

UN MÉTODO PARA EVALUAR PEQUEÑOS ACOPLAMIENTOS MAGNÉTICOS DE ESPECTROS DE RPE COLAPSADOS POR INTERCAMBIO

D. M. Martino, M. C. G. Passeggi, R. Calvo

Instituto Nacional de Tecnología Química (INTEC), CONICET, Güemes 3450, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas Universidad Nacional del Litoral, Casilla de Correo 530 (3000) Santa Fe, Argentina.

El análisis del angostamiento y el colapso por intercambio del espectro de RPE de muestras monocristalinas con dos o más especies de spines anisotrópicos provee un método efectivo para estimar pequeños acoplamientos de intercambio ($J/k < 0.1K$). En este trabajo se analizan sistemas con dos y cuatro spines que muestran resonancias no completamente colapsadas. Se discuten tres métodos diferentes para evaluar los acoplamientos de intercambio entre spines a partir de los resultados experimentales. Ellos son: a) La teoría estocástica de Anderson que describe el colapso en términos de funciones de correlación entre spines. b) Un método propuesto por Hoffmann basado en ecuaciones de Bloch generalizadas para redes de spines acoplados. c) Además de (a) y (b), se introduce un nuevo método que hace uso de la teoría de Kubo y Tomita. Se aplican los tres métodos a un complejo cobre-aminoácido, se comparan y discuten los resultados.

The analysis of exchange collapsed EPR spectra in single crystal samples provides an appropriate method to evaluate small exchange couplings ($J/k < 0.1 K$) between non-equivalent ions in magnetic systems. In this work, systems with two and four symmetry related spins per unit cell showing partially collapsed resonances are examined. Three different methods to evaluate the exchange couplings from the experimental data are discussed: (a) The stochastic theory describing the collapse in terms of spin correlation functions (P. W. Anderson, 1954). (b) The method proposed by Hoffmann which uses generalized Bloch equations. (c) In addition to (a) and (b), a new method based on the theory of Kubo and Tomita, is introduced. These methods are applied to evaluate exchange coupling constants in copper-aminoacid complexes. The results are compared and discussed.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de las correlaciones entre las interacciones magnéticas y las estructuras cristalográficas y electrónicas de los caminos químicos por donde ellas se transmiten, es un tema de interés actual¹. Las interacciones de intercambio pequeñas ($J/k < 0.1K$) son de importancia especial en compuestos biológicos. En esos casos la medición de las magnitudes termodinámicas habituales para evaluar las interacciones de intercambio (susceptibilidad magnética, magnetización o calor específico) se vuelven complejas pues requieren experimentos a muy bajas temperaturas. La técnica de RPE permite obtener información acerca de la dinámica de spines y a través de ella determinar la constante de intercambio, siendo en algunos aspectos, más apropiada que la medición de las propiedades termodinámicas. La selectividad del proceso de angostamiento de las líneas de RPE es tal que permite discriminar y determinar las magnitudes de las interacciones de in-

tercambio entre un ion metálico y algunos de sus diferentes tipos de vecinos no equivalentes en la red cristalina del compuesto, en vez de los valores promedios que se obtienen de propiedades termodinámicas. Por otra parte existen sistemas en los cuales las magnitudes típicas de los acoplamientos de intercambio están en el rango 0.001-0.1K y pueden ser estimadas por RPE a temperatura ambiente.

Si bien el acoplamiento de intercambio no sería en principio directamente observable en los espectros de RPE, es responsable de la dinámica de los spines que modula temporalmente las perturbaciones causantes del ancho de línea. Así tiende a promediar a cero otras interacciones menores como la hiperfina, dipolar magnética, etc. y produce el angostamiento de la resonancia. Además modula temporalmente las diferencias entre las energías Zeeman de spines anisotrópicos ubicados en posiciones no equivalentes, a un ritmo promedio dado por la frecuencia de intercambio ω_e ($\hbar \omega_e \approx J$), produciendo el colapso de las resonancias.

La obtención de las constantes de acoplamiento de intercambio a partir de los espectros de RPE implica usar modelos adecuados para la interpretación del fenómeno de angostamiento y colapsamiento. Es importante entonces contar con una teoría que relacione los parámetros experimentales, como el ancho y la forma de la línea de RPE, con el valor de la constante de acoplamiento de intercambio entre iones J .

II. MODELOS

A) MODELO DE ANDERSON

Anderson² introduce una teoría mecánico-cuántica para el angostamiento de las líneas espectrales conocida como "random frequency-modulation model". Propone que el hamiltoniano \mathcal{H} que describe el sistema, fluctúa en el tiempo y en consecuencia la frecuencia del sistema cambia al azar entre un número finito de valores posibles. La forma de la línea de resonancia se calcula como una función del ritmo de transición entre esas frecuencias.

Como resultado de la teoría de respuesta lineal la función de correlación de spin $\phi(\tau)$ determina la distribución de intensidades $I(\omega)$ de la línea espectral. Dado que $\phi(-\tau) = \phi^*(\tau)$,

$$I(\omega) = 2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} e^{-i\omega\tau} \phi(\tau) d\tau \quad (1)$$

y el cálculo de $I(\omega)$ equivale a determinar $\phi(\tau)$.

En su modelo Anderson demuestra que $\phi(\tau)$ puede escribirse como

$$\phi(\tau) = W \cdot \exp[\tau(i\Omega + \Pi)] \mathbf{1} \quad \tau > 0 \quad (2)$$

donde las componentes del vector W son proporcionales a las probabilidades de ocupación de los sitios en equilibrio, $\mathbf{1}$ es un vector con todas las componentes iguales a uno, Ω es una matriz diagonal con elementos ω_j y Π es una matriz con elementos

$$\Pi_{jk} = P_{jk} \quad \text{y} \quad \Pi_{jj} = -\sum P_{jk} \quad \text{con} \quad j \neq k$$

y P_{jk} es la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre los sitios j y k .

Para resolver (1) con la función de correlación (2), Anderson diagonaliza la matriz $(i\Omega + \Pi)$ y obtiene sus autovalores Λ_j . Así $I(\omega)$ resulta ser una

superposición de distribuciones de resonancias cuyas frecuencias centrales y anchos están determinados por las partes imaginaria y real de los autovalores respectivamente.

En el caso más simple tenemos solo dos corrimientos de frecuencia posibles que son igualmente probables, $P_{jk} = P_{kj} = \omega_e$. Diagonalizando la matriz $(i\Omega + \Pi)$, los autovalores que se encuentran son

$$\lambda_{1,2} = -\omega_e \pm \sqrt{1 - x^2} \quad (3)$$

donde $x = \omega_o / \omega_e$ y ω_o es la frecuencia de Larmor. Se resuelven los casos límites

i) $x > 1$ ($\omega_o > \omega_e$): *intercambio débil*: en esta situación los autovalores (ec. 3) son

$$\lambda_{1,2} = -\omega_e \pm \sqrt{\omega_o^2 - \omega_e^2} \quad (4)$$

Seguindo las ideas antes expuestas se calcula el espectro (ec. 1)

$$I(\omega) = L_1(\omega) + L_2(\omega) + \frac{\omega}{2\sqrt{\omega_o^2 - \omega_e^2}} (L_1(\omega) - L_2(\omega)) \quad x > 1$$

el cual predice dos lorentzianas $L_1(\omega)$ y $L_2(\omega)$ con igual ancho $\Delta H \approx \omega_e$ centradas en

$$\omega = \pm \sqrt{\omega_o^2 - \omega_e^2},$$

que tienden a colapsar cuando el ritmo de salto crece. Esto indica un *ensanchamiento por intercambio*: líneas muy separadas comparadas con la frecuencia de intercambio $2\omega_o \gg \omega_e$ son ensanchadas en vez de angostadas. El ancho de línea ΔH en Gauss está relacionado con ω_e , a través de $g\beta\Delta H / h = \omega_e$.

ii) $x < 1$ ($\omega_o < \omega_e$): *intercambio fuerte*: los autovalores en este caso no tienen parte imaginaria y se escriben

$$\lambda_{1,2} = -\omega_e \pm \sqrt{\omega_e^2 - \omega_o^2} \quad (5)$$

$$I(\omega) = \frac{\omega_o^2}{\omega_e(\omega_e^2 - \omega_o^2)^{1/2}} (L_1^*(\omega) - L_2^*(\omega)) \quad x < 1$$

donde * indica que las lorentzianas de los dos casos son diferentes. $L_1^*(\omega)$ y $L_2^*(\omega)$ están centradas en la frecuencia promedio $\omega = 0$ y poseen anchos diferentes. Una de ellas aumenta su ancho con la frecuencia de intercambio $\Delta H_1 \approx 2\omega_e$ y por ende no se observa. La otra línea es la que predomina y presenta un angostamiento por intercambio con $\Delta H_2 \approx 2\omega_0^2 / 2\omega_e$. En la Fig. 1 se muestran estas predicciones y se las compara con resultados experimentales obtenidos en el complejo bis-(glicinato) cobre (II) monohidratado. La magnitud del acoplamiento de intercambio que produce el colapso en determinadas orientaciones, puede calcularse del valor $k/\Delta g\beta H$ para el cual las líneas se juntan. Aquí k es la constante de Boltzmann, β el magneton de Bohr y H el campo aplicado.

B) ECUACIONES DE BLOCH GENERALIZADAS.

Las ecuaciones de Bloch generalizadas³ describen en forma semi-clásica la dinámica de un sistema de spines no equivalentes con interacciones variables en el tiempo, que producen el angostamiento de las resonancias. Su solución da la magnetización compleja del sistema. Teniendo en cuenta que la parte imaginaria de la magnetización (componente fuera de fase con la excitación) es proporcional a la absorción de RPE, se obtiene la expresión del espectro

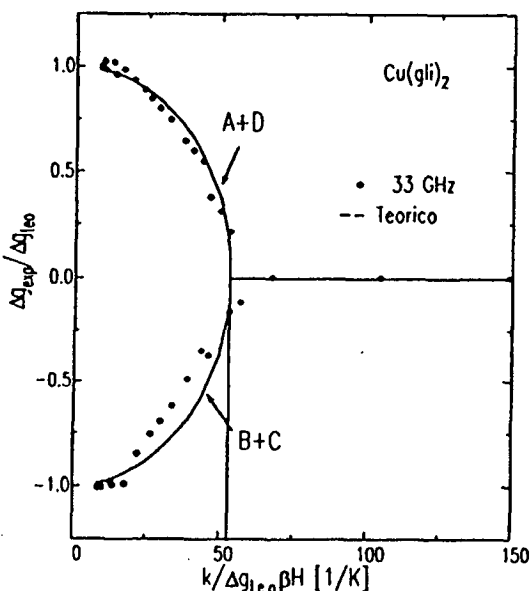


Fig. 1: Efecto de la interacción de intercambio. Los puntos corresponden a datos experimentales en el complejo bis-(glicinato) cobre (II) mono-hidratado. Las líneas sólidas se obtuvieron de las expresiones (4) y (5) predichas por Anderson.

$$\chi''(\omega) = (g\beta/h) \text{Im}g(\hat{M})$$

Hoffmann y sus colaboradores tratan el problema de angostamiento por intercambio con un modelo clásico, basado en las ecuaciones de Bloch generalizadas^{4,7}, que permiten describir la forma total del espectro de dos líneas y simultáneamente determinar el valor absoluto del acoplamiento de intercambio entre iones Cu (II) magnéticamente no equivalentes. La forma de la línea de absorción de dos sitios igualmente poblados, $P_{AB} = P_{BA} = \omega_e$ y con tiempos de relajación diferentes $\Gamma_a \neq \Gamma_b$ puede escribirse como:

$$\chi''(\omega) = \frac{g\beta M_0}{2h(W_1^2 + W_2^2)} \times \{ 2(\omega - \bar{\omega})W_2 - 2(\Gamma_a + 2\omega_e)W_1 \} \quad (6)$$

con

$$\bar{\omega} = (\omega_a + \omega_b)/2 \quad \text{y} \quad \Gamma_0 = (\Gamma_a + \Gamma_b)/2$$

$$W_1 = (\omega - \omega_a)(\omega - \omega_b) - (\Gamma_a + \omega_e)(\Gamma_b + \omega_e) + \omega_e^2$$

$$W_2 = (\omega - \omega_b)(\Gamma_a + \omega_e) + (\omega - \omega_a)(\Gamma_b + \omega_e)$$

Γ_i es el ancho a altura mitad de la lorentziana y está relacionado con el valor pico a pico $\Gamma = \sqrt{3} / \Delta H_{pp}$.

Este modelo puede ser usado si las líneas individuales son perfectamente lorentzianas, condición intrínseca de las ecuaciones de Bloch.

Parecería que ajustando un espectro experimental con la ec. (6) se puede encontrar la verdadera posición de las líneas en cualquier punto de la dependencia angular. Esto es cierto sólo para aquellas orientaciones del cristal donde las líneas están parcialmente resueltas, es decir en regiones de intercambio débil o intermedio. Para la región de intercambio fuerte, cuando las resonancias están totalmente mezcladas y los valores de posición y ancho no son conocidos *a priori*, el procedimiento de ajuste puede llevar a resultados ambiguos, es decir se puede obtener un buen acuerdo usando diferentes conjuntos de valores de $\Delta H, g$ y ω_e .

Hoffmann *et al.*, evaluaron por este método las interacciones de intercambio en el complejo bis-(glicinato)cobre (II) monohidratado⁵. En la Fig. 2 se observa la dependencia angular del parámetro ω_e obtenido del ajuste de los espectros para distintas orientaciones del cristal. Queda en evidencia que cuando una única línea de resonancia es observada,

el problema de cómo calcular el valor de ω_c de la forma de línea es cuestionable.

C) MODELO DESARROLLADO

Como una alternativa diferente analizamos el espectro de absorción de un sistema con cuatro sitios paramagnéticos no equivalentes e interactuantes con diferentes anisotropías de los factores giromagnéticos. Este método es una generalización del discutido por Yokota y Koide⁸ y puede pensarse como la combinación de los casos extremos planteados por esos autores, donde dos de los sitios se hallan siempre colapsados formando una subred y coinciden, en determinadas orientaciones, con la otra subred.

Con métodos estadístico-cuánticos basados en la teoría de respuesta lineal ante perturbaciones electromagnéticas y desarrollando una teoría perturbativa hasta segundo orden⁹, se calcula la función de correlación $\phi(\tau)$ de la ec. (1). La elección de cuales interacciones se incluyen en la perturbación depende del problema particular. Por ejemplo, un sistema de cuatro iones no equivalentes con acoplamientos de distinta magnitud, donde experimentalmente se observan: planos con una única resonancia y planos donde las líneas se separan (Fig. 3). En este caso existen dos regímenes diferentes: dinámica colapsada cuando la interacción de intercambio entre las subredes es tal que las líneas no se resuelven y dinámica separada cuando la magnitud del acoplamiento no es suficiente como para producir un colapso completo. Ambos regímenes deben tratarse por separado definiendo en cada caso la magnetización del sistema.

Se define $\phi(\tau) = \langle M_{h_1}(\tau) M_{h_1} \rangle$ con M_{h_1} la componente de la magnetización a lo largo de la dirección del campo de radio frecuencia H_1 ($h_1 = \vec{H}_1 / |H_1|$) y la dependencia temporal dada por

$$M_{h_1}(t) = \exp(i\mathcal{H}t) M_{h_1} \exp(-i\mathcal{H}t)$$

donde \mathcal{H} es el hamiltoniano total del sistema, que en el régimen de *dinámica separada* puede escribirse

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{z_0}^{(1)} + \mathcal{H}_{z_0}^{(2)} + \mathcal{H}_{int}^{(1)} + \mathcal{H}_{int}^{(2)} \quad (7)$$

$$\mathcal{H}_1 = \beta \sum_{u=1,2} s_u G_u \mathbf{H} + \mathcal{H}_{dip}^{(1)} + \mathcal{H}_{hip}^{(1)} + \mathcal{H}_{dip}^{(2)} + \mathcal{H}_{hip}^{(2)} + \mathcal{H}_{int}^{(1,2)}$$

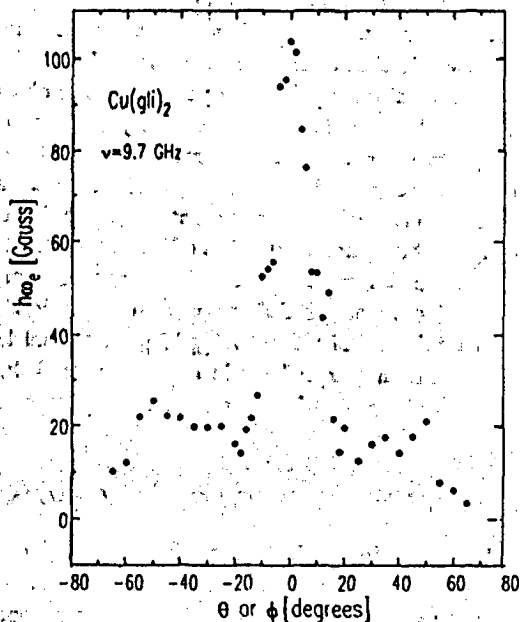


Fig. 2: Dependencia angular de la constante de acoplamiento por intercambio en $\text{Cu}(\text{gli})_2$ obtenidos con el método b.

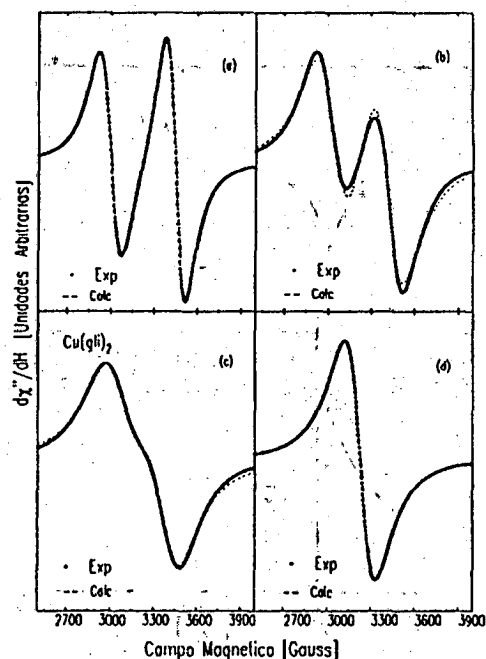


Fig. 3: Espectros típicos de RPE (a) líneas separadas, (d) líneas colapsadas (b) y (c) situaciones intermedias.

donde $\mathcal{H}_{zo}^{(i)}$, $\mathcal{H}_{int}^{(i)}$, $\mathcal{H}_{hip}^{(i)}$, $\mathcal{H}_{dip}^{(i)}$ son las interacciones Zeeman, intercambio, hiperfina y dipolar dentro de cada subred respectivamente.

Con estas definiciones se obtiene la función de correlación $\phi(\tau)$ y siguiendo las ideas de KT⁹ se calcula la transformada de Fourier obteniéndose el espectro de absorción. Se evidencia que en el régimen de líneas separadas el efecto introducido por la componente secular del acoplamiento de intercambio débil produce un ancho de línea adicional dado por

$$\Delta H_{pp} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{\hbar \omega_e^2}{g\beta \omega_{AD}} \quad (8)$$

donde $\omega_{AD} \equiv \omega_{BC}$ es la frecuencia de intercambio fuerte que colapsa los sitios A y D (B y C) formando una subred, ω_e es la frecuencia de intercambio débil que acopla las mismas.

III. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE INTERCAMBIO

Usando los tres caminos descriptos se evaluó la frecuencia de intercambio débil, incapaz de producir el colapso completo de las líneas, para el complejo bis-(glicinato) cobre (II) monohidratado.

Cada resonancia corresponde a una subred, formada por dos sitios (A+D) o (B+C), por lo tanto el valor calculado estará relacionado con una frecuencia efectiva entre los distintos sitios:

$$\omega_e = \omega_{AB} + \omega_{AC}$$

Los datos experimentales a 33 GHz se graficaron siguiendo las ideas de Anderson (Fig. 1), donde se observa un buen acuerdo con las curvas teóricas predichas por las ec. (4) y (5). Se grafican los puntos experimentales en función de $k/\Delta g_{teo}\beta H$ y la magnitud de la interacción resulta $1/\omega_e = 53.3K^{-1}$. El factor $k/\beta H$ se introduce para expresar el resultado en las unidades correspondientes. De aquí se obtiene un valor de frecuencia

$$\omega_e = 0.019 \text{ (3)K} \quad (9)$$

Hoffmann⁵ calcula el valor absoluto del acoplamiento simulando el espectro experimental con

la expresión (6). En la región de intercambio débil donde las líneas están parcialmente resueltas, el ajuste muestra que el valor de ω_e es prácticamente isotrópico y puede estimarse

$$\omega_e = 0.006K \quad (10)$$

Los autores relacionan este valor con el acoplamiento entre sitios A y B. Esta identificación no resulta clara.

Partiendo de la ec. (8) obtenida con nuestro modelo y conociendo el valor de ω_{AB} de los datos experimentales en la región de dinámica colapsada, se calculó la frecuencia de intercambio

$$\begin{aligned} \omega_e^2 &= \omega_{AB}^2 + \omega_{AC}^2 = 6.01 \times 10^{18} \text{ 1/s}^2 \\ \omega_e &= 0.018(2)K \end{aligned} \quad (11)$$

Si bien los tres métodos utilizados son de partida diferentes, se arriba a resultados similares. Esto nos permite corroborar que los modelos son válidos para evaluar constantes de acoplamiento de magnitudes pequeñas, utilizando una técnica que solo requiere mediciones a temperatura ambiente e interpretando los fenómenos mediante modelos adecuados.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue subvencionado por CONICET, PID 3761/92 y por la Secretaría de Ciencia y Técnica UNL, CAID 92/93.

REFERENCIAS

1. R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, Editores, *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (1984) (Nato ASI Series), Reidel, Dordrecht.
2. P.W. Anderson, *J Phys. Soc. Japan* **9**, 316 (1954).
3. F. Bloch *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
4. S. K. Hoffmann, *Chem. Phys. Let.* **98**, 4, 329 (1983).
5. S. K. Hoffmann, J. Goslar y L. S. Szczepaniak, *Phys. Rev.* **B37**, 7331 (1988).
6. S. K. Hoffmann y W. Hilczler, *Inorg. Chem.* **30**, 2110 (1991).
7. J. Goslar, W. Hilczler, S. K. Hoffmann y M. Krupski, *Phys. Stat. Sol.(b)* **167**, 291 (1991).
8. M. Yokota y S. Koide, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 953 (1954).
9. R. Kubo y J. Tomita, *Phys. Soc. Japan* **9**, 888 (1954).