

# Magnetismo Molecular: da computação quântica, passando pelas geladeiras até o tratamento de câncer.

O tema de hoje é o Magnetismo Molecular. Uma área de estudo da física da matéria condensada com capacidade de aplicabilidade em diversas áreas, que se apresenta como possível solução de problemas de natureza computacional, ambiental e biofísica. Para essa conversa, convidamos o professor e Dr. em física, Clebson dos Santos Cruz. Professor, poderia fazer uma breve apresentação?



Professor Clebson Cruz

**C. Cruz:** Eu sou Clebson Cruz, natural de Candeal no interior da Bahia. Atualmente sou professor da área de Física da Universidade Federal do Oeste da Bahia desde 2018. Sou Bacharel em Física pela Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana-BA e Doutor em Física pela Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

Trabalho nas áreas de Física da Matéria Condensada (experimental e teórica) e Teoria da Informação Quântica há 7 anos. Nesse período eu realizei diversos estudos das propriedades magnéticas e quânticas de sistemas moleculares, sintetizados a partir de compostos orgânicos, através da colaboração científica do Oak Ridge National Laboratory, Tennessee - EUA, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Portugal, e da Shenyang University of Technology, China.

**Para começar, explica pra gente o que é o magnetismo molecular e o porquê desse nome. Por que magnetismo molecular e não simplesmente magnetismo?**

**C. Cruz:** Fenômenos físicos de caráter magnético são conhecidos desde a antiguidade [1]-[3] A observação de fenômenos de natureza magnética é milenar, suas primeiras observações documentadas são do século VI na Grécia antiga, na província de Magnésia- hoje a atual Turquia - onde foi observado um minério com a propriedade de atrair objetos de ferro, a Magnetita [3].

O estudo de materiais magnéticos teve, e ainda tem, um papel fundamental para o desenvolvimento da sociedade, proporcionando a produção de diversos materiais e dispositivos indispensáveis para a vida moderna [1]-[3]. Porém, o interesse pelos fenômenos magnéticos teve seu verdadeiro crescimento em meados do século XIX, primeiramente para aplicações relativas à produção de energia elétrica e, mais tarde (já no século XX), com o advento da tecnologia da informação, para armazenamento e leitura de dados, e foi nesse contexto que surgiu o Magnetismo Molecular [1,2,4]. O Magnetismo Molecular é uma área de pesquisa relativamente nova, se comparada a história milenar do Magnetismo, e que surgiu da interseção entre o magnetismo, a mecânica quântica e a química orgânica e molecular, fundamentada no planejamento racional e na síntese de novos compostos, visando a consecução de propriedades acopladas ao magnetismo [2].

Durante a década de 1920, a formulação do magnetismo de Heisenberg ditava que, para existir troca magnética, seria necessário a presença de elétrons *d* ou *f*. Por décadas, acreditou-se que o magnetismo somente se manifestava em compostos que contivessem em sua estrutura metais de transição (ferro, cobalto, níquel, etc) ou terras raras (samário, praseodímio, neodímio, etc). As propriedades magnéticas surgiam de interações de longo alcance, diretamente entre os orbitais (no caso dos elementos puros e ligas metálicas) ou indiretamente, intermediada por um ânion não magnético (no caso das manganitas e ferrites). Grande parte dos materiais magnéticos estudados até então exibiam propriedades magnéticas convencionais, como ordenamento espontâneo e transições de fase, além de possuírem estrutura cristalina tridimensional. Eram opacos, densos e geralmente condutores, além de serem sintetizados através técnicas derivadas da metalúrgica e da cerâmica, processos envolvendo altas temperaturas.

Os avanços tecnológicos proporcionados pelo desenvolvimento e a consolidação da mecânica quântica, na segunda metade do século XX, proporcionou o advento de novas tecnologias e novas técnicas de preparação de materiais. Novos compostos puderam ser sintetizados e, como consequência, permitiram o estudo de diversos novos fenômenos físicos: dentre eles estão os Magnetos Moleculares. Estes materiais são sintetizados através de métodos da química orgânica e molecular, particularmente realizada em solução à temperaturas próximas à ambiente, geralmente preparados a partir de não-metals podendo ou não possuir íons ou átomos metálicos. Portanto, as suas propriedades magnéticas podem ser oriundas exclusivamente dos elétrons *p*, elétrons desemparelhados residentes em alguns tipos de radicais orgânicos (que possuem ligação Carbono-Hidrogênio), fato que não ocorre em magnetos tradicionais (como os ímãs, por exemplo). Podem se apresentar na forma de compostos metálicos ou polímeros de coordenação, onde moléculas orgânicas são ligadas a íons *d* ou *f*, onde o componente orgânico pode atuar passivamente, apenas como mediador da interação magnética; ou ativamente, contribuindo para o momento magnético através de orbitais *p*. Nesse contexto, suas propriedades magnéticas, são reflexos do seu comportamento quântico. Por estes e outros motivos o estudo de magnetos moleculares permite a abordagem de várias vertentes que transcendem a descrição convencional do magnetismo.

## O magnetismo molecular ainda é uma área pouco conhecida se comparada com os demais ramos da física. Por quê?

**C. Cruz:** Isto ocorreu, principalmente, devido as limitações experimentais existentes até segunda metade do século XX, uma vez que os efeitos do magnetismo molecular são detectados a baixas temperaturas. As técnicas experimentais para a síntese de sistemas magnéticos moleculares e a detecção de seus efeitos só foram permitidas graças aos avanços tecnológicos proporcionados pelo desenvolvimento da mecânica quântica. O real advento do magnetismo molecular, em sua definição mais abrangente, ocorreu de fato em 1952 com a observação de interações magnéticas entre um par de átomos de cobre em uma molécula de *acetato de Cu II mono-hidratado*:  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , feita pelos físicos Bleaney e Bowers [5,6], em um trabalho publicado naquele ano. Eles explicaram o magnetismo observado nesse composto a baixas temperaturas, como resultado da interação entre os dois íons de cobre.

Deste então há um enorme evolução na área de magnetos moleculares, a busca por sistemas com alta capacidade de informação magnética tem impulsionado as pesquisas em magnetismo molecular nestes últimos anos. A síntese de compostos mistos, contendo radicais orgânicos e metais de transição tem sido uma boa alternativa.

## Quais são as propriedades típicas desses sistemas e quais aplicações elas trazem?

**C. Cruz:** Os Magnetos Moleculares têm sido alvo de intensos estudos devido suas propriedades excepcionais que tornam esses materiais promissores únicos. Dentre suas principais características podemos destacar [1,4,7,8]:

Baixa dimensionalidade;

Baixa toxicidade;

Biocompatibilidade;

Solubilidade;

Isolante elétrico;

Flexibilidade mecânica;

Grande Versatilidade;

Efeitos quânticos;

Fácil Síntese;

Devido a estas e outras propriedades os Magnetos Moleculares possuem vasta gama de aplicações fascinantes, como por exemplo,

Dispositivos de armazenamento de dados em alta densidade [1,4,7,8], uma vez que sua natureza quântica permite a manipulação de fenômenos nos permitindo transcender as técnicas atuais de armazenamento de dados, além do fato de, devido ao seu tamanho reduzido (5-10 Å), os magnetos moleculares são candidatos ao aumento da capacidade de armazenamento de dados em superfícies microscópicas;

Plataformas de processamento de Computadores Quânticos [1,4,9], devido as suas propriedades quânticas serem extremamente resistentes a variações térmicas;

Protótipos de refrigeradores magnéticos [1,4], devido a propriedade que alguns sistemas possuem em variar sua temperatura devido a aplicação de um campo magnético externo, permitindo uma alternativa sustentável para os métodos atuais de refrigeração;

Potenciais aplicações biomédicas [1,4,8], uma vez que estes materiais são biocompatíveis eles podem ser utilizados como agentes contrastantes em técnicas de diagnóstico como ressonância magnética; ou até mesmo como dissipadores de calor no tratamento de câncer.

**Você citou o uso em dispositivos de computação quântica. A gente sabe que hoje é utilizado principalmente um modelo de computadores quânticos que usam como qubits íons aprisionados, e esses precisam estar em temperaturas próximas ao zero absoluto para funcionarem bem. Isso significa que, com os magnetos moleculares, pode ser possível fazer computação quântica em temperaturas mais altas, talvez até em temperatura ambiente?**

**C. Cruz:** Atualmente, a demanda pelo desenvolvimento de novos materiais protótipos, para o processamento da informação quântica e a produção em larga escala de dispositivos baseados em computação quântica, tem direcionado diversos grupos de pesquisa ao estudo de estruturas que, além de exibirem propriedades físicas notáveis, sejam úteis em aplicações tecnológicas e no cotidiano. Dessa forma, a busca pelo entendimento, otimização e desenvolvimento de novos sistemas é uma das principais motivações para a realização de projetos de pesquisa na área de Teoria da Computação e Informação Quântica. Nos últimos anos a comunidade científica aprendeu como utilizar as propriedades quânticas emergentes de sistemas de física da matéria condensada como sistemas de íons aprisionados, por exemplo. Isso abriu o caminho para um futuro promissor no desenvolvimento de novas tecnologias quânticas. Entretanto, apesar do rápido crescimento da área nos últimos anos, principalmente no que tange o desenvolvimento de tecnologias comercializáveis relacionadas à criptografia e à computação quântica, o desenvolvimento em larga escala de dispositivos tecnológicos baseados em informação quântica é comprometido pelo processo de decoerência, que leva a destruição das propriedades quânticas do sistema de interesse, devido ao acoplamento inevitável entre esse sistema quântico de interesse com o ambiente externo. Nos últimos anos, foi demonstrado em alguns dos nossos trabalhos que sistemas Magnéticos Moleculares possuem correlações quânticas altamente estáveis contra perturbações externas como temperatura, pressão e campos magnéticos [12,13], reforçando o fato de que esses sistemas podem ser imunes aos mecanismos de decoerência que dificultam a produção em larga escala de computadores quânticos, permitindo, inclusive, a execução de protocolos e algoritmos quânticos à temperatura ambiente. Assim, o estudo dos seus aspectos físicos de Magnetos Moleculares abre as portas para o controle de suas propriedades quânticas, proporcionando perspectivas de pesquisa inovadora, preparando o caminho para aplicações promissoras em tecnologias quânticas emergentes.

**Sobre os refrigeradores magnéticos, existe um apelo ambiental devido ao fato de hoje serem bastante utilizados gases que poluem a natureza e provocam a destruição da camada de ozônio, em que estágio de desenvolvimento desses dispositivos nós estamos? Já existem resultados experimentais robustos afirmando a capacidade de utilizar refrigeradores magnéticos em uma escala global algum dia?**

**C. Cruz:** Os sistemas tradicionais de refrigeração como geladeiras, ares-condicionados e freezers, são muito comuns e indispensáveis à nossa sociedade moderna. Entretanto, poucas pessoas sabem, mas esses sistemas constituem um alto risco ao meio ambiente. O funcionamento destes sistemas é à base do gás freon, nome dado a compostos de cloro-flúor-carbono (CFC) ou de hidrogênio-cloro-flúor-carbono (os HCFCs) [14], que, ao serem liberados na atmosfera, causam danos à camada de ozônio, que nos protege dos raios ultravioleta liberada pelo Sol. Além disso, os sistemas tradicionais de refrigeração a base dos gases freon, além de consomem muita energia. A conscientização da sociedade nas últimas décadas acerca dos riscos relacionados ao uso dos freons, e a busca por sistemas cada vez mais econômicos, tem motivado a busca de técnicas alternativas de refrigeração. Dentre essas técnicas alternativas podemos destacar a *refrigeração magnética*. Essa técnica tem como base o *efeito magnetocalórico*, uma propriedade intrínseca a materiais magnéticos, onde alguns materiais alteram sua temperatura quando submetidos a um campo magnético externo [1].

Existem inúmeros estudos robustos com resultados experimentais consistentes que atestam a capacidade da implementação de refrigeradores magnéticos há mais de 20 anos [16-18]! Entretanto,

a produção de refrigeradores magnéticos em escala global ainda é inviável, devido ao alto custo dos materiais que apresentam um grande efeito magnetocalórico, como o gadolínio, por exemplo. Os desafios atualmente tem sido a busca de por materiais refrigerantes baratos e bons condutores de calor, e que operem com alta eficiência em uma grande faixa de temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$ ). Nesse contexto, os Magnetos Moleculares aparecem como materiais refrigerantes alternativos em protótipos de refrigeradores magnéticos devido aos altos valores de momento magnético de spin apresentados por esses materiais. Estudos recentes atestam a eficiência do efeito magnetocalórico apresentado por alguns sistemas magnéticos moleculares [19-23]. Entretanto essas são pesquisas de fronteira e ainda há muito o que ser estudado para que possamos ter a produção em larga escala de refrigeradores magnéticos e seu uso atualmente tem sido restrito a laboratórios de pesquisa.

### **Não sou da área biomédica e entendo muito pouco sobre ela, mas qual a necessidade de dissipadores de calor no tratamento de câncer? De onde surge essa necessidade?**

**C. Cruz:** Magnetos Moleculares têm tido grande sucesso como fármacos citotóxicos no tratamento de doenças relacionadas ao câncer: um dos principais problemas da sociedade moderna e um dos principais alvos de pesquisa da biomedicina. Nas últimas décadas, após o grande sucesso da aplicação do composto  $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , como um agente antitumoral, o interesse no uso de complexos de metais de transição na medicina tem crescido rapidamente [24]-[26]. Devido ao fato dos Magnetos Moleculares poderem ser sintetizados a partir de compostos Orgânicos, algo que não acontece com os ímãs tradicionais, eles possuem uma grande compatibilidade com sistemas biológicos. Sistemas contendo cobre estão atraindo uma atenção considerável devido à sua biocompatibilidade e facilidade de acesso [27]-[31], além de seu preço mais baixo, quando comparado a outros materiais comumente utilizados na fabricação de fármacos citotóxicos, como por exemplo, ouro, platina, rutênio, ródio, irídio e molibdênio.

Nesses casos um medicamento contendo um sistema magnético molecular, depois de ser ingerido o fármaco é absorvido pelo tumor, o procedimento é aumentar a temperatura do material magnético acoplado ao tumor através de um campo magnético externo, levando assim as células doentes à morte; Além de possuir custos de produção muito inferior aos fármacos tradicionais, essa técnica também é menos invasiva e traz muito menos efeitos colaterais aos pacientes.

### **Alguma consideração final?**

**C. Cruz:** Conforme foi dito, há um enorme potencial de aplicações dos magnetos moleculares. Entretanto, como estamos tratando de uma área de pesquisa recente, ainda é preciso avançarmos tanto na pesquisa de base quanto na aplicada. No âmbito acadêmico, ainda é preciso compreender a natureza física dos fenômenos envolvidos, buscando um melhor controle das propriedades apresentadas por estes materiais, além de otimizar a capacidade de leitura e processamento da informação guardada nos magnetos moleculares, rumo à inevitável miniaturização dos nossos dispositivos eletrônicos e o desenvolvimento de novas tecnologias. Além disso, vale destacar que é indispensável um maior suporte da indústria nas pesquisas de base,

visando a produção de insumos e o desenvolvimento de novas tecnologias, para que possam ser elaboradas estratégias de implementação dessas novas tecnologias estudadas no meio acadêmico na indústria, trazendo um impacto direto à sociedade.

## Referências:

[1] REIS, M. S.; DOS SANTOS, A. M.; *Magnetismo Molecular*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2010.

[2] KHAN, O.; *Molecular Magnetism*. VCH, New York, 2010.

[3] GUIMARÃES, A. P.; *A pedra com alma: A fascinante história do magnetismo*. Record, Rio de Janeiro 2005.

[4] REIS, M. S.; DOS SANTOS, A. M.; *Ímãs Moleculares: Rumo aos limites da miniaturização*. Ciência Hoje, 46, 275.

[5] BLEANEY, B.; *Anomalous paramagnetism of copper acetate*. Rev. Mod. Phys., 25(1): 161-162, 1953.

[6] BLEANEY, B.; BOWERS, K. D.; *Anomalous paramagnetism of copper acetate*. Proc. R. Soc. A, 212(1119): 451-465, 1952.

[7] GUEDES, G.P.; ALLRO, R.A.; MERCANTE, L.A.; VAZ, M.G.F.; NOVAK, M.A.; *Compostos magnéticos moleculares – O desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados*. Quim. Nova 33, 2010, 1756.

[8] CRUZ, Clebson dos Santos. Propriedades magnéticas de magnetos moleculares. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Niterói, 2015.

[9] CRUZ, Clebson dos Santos. Characterization of Quantum Correlations in Low-Dimensional Molecular Magnetic Systems. Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Niterói, 2018.

[10] CRUZ, Clebson et al. Carboxylate-based molecular magnet: One path toward achieving stable

quantum correlations at room temperature. EPL (Europhysics Letters), v. 113, n. 4, p. 40004, 2016.

[11] CRUZ, C. et al. Influence of the external pressure on the quantum correlations of molecular magnets. EPL (Europhysics Letters), v. 117, n. 2, p. 20004, 2017.

[12] CRUZ, Clebson. Quantum correlations and Bell's inequality violation in a Heisenberg spin dimer via neutron scattering. International Journal of Quantum Information, v. 15, n. 05, p. 1750031, 2017.

[13] CRUZ, C.; ANKA, M. F. Quantifying quantum coherence in a metal-silicate framework. arXiv preprint arXiv:1910.04199, 2019.

[14] VON RANKE PERLINGEIRO, P. P. Desmagnetizacao adiabatica: opcao economica e ecologica para refrigeracao. Ciência Hoje, p. 34-40, 1999.

[15] REIS, Mário. A reinvenção da geladeira. Scientific American Brasil, v. 34, p. 44, 2005.

[16] GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetic refrigeration materials. Journal of Applied Physics, v. 85, n. 8, p. 5365-5368, 1999.

[17] YU, B. F. et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. International Journal of Refrigeration, v. 26, n. 6, p. 622-636, 2003.

[18] GSCHNEIDNER JR, K. A. et al. Recent developments in magnetic refrigeration. In: Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, 1999. p. 69-76.

[19] PENG, Jun-Bo et al. High-nuclearity 3d-4f clusters as enhanced magnetic coolers and molecular magnets. Journal of the American Chemical Society, v. 134, n. 7, p. 3314-3317, 2012.

[20] EVANGELISTI, Marco. Molecule-based magnetic coolers: measurement, design and application. In: Molecular Magnets. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. p. 365-387.

[21] SESSOLI, Roberta. Chilling with magnetic molecules. Angewandte Chemie International Edition, v. 51, n. 1, p. 43-45, 2012.



- [22] FITTA, Magdalena et al. Multifunctional molecular magnets: Magnetocaloric effect in octacyanometallates. *Crystals*, v. 9, n. 1, p. 9, 2019.
- [23] DAS, Chinmoy et al. Single-Molecule Magnetism, Enhanced Magnetocaloric Effect, and Toroidal Magnetic Moments in a Family of Ln<sup>4</sup> Squares. *Chemistry-A European Journal*, v. 21, n. 44, p. 15639-15650, 2015.
- [24] ALLARDYCE, C. S.; DYSON, P. J.; \textit{Ruthenium in Medicine: Current Clinical Uses and Future Prospects}. *Platinum Metals Review*, vol. 45, pp. 62-69 (2001).
- [25] SIPKA, S. G.; STEPANENKO, I. N.; LAZIC, J. M.; BARTEL, C.; JAKUPEC, M. A.; ARION, V. B.; KEPPLER, B. K.; \textit{Synthesis, X-ray diffraction structure, spectroscopic properties and antiproliferative activity of a novel ruthenium complex with constitutional similarity to cisplatin}. *Dalton Trans*, vol. 38, pp. 3334-3339 (2009).
- [26] BANDARRA, D.; LOPES, M.; LOPES, T.; ALMEIDA, J.; SARAIVA, M. S.; DIAS, M. V.; NUNES, C. N.; FELIX, V.; BRANDÃO, P.; VAZ, P. D.; MEIRELES, M.; CALHORDA, M. J.; *Mn(II) complexes: A new family of cytotoxic agents?*. *J. of Inorg. Biochem.*, vol. 104, pp. 1171-1177 (2010).
- [27] ANBU, S.; KANDASWAMY, M.; KAMALRAJ, S.; MUTHUMARRY, J.; VARGHESE, B.; [*Phosphatase-like activity, DNA binding, DNA hydrolysis, anticancer and lactate dehydrogenase inhibition activity promoting by a new bis-phenanthroline dicopper (II) complex*]. *Dalton Trans.*, 40, 7310-7318 (2011).
- [28] ANBU, S.; KANDASWAMY, M.; KAMALRAJ, S.; MUTHUMARRY, J.; VARGHESE, B.; *Structural, magnetic, electrochemical, catalytic, DNA binding and cleavage studies of new macrocyclic binuclear copper (II) complexes*. *Journal of inorganic biochemistry* 103 (3), 401-410 (2009).
- [29] WANG, Y.Q.; ZHU, M.; LU, L.; YUAN, C.; FU, S. X.; [*Potent inhibition of protein tyrosine phosphatases by quinquedentate binuclear copper complexes: synthesis, characterization and biological activities*]. *Dalton Trans.*, 2011, 40, 12926-12934.
- [30] TABATABAEE, M.; BORDBAR, M.; GHASSEMZADEH, M.; TAHIRI, M.; LIGHVAN, Z. M.; [*Two new neutral copper(II) complexes with dipicolinic acid and 3-amino-1H-1,2,4-triazole formed under different reaction conditions: Synthesis, characterization, molecular structures and DNA-binding studies*]. *Eur. J. Med. Chem.*, 70, 364-371 (2013).
- [31] ALAGESAN, M.; BHUVANESH, N.S.P.; DHARMARAJ, N.; [*Binuclear copper complexes: Synthesis, X-*

*ray structure and interaction study with nucleotide/protein by in vitro biochemical and electrochemical analysis]. Eur. J. Med. Chem., 78, 281-293 (2014).*