

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE Cu(II) EN DIAQUA(L-ASPARTATO) Zn(II) HIDRATADO: II. EFECTO JAHN-TELLER DINÁMICO

M. Massa,^a R. Calvo^{b,c}

a) Facultad de Cs. Exactas, Ing. y Agrimensura, Univ. Nac. de Rosario, Avda. Pellegrini 250, 2000 Rosario.
b) Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Casilla 530, 3000 Santa Fe
c) INTÉC (CONICET, UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.
e-mail: mmasa@fceia.unr.edu.ar

Los tensores g e hiperfino del $^{63}\text{Cu(II)}$ (A_{Cu}) medidos por RPE para $5 < T < 300$ K en $\text{Cu(II): Zn(II)diaqua(L-aspartato)(H}_2\text{O)}$ tienen simetría ortorrómbica y varían con T , aunque sus trazas se mantienen constantes (dos autovalores dependen de T , con un valor medio $g=2.25$, coincidente con el medido a 5 K). Los autovalores a 5 K indican una baja simetría del sitio de Cu(II) debida a ligandos no equivalentes y una distorsión angular en el plano ecuatorial. El estado orbital fundamental del Cu(II) es una combinación lineal de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . Esos resultados indican una promediación dinámica dominada por el comportamiento vibrónico de la estructura entre geometrías octaédricas tetragonalmente elongadas, con dos posibles orientaciones en el cristal. Esas orientaciones difieren porque intercambian distorsiones en las direcciones de las uniones del Zn con las dos H_2O ($Z\text{n-Ow1}=2.154(2)\text{Å}$ y $Z\text{n-Ow2}=2.088(2)\text{Å}$).

Se explica este comportamiento usando un modelo vibrónico dinámico considerando efectos de acoplamiento Jahn-Teller e interacciones por tensiones de la red, en el formalismo de las funciones de onda vibracionales ϵ_g y electrónicas E_g . La diferencia en energía entre los estados vibrónicos asociados a las dos configuraciones distorsionadas difieren en $\delta_{23}=240\text{ cm}^{-1}$.

The g and copper hyperfine (A_{Cu}) tensors of Cu(II) in $\text{Zn(II)diaqua(L-aspartato)(H}_2\text{O)}$ were obtained from EPR experiments between $5 < T < 300$ K. They have orthorhombic symmetry and are temperature dependent, though the average g -value remains constant (two eigenvalues change with T , with a mean value=2.25, coincident with that measured at 5 K). The eigenvalues at 5 K show the low symmetry of the copper site due to the presence of non-equivalent ligands and an important angular distortion in the equatorial plane. The orbital ground-state wave function is mainly a mixture of $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} orbitals. These results suggest a dynamic Boltzmann average of two structural octahedral "isomers" tetragonally distorted along two possible directions in the crystal. These isomers have different orientations of the molecular axes, with the distortions along each of the Zn-water oxygen bond ($Z\text{n-Ow1}=2.154(2)\text{Å}$ and $Z\text{n-Ow2}=2.088(2)\text{Å}$).

The behavior is explained considering a dynamic vibronic model with Jahn-Teller coupling and lattice strain interactions, in terms of the electronic E_g and vibrational ϵ_g wave functions formalism. There is an energy splitting $\delta_{23}=240\text{ cm}^{-1}$ between the lowest vibronic states associated with the two isomer configurations.

I. INTRODUCCIÓN

El teorema de Jahn-Teller predice que una geometría octaédrica regular en complejos de cobre con coordinación 6 es inestable, produciéndose una distorsión que baja la simetría del complejo. Los experimentos de RPE y los datos estructurales de complejos isomorfos dopados con Cu son importantes para obtener información acerca de la dinámica nuclear alrededor de la impureza de Cu. En la red de diaqua (L-aspartato) Zn(II) hidratado, sintéticamente Zn(L-asp), no existen efectos cooperativos que puedan oscurecer la información, como sucede en el complejo puro de cobre. De allí que estudios como el que se comunica en este trabajo permiten analizar el rol de las distorsiones Jahn-Teller en las variaciones con la temperatura

observadas en los valores de los tensores g y en el acoplamiento hiperfino del cobre (A_{Cu}).⁽¹⁾

Las variaciones en la geometría y en la estructura electrónica de complejos de Cu(II) con coordinación 6 y ligandos mixtos, resultante de la sustitución de un par de ligandos por agua, amoníaco u otras moléculas, pero conservando alguna operación de simetría, han sido estudiados utilizando modelos de acoplamiento vibrónico dinámico.^(2,3) En este trabajo extendemos este tipo de estudio al caso en que el ion Cu(II) se encuentra en un sitio sin ninguna operación puntual de simetría, como sucede en el complejo de Zn(L-aspartato) dopado con cobre. A partir de las diferencias significativas observadas en el factor g y en el acoplamiento hiperfino del Cu(II) ⁽¹⁾ a 77 y 300 K se estudió su dependencia con la temperatura en un monocristal de Cu:Zn(L-

aspartato) y en muestras de polvo. El comportamiento observado es discutido en términos de un complejo "pseudo Jahn-Teller"⁽¹⁾. En estos complejos la presencia de diferentes tipos de ligandos rompe levemente la degeneración de los estados orbitales del ion Cu(II) y produce una distorsión que modifica pero no anula el efecto Jahn-Teller.

II. ANÁLISIS DE LOS DATOS DE RPE

Dada la dificultad para mantener la temperatura T estable mientras se registra la variación angular de los espectros para distintos T entre 300 y 77 K, sólo se midieron con el campo magnético B en la dirección de los tres ejes cristalinos. Las resonancias de los dos sitios de Cu(II) magnéticamente no equivalentes colapsan en un grupo de cuatro líneas para el campo magnético B en la dirección de los ejes cristalinos (Figura 1a).

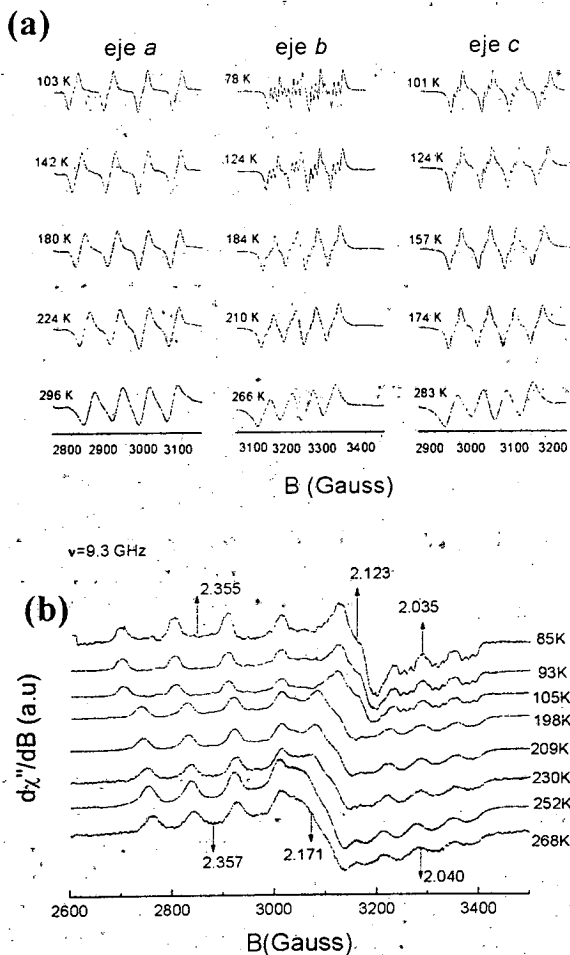


Figura 1: (a) Espectros de RPE de monocristales con el campo magnético en la dirección de los ejes cristalinos. (b) Espectros de RPE de polvo.

Las posiciones de las resonancias $B(m_{Cu})$ se obtuvieron por simulación del espectro digitalizado observado usando un programa de mínimos cuadrados no lineal.⁽¹⁾

En consecuencia, sólo se conocen las componentes diagonales de los tensores simétricos $g^2(T)$ y $A_{Cu}(T)$ en el sistema de ejes cristalinos (a, b, c). Los valores principales de g en función de la temperatura se obtuvieron a partir de la ec. [1]:

$$L \cdot g^2(T) \cdot L = g_d^2(T) \quad [1]$$

donde $g^2(T)$ es el tensor simétrico obtenido del experimento a diferentes temperaturas, $g_d^2(T)$ es el tensor diagonal a la temperatura T , cuyos valores principales son g_1^2, g_2^2 y g_3^2 . $L = [l_{ij}]$ es la matriz de transformación del sistema de ejes (a, b, c) al de ejes principales. Como los autovectores del tensor g no cambian con la temperatura, según las mediciones a 77 y 300 K⁽¹⁾, se asume que son constantes en todo el rango y usamos sus valores en la ec. [1] para obtener los valores principales (g_1^2, g_2^2, g_3^2) de $g_d^2(T)$.

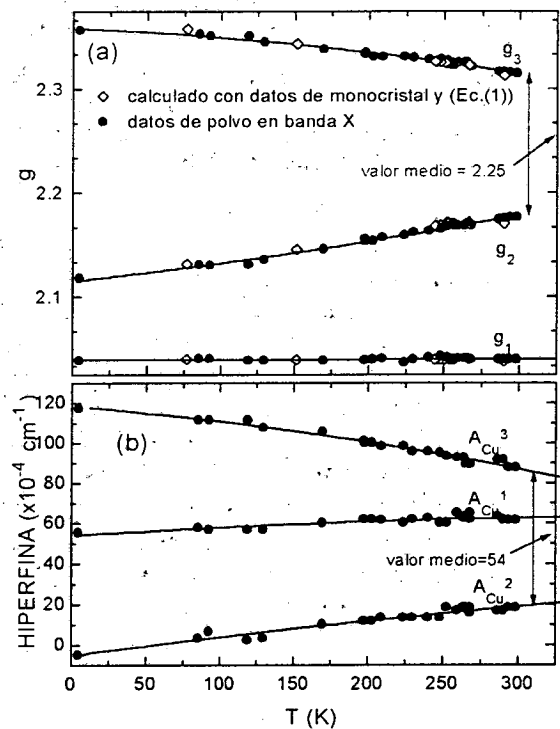


Figura 2: (a) Dependencia con la temperatura de los autovalores del tensor g . (b) Dependencia con la temperatura del acoplamiento hiperfino del Cu(II).

En la Figura 2a se muestran los valores calculados y su comparación con los valores medidos a partir de los espectros de polvo en el mismo rango de temperatura. Este mismo procedimiento se usó para calcular los autovalores del tensor $g \cdot A_{Cu} \cdot A_{Cu} \cdot g$ como función de la temperatura (Figura 1b). Ellos permiten establecer que:

- Los autovalores ($g_2, g_3; A_{Cu}^1$ y A_{Cu}^3) muestran una dependencia lineal con la temperatura T , mientras que g_1 no cambia y A_{Cu}^2 sólo varía muy débilmente.
- Cuando la temperatura decrece, la traza de g permanece constante aún cuando aumenta su anisotropía ($\Delta g_{xy} = 1.303$ a 300 K y $\Delta g_{xy} = 1.386$ a

77 K). Similarmente, para A_{Cu} , ($\Delta A_{xy} = 1$ a 300 K y 1.77 a 77 K)

III. SECCIÓN TEÓRICA

En el formalismo dinámico EXE el Hamiltoniano vibrónico efectivo para un complejo de Cu(II) se expresa en términos de las coordenadas normales Q_θ y Q_ϵ como^(4,6):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{ST} \quad [2]$$

$$\mathcal{H}_0 = \left[\frac{1}{2} h\nu (P_\theta^2 + P_\epsilon^2 + Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + K_3 Q_\epsilon (Q_\theta^2 - 3Q_\epsilon^2) \right] U \quad [2a]$$

$$\mathcal{H}_{JT} = A_1 (Q_\theta \sigma_z - Q_\epsilon \sigma_x) + A_2 [(Q_\theta^2 - Q_\epsilon^2) \sigma_z + 2Q_\theta Q_\epsilon \sigma_x] \quad [2b]$$

$$\mathcal{H}_{ST} = S_\theta \sigma_z - S_\epsilon \sigma_x \quad [2c]$$

con

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}; U = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

\mathcal{H}_0 en la ec. [2a] incluye al operador energía cinética y la energía potencial para el movimiento nuclear, considerando las contribuciones armónicas y anarmónicas (K_3). En ausencia de efecto Jahn-Teller, $h\nu$ es la energía de la vibración ϵ_g . \mathcal{H}_{JT} en la ec. [2b] contiene el término de primer orden (A_1) y de segundo orden (A_2) del acoplamiento de Jahn-Teller. \mathcal{H}_{ST} en la ec. [2c], actúa como una perturbación y tiene en cuenta la contribución de las tensiones de la red. Se lo expresa en términos de las componentes tetragonal (S_θ) y ortorrómbica (S_ϵ).

Para estructuras cúbicas con ligandos idénticos, con aproximación armónica ($K_3=0$) y acoplamiento de Jahn-Teller lineal ($A_2=0$) el modelo se describe mediante la superficie de revolución denominada "Sombrero Mexicano" que representa la energía potencial en el espacio de coordenadas Q_i . Ella presenta un mínimo para una distorsión radial ρ y, en consecuencia, el modelo admite un número infinito de configuraciones moleculares distorsionadas equivalentes. Cuando se incluyen el acoplamiento vibrónico de segundo orden y el término anarmónico, la superficie se distorsiona dando tres pozos equivalentes con mínimos en las posiciones angulares $\varphi=0, 120$ y 240° , que corresponden a geometrías tetragonalmente elongadas en la dirección de los ejes x, y y z . La altura de las barreras están relacionadas con el acoplamiento de Jahn-Teller de segundo orden (A_2).

En las estructuras con simetría baja debida a ligandos no equivalentes o distorsiones en el cristal, se debe incluir el término \mathcal{H}_{ST} (Ec. [2c]). Los tres pozos dejan de ser equivalentes en energía.^(4,6) Las diferencias en las componentes de la tensión S_θ y S_ϵ produce una superficie de energía potencial tal como se muestra en la Figura 3, que define una dirección preferencial para la distorsión de Jahn-Teller.

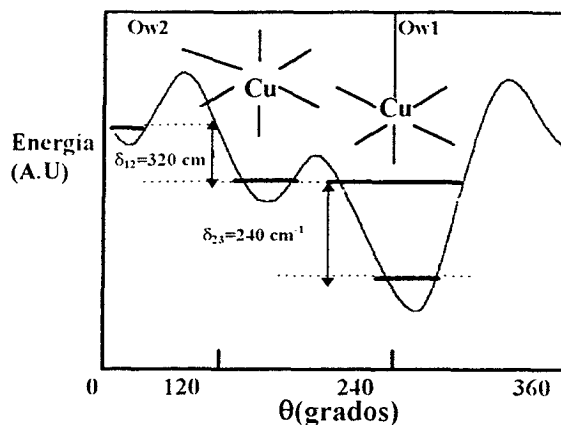


Figura 3: Sección circular de la superficie de potencial con los tres pozos. Se muestran las estructuras "isómeras" asociadas con los niveles vibrónicos más bajos

Los modelos de Silver y Getz⁽⁷⁾ (SG) y de Riley y Hitchman⁽⁶⁾ (RH), utilizan este tipo de potencial para la descripción del efecto de Jahn-Teller en complejos de Cu(II), pero difieren en la interpretación. En el de SG, la dependencia con la temperatura se interpreta como un equilibrio dinámico entre diferentes configuraciones "isómeras" con la distorsión de Jahn-Teller en diferentes direcciones y localizadas en cada pozo. Estos isómeros presentan idéntica geometría y valores de g pero distintas orientaciones de sus ejes moleculares. El comportamiento con la temperatura depende de la población de Boltzmann de estas configuraciones.

El modelo de RH interpreta las dependencias en términos de estados vibrónicos localizados y delocalizados en estos pozos. Cada estado vibrónico posee un conjunto propio de valores de g . La dependencia con la temperatura del tensor g se interpreta en función de la población de estos niveles vibrónicos por una dinámica intra-pozo e inter-pozo. De hecho el modelo de SG se aproxima al de RH cuando las funciones de onda asociadas a los niveles más bajos están fuertemente localizadas en pozos diferentes

IV. DISCUSIÓN

Valores de g molecular y de acoplamiento hiperfino

La función de onda orbital en el estado fundamental del ion Cu(II) es una combinación lineal de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} :

$$\Psi = a d_{x^2-y^2} - b d_{z^2} \quad [3]$$

donde a y b satisfacen la condición de normalización $a^2 + b^2 = 1$.

En términos de estos coeficientes los valores principales de los tensores g y A_{Cu} se expresan como:

$$g_x = g_e - 2\alpha^2 \gamma \cdot (a-b\sqrt{3})^2 / E_{yz} \quad [4]$$

$$g_y = g_e - 2\alpha^2 \gamma \cdot (a+b\sqrt{3})^2 / E_{xz}$$

$$g_z = g_e - 8\alpha^2 \gamma \cdot a^2 / E_{xy}$$

$$A_{Cu^1} = P_0[-\alpha^2 K + \frac{1}{2} \alpha^2 (a^2 - b^2) - \frac{1}{2} \sqrt{3} \alpha^2 ab + \Delta g_x - (3a - b \sqrt{3}) \Delta g_y / 14 + (a + b \sqrt{3}) - b \sqrt{3} \Delta g_z / 14 a]$$

$$A_{Cu^2} = P_0[-\alpha^2 K + \frac{1}{2} \alpha^2 (a^2 - b^2) - \frac{1}{2} \sqrt{3} \alpha^2 ab + \Delta g_y - (3a + b \sqrt{3}) \Delta g_x / 14 + (a - b \sqrt{3}) + b \sqrt{3} \Delta g_z / 14 a]$$

$$A_{Cu^3} = P_0[-\alpha^2 K + \frac{1}{2} \alpha^2 (a^2 - b^2) + (3a - b \sqrt{3}) \Delta g_y / 14 + (a + b \sqrt{3}) + (3a + b \sqrt{3}) \Delta g_x / 14 + (a - b \sqrt{3}) + \Delta g_z]$$

donde $g_e = 2.0023$ es el valor para el electrón libre. $\lambda = 828 \text{ cm}^{-1}$ es la constante de acoplamiento espín-órbita para el ion libre de Cu(II). E_{ij} es la energía del estado excitado en el cual el electrón desapareado ocupa el orbital d_{ij} . $\Delta g_{x,y,z}$ son los corrimientos de g del valor para electrón libre. $g_N(^{63}\text{Cu}) = 1.4804$ es el factor g nuclear del ^{63}Cu y μ_N es el magnetón nuclear. Para el ion libre de Cu. $P_0 = g_e g_N \mu_N \langle r^{-1} \rangle = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ y el parámetro de contacto $K = 0.43$. Asumimos que a 5 K los iones cobre ocupan la configuración de menor energía que corresponde a la de los valores moleculares medidos en el espectro de polvo a 5 K. A partir de las ecs. (4) se obtiene $a^2 = 0.94$ and $b^2 = 0.048$.

Efectos vibrónicos

Dado que las trazas de los tensores g y A_{Cu} no varían con la temperatura, concluimos que no existen transiciones estructurales. Cuando la temperatura aumenta, los valores observados de g_2 y g_3 (A_{Cu^1} y A_{Cu^3}) se aproximan a los valores medios $g = 2.25$ and $A = 54 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, igual a los encontrados para polvo a 5 K. Esto indica un proceso de promediación dinámica como las asumidas en los modelos de SG⁽⁷⁾ y RH.⁽⁶⁾ La presencia de ligandos diferentes y distorsiones en la geometría del complejo se puede incorporar en el modelo como tensiones de la red. Estas pueden analizarse en función de las diferencias en las uniones σ :

$$S_\theta = V_2 e_\theta = V_2 [c_{zz} - \frac{1}{2} (c_{xx} + c_{yy})] \quad [4]$$

$$S_e = V_2 e_e = \frac{\sqrt{3}}{2} V_2 (c_{xx} + c_{yy})$$

donde V_2 es un coeficiente de acoplamiento y c_{xx} , c_{yy} , c_{zz} son las componentes diagonales del tensor de tensión.⁽⁵⁾ Como Cu(L-asp) tiene diferentes ligandos, se puede estimar S_θ a partir de la intensidad de las uniones σ en la serie espectroquímica $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \dots < \text{OC}^-$. Los ejes z y y involucran uniones σ similares y menores que en la dirección x . En consecuencia S_θ es negativa y refleja una compresión en la dirección Cu-N; el valor de S_e es positivo. Esto determina un potencial como se indica en la Figura 3 correspondiente a

distorsiones en la dirección de los oxígenos de las aguas. En función del modelo de SG, se pueden calcular los autovalores $g_i(T)$ and $A_{Cu^i}(T)$ como los promedios pesados por los factores de Boltzmann con las fracciones de población de cada pozo, satisfaciendo la condición $n_1 + n_2 + n_3 = 1$.

$$g_1 = n_1 g_{30} + n_2 g_{10} + n_3 g_{30}$$

$$g_2 = n_1 g_{20} + n_2 g_{30} + n_3 g_{20} \quad [5a]$$

$$g_3 = n_1 g_{10} + n_2 g_{20} + n_3 g_{30}$$

$$A_{Cu^1} = n_1 A_{Cu^30} + n_2 A_{Cu^10} + n_3 A_{Cu^30}$$

$$A_{Cu^2} = n_1 A_{Cu^20} + n_2 A_{Cu^30} + n_3 A_{Cu^20} \quad [5b]$$

$$A_{Cu^3} = n_1 A_{Cu^10} + n_2 A_{Cu^20} + n_3 A_{Cu^30}$$

La razón K_{ij} entre cada par i, j de poblaciones fraccionales está relacionada a la diferencia de energía entre las configuraciones isómeras por:

$$K_{ij} = \frac{n_j}{n_i} = \exp\left(\frac{\delta_{ij}}{kT}\right) \quad [6]$$

Como $g_1(T)$ no depende de T , el pozo más alto no está suficientemente poblado y no es considerado en el análisis. La razón K_{23} se obtiene de la ec. [5a] usando los datos $g_2(T)$ and $g_3(T)$ y también de la ec. [5b] y los datos de $A_{Cu^2}(T)$ and $A_{Cu^3}(T)$. Se obtiene una diferencia de energía $\delta_{23} = 240(5) \text{ cm}^{-1}$. Este resultado sugiere la validez del modelo de SG entre 100-300 K. Se puede calcular una diferencia de energía $\delta_{13} \approx 320(90) \text{ cm}^{-1}$ a partir de la débil dependencia de A_{Cu^1} .

Referencias

- 1 Massa, M., Dalosto, S., Ferreyra, M. G., Calvo, R. "Estructura electrónica de Cu(II)-dopado Diaqua(L-aspartato) Zn(II) Hidratado: I. Dependencia térmica de los espectros de R.P.E". remitido Anales AFA. (1998).
- 2 Wang, D. M., Kovacic, I., Reijerse, E. J., de Boer, E. J Chem. Phys., **97**, 3897 (1992).
- 3 Riley, M.J., Hitchman, M. A., Reinen, D., Steffen, G. Inorg. Chem., **27**, 1924 (1988).
- 4 Bersuker, I. B. "Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds": Wiley: New York. (1996).
- 5 Ham, F. S. Phys. Rev., **166**, 307 (1968).
- 6 Riley, M. J., Hitchman, M. A., Wan Mohammed, A. J. Chem. Phys., **87**, 3766 (1987).
- 7 Silver, B. L., Getz, D. J. Chem. Phys. **61**, 638 (1974).