

Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica de Metais de Transição em Aminoácidos e Cristais Fotorrefrativos

QUEIROZ, Thiago Branquinho de ¹; SANTANA, Ricardo Costa de. ².

Palavras-chave: Ressonância, Cristais orgânicos, Cobre.

1 INTRODUÇÃO (justificativa e objetivos)

Em 1896 foi observado por Zeeman que quando um átomo é submetido a um campo magnético externo, surgem linhas espectrais emitidas no processo de desexcitação[1]. Esse fato só foi explicado quando foi enunciado a quantização do momento angular intrínseco do elétron, em 1922, com a experiência de Stern-Gerlach[1] (e mais tarde dedução por Dirac, em 1927). O primeiro experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi realizado em 1945 por Zavoiskii[2]. Desde então, a técnica de espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica deu grandes contribuições sobre a natureza estrutural de sistemas orgânicos e inorgânicos. O princípio se baseia em degenerar os momentos magnéticos dos elétrons desemparelhados e então forçar uma transição, por absorção de fótons ressonantes, dos níveis de energia.

Particularmente, sistemas cristalinos de aminoácidos e moléculas orgânicas com cobre são de grande interesse para biólogos, bioquímicos e químicos. Sabe-se que algumas proteínas e enzimas, constituídas por aminoácidos e grupos funcionais orgânicos, possuem importantes funções interagentes quando possuem íons de cobre e ferro em seus sítios ativos. Portanto, cristais de aminoácido e de moléculas orgânicas com metais de transição reproduzem algumas características das proteínas[3]. Este estudo é chamado de mimetização do processo biológico [4]. Dentre os metais de transição, o mais estudado neste tipo de sistema é o cobre (Cu^{2+}), devido a seu spin eletrônico efetivo ser $\frac{1}{2}$, facilitando a descrição de suas propriedades eletrônicas. Outro ponto favorável à descrição das propriedades eletrônicas do Cu^{2+} é o fato de que as transições eletrônicas do Cu^{2+} puderem ser observadas à temperatura ambiente, uma vez que possui um longo tempo de relaxação spin-rede[5].

Estudamos um cristal orgânico formado pelo composto de $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$ onde foi avaliado suas propriedades através de métodos cristalográficos e da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica. Verificaremos as propriedades físicas de um sistema de spins acoplados, onde as interações de troca e Zeeman são importantes para a descrição das propriedades eletrônicas deste complexo. Estas propriedades são estudadas a partir da largura de linha do espectro de ressonância e o valor do campo de ressonância das transições eletrônicas de spin.

2 METODOLOGIA

Realizamos um estudo da morfologia do cristal de $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$ para que fosse feito a indexação das faces para varredura angular em RPE do monocristal. Em seguida,

¹Instituto de Física. caspao@gmail.com

²Orientador, Instituto de Física, UFG, santana@fis.ufg.br

fizemos uma avaliação dos dados cristalográficos obtidos pelo professor José Ricardo, do Instituto de Física da UFG, obtendo informações importantes na interpretação dos dados de RPE. Após indexado as faces do cristal, fizemos medidas de RPE em variação angular a frequência de microondas em banda Q. Simulamos os espectros para obter os dados a respeito da linha de ressonância e da largura de linha no regime colapsado e resolvido de espectros. Finalmente, calculamos o tensor g e a constante de acoplamento de troca.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados Cristalográficos: $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$.

O cristal de $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$ tem uma estrutura cristalina *monoclinica* pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$, contendo duas moléculas por cela unitária ($Z = 2$). As dimensões da cela são: $a = 5.9888\text{\AA}$, $b = 17.0442\text{\AA}$ e $c = 19.1824\text{\AA}$. Os ângulos formados entre os vetores da célula unitária são $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 94,556^\circ$ com volume da célula de $1951,86\text{\AA}^3$.

A composição química da $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$ é dada por $[\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_1)_2]$. O composto tem como o íon cobre como centro de simetria e exhibe uma geometria quadrado planar trans, onde as distancias Cu-O são de $1.903(1)\text{\AA}$ e Cu-N são de $1.967(2)\text{\AA}$.

3.2 Medidas de R.P.E.: $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$.

Foram feitas medidas de R.P.E na amostra de $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$ em duas frequências de microondas, 99,5 GHz (banda X) e 33,4 GHz (banda Q). Nos experimentos realizados em banda X obtivemos somente uma linha de ressonância e em alguns ângulos específicos iniciou-se uma pequena separação de linhas de ressonância. Em banda Q, obtivemos duas linhas bem resolvidas de ressonância em dois planos cristalinos, ac e cb. Dessa forma vimos que havia dois sítios magneticamente não equivalentes e que a interação de troca estava presente no sistema.

Fizemos experimentos de ressonância nos três planos cristalinos com variação angular e coletamos os dados de largura de linha e campo de ressonância. Comparando com a condição de ressonância, fizemos os gráficos de g^2 em função da variação angular. Os pontos de g^2 foram simulados pelas funções dos valores de g decompostos nos planos, que resultaram nos dados da tabela 1. Os valores de g^2 foram diagonalizados para se obter os seus autovalores e autovetores.

	$\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$	(34,5GHz)		
g_{xx}^2	4.596		g_1^2	4.867
g_{yy}^2	4.347		g_2^2	4.177
g_{zz}^2	4.299		g_3^2	4.198
g_{xy}^2	0.248		ν_1	[0.771,0.482,0.413]
g_{xz}^2	0.215		ν_2	[0.08,0.56,-0.81]
g_{yz}^2	0.143		ν_3	[0.63,-0.66,-0.39]

Tabela 1: Componentes do tensor g e os autovetores.

Dessa forma, a os valores de g^2 reproduzem os valores experimentais com qualidade, conforme pode-se ver na figura 1. Também obtemos a variação da largura de linha

com a orientação do campo magnético, o que permitirá que calculemos a constante de acoplamento de troca.

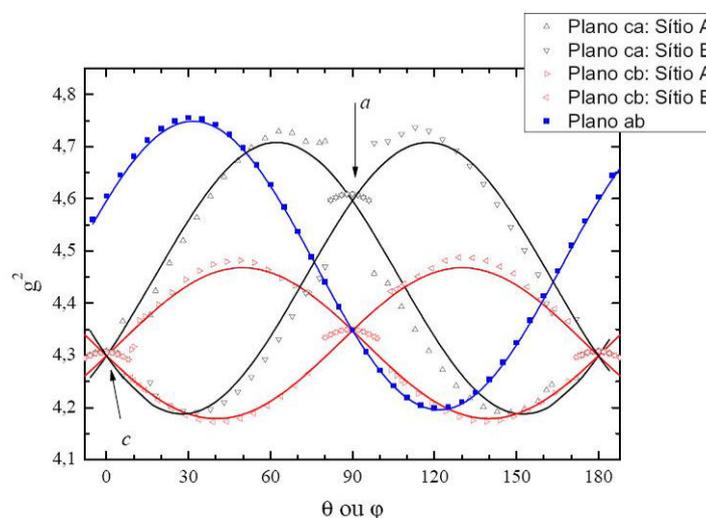


Figura 1: Variação angular do tensor medido nos três planos cristalinos do monocristal de $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$ em banda Q. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas foram obtidas através de um ajuste de mínimos quadrados.

4 CONCLUSÃO

Analizamos o cristal de $\text{Cu}^{2+}(\text{Guanidina})_2$ que possui interessantes aspectos que reproduzem processos biológicos. Conseguimos a orientação correta do cristal, que possibilitou as medidas de ressonância eletrônica em variação angular. As medidas em banda Q revelaram que tínhamos dois sítios magneticamente não equivalentes, e que a interação de troca era importante perante a interação hiperfina ou super-hiperfina. Conseguimos calcular o tensor g, seus autovetores e autovalores, que terão importância no momento em que formos estudar os caminhos químicos da interação de troca.

Referências

- [1] Eiseberg, R., Resnick, R., Física Quântica, 351-469, Editora Campus (1988).
- [2] Wertz, J.E., Bolton, J.R., Electron Spin Resonance, XIII,1-20,11,131-138, Editora McGraw-Hill (1972).
- [3] Calvo, R., Mesa, M.A. Physical Review B, 28(3), 1244-1248 (1983).
- [4] Solomon, E. I., Sundaram, U. M. & Machonkin, T. E. (1996). Chem. Rev. 96, 2563-2605.
- [5] Gennaro, A.M. Tese de Doutorado, Universidad Nacional de Rosario - Argentina (1988).