parallel} = 2,04$	$g_{\perp} = 2,16$	< 10	[26]
Cu(MA) ₂ Cl ₄	$g_{\parallel} = 2,07 \pm 0,01$	$g_{\perp} = 2,23 \pm 0,01$	28 ± 1	Este trabalho
Cu(MA) ₂ Cl ₄	$g_{\parallel} = 2,05$	$g_{\perp} = 2,24$	-	[31]
Cu(EA)Cl ₄ ^{a)}	$g_{\parallel} = 2,04$	$g_{\perp} = 2,23$	-	[31]
Cu(Tz) ₂ Br ₂	$g \approx 2,13$		≈ 34	Este trabalho
Cu(Tz) ₂ Br ₂	$g \approx 2,11$		≈ 30	[26]
Cu(MA) ₂ Br ₄	$g \approx 2,09$		53 ± 1	Este trabalho

a) EA= etilamônio (C₂H₅NH₃).

Para o CuTz₂Cl₂, usando um modelo para o tensor g uniaxial, compatível com o espectro de pó do Cu²⁺ em qualquer coordenação que tenha um eixo de simetria **C**₄ (octaédrica distorcida ou quadrado planar), obtivemos os seguintes parâmetros: $g_{\parallel} = 2,03 \pm 0,01$ e $g_{\perp} = 2,16 \pm 0,01$, além de uma largura de linha pico-a-pico (forma Lorentziana) de cerca de 4 (1) mT. Nos compostos contendo cloro, observamos $g_{\parallel} (g_z) < g_{\perp}$ ($g_x = g_y$) e neste caso, a direção da componente g_z do tensor é perpendicular ao campo magnético externo e das componentes $g_x = g_y$ são paralelas ao campo magnético externo. E no espectro de EPR observaríamos a posição do pico g_z apontando para baixo e a posição dos picos $g_x = g_y$ apontando para cima [44][45] exatamente como na figura 4.1a (CuTz₂Cl₂). Estes resultados são compatíveis com a literatura [26]. Além disto, o CuTz₂Cl₂ foi o único composto que apresentou uma estrutura anisotrópica do fator g resolvida no espectro. Todos os outros três compostos não mostraram esta estrutura à temperatura ambiente.

O CuMA₂Cl₄ apresentou uma linha bem mais larga e, no entanto, pôde ser ajustado por duas linhas, através da inserção dos parâmetros da literatura [31] no EasySpin e impondo uma variação em 0,01, correspondentes a um tensor g anisotrópico cuja largura é cerca de 7 vezes maior do que a de cada componente do CuTz₂Cl₂. Estas linhas não estão resolvidas por causa da grande largura de linha. Os valores das componentes do tensor g também estão consistentes com a literatura [31]. O mesmo foi observado para os compostos com Br. Nestes casos, porém apenas uma linha foi necessária para o ajuste, correspondendo a um único fator g. Os valores de g e da largura de linha são comparáveis aos da literatura

(Tabela 4.1) para o CuTz_2Cl_2 , o CuMA_2Cl_4 e o CuTz_2Br_2 . Para o CuMA_2Br_4 não há, até o momento, dados na literatura.

Outro aspecto a ser ressaltado nos espectros de EPR acima é a forma das linhas. Uma vez que interações hiperfinas do spin do Cu^{2+} com núcleos do cobre ^{65}Cu (30,8 %, $I = 3/2$) e ^{63}Cu (69,2 %, $I = 3/2$), bem como interações superhiperfinas não resolvidas com ligantes¹⁰ eram esperadas, os espectros deveriam apresentar desdobramentos e/ou alargamentos não-homogêneos levando a formas de linha gaussianas. Ao contrário do que se esperava para estes casos, no entanto, todas as linhas observadas não apresentaram nem os satélites hiperfinos nem linhas gaussianas, mas tiveram uma forma de linha predominantemente lorentziana. Se considerarmos a grande quantidade de átomos de cobre por massa nas amostras, e consequentemente, alta densidade de centros paramagnéticos, da ordem de 10^{19} (Tabela 4.2 abaixo) em todos os quatro compostos, e assumindo que a amostra tenha forma cúbica de 0,5 mm de aresta estimamos que a distância entre eles é da ordem de 2,3 Å. Nestes casos, pequena o suficiente para que o sistema não seja mais considerado como um sistema paramagnético diluído onde as espécies paramagnéticas são não interagentes entre si. Assim haverá uma interação de troca entre os íons de Cu^{2+} nestes compostos [86]. Para verificar esta afirmação resolvemos quantificar os íons de Cu^{2+} , e os resultados serão apresentados na próxima seção.

4.2 – Quantificações dos íons de Cu^{2+}

Após ajustar estes espectros, obter os parâmetros do Hamiltoniano de spin para as quatro amostras na temperatura ambiente, e associar estes sinais ao íon Cu^{2+} , procedeu-se à quantificação dos sinais. Para isso as massas das amostras dos espectros da Figura 4.1 foram determinadas: $M_{\text{CuTz}_2\text{Cl}_2} = 5,2(5)$ mg; $M_{\text{CuTz}_2\text{Br}_2} = 8,6(5)$ mg; $M_{\text{CuMA}_2\text{Cl}_4} = 4,9(5)$ mg; e $M_{\text{CuMA}_2\text{Br}_4} = 5,1(5)$ mg. Amostras de referência contendo Cu^{2+} ($S=1/2$), e com composição mais pura possível, foram escolhidas para calibração da intensidade do sinal de EPR. Estas amostras foram o CuSO_4 (Aldrich, pureza $\geq 99,99\%$) e o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureza $\geq 98\%$). O primeiro é o sulfato de cobre(II) anidro (*calcocianita*) que tem um peso molecular de 159.609 g/mol e aspecto branco acinzentado [87]. O segundo, é o sulfato de cobre(II) pentahidratado (*calcantita* ou azul de vitriol), com peso molecular de 249.685 g/mol, e que forma belos cristais azuis [88]. Estas amostras foram pesadas

¹⁰Com os ligantes Cl (^{35}Cl e ^{37}Cl , ambos com $I = 3/2$ e abundâncias 75,77 % e 24,23 %, respectivamente) ou Br (^{79}Br e ^{81}Br , ambos com $I = 3/2$ e abundâncias 50,69 % e 49,61 %, respectivamente).

obtendo-se as massas de 7,9(5) mg para o CuSO_4 e 9,1(5) mg para o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e, posteriormente, medidas na temperatura ambiente. Os espectros são bem conhecidos da literatura [89][90]. Seus sinais foram integrados duas vezes e as áreas das absorções de EPR foram calculadas.

Sabendo o número de átomos de cobre por molécula e a massa das amostras, a razão de Cu^{2+} /área do espectro ($[\text{Cu}^{2+}]/A$) foi determinada: $[\text{Cu}^{2+}]/\text{Área}(\text{CuSO}_4) = 1,4 \times 10^{13}$ e $[\text{Cu}^{2+}]/\text{Área}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1,1 \times 10^{13}$. Considerando os dois sinais não saturados chegamos a um valor médio de $(1,25 \pm 0,15) \times 10^{13}$ átomos de cobre ou íons Cu^{2+} por unidade de área do espectro de EPR. Após a determinação deste parâmetro, os espectros da Figura 4.1, também foram duplamente integrados e tiveram sua área determinada, e o número absoluto de Cu^{2+} determinado, tanto pela massa da amostra (N_m) quanto pela área do espectro de EPR (N_A) (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Quantificação do número absoluto de íons de Cu^{2+} pela massa e pelo espectro de EPR (área). Ver detalhes no texto.

Composto	Peso molecular (g/mol)	Massa (mg)	Número absoluto de Cu^{2+} na amostra a partir da massa (N_m)	Área	Número absoluto de Cu^{2+} na amostra a partir da área (N_A)	Razão N_A/N_m
CuTz_2Cl_2	304,71	5,2	$1,02 \times 10^{19}$	$7,4 \times 10^5$	$0,93 \times 10^{19}$	0,91
CuMA_2Cl_4	269,49	4,9	$1,09 \times 10^{19}$	$7,7 \times 10^5$	$0,96 \times 10^{19}$	0,88
CuTz_2Br_2	393,61	8,6	$1,32 \times 10^{19}$	$9,7 \times 10^5$	$1,21 \times 10^{19}$	0,91
CuMA_2Br_4	447,29	5,1	$0,69 \times 10^{19}$	$4,8 \times 10^5$	$0,60 \times 10^{19}$	0,86

As razões entre os números absolutos de Cu^{2+} nas amostras, determinados pela área e pela massa, próximas de 1, nos permite concluir que, dentro de uma incerteza de até 15 %, todos os átomos de cobre da fórmula química, e consequentemente da célula unitária, para os quatro compostos, participam como centros paramagnéticos no espectro de EPR. Este resultado é consistente com o peso molecular e a estrutura de cada composto.

4.3 – Dependência dos espectros de EPR do com a temperatura

Em todas as amostras foram realizadas medidas de EPR variando a temperatura, de aproximadamente 4,2K ($\text{He}_{(l)}$) até temperaturas próximas da ambiente ($\sim 300\text{K}$). A seguir apresentaremos os resultados para cada um dos quatro compostos, assim como a evolução de seus parâmetros do Hamiltoniano de spin determinados pelo ajuste da forma de linha. Nesta

etapa, utilizamos o segundo espectrômetro de banda-X, aquele com ponte de microondas da Magnettech (MS400) adaptada a um eletroímã com fonte de corrente externos e com criostato de fluxo de He. Os ajustes foram feitos com o Easyspin utilizando um Hamiltoniano simples com o menor número de parâmetros possível: um tensor g anisotrópico e largura de linha lorentziana.

4.3.1– CuTz₂Cl₂

A Figura 4.3 mostra a dependência com a temperatura dos espectros do CuTz₂Cl₂. Nesta Figura o espectro a altas temperaturas é compatível com a Figura 4.1. No entanto, à medida que a temperatura cai, principalmente abaixo de 50 K, a linha de baixo campo começa a se desdobrar. Em 6 K três linhas são visíveis. Isto mostra claramente que a simetria em torno do Cu²⁺ cai continuamente com a temperatura fazendo com que o tensor g se afaste, progressivamente, de um tensor axial ($g_{\parallel} \neq g_{\perp}$) para um tensor rômbo ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$).

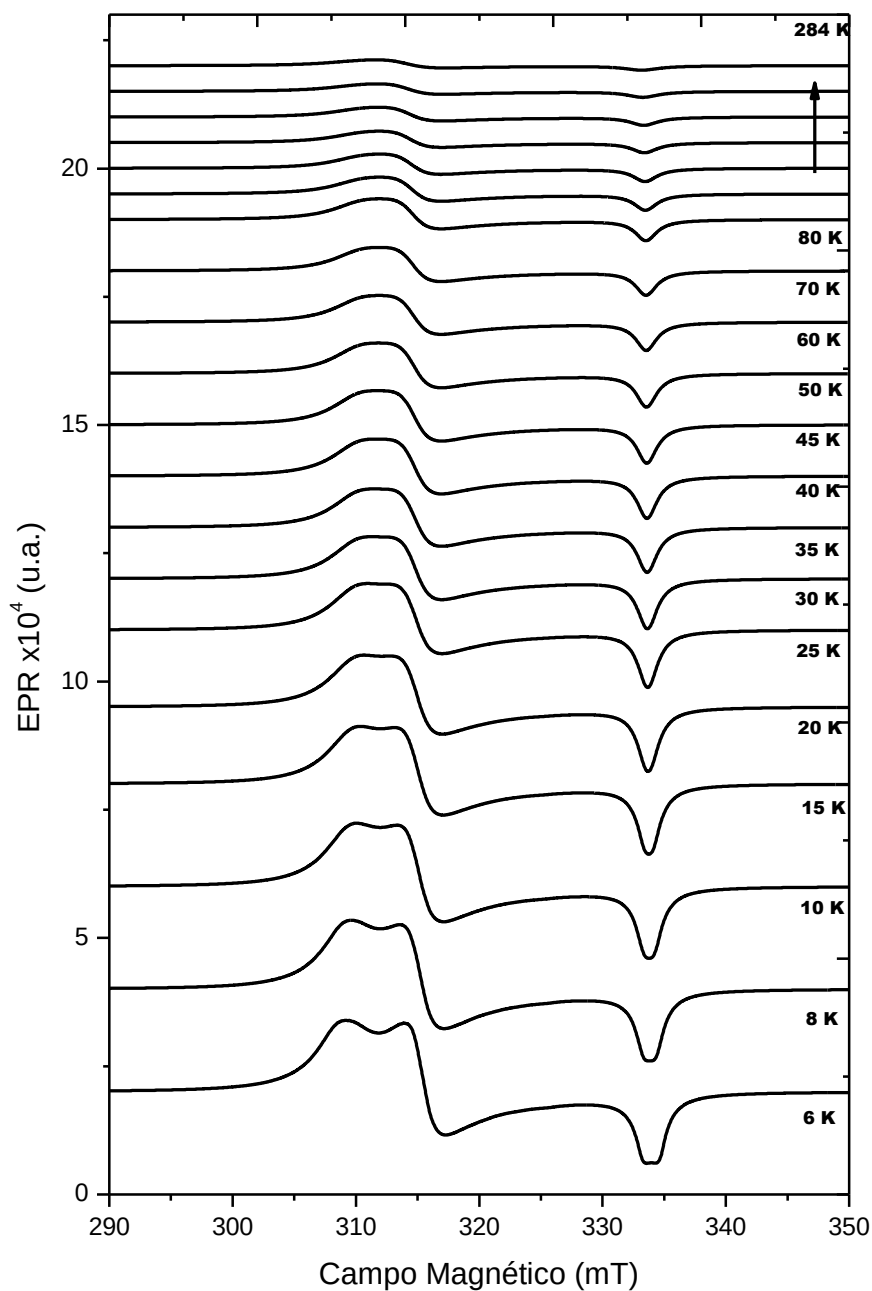


Figura 4.2 – Espectros de EPR medidos em 9,46 GHz em função da temperatura para amostras policristalinas de CuTz_2Cl_2 .

Na Figura 4.3 a intensidade absoluta dos espectros, em função da temperatura foi determinada.

Em um sistema simples de N partículas de spin total $S=1/2$ na presença de um campo magnético, a energia interna de cada partícula é definida como: $\varepsilon = g\mu_B B_0 S$ (Equação 3.2). Para este sistema a função partição é: $Z = e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$ [56], onde $k=1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ (constante de Boltzmann). Desta função, encontramos várias informações teóricas sobre nosso

sistema, dentre elas a distribuição de Boltzmann, $n_{\pm 1/2} = N \frac{e^{\mp \epsilon}}{Z}$. Através de $n_{\pm 1/2}$, encontramos a magnetização $M = (n_{-1/2} - n_{+1/2})\mu$, em que μ é o momento magnético e vale, para o estado $S=1/2$, $\mu_{\pm 1/2} = \mp g\mu_B S = \mp \mu$ (Equação 3.1). E finalmente, chegamos à susceptibilidade magnética $\chi = \frac{\partial M}{\partial B_0}$ que para campos magnéticos fracos é $\chi = \frac{M}{B_0}$. Assim, $\chi = \frac{N\mu}{B_0} \tanh\left(\frac{\mu B_0}{kT}\right)$, se reduz a lei de Curie, $\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT}$, no limite $kT \gg \epsilon$. Este último resultado, utilizamos para ajustar a intensidade do sinal de EPR em todas as amostras.

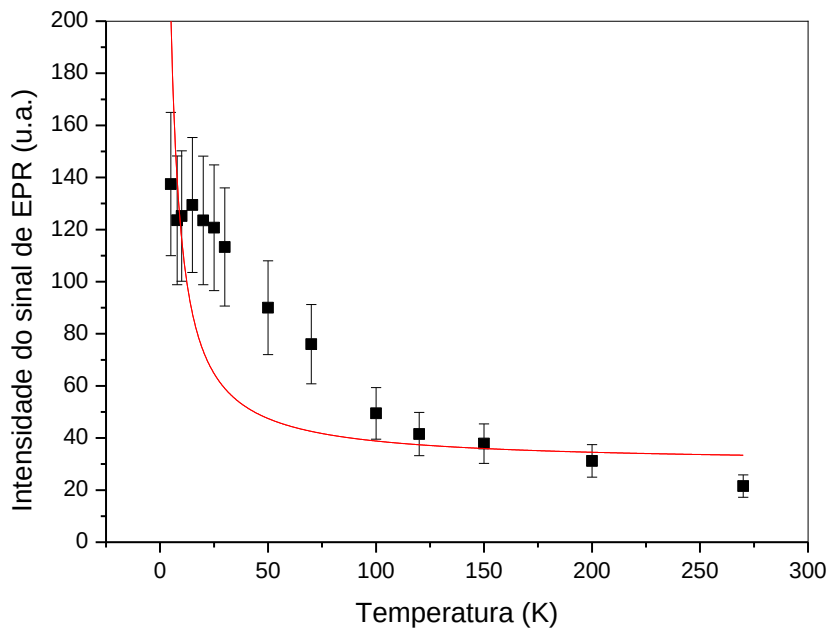


Figura 4.3 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função da temperatura. Em vermelho é mostrada a curva recíproca ($\propto 1/T$) característico da Lei de Curie [9][56] que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura (ver detalhes no texto).

Na Figura 4.3, observamos um aumento contínuo da intensidade total do sinal de EPR do Cu^{2+} com a diminuição da temperatura. Tal efeito pode ser modelado para um sistema paramagnético diluído com uma curva recíproca ($\propto 1/T$) característica da Lei de Curie [9][56]. Neste caso, a susceptibilidade paramagnética, proporcional ao sinal de EPR, é dada por $\chi = M_0/B_0$, em que M_0 é magnetização no equilíbrio ($M_0 = g\mu_B \Delta N_0$) (eq. 3.9 e 3.13). Fazendo $g_e \cong 2$ para o elétron, temos: $\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT}$. Na Figura 4.3 fica claro que o sistema em questão não se comporta seguindo a Lei de Curie. Isso ocorre, mais uma vez, pelo fato de os

spins dos íons de Cu^{2+} não estarem totalmente isolados¹¹ pelo fato de não se comportarem como uma função $1/T$. Por estarem muito próximos, há uma interação de troca entre eles (o sistema não é mais paramagnético diluído) e conseqüentemente a dependência da intensidade do sinal não segue a Lei de Curie. À medida que diminuimos a temperatura a diferença de população entre os níveis de spin, $n_{+1/2}$ e $n_{-1/2}$, aumenta. Isto leva há uma redução do tempo de relaxação T_1 e aumento de T_2 , em condições de não saturação. Entretanto, abaixo de 50 K a intensidade do sinal do espectro pouco aumenta evidenciando uma mudança no comportamento de T_1 e T_2 .

A evolução, com a temperatura, dos parâmetros do Hamiltoniano de spin, foi obtida através de um refinamento dos ajustes por mínimos quadrados da série de espectros com intensidade normalizada mostrada na Figura 4.2. Para estes ajustes o Hamiltoniano de spin é semelhante ao dos ajustes da Figura 4.1 com pequenas diferenças. A primeira é que não consideramos, a priori, um tensor g axial, mas sim rômico com $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$. A segunda diferença está relacionada às larguras das linhas referentes a cada uma das três componentes do tensor g . Neste caso as larguras de linhas de cada g foram ajustadas individualmente em até 1 % para corrigir eventuais anisotropias nos microscristais no pó [85]. Para ilustração, alguns espectros e seus ajustes, em determinadas temperaturas, são mostrados na Figura 4.4.

¹¹O mesmo efeito que causa linhas Lorentzianas largas nos espectros de EPR.

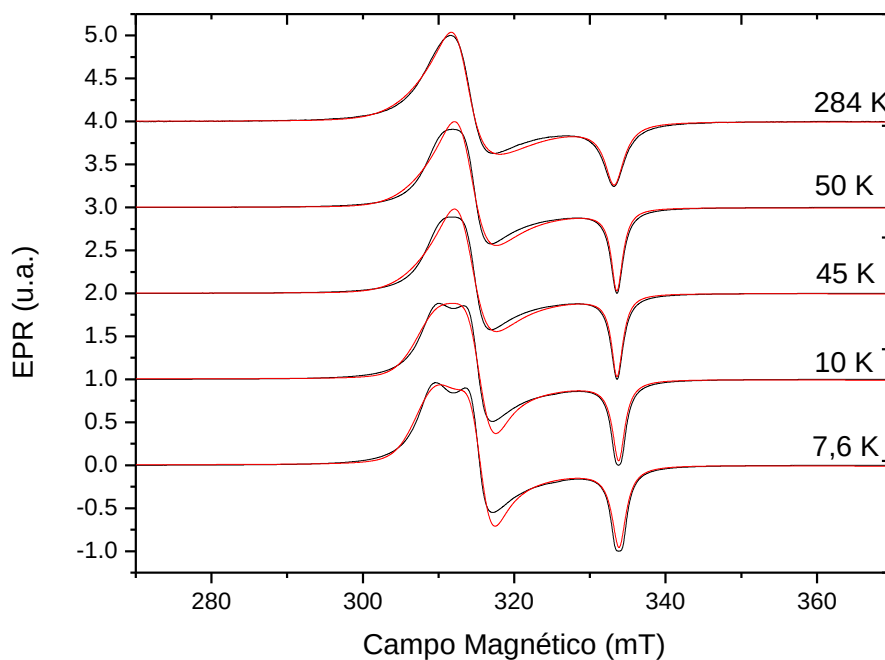
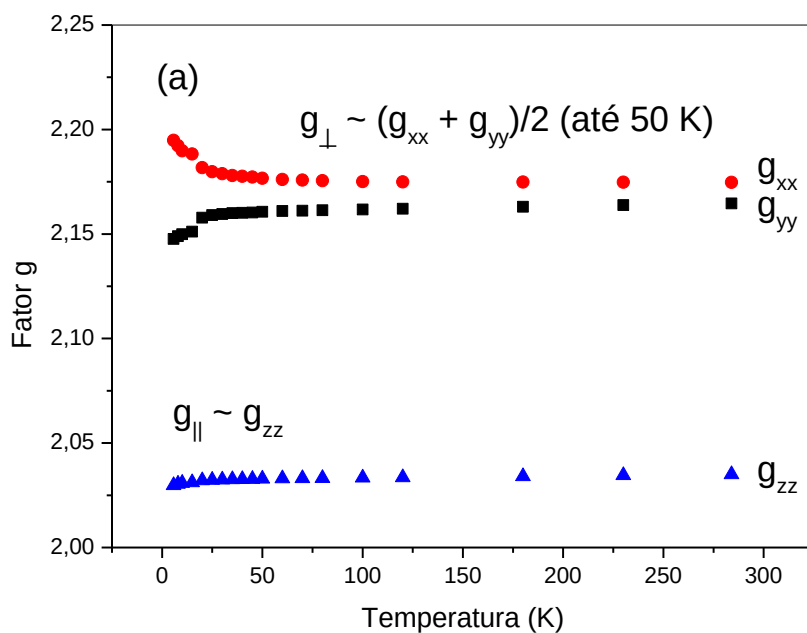


Figura 4.4 – Ajuste por mínimos quadrados dos espectros de EPR do CuTz_2Cl_2 para cinco temperaturas. As linhas de cor preta e vermelha são o espectro experimental e o ajuste (detalhes no texto), respectivamente.

Através destes ajustes, obtivemos informações sobre as componentes principais do tensor g e da largura de linha (Lorentziana) pico a pico dos sinais. Seus comportamentos com a temperatura são mostrados nas Figuras 4.5(a) e (b).



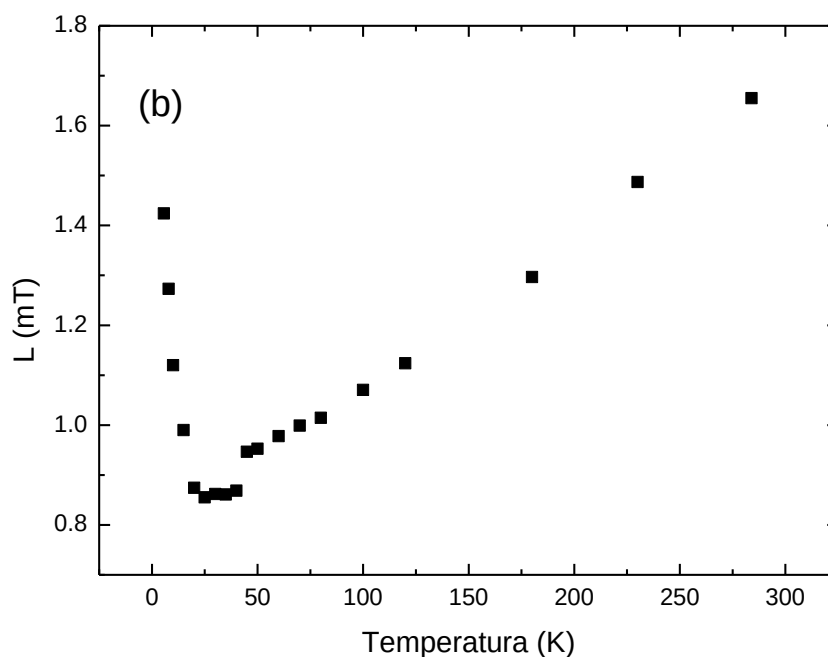


Figura 4.5 – Fator g eletrônico (a) e largura de linha (b) do $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$ em função da temperatura, após refinamento dos ajustes.

Na dependência das componentes do fator g (Figura 4.5(a)), dois pontos ficam claros em uma primeira análise. O primeiro é que, mesmo na temperatura ambiente, o tensor g pode ser considerado rômboico, isto é com as três componentes principais diferentes. No entanto, duas delas se aproximam no limite de temperaturas altas indicando que o sistema deve se aproximar de uma simetria axial acima da temperatura ambiente, provavelmente por causa do movimento dos ligantes. À medida que a temperatura cai, a anisotropia aumenta continuamente, com o tensor se afastando cada vez mais de um tensor axial. Isto indica uma forte distorção rômboica (ao longo de x e y) na coordenação quadrado-planar (ver tabela 3.1).

Não há descontinuidades no espectro indicando que também não há transição de fase estrutural nesta faixa de temperatura. Esta distorção aumenta consideravelmente abaixo de 25 K. Também a componente em z do tensor g praticamente não muda em toda a temperatura. Ela é menor e se aproxima do fator g do elétron livre em temperaturas abaixo de 10 K indicando que as ligações fora do plano xy são fracas e pouco sensíveis às alterações nos ligantes ao longo de z , o que é esperado para uma geometria quadrado-planar [86].

Já a largura de linha Lorentziana, por outro lado, decresce linearmente até cerca de 25 K, como mostrado na Figura 4.5(b). A partir de 25 K, para baixo, observamos um aumento drástico da largura de linha, possivelmente associado com um aumento da interação

de troca, que no limite da temperatura crítica ($T_c < 8$ K) [26] leva ao ordenamento magnético característico da fase magnética de baixa temperatura. Em um regime de não saturação o tempo de relaxação T_2 , proporcional ao inverso da largura de linha, aumenta entre 50 K e 300 K e a partir de 50 K sofre uma inversão e começa a diminuir, por causa da interação entre os centros de Cu^{2+} vizinhos.

4.3.2 – CuTz_2Br_2

Os mesmos experimentos e mesma análise que fizemos acima para o CuTz_2Cl_2 foram realizados também para o CuTz_2Br_2 . Os resultados mostrados na Figura 4.6 deixam claro que a única linha larga do espectro tem apenas sua intensidade alterada visivelmente com a temperatura.

Ao contrário dos sinais de EPR do CuTz_2Cl_2 , no ajuste da forma de linha consideramos no Hamiltoniano de spin apenas um g isotrópico em toda a faixa de temperatura, além de uma largura de linha Lorentziana que cresce continuamente a medida que a temperatura cai (Figura 4.7).

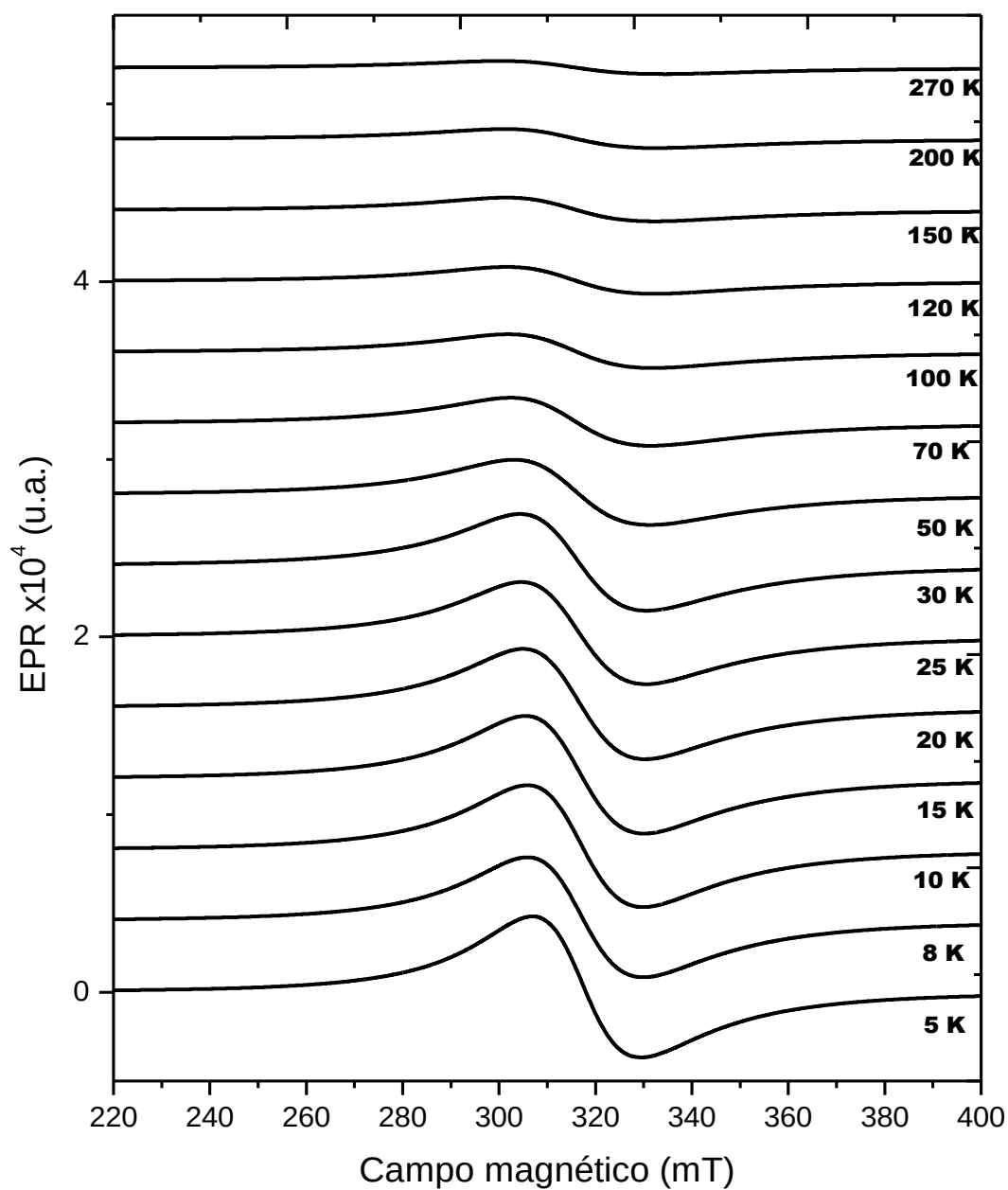


Figura 4.6 – Espectros de EPR medidos em 9,46 GHz e à temperatura ambiente em função da temperatura para amostras policristalinas de CuTz_2Br_2 .

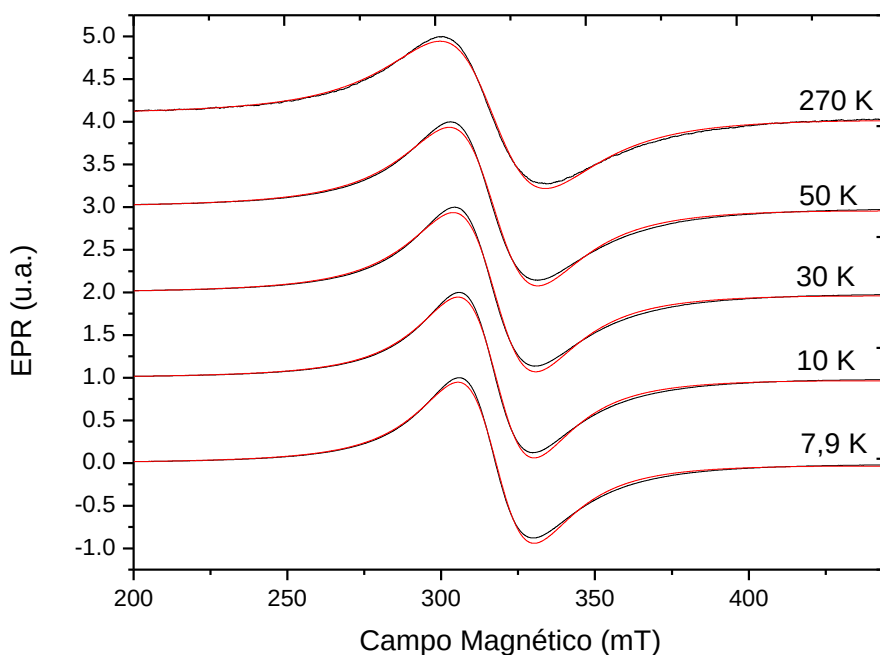


Figura 4.7 – Ajuste por mínimos quadrados dos espectros de EPR do CuTz_2Br_2 para cinco temperaturas. As linhas de cor preta e vermelha são o espectro experimental e o ajuste, respectivamente.

Com visto nas Figuras 4.6 e 4.7, apenas uma linha larga de EPR aparece durante toda dependência com a temperatura. A dependência da intensidade do sinal com a temperatura (Figura 4.8) é muito semelhante à do CuTz_2Cl_2 (Figura 4.3). Novamente a curva não se ajusta a uma dependência $\propto 1/T$ característica da Lei de Curie indicando a presença de uma interação de troca, que neste caso é mais forte do que no CuTz_2Cl_2 . Em um regime de não saturação do sinal, a redução da intensidade significa redução do tempo de relaxação T_1 que a partir de 50 K se reduz de forma menor significando uma mudança em seu comportamento por causa da interação entre os Cu^{2+} vizinhos.

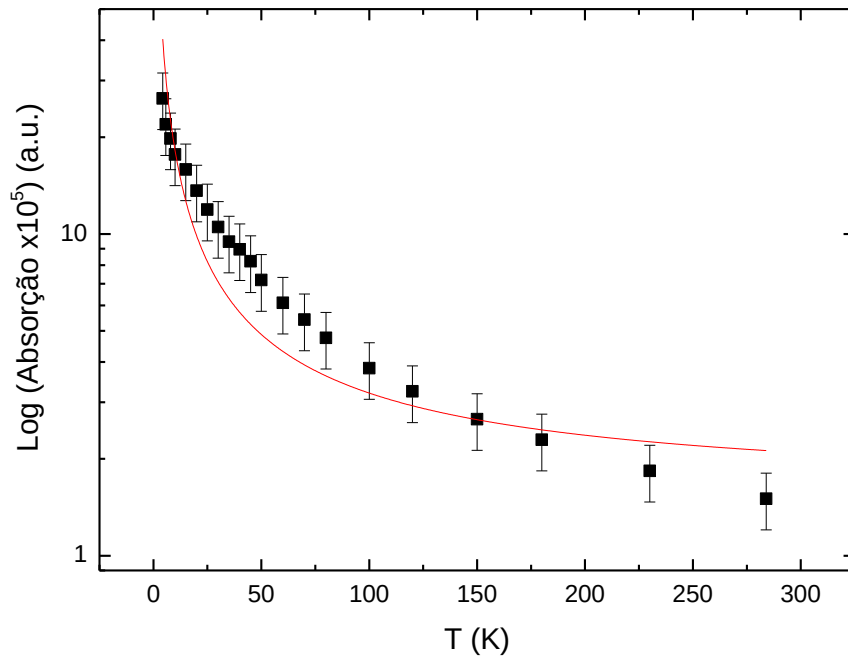


Figura 4.8 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função do inverso da temperatura. Em vermelho é mostrada a curva recíproca ($\propto 1/T$) característico da Lei de Curie, que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura.

Tanto o fator g quanto a largura de linha também diminuem continuamente à medida que a temperatura cai. No fator g , a diminuição é pequena mas indica que a influência do campo cristalino pode estar diminuindo, de maneira geral, para baixas temperaturas. Isto faz com que o fator g se aproxime ainda mais do fator g do elétron livre (eq. 3.15). Por outro lado, uma diminuição contínua na largura de linha com a redução da temperatura, é similar à do CuTz_2Cl_2 para $T > 25$ K. Ao contrário do CuTz_2Cl_2 , ela não aumenta abaixo de 25 K, mas continua caindo. A redução da largura de linha significa aumento do tempo de relaxação T_2 observado abaixo de 50 K.

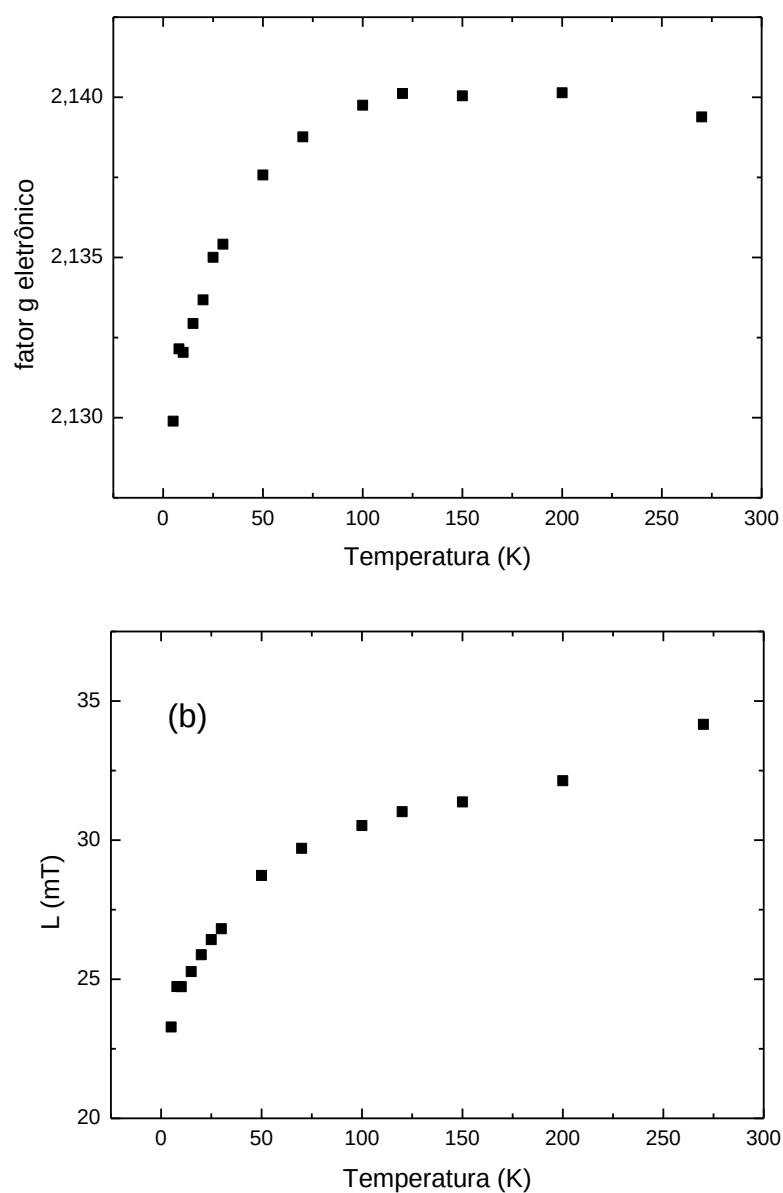


Figura 4.9 – Fator g eletrônico (a) e largura de linha (b) do $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Br}_2$ em função da temperatura.

4.3.3– CuMA_2Cl_4

Analogamente à subseção acima, plotamos os espectros de EPR da dependência com a temperatura para a amostra de CuMA_2Cl_4 na Figura 4.10. Ao contrário das outras três amostras, nossa dependência com a temperatura, por problemas técnicos, se restringiu a cinco valores de temperatura.

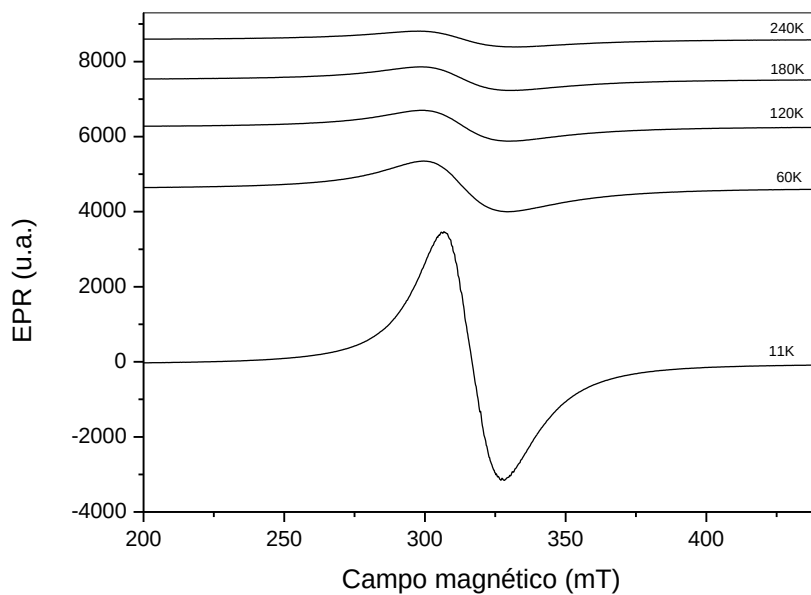


Figura 4.10 – Espectros de EPR à temperatura ambiente em função da temperatura para amostras policristalinas de CuMA_2Cl_4 . Espectros medidos em 9,46 GHz.

A dependência com a temperatura da intensidade do sinal de EPR segue a mesma tendência das amostras anteriores. Ela pode ser vista na Figura 4.11 abaixo.

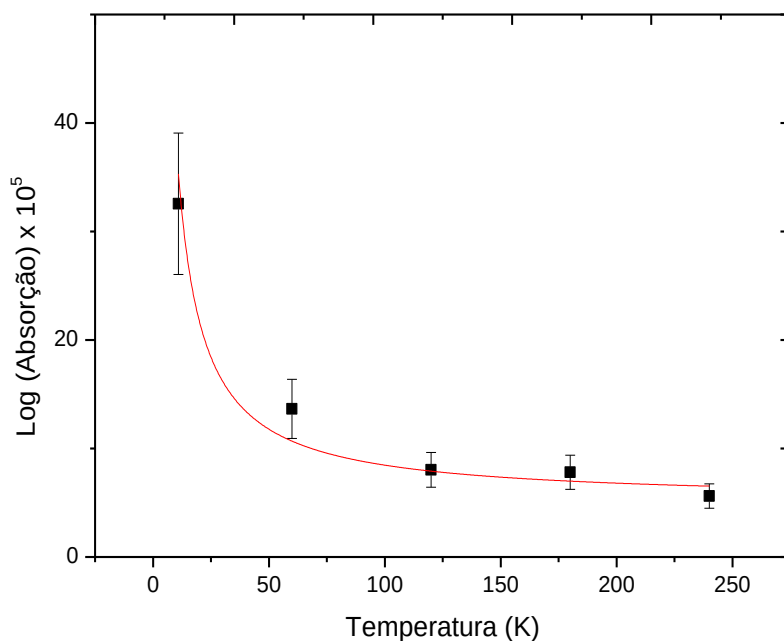


Figura 4.11 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função do inverso da temperatura. Em vermelho é mostrada a curva recíproca ($\propto 1/T$) característico da Lei de Curie que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura.

Ao contrário das outras amostras, um ajuste da intensidade do sinal do CuMA_2Cl_4 com a temperatura, apesar do número reduzido de pontos experimentais, é a que mais se aproximou de uma função recíproca ($\propto 1/T$), característica da Lei de Curie.

Na Figura 4.12, após normalização das intensidades, os espectros foram ajustados a um Hamiltoniano de spin contendo apenas uma linha larga. Os parâmetros se encontram nas Figuras 4.13(a) e (b).

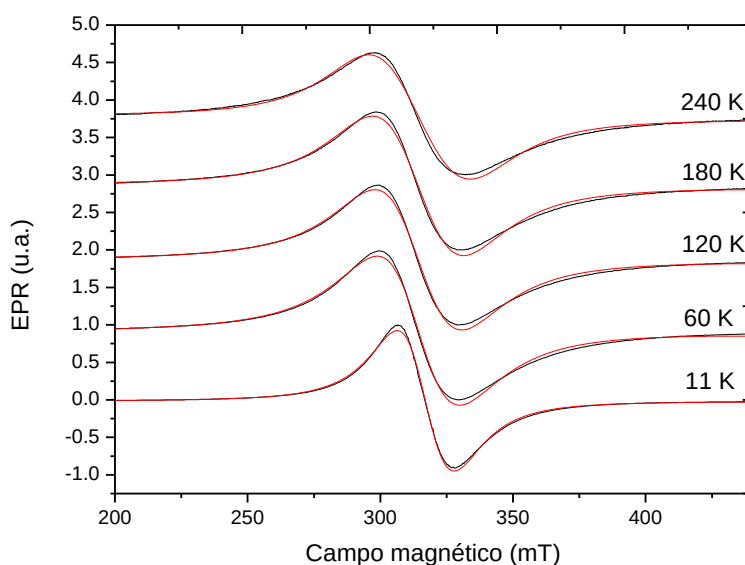


Figura 4.12 – Espectros de EPR para amostras policristalinas de CuMA_2Cl_4 , em função da temperatura após terem sido normalizados em intensidade, e seus ajustes (em vermelho).

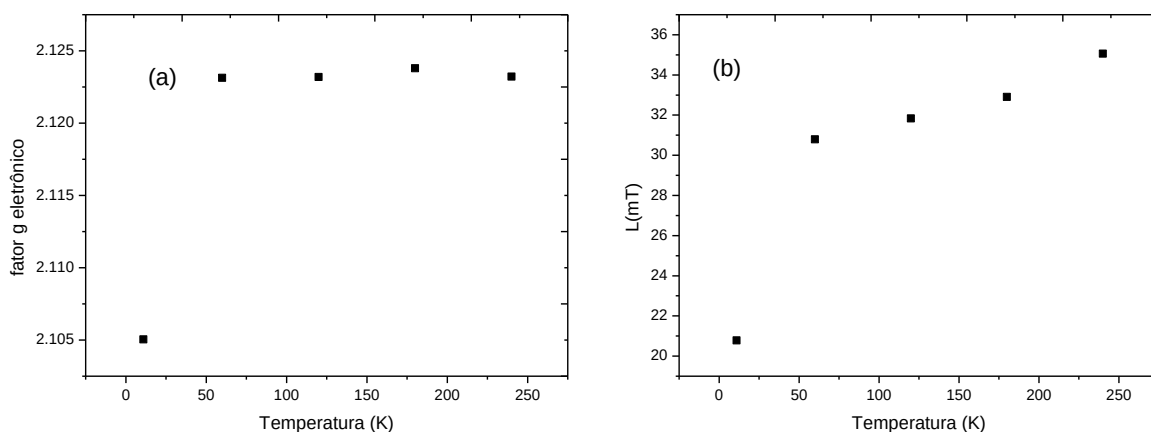


Figura 4.13 – Fator g eletrônico (a) e largura de linha lorentziana (b) do CuMA_2Cl_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.12.

De acordo com a Figura 4.13a, o fator g não se altera até a temperatura de 50 K caindo para 2,105 na temperatura mais baixa. Por fim, nada podemos ressaltar a respeito do que ocorre próximo a transição de fase magnética 8,91K [30], pois apesar de observamos uma mudança na forma de linha entre 50 K e 10 K não possuímos dados suficientes para baixas temperaturas, e até 11 K, o comportamento da forma de linha amostra de CuMA_2Cl_4 , com a diferença de ter menos pontos experimentais, é muito semelhante à do CuTz_2Br_2 e da do CuTz_2Cl_2 acima de 25 K.

4.3.4– CuMA_2Br_4

Os espectros de EPR em diferentes temperaturas do CuMA_2Br_4 que se encontram na Figura 4.14.

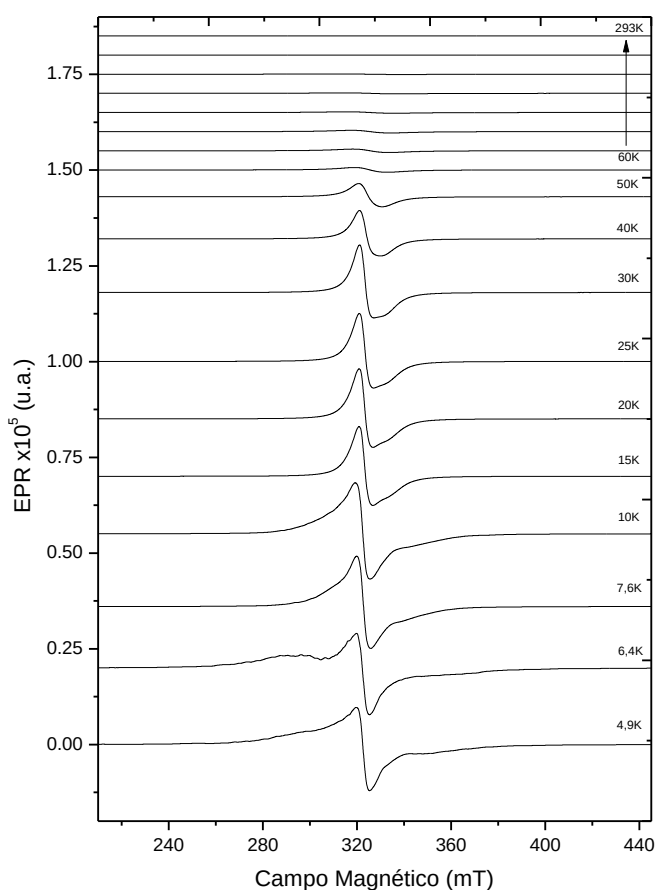


Figura 4.14 – Espectros de EPR à temperatura ambiente em função da temperatura para amostras policristalinas de CuMA_2Br_4 . Espectros medidos em 9,46 GHz.

A dependência da intensidade com a temperatura foi realizada em seguida, nos moldes das amostras anteriores podendo ser vista na Figura 4.15 abaixo.

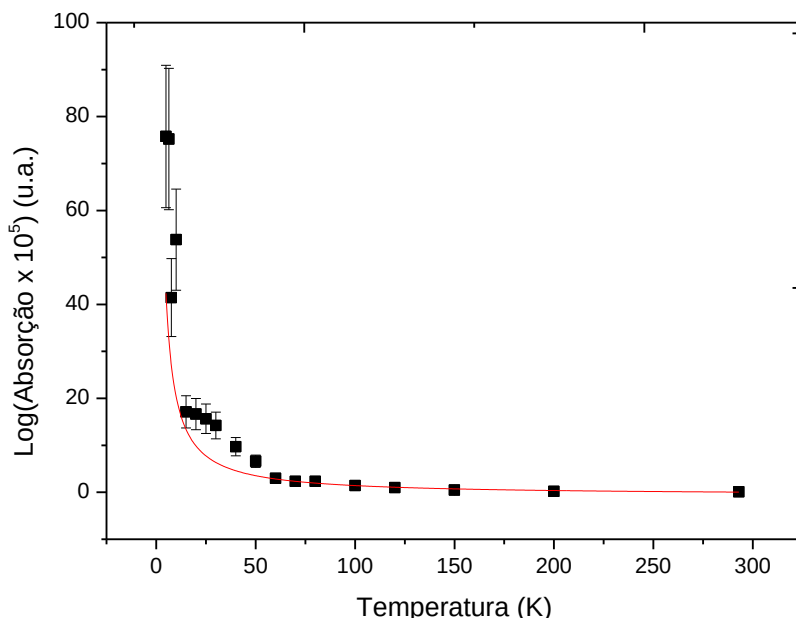


Figura 4.15 – Intensidade dos sinais de EPR (absorção de microondas), calculadas após dupla integração dos espectros de EPR, em função do inverso da temperatura. Em vermelho é mostrada a curva recíproca ($\propto 1/T$) característica da Lei de Curie que mais se aproxima da dependência da intensidade do sinal com a temperatura.

Seguindo um padrão parecido com a amostra CuMA_2Cl_4 , o CuMA_2Br_4 , possui comportamento próximo de uma função recíproca ($\propto 1/T$), característica da Lei de Curie, com exceção de algumas faixas de temperatura, próximas de 50 K e 10 K. Nestas temperaturas, ocorre um alargamento do lado direito da linha principal dos espectros (Figura 4.14) causando um aumento na área absoluta destes espectros. Outro fato interessante, é que este alargamento começa a aparecer também do lado esquerdo da linha principal ao reduzirmos a temperatura abaixo de 40 K.

Na Figura 4.16, após normalização das intensidades, os espectros foram ajustados a um Hamiltoniano de spin contendo apenas uma linha, g isotrópico, até a temperatura de 50 K. Abaixo desta temperatura foi necessária a incorporação de um segundo termo no Hamiltoniano, de g axial para a linha larga que aparece de forma anisotrópica nos espectros.

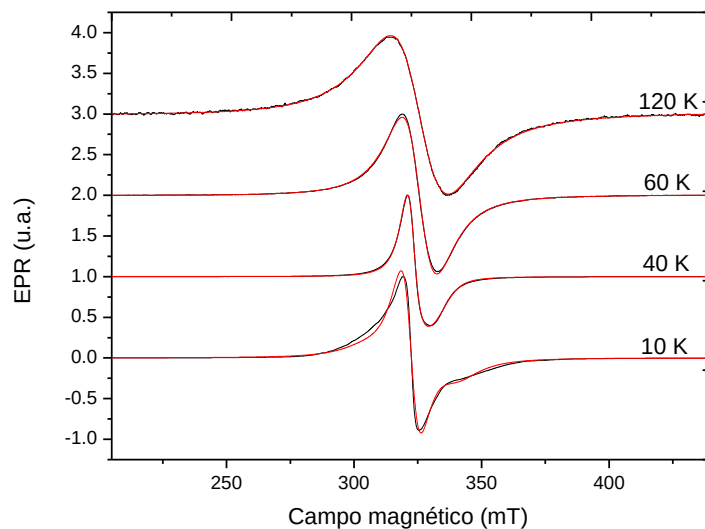


Figura 4.16 – Espectros de EPR para amostras policristalinas de CuMA_2Br_4 , em função da temperatura após terem sido normalizados em intensidade (em preto), e seus ajustes (em vermelho).

Através destas simulações, extraímos informações de como o fator g e a largura de linha se comportam modificando a temperatura. Primeiramente apresentaremos os resultados da linha principal (Figuras 4.17 e 4.18) e em seguida exibiremos os resultados da linha larga nas Figuras 4.19 e 4.20.

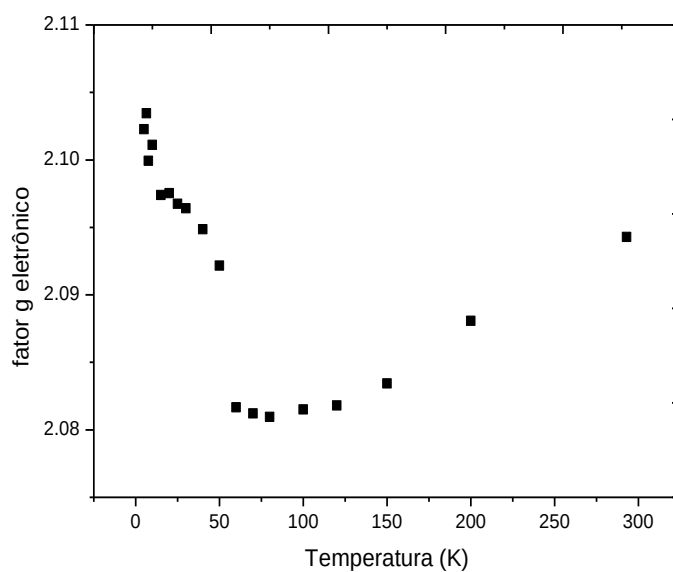


Figura 4.17 – Fator g eletrônico (linha fina) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16.

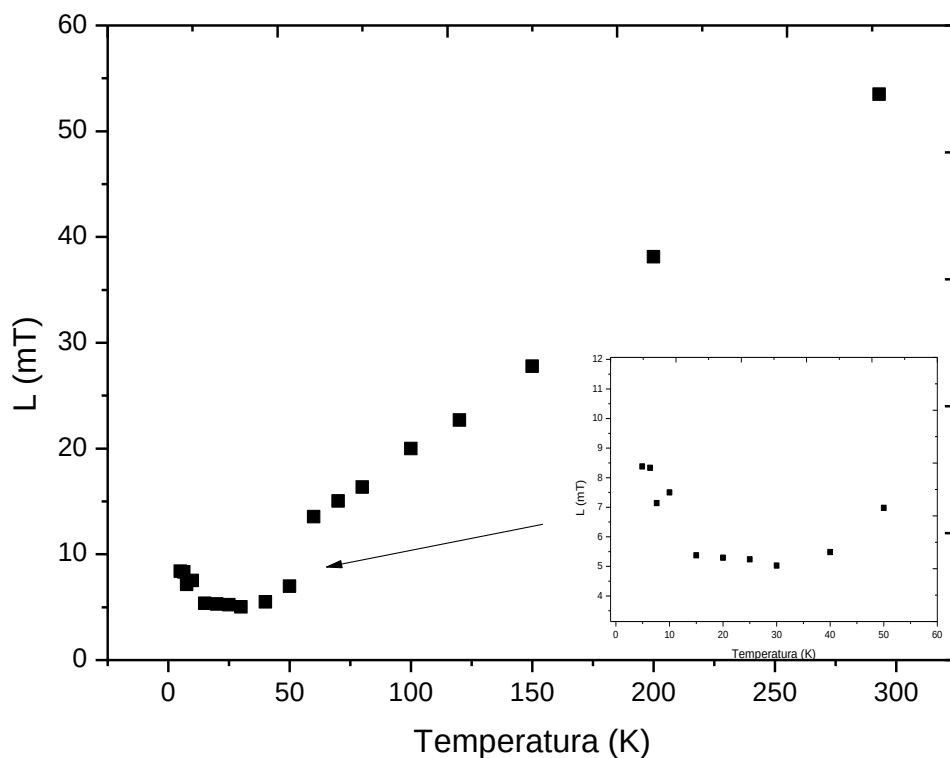


Figura 4.18 – Largura de linha (linha fina) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16.

O fator g diminui até a temperatura de 50 K e a partir desta temperatura, por causa do aparecimento da linha larga começa aumentar. Esta linha desloca o centro do espectro principal, retratado no fator g que se altera de aproximadamente 2,08 para 2,09 entre 50 K e 40 K continuando a aumentar a partir daí. Já a largura de linha segue um comportamento parecido com o fator g , porém vale ressaltar de que o aumento da largura de linha, abaixo de 50 K, é em razão da interação de troca como acontece na amostra CuTz_2Cl_2 . E, próximo à temperatura de transição antiferromagnética, 15,8 K [30], esta interação se intensifica e consequentemente a largura de linha aumenta.

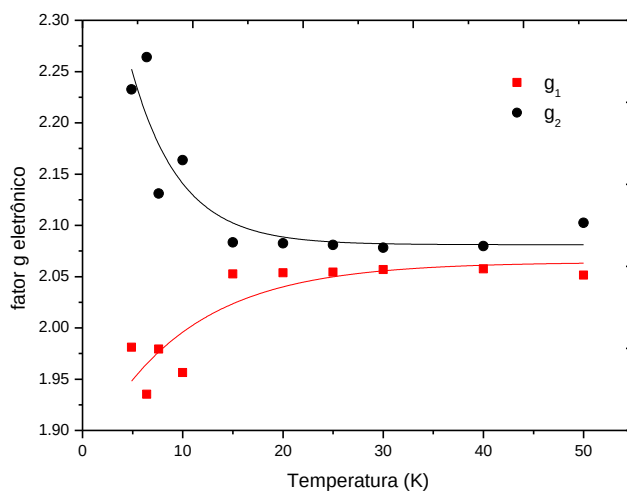


Figura 4.19 – Fator g eletrônico (linha larga) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16. As linhas são guias para os olhos.

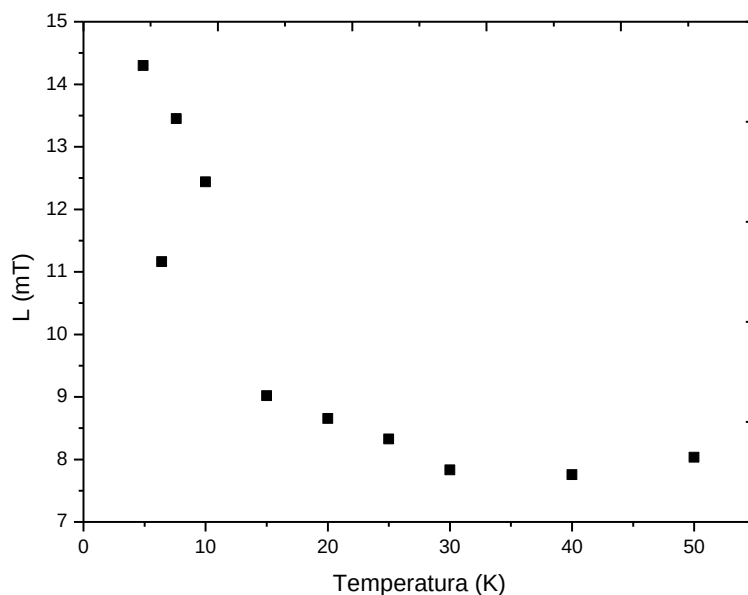


Figura 4.20 – Largura de linha (linha larga) do CuMA_2Br_4 em função da temperatura, determinados pelos ajustes na Figura 4.16.

O ajuste da linha larga foi com um tensor g axial, devido à forma assimétrica em que ela aparece nos espectros. Esta anisotropia se torna clara abaixo de 10 K de acordo com a Figura 4.14. E sua origem, está ligada ao fato do surgimento da interação entre átomos de cobre de simetria **Cu1** com os de simetria **Cu1A**. Isto é possível, pois a eletronegatividade do átomo de bromo é menor que a do Cloro [30] o que favorece esta interação. A distância Cu-Br é maior do que a Cu-Cl e isto contribui para uma maior delocalização do elétron nas amostras.

O fator g desta linha se comporta com dois fatores g bastante próximos de valores 2,05 e 2,07 até 10 K e deste ponto em diante, se separam por causa da clara anisotropia vista nos espectros (Figura 4.14). Agora, a largura da linha diminui até 30 K e depois começa a aumentar chegando ao máximo valor, ~ 14 mT, na temperatura de 4,9 K. Novamente, este aumento da largura da linha é em virtude da proximidade da transição de fase magnética, 15,8 K [30]. Note que, abaixo de 10 K a interação de troca é obviamente dominante.

4.4 – Discussão

4.4.1 – A distorção rômbrica na coordenação do Cu^{2+} no CuTz_2Cl_2

O modelo proposto para explicar os resultados do CuTz_2Cl_2 , apresentados na subseção 4.3.1, se baseia na Figura 4.21:

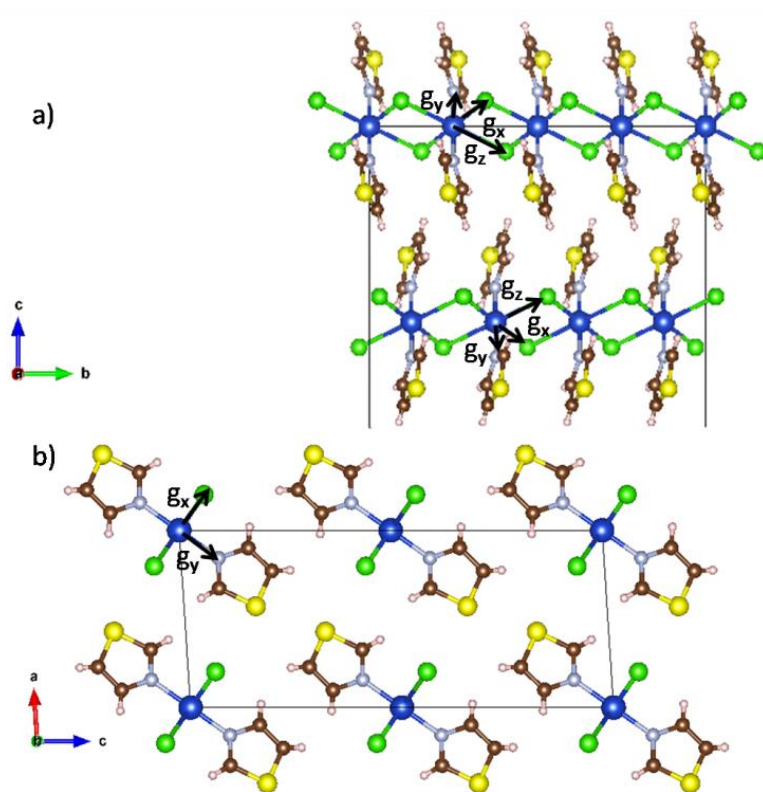


Figura 4.21 – Direções dos tensores g com base nos espectros de EPR do composto CuTz_2Cl_2 . a) Vista de parte da célula unitária ao longo do eixo a ; b) Vista da célula unitária ao longo do eixo b .

As direções do tensor g na Figura 4.21 se espelham no espectro de EPR (Figura 4.2), onde observamos um forte desvio de g do elétron livre nas componentes g_{xx} e g_{yy}

causados pela proximidade dos orbitais dos ligantes do centro paramagnético no quadrado de coordenação. Por outro lado, g_{zz} é próximo do elétron livre em consequência de uma interação muito fraca ou até mesmo inexistente nesta direção do tensor. Estes dados são mostrados tanto na Tabela 4.1, para temperatura ambiente, considerando $g_{\perp} = g_{xx} \cong g_{yy}$ e $g_{\perp} = g_{zz}$, quanto para a análise do Hamiltoniano de spin, em função da temperatura onde $g_{xx} \sim g_{yy} \neq g_{zz}$ como mostrado na Figura 4.5(a).

A coordenação do Cu^{2+} no CuTz_2Cl_2 é formada por uma base quadrada com dois átomos de Cl e dois N (direções x e y do tensor g) distantes de 2,32 Å e 1,99 Å do íon metálico, respectivamente. Perpendicular a ela se encontram ainda dois átomos de Cl (**Cl1**) [26]. Estes, no entanto, possuem uma ligação ($\text{Cu}^{2+}\text{-Cl}^-$) de aproximadamente 0,7 Å maior que na base quadrada (direção z do tensor g), resultando em uma simetria tetragonal (D_{4h}) com alongamento em z ou quadrado-planar. Tanto nesta estrutura quanto em uma coordenação quadrado-planar distorcida formada por vértices inequivalentes (Cl e N), de simetria D_{2h} (ver Tabela 3.1), teremos o estado fundamental do elétron desemparelhado como sendo $d_{x^2-y^2}$. Esta última concorda com os resultados da análise de raios X (subseção 2.2) e [26]. Na Figura 4.22 mostramos os níveis de energia do Cu^{2+} tanto em uma simetria quadrado-planar/ou tetragonal com alongamento do eixo z , quanto para uma simetria em que a base é um quadrado com alongamento ao longo de um dos eixos (no caso mostrado o eixo x). Esta última seria mais consistente com um quadrado de coordenação formado por dois cloros e dois nitrogênios [26].

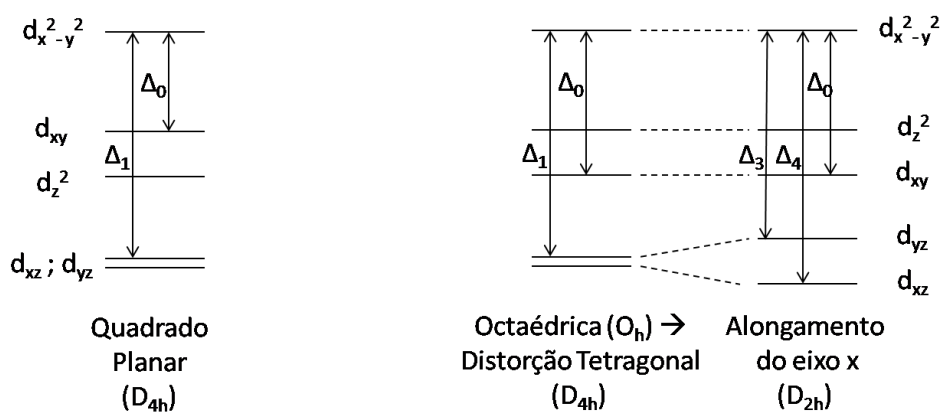


Figura 4. 22 – Estrutura eletrônica das simetrias quadrado-planar (D_{4h}) e octaédrica com distorção tetragonal (D_{4h}). A distorção tetragonal pode se estabilizar em outra simetria (D_{2h}) por vibrações ou tensões nas direções x ou y [37]. As separações entre os níveis de energia são apenas indicativas e não desenhadas em escala.

De acordo com a tabela 3.1 (distorção tetragonal alargamento em z) e Figura 4.22, observamos na temperatura ambiente um tensor g axial, $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ que condiz com uma simetria D_{4h} também compatível com o que foi observado em [26]. Contudo, após refinar a análise do Hamiltoniano de spin, e para temperaturas baixas, a simetria axial do tensor g deixa de ser a melhor escolha para o ajuste, sendo substituído por um tensor g rômboico, cuja diferença das componentes g_{xx} e g_{yy} aumenta conforme a temperatura vai abaixando. Isto nos sugere uma redução da simetria do tipo $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$, acentuada pela temperatura baixa (< 50 K), e consistente com uma coordenação quadrado-planar distorcida ao longo das diagonais. Nesta estrutura há desalinhamento entre os eixos x e y e, conseqüentemente, um pequeno desdobramento dos estados degenerados d_{xz} e d_{yz} . Por causa de uma diferença de aproximadamente $0,3 \text{ \AA}$ nas distâncias dos ligantes para o íon Cu^{2+} ($\text{Cu-Cl}(2,32 \text{ \AA})$ e $\text{Cu-N}(1,99 \text{ \AA})$) [26], à temperatura ambiente, e o desdobramento dos subníveis d_{xz} e d_{yz} , teremos $g_{xx} \neq g_{yy}$.

Portanto, com base nestas observações, podemos propor um modelo em que sistema é dominado, para temperaturas acima de 50 K , por um efeito Jahn-Teller dinâmico, cuja simetria média é octaédrica e distorção tetragonal (D_{4h}) resultando em um tensor g axial. Abaixo de 50 K a estrutura começa a se estabilizar com uma distorção no quadrado de coordenação, mais precisamente com um alongamento no eixo x (simetria D_{2h}), causado pelo congelamento da estrutura em uma configuração de menor energia consistente com o efeito Jahn-Teller Estático, resultando em um tensor g rômboico, e concordando com observações teóricas [24] e experimentais [26]. Além disto, vale lembrar, que temos dois sítios de Cu^{2+} inequivalentes na célula unitária. Nesta hipótese, teremos dois octaedros inequivalentes com $g_{\parallel}$ na mesma posição do espectro de EPR e $g_{\perp}$ em posições levemente próximas que somados junto com o acoplamento hiperfino geram o alargamento da linha do espectro de pó em temperaturas altas. Em temperaturas abaixo de 50 K , a proximidade dos átomos de cobre vizinhos cresce aumentando o efeito da interação de troca. Estes efeitos contribuem para alargar bastante a linha do espectro de EPR (Figura 4.5b).

Mesmo o acoplamento hiperfino não sendo visível em nossos espectros (Figura 4.1), podemos estimar um valor máximo para ele através das equações contidas na tabela 3.1 utilizando a simetria adequada, em nosso caso $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$, e os valores de g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} . Inicialmente encontramos a relação λ/A_n (onde, $n=0,3$ ou 4). Já o decaimento radial da função de onda ($\langle r^{-3} \rangle$) pode ser calculado a partir do raio iônico obtido da literatura [91], tendo em conta a contribuição de cada isótopo. Assumindo o termo de contato de Fermi igual à zero

para os ligantes, pudemos obter os valores mostrados na Figura 4.23 abaixo. E vale lembrar que a unidade dos valores das componentes do tensor A, serão obtidas em unidade de energia (J). O Hamiltoniano associado deste sistema é: $\mathcal{H} = \mu \cdot \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$, sendo a separação entre as linhas de hiperfinas, no espectro de EPR, dadas por, $A_n = \Delta E$ (onde, n= componentes x, y e z do tensor A). Igualando esta energia, A_n , à energia Zeeman (equação 3.2), assumindo $g=2$ que é aproximadamente o g do elétron livre, transformamo-a em unidades de campo magnético ($B = \frac{A}{g\mu_e}$) (mT). Tirando o valor médio, definido pela equação $\langle A \rangle = \frac{A_x + A_y + A_z}{3}$, encontramos os resultados mostrados na figura abaixo. Na literatura estes valores são da ordem de 3 a 6 mT [45].

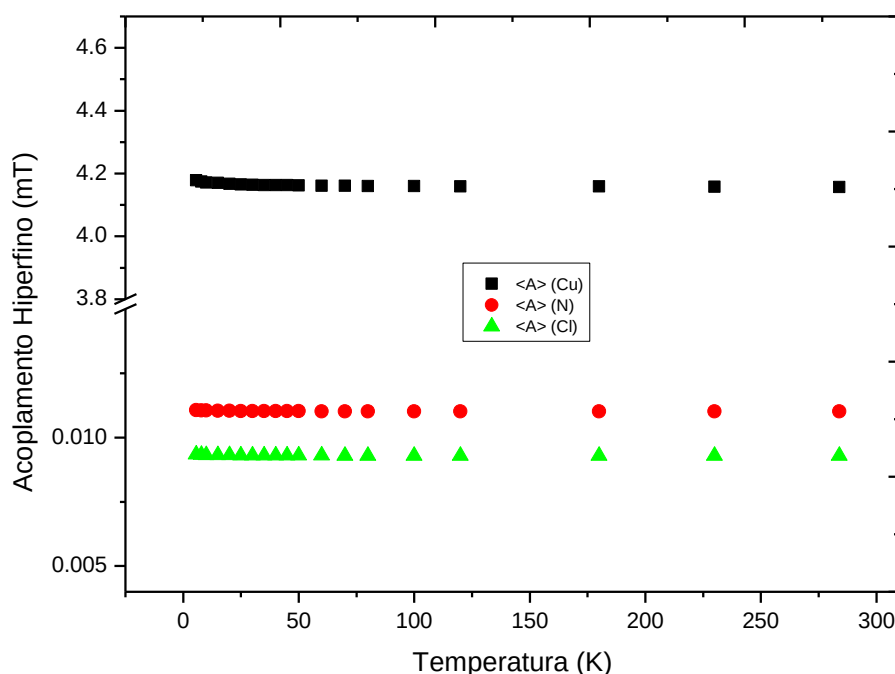


Figura 4.23 – Interações (super)hiperfinas do Cu^{2+} no $\text{Cu}(\text{Tz})_2\text{Cl}_2$, considerando o Cu^{2+} com núcleos do cobre ^{65}Cu (30,8 %, $I = 3/2$) e ^{63}Cu (69,2 %, $I = 3/2$), e os ligantes Cl (^{35}Cl e ^{37}Cl , ambos com $I = 3/2$ e abundâncias 75, 77 % e 24,23 %, respectivamente) e N (^{14}N $I = 1$ e abundância ~100%).

A interação do elétron desemparelhado com os núcleos de Nitrogênio e Cloro é praticamente zero, como esperado, por se encontrarem distantes do elétron desemparelhado. Já a interação deste elétron com o núcleo de cobre é pequena, mas maior do que a largura de linha da figura 4.5 da ordem de 2 mT. Porém, a presença da interação de troca produz a soma

dos estados referentes a cada spin separado, nos espectros, escondendo a interação hiperfina e a largura de linha real de cada Cu^{2+} isolado.

Agora, se levamos em conta o termo de polarização κ que descreve a interação direta entre o núcleo e o elétron desemparelhado, parte isotrópica do acoplamento hiperfino, para o núcleo de Cu, derivado do termo de contato de Fermi [92], cujo para o íon livre é $\kappa=0,43$, podemos estimar também o valor máximo de $\langle A \rangle$, em função da temperatura. E o que observamos é uma redução ainda maior da intensidade da interação hiperfina, em todas as temperaturas, de cerca de 30 % de 4,17 mT para 2,88 mT. Novamente vemos que a constante hiperfina é pequena. Além disso, a adição da constante de polarização reduz a hiperfina à metade que, nos espectros de EPR, fica novamente mascarada na largura de linha. Isto mostra o quão fraco o elétron está preso ao núcleo de Cu^{2+} e aos demais presentes na amostra favorecendo sua mobilidade pelo material como em um condutor.

Nas outras amostras, observamos uma única linha larga de EPR durante toda faixa de temperatura ou duas linhas a temperaturas abaixo de 50 K para $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Br}_4$ sem desdobramentos. Portanto, esta linha larga esconde toda a informação referente à estrutura destas amostras, não sendo possível sua identificação. Isto acontece em sistemas altamente concentrados de espécies paramagnéticas, ou seja, interação entre os spins eletrônicos dos átomos vizinhos e consequentemente, dando origem ao alargamento da linha observado nos espectros. Outro motivo deste alargamento da linha vem do fato de que os átomos de cloro são mais eletronegativos que os de bromo, portanto produzindo uma separação de campo cristalino maior. Ou seja, em outras palavras, as energias, Δ_n dos compostos com bromo seriam bastante próximas. Com relação apenas aos dados cristalográficos das amostras [26][28][40], teríamos uma estrutura eletrônica como as apresentadas na Figura 4.22, com g axial ou g rômboico, todavia observamos um g isotrópico. Por conta disto, não é possível fazermos qualquer suposição no comportamento estrutural com a temperatura destes compostos.

4.4.2 – As larguras de linha e sua variação com a temperatura

Da temperatura ambiente até a temperatura de 50 K observamos, em todos os compostos, um decaimento aproximadamente linear da largura de linha com a temperatura. Abaixo de 50 K nas amostras CuTz_2Br_2 e CuMA_2Cl_4 o decaimento continua, porém nos

demais compostos (CuTz_2Cl_2 e CuMA_2Br_4), a largura de linha permanece aproximadamente constante e, em temperaturas ainda mais baixas, aumenta.

O decaimento da largura de linha com a temperatura é de se esperar em um sistema paramagnético. Para uma linha lorentziana, sem alargamento inhomogêneo, a largura de linha é proporcional ao inverso do tempo de relaxação spin-spin (T_2) [44]. À medida que o sistema esfria, há um ordenamento na estrutura tal que inhomogeneidades e flutuações no campo magnético local são reduzidas e assim T_2 aumenta [45]. Este efeito também é acompanhado por um aumento da intensidade do sinal uma vez que o tempo de relaxação spin-rede (T_1) aumenta, refletindo uma diminuição de processos que possam roubar energia do estado excitado como, por exemplo, vibrações da rede [45]. Logo é de se esperar que as linhas afinem com a queda da temperatura e isso acontece em todos os quatro compostos estudados. No entanto, para dois deles, o CuTz_2Cl_2 e o CuMA_2Br_4 , como verificado, há um aumento abrupto da largura de linha em baixas temperaturas ($T < 50 \text{ K}$).

Este aumento anômalo da largura de linha em baixas temperaturas ocorre ao aproximarmos da transição de fase magnética, em que os dipolos magnéticos com orientações diversas começam a se reorientar em uma única direção ao sentir a presença dos vizinhos, por causa da contração da rede. Já a interação de troca, esta faz com que cada vez mais dipolos magnéticos se acoplem alargando assim a linha de EPR [80].

Uma vez que a intensidade da curva de absorção de EPR é, de maneira indireta, diretamente proporcional à susceptibilidade magnética, ela nos informa também, na transição de um regime paramagnético não diluído para um regime ferro/antiferromagnético o quão forte é a constante de acoplamento J da interação de troca. Estas informações são tiradas da função partição destes sistemas $Z = \sum_j e^{\frac{-\varepsilon_j}{kT}}$ [56] em que a energia por partícula é definida como: $\varepsilon = g\mu_B B_0 (S_1 + S_2) - 2JS_1 S_2$. Reescrevendo em função de S_t fica da forma: $\varepsilon = g\mu_B B_0 (S_t) - J(S_t^2 - S_1^2 - S_2^2)$; neste caso, os estados estão acoplados, $S_t = 0$ ou $S_t = 1$, e estão representados na Figura 3.5 do capítulo 3. A separação entre os estados é proporcional ao momento angular total de spin, acoplamento Russell-Saunders, e deste modo, podemos simplificar, a energia, por $\varepsilon = g\mu_B B_0 (S_t) - 2JS_t$.

De maneira geral, a magnetização é definida como: $M = \frac{\sum_j \mu_j e^{\frac{-\varepsilon_j}{kT}}}{Z}$ em que μ_j é a magnetização por partícula e igual a $\mu_j = -\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial B_0}$. Aproximando ε_j e μ_j em série de Taylor encontramos a susceptibilidade magnética $\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT} \left(\frac{2J}{1 + 3e^{\frac{2J}{kT}}} \right)$ [93], em campo magnético

fraco, para spins $S_1=S_2=1/2$ acoplados. Para uma melhor visualização do que pode estar acontecendo nas amostras, reescrevemos a equação anterior da seguinte forma $\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT} \left(\frac{1}{e^{\frac{-2J}{kT}} + 3} \right)$. Logo, uma análise qualitativa mostra que CuTz_2Cl_2 possui o maior J , seguido por CuTz_2Br_2 , CuMA_2Br_4 e CuMA_2Cl_4 . Apesar de que o CuMA_2Cl_4 parece ser um sistema com J muito pequeno, isto precisará ser confirmado por meio de novas medidas de EPR.

Existindo interação de troca, mesmo fraca, os estados $S_1 = S_2 = 1/2$ estão acoplados, em $S_t=0$ e $S_t=1$ (Figura 3.5), separados por $2J$. Analisando os casos $J \gg \hbar\nu$ e $J \sim \hbar\nu$ ou $J < \hbar\nu$, temos:

1) Estado singlete ou antiferromagnético ($S_t=0$):

- $J \gg \hbar\nu$ – À medida que diminuimos a temperatura observaremos uma diminuição da intensidade da linha ou até mesmo o seu desaparecimento. Isto ocorre, pois os estados excitados $S_t=1$, ocupados termicamente, vão sendo desocupados e tendendo para um estado diamagnético;
- $J \sim \hbar\nu$ ou $J < \hbar\nu$ – A separação entre os estados acoplados é pequena e atingida por excitação de microondas. Em temperaturas altas, observaremos uma linha bastante larga. Ao reduzirmos a temperatura, a largura de linha diminui, em razão do desaparecimento das transições entre os estados internos excitados ($m_s=|1\rangle$), ocupados termicamente. E dependendo da distância entre o estado $S_t=1$ e $S_t=0$ veremos, provavelmente, apenas uma única linha referente à: $m_s=-1$ ($S_t=1$) $\rightarrow$ $m_s=0$.

2) Estado tripleto ou ferromagnético ($S_t=1$):

- $J \gg \hbar\nu$ – Observaremos um duplete ou uma linha larga à temperatura ambiente e à medida que reduzimos a temperatura, a largura de linha diminui de forma mais lenta. Isto acontece, por causa das transições entre os estados $m_s |1\rangle \rightarrow 0$ presentes durante toda faixa de temperatura;
- $J \sim \hbar\nu$ ou $J < \hbar\nu$ - Como no caso anterior, veremos um duplete ou uma linha larga à temperatura ambiente. Porém, observaremos um aumento ou nenhuma variação da largura de linha com a temperatura. Isto acontece, pois tanto o estado fundamental ($S_t=1$) e o excitado ($S_t=0$) estarão sempre ocupados.

Portanto, as amostras CuTz_2Cl_2 , CuTz_2Br_2 e CuMA_2Br_4 podem ser descritas como **antiferromagnéticas** em baixas temperaturas, já que a redução da largura de linha em função

da temperatura está em concordância do que foi observado por outros autores [24][25][26][34][40]. Por outro lado, para a amostra CuMA_2Cl_4 nada podemos concluir. Entretanto, a literatura nos diz que ela é ferromagnética [24]. Portanto, a diferença entre o comportamento apresentado pelas amostras com MA ocorre por causa da proximidade entre os átomos de Cu-X, maior nas amostras com cloro, e devido à sua eletronegatividade, isto aproxima os planos de metil-amônio estabilizando o plano de octaedros CuCl_6^{2+} no estado ferromagnético [24], ao contrário do que acontece no CuMA_2Br_4 . Por fim, o surgimento da linha larga a 50 K nesta amostra, em comparação aos demais compostos, é possivelmente explicado pelo átomo de cobre **Cu1** (ou **Cu1A**) que interage indiretamente com dois sítios **Cu1A** (ou **Cu1**) com distâncias diferentes do bromo.

4.4.3 – O segundo centro paramagnético do Cu^{2+} para o CuMA_2Br_4 à baixa temperatura

Antes de discutirmos a origem deste segundo centro paramagnético, devemos nos lembrar do seguinte: nesta amostra existem cinco cobres por célula unitária de simetrias **Cu1** e **Cu1A** cujo, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ do sítio **Cu1** (ou **Cu1A**) são ortogonais aos sítios **Cu1A** (ou **Cu1**) vizinhos como discutido no capítulo 2, onde o elétron desemparelhado, *estado fundamental* $d_{x^2-y^2}$, no sítio **Cu1** interage indiretamente, Cu-Br-Cu, com quatro **Cu1A** e vice-versa [28]. Os átomos de bromo, de eletronegatividade menor que a do cloro, causa pouca anisotropia nos tensores, g e A, e por isso, vemos apenas uma linha nos espectros de EPR; a orientação das componentes dos tensores no plano de octaedros é invertida no sítio **Cu1** em relação ao **Cu1A**; A intensidade de J, neste caso é pequena, é menor que a energia de microondas. Abaixo apresentamos a Figura 4.24 dos orbitais destes sítios na estrutura CuMA_2Br_4 .

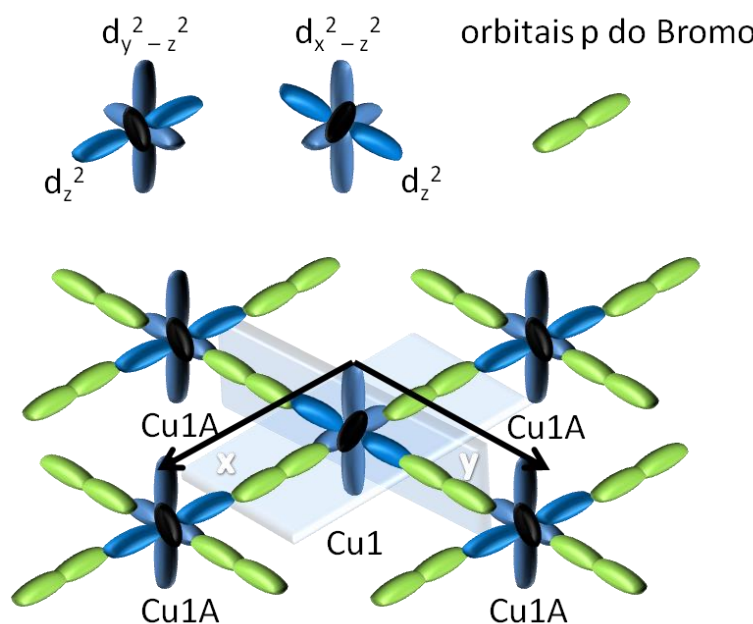


Figura 4.24– Disposição dos orbitais dos sítios **Cu1** e **Cu1A** na estrutura CuMA_2Br_4 com destaque para as interações do centro **Cu1**. Para diferenciar entre os sítios renomeamos o orbital $d_{x^2-y^2}$ de $d_{x^2-z^2}$ para o sítio **Cu1** e $d_{y^2-z^2}$ para o sítio **Cu1A**.

A origem da linha larga no espectro possui relação direta com a interação de troca. Uma possibilidade é que a interação entre os spins de átomos adjacentes é zero, a temperaturas acima de 50 K. E a partir daí, no sentido decrescente, aparece uma fraca interação entre os spins na direção x do centro **Cu1**, onde os estados excitados estão desocupados. Abaixo de T_c (15,8 K) [30] surge a segunda interação, na direção y , causando a anisotropia observada nos espectros a partir de 10 K.

Uma segunda possibilidade seria explicada com uma constante de interação J , ao longo da direção x , por exemplo, fraca durante toda a faixa de temperatura. Neste caso, a redução da largura de linha até 50 K aconteceria devido à desocupação dos estados excitados termicamente. Ao atingir 50 K o sistema se comporta como no caso anterior.

Outra hipótese seria com uma constante de interação J e J' nas direções x e y , respectivamente, de intensidades próximas. Em temperaturas acima de 50 K, o sistema se comporta de forma semelhante ao caso anterior. A partir daí, temos todos os estados antiferromagnéticos, porém apontando em direções aleatórias (Figura 4.25). Observe que o sítio **Cu1** interage indiretamente com seus vizinhos de duas formas **Cu1-Br-Cu1A** (direção x) e **Cu1-Br-Cu1A** (direção y). O elétron neste sítio ficará mais delocalizado na direção y (**Cu1-Br**), enquanto que na outra direção será aproximadamente zero (paramagneto com g

isotrópico). Assim, a linha larga se origina por causa do acoplamento ao longo de y e a linha principal representa o comportamento ao longo de x . Abaixo de T_c , começa a ficar favorável energeticamente a delocalização tanto na direção x quanto na y , contração da rede. Porém, a distância ao longo de y (**Cu1--Br**) é muito maior que ao longo x , e isto causa a anisotropia da segunda linha observada nos espectros.

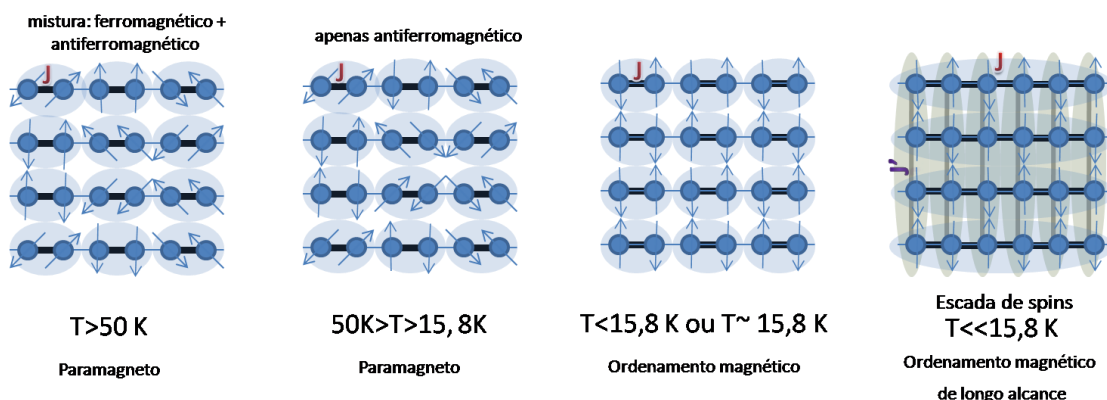


Figura 4. 25– Fases magnéticas observadas na amostra CuMA_2Br_4 .

Em temperaturas muito abaixo de T_c , o acoplamento se estende a mais e mais spins criando uma escada, e a interação de troca que era S_1S_2 vai para S_1S_2 e $S_1S_2S_3$, S_1S_2 , $S_1S_2S_3$ e $S_1S_2S_3S_4...$. Isto cria mais estados magnéticos acoplados alargando o espectro de EPR. Já a anisotropia, observada na linha larga, acontece por causa do acoplamento entre os átomos de cobre é: **Cu1-Br--Cu1A--Br-Cu1** na direção x , com interação J , e **Cu1A-Br--Cu1--Br-Cu1A** na direção y , com interação J' , como mostrado na figura 4.25 acima.

Observarmos um comportamento do fator g e da largura de linha do $\text{Cu}(\text{MA})_2\text{Br}_4$ similar com a temperatura ao apresentado pela amostra CuTz_2Cl_2 porém com linhas mais largas. Isto acontece por causa da substituição dos átomos de cloro por bromo, de raios atômicos maiores, aumentando a distância Cu-Cl e conseqüentemente, diminuindo o efeito do campo cristalino. De acordo com a figura 4.24, há octaedros em torno dos cobres de simetria **Cu1** e **Cu1A** e desta forma a estrutura eletrônica seria como da figura 4.22, mas com as separações Δ_0 e Δ_1 referentes 4 ligações **Cu1-Br** (**Cu1A-Br**) e 2 ligações **Cu1--Br** (**Cu1A--Br**). Assumindo $J = 0$ até a temperatura de 15,8 K (transição antiferromagnética) tem uma quarta possibilidade: Em temperaturas acima de 50K por causa da agitação dos átomos a distância **Cu1-Br** (**Cu1A-Br**) e **Cu1--Br** (**Cu1A--Br**) seriam aproximadamente iguais, aparentando um octaedro regular, caracterizando um efeito **Jahn-Teller dinâmico** (O_h) (figura

3.4), g isotrópicos; Entre 50 K e 15,8 K, o movimento dos átomos diminui e o sistema começa a tender para um ***Jahn-Teller estático*** (D_{4h}), g axial bastante próximos, e o alargamento da linha nos espectros de EPR seria por causa da presença de 4 sítios de cobre ***Cu1A*** e 1 ***Cu1*** por célula unitária sobrepostos juntamente com a proporção de isótopos com spins nucleares ^{65}Cu (30,8 %, $I = 3/2$) e ^{63}Cu (69,2 %, $I = 3/2$); Abaixo de 15,8 K, o ordenamento magnético é a interação dominante e o comportamento se daria como explicado para os casos apresentados anteriormente.

5 – Conclusões e Perspectivas futuras

Monitoramos o comportamento via EPR com a temperatura de quatro compostos policristalinos de Cu^{2+} : CuTz_2Cl_2 , CuTz_2Br_2 , CuMA_2Cl_4 e CuMA_2Br_4 . Os compostos com Tz possuem simetria de ponto quadrado-planar ou octaédrica com distorção tetragonal alongamento do eixo z (D_{4h}) [26][40]; e esta última é também a simetria de ponto dos compostos com MA [28]. Por causa da grande largura de linha de ordem 10 observada nos espectros das amostras CuTz_2Cl_2 , CuTz_2Br_2 , CuMA_2Cl_4 e CuMA_2Br_4 não é possível concluir algo sobre as componentes do tensor A. Porém, através da intensidade do espectro, largura de linha e $\langle g \rangle$, conseguimos confirmar os estados magnéticos para as amostras CuTz_2Cl_2 e CuMA_2Br_4 . A amostra CuMA_2Cl_4 aparenta ter uma constante de acoplamento J forte baseado no monitoramento da largura de linha e $\langle g \rangle$. Entretanto, não podemos afirmar nada dela, pois há poucos pontos nos gráficos por causa de problemas técnicos. Já as demais amostras são antiferromagnéticas, em baixa temperatura, uma vez que a amostra CuTz_2Cl_2 apresenta uma constante J muito forte, a CuTz_2Br_2 um pouco menor que a CuTz_2Br_2 e a CuMA_2Br_4 fraco.

A linha larga vista nos espectros de EPR da amostra CuMA_2Br_4 tem origem direta com a interação de troca, cujo J menos intenso permite transição entre os estados termicamente ocupados a temperaturas tanto baixas quanto altas. A anisotropia nesta linha em $T < T_c$ acontece em consequência da presença de dois sítios de simetria **Cu1** e **Cu1A** cujos orbitais $d_{x^2-y^2}$ do sítio **Cu1** (ou **Cu1A**) são ortogonais aos sítios **Cu1A** (ou **Cu1**) vizinhos como discutido no capítulo 2. E a hipótese de que o J e o J' estão ao longo das direções x e y, em toda faixa de temperatura, é a mais plausível. Nesta hipótese, em temperaturas acima de 50 K os estados excitados, $S=1$ ($S_1=S_2=1/2$) estão termicamente ocupados e causam o alargamento na linha. Entre 50 K e T_c (15,8 K), o elétron se delocaliza ao longo da direção y, **Cu1--Br-Cu1A**, enquanto que na outra direção é aproximadamente zero (linha principal). Abaixo de T_c , a distância entre os átomos diminui, tornando favorável energeticamente a delocalização do elétron tanto na direção x quanto em y. Porém, a distância Cu--Br na direção y é maior que em x e isto causa a anisotropia nesta linha. Em temperaturas abaixo de 10 K, este acoplamento se estende a mais átomos de Cu formando uma escada de spins (**Cu1-Br--Cu1A--Br-Cu1...**), onde teremos várias transições que são responsáveis pelo aumento da linha larga. Para confirmarmos as informações destas propriedades magnéticas observadas será necessário juntar à nossa análise, medidas de susceptibilidade magnética (SQUID) e/ou espalhamento por nêutrons pelo fato de se acoplarem fortemente a átomos que possuem

momento magnético efetivo produzindo uma figura de espalhamento magnético determinando o tipo de ordenamento magnético do material.

Na amostra CuTz_2Cl_2 identificamos as componentes do tensor g e pela nossa análise, a simetria em torno do íon Cu^{2+} é tetragonal com alongamento em z (D_{4h}) e que sofre distorção ao longo de x , separando os estados d_{xz} e d_{yz} entre 50 K até temperaturas baixas. Este efeito está relacionado à mudança do efeito **Jahn-Teller dinâmico** para um estático. As distâncias Cu-Cl, Cu-Cl1 e Cu-N são diferentes, portanto em todo espectro de temperatura teríamos que enxergar g rômico. Entretanto, o movimento dos átomos em torno do Cu^{2+} , em temperaturas altas, transforma o g rômico em axial caracterizando o efeito **Jahn-Teller dinâmico (D_{4h})**; à medida que diminuimos a temperatura o movimento dos átomos diminui e o sistema passa para um regime de **Jahn-Teller estático (D_{2h})**. O estado fundamental do elétron desemparelhado $d_{x^2-y^2}$ foi confirmado pelas análises de raios X e de EPR. Contudo, não podemos descartar a simetria quadrado-planar por causa da presença de dois sítios inequivalentes de mesma simetria nesta amostra. A adição destes sítios daria a impressão de um sistema de g rômico no espectro de EPR, consistente com temperaturas abaixo de 50 K.

Outro fato importante é que conseguimos mostrar que o acoplamento hiperfino é pequeno e, portanto mascarado nos espectros de EPR pelas grandes larguras de linha. Isto é compatível com uma maior delocalização do elétron desemparelhado pelo material.

As distâncias entre os átomos nas amostras CuTz_2Cl_2 e CuMA_2Cl_4 são bastante parecidas. Logo, esperaríamos um espectro de EPR com dois g , ou três g , como da amostra CuTz_2Cl_2 . O motivo de não observarmos as componentes do tensor, pode ser por causa do acoplamento ferromagnético [25][27][30], independente da intensidade do J . Já nas amostras CuTz_2Br_2 e CuMA_2Br_4 , as distâncias entre os átomos são maiores, portanto o efeito de anisotropia nos tensores g e A será menor do que o da amostra CuTz_2Cl_2 e a separação de campo cristalino pequena.

Na ausência da interação de troca, os espectros de EPR da amostra CuMA_2Br_4 seriam devido ao efeito **Jahn-Teller dinâmico** em temperaturas acima de 50 K e entre 50 K e 15,8 K **Jahn-Teller estático**. Os ligantes de bromo produzem um efeito de campo cristalino menor que os de cloro, assim em temperaturas maiores por causa da agitação dos átomos as distâncias **Cu1-Br (Cu1A-Br)** são iguais a **Cu1—Br (Cu1A--Br)** com g isotrópico referente ao efeito **Jahn-Teller dinâmico (O_h)**. Abaixo de 50 K o grau de agitação diminui e o sistema vai para um **Jahn-Teller estático (D_{4h})** com g axial cujo no espectro veríamos a sobreposição

de 4 sítios **Cu1A** e 1 **Cu1** por célula unitária além das respectivas abundâncias dos isótopos nucleares ^{63}Cu e ^{65}Cu .

A fim de resolver estas dúvidas, temos de realizar, por exemplo, medidas de absorção óptica e de EPR em monocristais destas estruturas, com o objetivo de se determinar os parâmetros do campo cristalino com precisão. Na amostra CuTz_2Cl_2 já realizamos medidas de EPR em um monocristal, no entanto a interpretação dos espectros ficou para um trabalho futuro.

A alta densidade de Cu nas amostras contribui para enorme largura de linha observada nos espectros. E assim não conseguimos identificar a interação hiperfina. Uma solução para este problema seria doparmos estas amostras com Zinco (Zn^{2+}) que é diamagnético. Ele substituiria os átomos de Cobre (Cu^{2+}) na estrutura diluindo o número de centros paramagnéticos do sistema. Assim, a largura de linha diminuirá e possivelmente, além do tensor g, veríamos informações do acoplamento hiperfino. Outra possibilidade seria medir as amostras em soluções com água em baixas concentrações.

Referências

- [1] J.B. Russel, **General Chemistry**, McGraw-Hill Inc. (1980).
- [2] P. Atkins and L.Jones, **Chemical Principles**, W. H. Freeman & Co. (2001).
- [3] J.E. House, **Inorganic Chemistry** 1st edition, Ed. Elsevier Inc. (2008).
- [4] S.R. Batten, S.M. Neville, and D.R. Turner, **Coordination Polymers Design: Analysis and Application**, Ed. Royal Society of Chemistry (2009).
- [5] A.Fert, **The present and the future of spintronics**, *Thin Solid Films* 517 (2008): 2–5.
- [6] X. Li. and J. Yang, **First-principles design of spintronics materials**, *National Science Review* 3 (2016): 365-381.
- [7] V. S. Zapf, D. Zocco, B. R. Hansen, M. Jaime, N. Harrison, C. D. Batista, M. Kenzelmann, C. Niedermayer, A. Lacerda, and A. Paduan-Filho, **Bose-Einstein Condensation of S= 1 Nickel Spin Degrees of Freedom in NiCl₂-4SC(NH₂)₂**, *Physical Review Letters* 96.7 (2006): 077204.
- [8] J.C. Bonner and M.E. Fisher, **Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling**, *Physical Review* 135.3A (1964): A640.
- [9] S.Blundell, **Magnetism in condensed matter**, Oxford University Press Inc. (2001).
- [10] J. Pommer, V. Kataev, K.-Y. Choi, P. Lemmens, A. Ionescu, Yu. Pashkevich, A. Freimuth, and G. Güntherodt, **Interplay between structure and magnetism in the spin-chain compound (Cu, Zn)₂V₂O₇**, *Physical Review B* 67.21 (2003): 214410.

- [11] A.A. Bush, V.N. Glazkov, M. Hagiwara, T. Kashiwagi, S. Kimura, K. Omura, L.A. Prozorova, L.E. Svistov, A.M. Vasiliev, and A. Zheludev, **Magnetic phase diagram of the frustrated $S = 1/2$ chain magnet LiCu_2O_2** , *Physical Review B* 85.5 (2012): 054421.
- [12] N. Maeshima, M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, T.C. Kobayashi, and K. Okunishi, **Magnetic properties of a $S = 1/2$ zigzag spin chain compound $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{CuCl}_3$** , *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.21 (2003): 3607-3618.
- [13] M. Hagiwara, H. A. Katori, U. Schollwöck, and H.-J. Mikeska, **Specific heat of an $S=1/2$ Heisenberg ladder compound $\text{Cu}_2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\cdot 2\text{Cl}_4$ under magnetic fields**, *Physical Review B* 62.2 (2000): 1051.
- [14] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger, **Spintronics: a spin-based electronics vision for the future**, *Science* 294.5546 (2001): 1488-1495.
- [15] V.K. Joshi, **Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices**, *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19.3 (2016): 1503–1513.
- [16] Q. Sun, Y. Dai, Y. Ma, W. Wei, L. Yu, and B. Huang, **Ideal Spintronics in Molecule-Based Novel Organometallic Nanowires**, *Scientific reports* 5 (2015): 12772.
- [17] Y. Ma, Y. Dai, Z. Zhang, L. Yu, and B. Huang, **Magnetic Properties of phthalocyanine-based organometallic nanowire**, *Applied Physics Letters* 101.6 (2012): 062405.
- [18] K. S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, **Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene**, *Nature* 438.7065 (2005): 197-200.

- [19] I.Žutic, J. Fabian, and S. das Sarma, **Spintronics: Fundamentals and applications**, *Reviews of modern physics* 76.2 (2004): 323.
- [20] W. Maslyuk, A. Bargrets, V. Meded, A. Arnold, F. Evers, M. Brandbyge, T. Bredow, and I. Mertig, **Organometallic benzene-vanadium wire: A one-dimensional half-metallic ferromagnet**, *Physical review letters* 97.9 (2006): 097201.
- [21] Z.H. Xiong, D. Wu, Z.V. Vardeny, and J. Shi, **Giant magnetoresistance in organic spin-valves**, *Nature* 427.6977 (2004): 821-824.
- [22] Y. Ma, Y. Dai, W. Wei, and B. Huang, **Engineering intriguing electronic and magnetic properties in novel one-dimensional staircase-like metallocenewires**, *Journal of Materials Chemistry C* 1.5 (2013): 941-946.
- [23] W.E. Pickett and J.S. Moodera, **Half Metallic Magnets**, *Physics Today* 54.5 (2001): 39-45.
- [24] L. Zhu, K.L. Yao and, Z.L. Liu, **First-principles studies on the spin distribution on the dihalide-bridged polymer antiferromagnet: Cu (thiazole)₂Br₂ and M(thiazole)₂Cl₂(M = Cu, Fe)**, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18.12 (2006): 3325.
- [25] P. Zolfaghari, G.A. de Wijs and R.A. de Groot, **The electronic structure of organic inorganic hybrid compounds: (NH₄)₂CuCl₄, (CH₃NH₃)₂CuCl₄ and (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄**, *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.29 (2013): 295502.
- [26] W.E. Estes, D.P. Gavel, W.E. Hatfield, and D.J. Hodgson, **Magnetic and Structural Characterization of Dibromo- and Dichlorobis(thiazole)copper(II)**, *Inorganic Chemistry* 17.6 (1978): 1415-1421.

- [27] J. Koppen, R. Hamersma, J.V. Lebesque and A.R. Miedema, **Observation of two transition temperatures in the heat capacity of a two-dimensional ferromagnet**, *Physics Letters A* 25.5 (1967): 376-377.
- [28] I. Pabst, H. Fuess, and J. W. Bats, **Structure of Monomethylammonium Tetrachlorocuprate at 297 and 100 K**, *Acta Crystallographica Section C* 43.3 (1987): 413-416.
- [29] J.P. Steadman and R. D. Willett, **The Crystal Structure of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$** , *Inorganica Chimica Acta* 4 (1970): 367-371.
- [30] L.J. De Jongh and A.R. Miedema, **Experiments on simple magnetic model systems**, *Advances in Physics* 23.1 (1974): 1-260.
- [31] R.D. Willett, O.L. Liles Jr., and C. Michelsow, **The Electronic Absorption Spectra of Monomeric Copper(II) Chloride Species and the Electron Spin Resonance Spectrum of the Square-Planar $CuCl_4^{2-}$ Ion**, *Inorganic Chemistry* 6.10 (1967): 1885-1889.
- [32] W.E. Marsh, E.J. Valente, and D.J. Hodgson, **Structure of Bis-(4methylpyridine)-dichlorocopper(II): a Dislocated Linear Chain**, *Inorganica Chimica Acta* 51 (1981): 49-53.
- [33] H.T. Witteveen, B. Nieuwenhuijse, and J. Reedijk, **Linear-Chain Antiferromagnetism in Compounds MnX_2L_2 , With $X = Cl, Br$ and $L = Pyrazole, Pyridine$** , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 36.7 (1974): 1535-1541.
- [34] L.J. DeJongh, P. Bloembergen, and J.H.P. Colpa, **Transition Temperatures of Weakly Anisotropic Layer Type Magnets Dependence on Anisotropy**, *Physica* 58.2 (1972): 305-314.

- [35] R. Willet, H. Place, and M. Middleton, **Crystal Structures of Three New Copper(II) Halide Layered Perovskites: Structural, Crystallographic, and Magnetic Correlations**, *Journal of the American Chemical Society* 110.26 (1988): 8639-8650.
- [36] Y. Kimishima, **Phase Transition of the Quasi-two dimensional mixed crystal $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_4$** , *Journal of the Physical Society of Japan* 49.2 (1980): 470-476.
- [37] M.A. Halcrow, **Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials**, *Chemical Society Reviews* 42.4 (2013): 1784-1795.
- [38] I.R. Jahn, K. Knorr, and J. Ihringer, **The Jahn-Teller effect and orientational order in $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CuCl}_4, n = 1,2,3)$** , *Journal of Physics: Condensed Matter* 1.35 (1989): 6005.
- [39] B. Morosin, **Structure refinements on dichloro- and dibromobis(pyridine)copper(II)**, *Acta Crystallographica Section B* 31.2 (1975): 632-634.
- [40] M. James, H. Kawaguchi, and K. Tatsumi, **Synthesis and crystal structure of the 1-dimensional dihalide-bridged polymers: dichlorobis(thiazole)iron(II) and dibromobis(thiazole)copper(II)**, *Polyhedron* 17.11 (1998): 1843-1850.
- [41] D.Y. Jeter and W. E. Hatfield, **Out-of-Plane Chain Interactions in Dichlorobis(Pyridine)Copper (II) and Dibromobis(Pyridine)Copper (II)**, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 34.10 (1972): 3055-3060.
- [42] M.J.M. van Oort, G. Neshvad, and M.A. White, **An Investigation of Factors Governing Conformational Disorder of Hydrocarbon Chains in the Solid State**, *Journal of Solid State Chemistry* 69.1 (1987): 145-152.
- [43] John C Koltz, Paul M Treichel and John R Townsend, **Chemistry and Chemical Reactivity 7th Edition**, Cenage Learning (2009).

- [44] J.A. Weil, and J.R. Bolton. ***Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications***. John Wiley & Sons (2007).
- [45] A. Abragan and B. Bleaney, ***Electron paramagnetic resonance of transition ions***, Oxford University Press Inc. (1970).
- [46] F.E. Mabbs and D. Collison, ***Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds***, Elsevier, 1992.
- [47] E. Zavoisky, ***Paramagnetic relaxation of liquid solution for perpendicular fields***, j. Phys. USSR, 9 (1945) 211p.
- [48] E. Zavoisky, ***Paramagnetic absorption in some salts in perpendicular magnetic fields***, Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki, 16 (1946) 603-606.
- [49] E. Zavoisky, ***The Measurement of Paramagnetic Susceptibility With Decimetre Waves***, Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki, 17 (1947) 155-161.
- [50] Marc Warner, Soumaya Mauthoor, Solveig Felton, Wei Wu, Jules A. Gardener, Salahud Din, Daniel Klose, Gavin W. Morley, A. Marshall Stoneham, Andrew J. Fisher, Gabriel Aeppli, Christopher W. M. Kay, and Sandrine Heutz, ***Spin-Based Diagnostic of Nanostructure in Copper Phthalocyanine-C60 Solar Cell Blends***, ACS Nano, 2012, 6 (12), pp 10808–10815.
- [51] W. Gehlhoffa, D. Azamata, A. Krtschilb, A. Hoffmanna, A. Krostb, ***EPR and electrical studies of native point defects in ZnSiP2 semiconductors***, Physica B 340–342 (2003) 933–938.
- [52] G.D. Watkins, ***EPR of Defects in Semiconductors: Past, Present, Future***, Физикатвердотела, 1999, том 41, вып. 5.
- [53] Robin G. Hicks and Richard Hooper, ***Synthesis and EPR Characterization of “Phosphaverdazyl” Radicals***, Inorg. Chem. 1999, 38, 284-286.

[54] Spaeth, Johann-Martin, Niklas, Jürgen R., Bartram, Ralph H, ***Structural Analysis of Point Defects in Solids.***

[55] Victória, Henrique Fernandes Vieira ***Ressonância Paramagnética Eletrônica de Radicais Nitróxidos e Nanobastões de Ouro Funcionalizados com Marcadores de Spin.*** 2018. 142f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2018.

[56] Silvio R. A. Salinas, ***Introdução a Física Estatística*** (1997).

[57] Alan Carrington and Andrew d. McLachlan, ***Introduction to Magnetic Resonance*** (1967).

[58] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, ***Quantum Mechanics Vol. 1 and 2*** (1973).

[59] Leslie E. Ballentine, ***Quantum Mechanics*** (1989).

[60] David Griffiths, ***Introduction to Quantum Mechanics*** (1982).

[61] Eaton, G.R., Eaton, S.S., Barr, D.P., Weber, ***Quantitative EPR*** (2010).

[62] Arthur Schweiger and Gunnar Jeschke, ***Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance***, Oxford University Press (2001).

[63] Poole and Farach, ***Line shapes in electron spin resonance***, Bull. Magn. Reson., 1, 4 (1979), p. 162.

[64] Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow and Pierre Granger, ***NMR Nomenclature: Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001)*** Pure Appl. Chem. 73, 1795-1818 (2001).

- [65] Pauli, W. (1925). *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*. *Zeitschrift für Physik*. **31**: 765–783.
- [66] J. W. Warner and R. Stephen Berry, *Hund's rule*, *Nature* 313,160. (1985).
- [67] R. Eisberg and R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, Elsevier 1979.
- [68] Gary L. Miessler, Paul J. Fisher, and Donald A. Tarr, *Inorganic Chemistry 5th edition*, Pearson Education 2013.
- [69] J. H. Van Vleck, *Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group*, *Phys. Rev.* **41**, 208 (1932).
- [70] D. F. Shriver and P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry 4th edition*, Oxford University Press 2009.
- [71] H. A. Jahn and E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I—Orbital Degeneracy*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1937, 161, 220. (1937).
- [72] Larry R. Falvello, *Jahn-Teller effect in solid state co-ordination chemistry*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 0, 4463-4476. (1997).
- [73] Leslie E. Orgel, *Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory*, Methuen 1966.
- [74] Van Vleck, J. H., *The Jahn-Teller Effect and Crystalline Stark Splitting for Clusters of the form XY_6* , *J. chem. Phys.* **7**, 72. (1939).
- [75] D. J. Newman and Betty Ng, *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press 2000, 2007.
- [76] Roger G. Burns, *Mineralogical applications of crystal field theory 2nd edition*, Cambridge University Press 1970, 1993.

- [77] Abragam, A., ***Paramagnetic Resonance and Hyperfine Structure in the Iron Transition Group***, *Phys. Rev.* 79, 534. (1950).
- [78] Abragam, A. and Pryce, M. H. L., ***The Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in the Copper Tutton Salts*** *Proc. R. Soc. A* 206, 164. (1951).
- [79] MihailAntanasov, Claude Daul and Philip L. W. Treggenna-Piggott, ***Vibronic Interactions and the Jahn-Teller Effect: Theory and Applications***, springer (2012).
- [80] Alessandro Bencini Dante Gatteschi, ***Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*** (1990).
- [81] F. Boersma, A.M.C. Tinus, K. Kopinga, A. Paduan-Filho and Richard L. Carlim,v ***Magnetic Properties of the Pseudo One-Dimensional Antiferromagnet [(CH₃)₂NH₂]MnCl₃.2H₂O***, *Physica* 114B (1982) 231-237.
- [82] R Feyerherm, S Abens, D Günther, T Ishida, M Meißner, M Meschke, T Nogami and M Steiner, ***Magnetic-field induced gap and staggered susceptibility in the S = 1/2 chain [PM·Cu(NO₃)₂·(H₂O)₂]_n (PM = pyrimidine)***, *J. Phys.: Condens. Matter* 12(2000) 8495–8509. Printed in the UK.
- [83] Alger R. S, ***Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications***.
- [84] Charles P. Poole, Jr, ***Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques***.
- [85] S. Stoll, A. Schweiger, ***EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR***, *Journal of Magnetic Resonance*, 178 (2006) 42-55.
- [86] B. J. Hathaway and D. E. Billing, ***The Electronic Properties and Stereochemistry of Mono-nuclear Complexes of the Copper(II) ion***, *Cordination Chemistry Reviews Volume 5, Issue 2* (1970), Pages 143-207.

- [87] M. Wildner and G. Giester, **Crystal structure refinements of synthetic chalcocyanite (CuSO₄) and zincosite(ZnSO₄)**, *Mineralogy and Petrology* 39.3-4 (1988): 201-209.
- [88] C.A. Beevers and H. Lipson, **The Crystal Structure of Copper Sulfate Pentahydrate CuSO₄(H₂O)₅**, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* 146.858 (1934): 570-582.
- [89] J. S. Wells, L.M. Mataresse and D. J. Suck, **Electron Spin Resonance in Single Crystals of Anhydrous Copper Sulfate**, *The Journal of Chemical Physics* 47.7 (1967): 2259-2262.
- [90] J.C. Bissey, R. Berger, and Y. Servant, **Differentiated g-values and Exchange Interaction between dissimilar copper ions as studied by EPR in the linear system CuSO₄.5H₂O**, *Solid State Communications* 93.3 (1995): 243-247.
- [91] R. D. Shannon, **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides**, *Acta Cryst.* (1976). A32, 751.
- [92] G. Vierke, **Electron Paramagnetic Resonance Study of Copper(II)-tetrammine Nitrate in Solution**, *Z. Naturforsch.* 26 a, 554—560 (1971).
- [93] B. Bleaney and K. D. Bowers, **Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate**, *Proc. R. Soc. Lond. A* (1952) 214, 451-465.