UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"ESTUDOS POR RPE DE UM RADICAL NI-
TRÓXIDO EM MONOCRISTAL: INTERAÇÃO
COM PRÓTONS E RELAXAÇÃO ELETRÔNICA"

ANTONIO ALONSO

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São
Carlos, para obtenção do títu
lo de Doutor em Ciências (Fí-
sica Aplicada).

Orientador: Prof. Dr. MARCEL TABAK

São Carlos

1986

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Antonio Alonso

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27 DE maio DE 19 86.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Marcel Tabak - Orientador

Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Dr. Horácio Carlos Panepucci

Dr. Gaston Eduardo Barberis

Dr. Luiz Carlos Scavarda do Carmo

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho recebi a colaboração de pessoas e instituições. Gostaria de agradecer as contribuições mais importantes.

Ao Prof. MARCEL TABAK, pela sua dedicação na orientação deste trabalho com seu profundo critério científico. Ao seu permanente entusiasmo pelo trabalho de pesquisa, ao incentivo de sua amizade e a ajuda nas horas difíceis.

Ao Prof. OTACIRO por ter acompanhado este trabalho passo a passo participando de proveitosas discussões. Ao seu constante bom humor e disposição para tratar de problemas científicos, à sua amizade e apoio.

Ao Sr. LOURENÇO CHIARI e ao Sr. PHILIPPE POMMEZ, respectivamente coordenador do grupo de Biociências e diretor do Centro de Pesquisa e Tecnologia da Johnson & Johnson, por concederem o tempo necessário para o término deste trabalho.

Ao Prof. CARLOS DETTORI, chefe do grupo de Ressonância Magnética da UNICAMP, por nos tornar acessível o equipamento de banda Q.

À Profa. ROSEMARY pela colaboração e amizade.

Aos técnicos do laboratório de Biofísica, SANCHES, ISABEL, WANDA e MARIA HELENA pela excelente manutenção dos equipamentos, ajuda e amizade.

Aos colegas da Biofísica pela companhia no trabalho e amizade. São eles em ordem alfabética: ANA, BAFFA, CARLOS, CIDADÃO, CRESTANA, ENEIDA, IGNÊS, JANICE, JOÃO, JUCA, LADISLAU, LAURA, - MARCIO, SUELI, WASHINGTON.

Ao VALDECI, técnico do computador, pela preciosa ajuda.

À FAPESP pelo apoio financeiro durante 1 ano e meio.

RESUMO

No presente trabalho foram estudados os espectros de RPE de um radical nitróxido, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPOL, II), introduzido como impureza em uma matriz diamagnética, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (I), de estrutura conhecida. O uso do radical deuterado, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina- d_{17} -1-oxil (PD-TEMPOL, III) mostrou um aumento considerável na resolução dos espectros para a maioria das orientações do campo magnético. A interação do grupo paramagnético N-O com os protons vizinhos foram estudadas e os tensores superhiperfinos de dois protons fortemente acoplados foram determinados. Um desses protons forma ponte de hidrogênio com o grupo N-O e a distância estimada é $2,09\text{\AA}$. Os autovalores do tensor são: -5,2; 5,4 e -5,1 gauss. O segundo proton está mais distante do radical e provavelmente não forma ponte com o radical. Os valores nas direções principais são: 2,0; -1,7 e -2,7 gauss. Com a finalidade de estudar o envolvimento dos protons na relaxação eletrônica dos radicais foram estimados os tempos de relaxação T_1 e T_2 no intervalo de temperatura de -160 a 25°C através do método de saturação contínua. Foram obtidos os valores em diversas orientações para os radicais protonado (II) e deuterado (III) para compará-los. Os valores de T_2 obtidos são praticamente constante no intervalo de temperatura onde foram medidos e sistematicamente são maiores para o radical deuterado. O tempo de relaxação spin-rede, T_1 , é dependente da orientação para ambos os radicais. Em geral é obtida uma dependencia linear de T_1^{-1} versus T que foi explicada considerando um mecanismo de relaxação por tunelamento dos protons vizinhos entre dois poços de potenciais. Para o radical protonado é observada uma descontinuidade na cur-

va de T_1^{-1} versus T na região de -60°C ; para o radical deuterado - isto é observado somente para algumas orientações. Este comportamento poderia ser explicado como devido o congelamento da vibração das pontes de hidrogênio em torno desta temperatura. Um alargamento das linhas de RPE é observado para muitas orientações a partir de -100°C que foi interpretado como devido o congelamento da rotação dos grupos metilas, do radical no caso (II) e da matriz no caso (I).

ABSTRACT

In the present work the ESR spectra of a nitroxide radical, 4-hydroxi-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TANOL, II), introduced as impurity in a diamagnetic host, 4-hydroxi-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (I), of known structure, has been investigated. The use of the deuterated radical, 4-hydroxi-2,2,6,6-tetramethylpiperidine- d_{17} -1-oxyl (PD-TANOL, III) showed an improved resolution in the ESR spectra for most orientations of the magnetic field. The interactions of protons in the neighbourhood of the paramagnetic group N-O were studied and the superhyperfine tensors for the two strongly coupled protons were determined one of these protons is hydrogen bonded to the N-O and the distance is estimated to be $2.09\text{\AA}$. The superhyperfine tensor has principal values -5.2; +5.4; -5.1 gauss. The second proton is further away from the electron and probably is not hydrogen bonded. The principal values for this proton are 2.0; -1.7 and -2.7 gauss. In order to study the involvement of the protons in the electronic relaxation of the radicals, the relaxation times T_1 and T_2 were estimated in the temperature range -160°C - 25°C for many orientations and comparing data for the protonated and deuterated radicals II and III, using the continuous wave saturation method. It is shown that the relaxation time T_2 is practically constant in the temperature range studied and that it is systematically greater for the deuterated radical implying narrower lines. The spin-lattice relaxation time T_1 is dependent upon the orientation of the magnetic field for both radicals. In general a linear temperature dependence of T_1^{-1} versus T is obtained and a mechanism of tunnelling of protons between close potential walls is used to

explain this behaviour. In the case of the protonated radical for many orientations of the magnetic field a break is observed in the T_1^{-1} versus T curve around -60°C ; for the deuterated radical this is observed only for fewer orientations. This behaviour could be explained as due to the freezing of hydrogen bonds vibration near this temperature. For many orientations it is also observed that below -100°C a broadening of the ESR lines occurs which is probably related to the freezing of the rotations of the methyl groups of the radical, in the case of II, and of the host I in the case of radical III.

INDICE

<u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>	1
1.1 - O radical nitróxido	1
1.2 - O desdobramento superhiperfino	2
<u>CAPÍTULO II - MECANISMOS DE RELAXAÇÃO EM RPE</u>	8
II.1 - As equações de Bloch	8
II.2 - Processos de relaxação spin-rede	19
II.3 - O método das equações de velocidade ("rate equations").	23
II.3.1 - Transições estimadas com a microonda	23
II.3.2 - Transições espontaneas - interação com a rede ..	25
II.3.3 - A energia absorvida no estado de equilíbrio ..	26
II.4 - O método de saturação contínua para avaliar T_1 e T_2 .	27
II.4.1 - Saturação homogenea	28
II.4.2 - Saturação não homogenea	31
<u>CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</u>	43
III.1 - Introdução	43
III.2 - Preparação das amostras	44
III.3 - Cristalografia	46
III.4 - Medidas de RPE	46
III.5 - Simulação de espectro	48
III.6 - Tensor superhiperfino	49
III.7 - Medidas do campo de microonda H_1	49

CAPÍTULO IV - RESULTADOS51

IV.1 - Revisão dos resultados anteriores.....	51
IV.2 - Medidas de RPE no monocristal dopado com o marcador de spin tempol "deuterado"	55
IV.2.1 - Medidas à temperatura ambiente	56
2.1a) Banda X	56
2.1b) Banda Q	84
IV.3 - Linhas satélites	93
IV.4 - Medidas à baixa temperatura	98
IV.5 - Avaliação dos tempos de relaxação T_1 e T_2	101

CAPÍTULO V - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

V.1 - Determinação dos tensores superhiperfínos	138
V.2 - Linhas satélites	145
V.3 - Medidas à baixa temperatura	147
V.4 - Relaxação eletrônica do radical na matriz cristalina ..	148
V.5 - Referências Bibliográficas	159
V.6 - Apêndice A	164

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1.1 - A) Diagrama para ilustrar a interação dipolar eletrôn-proton. Os parâmetros definidos r e θ são usados no cálculo da interação para cada orientação do campo magnético $\vec{H}$.
 B) Sobreposição entre o orbital p_z e o cone definido pela região positiva do termo $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$. Em (a), (b) e (c) o campo magnético está orientado ao longo dos eixos x , y e z respectivamente.

CAPÍTULO II

- Figura 2.1 - O campo de microonda H_1 polarizado no sistema de coordenadas girante (x', y', z') que gira com frequência angular ω em relação ao sistema de laboratório (x, y, z) .
- Figura 2.2 - Processos de relaxação spin-rede: a) processo direto, b) processo Raman e c) processo Orbach.
- Figura 2.3 - Envoltória da linha de absorção não homogênea e uma de suas componentes, o pacote de spin, Portis (1953) [2.16].
- Figura 2.4 - Saturação da linha de RPE. Curva contínua: linha não saturada - curva tracejada: saturação uniforme - curva pontilhada: saturação não uniforme.
- Figura 2.5 - Curvas teóricas do sinal de absorção versus o valor reduzido do campo de microonda $H_1/H_{1/2}$, onde $H_{1/2} = 1/\gamma(T_1 T_2)^{1/2}$, para diferentes valores do parâmetro a . Castner (1959) [2.18].
- Figura 2.6 - Curva de saturação não homogênea. Definição dos parâmetros H_{inf} e H_{sup} . Castner (1959) [2.18].
- Figura 2.7 - A razão H_{sup}/H_{inf} versus o parâmetro a . Castner (1959) [2.18].
- Figura 2.8 - Gráfico do fator de correção $K(a)$ sobre o parâmetro a . Castner (1963) [2.19].

CAPÍTULO IV

Figura 4.1a - Projeção de uma camada molecular da estrutura do cristal no plano ac mostrando as pontes de hidrogênio e as duas conformações possíveis do grupo NO.

Figura 4.1b - Orientações dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ dos dois centros paramagnéticos do radical em relação aos eixos cristalográficos.

Figura 4.2a - Comparação dos espectros dos marcadores de spin protonado e deuterado: a) protonado - direção do eixo a; b) deuterado - eixo a; c) protonado - eixo b; de) deuterado - eixo b.

Figura 4.2b - Comparação dos espectros dos marcadores de spin protonado e deuterado: a) protonado - direção do eixo c; b) deuterado - eixo c; c) protonado - 45° do eixo b no plano ac; de) deuterado - 45° do eixo b no plano bc.

Figura 4.3 - Gráfico de variação angular das posições das linhas no plano ac.

Figura 4.4 - Gráfico de variação angular das posições das linhas no plano ab.

Figura 4.5 - Gráfico de variação angular das posições das linhas no plano bc.

Figura 4.6 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano ac. Os ângulos são em relação ao eixo a.

Figura 4.7 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano ab. Os ângulos são em relação ao eixo a.

Figura 4.8 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano bc. Os ângulos são em relação ao eixo b.

Figura 4.9 - Comparação dos espectros em duas concentrações do radical no cristal (0.1% e 1.0%) para duas orientações do campo magnético: a) espectro na direção do eixo a - 0.1%; b) espectro na direção do eixo a - 1.0%; c) espectro na direção do eixo c - 0.1%; d) espectro na direção do eixo c - 1.0%.

Figura 4.10 - Diagrama mostrando as posições das linhas dos dois centros paramagnéticos para o espectro na direção do eixo a.

Figura 4.11 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano

ac: a) eixo $\underline{a}$ $+15^{\circ}$; b) eixo $\underline{a}$ -15° ; c) eixo $\underline{a}$ $+70^{\circ}$; d) eixo $\underline{a}$ -70° .

Figura 4.12 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano ab: a) eixo $\underline{a}$ $+15^{\circ}$, b) eixo $\underline{a}$ -15° ; c) eixo $\underline{a}$ $+70^{\circ}$; d) eixo $\underline{a}$ -70° .

Figura 4.13 - Gráfico de variação angular das posições das linhas no plano yx para um dos centros paramagnéticos e no plano yz para o outro - centro.

Figura 4.14 - Espectros experimentais (a) e simulados (b) de algumas formas de linha da região de campo alto dos espectros para orientações no plano bc.

Figura 4.15a - Gráfico dos valores dos desdobramentos superhiperfinos em função do ângulo no plano bc. Os pontos representam os valores obtidos por simulação do espectro e as cruzes são valores medidos experimentalmente.

Figura 4.15b - Ajuste das curvas teóricas sobre os valores dos desdobramentos superhiperfinos.

Figura 4.16 - Espectros experimentais (a) e simulados (b) de algumas formas de linha da região de campo alto dos espectros para orientações no plano ac.

Figura 4.17 - Gráficos dos valores de largura de linha em campo alto em função da orientação do campo magnético: a) plano yx; b) plano yz.

Figura 4.18 - Desdobramentos superhiperfinos medidos experimentalmente para algumas orientações do campo magnético: a) plano yx; b) plano yz.

Figura 4.19a - Espectros em banda Q para algumas orientações do campo magnético a) eixo $\underline{a}$; b) eixo $\underline{b}$; c) eixo $\underline{c}$; d) 45° do eixo $\underline{b}$ no plano bc. As setas indicam linhas satélites.

Figura 4.19b - Espectros em banda Q para duas orientações do campo magnético: a) a 45° no plano ac; b) a 45° no plano ab. As setas indicam linhas satélites.

Figura 4.20 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano ac.

Figura 4.21 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano ab.

Figura 4.22 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano bc.

Figura 4.23 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano yx-yz.

Figura 4.24 - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical protonado para a orientação a 45° no plano ab. As setas simples indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

Figura 4.25 - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical protonado para a orientação a 45° no plano ac. As setas simples indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

Figura 4.26 - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical deuterado para a orientação a 45° no plano ab. As setas simples indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

Figura 4.27 - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical deuterado para a orientação a 45° no plano ac. As setas simples indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

Figura 4.28 - Dependência da intensidade das linhas satélites e, principal com a potência de microonda para o radical protonado. O campo está orientado no plano ab a 45° do eixo a. Os símbolos abertos se referem às linhas principais e os fechados às linhas satélites. Em (a) a concentração do radical no cristal é de 0.1% e em (b) é de 1.0%.

Figura 4.29 - Dependência das intensidades das linhas satélites e principal com a potência de microonda para o radical deuterado. O campo magnético está orientado no plano ab a 45° do eixo a. Os símbolos abertos se referem às linhas principais e os símbolos cheios às linhas satélites. Em (a) a concentração do radical no cristal é de 0.1% e em (b) é de 1.0%.

usadas para determinar os parâmetros $P_{1/2}$ e $\underline{b}$.

Figura 4.44 - Curvas de saturação contínua para o radical deuterado em diferentes temperaturas para o campo orientado ao longo do eixo $\underline{b}$, usadas para determinar os parâmetros $P_{1/2}$ e $\underline{b}$.

Figura 4.45 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical protonado com o campo orientado ao longo do eixo $\underline{a}$ do cristal. No espectro está indicada a linha onde foi medida a intensidade em diferentes níveis de saturação. No caso da curva tracejada a largura de linha foi obtida por simulação de espectro.

Figura 4.46 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical deuterado com o campo orientado ao longo do eixo $\underline{a}$ do cristal. No espectro está indicada a linha onde foi medida a intensidade em diferentes níveis de saturação. No caso da curva tracejada a largura de linha foi obtida por simulação de espectro.

Figura 4.47 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado ao longo do eixo z do radical. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.48 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado a 60° no plano bc do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.49 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado ao longo do eixo x do radical. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.50 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado a 45° no plano ab do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi

medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.51 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado a 45° no plano ac do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.52 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical deuterado com o campo orientado ao longo dos eixos b e c do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.53 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical protonado com o campo orientado ao longo dos eixos b e c do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

CAPÍTULO V

Figura 5.1 - a) Desenho indicando a posição aproximada do hidrogenio que forma ponte com o radical nitróxido. As direções principais x e y do radical e a direção da ponte de hidrogenio pertencem ao plano bc do cristal.
b) Projeção da estrutura cristalográfica do TEMPOL obtida por Lajzerowicz - Bonneteau e col. (1972) [5.4].

Figura 5.2 - Dependencia do tempo de recuperação da magnetização τ'' com a posição do campo magnético no espectro de TEMPOL em solução congelada de DMFA a 77°K . Em linha pontilhada aparece o espectro de absorção do radical paramagnético [5.6].

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 - Autovalores e autovetores dos dois tensores superhiperfinos.

Tabela IV.2 - Parâmetros usados nos cálculos e valores obtidos de T_1 e T_2 para diferentes temperaturas e diferentes orientações do cristal com o radical protonado.

Tabela IV.3 - Parâmetros usados nos cálculos e valores obtidos de T_1 e T_2 para diferentes temperaturas e diferentes orientações do cristal com o radical deuterado.

Tabela IV.4 - Os valores de ΔH_{pp} do espectro na direção do eixo a obtidos por simulação; os parâmetros usados H_{env} : a largura pico a pico do espectro e T_{aa} : o desdobramento superhiperfino, e os nossos valores de T_2 e T_1 em várias temperaturas e para os dois radicais.

Tabela V.1 - Tensores dos protons vizinhos ao TEMPOL, obtidos por Kispert - (1982) [5.1] através da técnica de ENDOR. Autovalores em relação às direções dos eixos principais do radical e distância efetiva dos protons $\langle r \rangle$.

Tabela V.2 - Tensores superhiperfinos dos protons vizinhos ao TEMPO no cristal. Autovalores, autovetores em relação aos eixos cristalográficos e aos eixos principais do radical e distância efetiva dos protons $\langle r \rangle$.

Tabela V.3 - Valores obtidos de T_1 para os radicais protonado e deuterado - nas orientações dos eixos principais à -55°C e a -164°C somente para o radical deuterado.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - O Radical Nitróxido

A estrutura química do radical nitróxido é dada pela fórmula química geral:

O eletrão não emparelhado está localizado na ligação N-O e o radical pode ser ligado a uma molécula maior através da reação dos grupos R₁ e R₂.

Estes radicais podem ser estocados por meses em condições normais, graças à sua considerável estabilidade química, caracterizada por uma energia de ligação termoquímica do grupo N-O de 100 Kcal. Esta estabilidade se deve parcialmente pela proteção da ligação N-O pelos 4 grupos metilas adjacentes que possuem movimento rotacional da ordem de 10⁻⁹ seg.

Os radicais nitróxidos são líquidos ou sólidos brilhantemente coloridos, variando do amarelo ao vermelho escuro dependendo do tamanho do anel e dos substituintes. Seu espectro de absorção tem duas bandas (240 e 460nm) e no espectro de infravermelho absorve a 1350cm⁻¹ pela vibração do grupo N-O.

Descobertos por volta de 1960 por pesquisadores russos e americanos independentemente, estes radicais receberam consi-

derável atenção desde que foi observada a possibilidade de reações químicas sem o envolvimento do elétron não emparelhado e a partir daí ocorreu um grande desenvolvimento na síntese dos nitróxidos principalmente devido aos trabalhos de Rosantsev [1.1,1.2] e de M_C Connell [1.3,1.4]. O desenvolvimento da química dos nitróxidos é a base da técnica de marcadores de spin que foi primeiramente sugerida por M_C Connell [1.5,1.6] e que tem atualmente larga aplicação em físico-química e biologia molecular. O método de marcador de spin, baseado na espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) consiste, em introduzir o radical livre estável no sistema biológico que se quer estudar e através das variações nos espectros de RPE do radical obtêm-se informações sobre o comportamento do sistema em estudo.

A maioria das aplicações do método de marcador de spin é desenvolvida com sistemas biológicos em solução. Neste caso um dos parâmetros mais importantes na análise dos resultados é o tempo de correlação rotacional que reflete a dinâmica molecular do meio. O cálculo do tempo de correlação a partir de parâmetros definidos no espectro é possível graças a existência de uma propriedade magnética importante do radical nitróxido que é a anisotropia de fator-g e a anisotropia de desdobramento hiperfino em relação à orientação do campo magnético aplicado. Estas anisotropias são representadas pelos tensores de 2ª ordem $\bar{g}$ e $\bar{A}$ cujos eixos principais estão orientados na molécula da seguinte forma: o eixo principal x está na direção da ligação N-O, o eixo principal z está na direção do orbital $2p\pi$ e o eixo principal y é ortogonal aos eixos x e z. A figura seguinte mostra estas na molécula do radical, o espectro em solução e o espectro de pó. Os autovalores do tensor $\bar{g}$ geralmente encontrados na literatura são: $g_{xx}=2,0090$, $g_{yy}=2,0060$ e $g_{zz}=2,0027$ e os do tensor hiper

finos $\bar{A}$ são: $A_{xx}=A_{yy}=6G$ e $A_{zz}=32G$. Quando o radical encontra-se em solução observa-se o espectro de um tripleto com os valores médios isotrópicos de fator-g, $g_o = \frac{1}{3}(g_{xx}+g_{yy}+g_{zz})$, e de desdobramento hiperfino, $A_o = \frac{1}{3}(A_{xx}+A_{yy}+A_{zz})$, devido ao movimento rápido de rotação que torna estes valores promediados. O espectro de pó é constituído das contribuições de todas as orientações possíveis. Na medida em que o movimento de rotação do radical diminui, quando em solução, os valores de g_o e A_o ficam cada vez menos promediados e o espectro vai se alterando até tomar a forma do espectro de pó onde não há mais o movimento de rotação.

Existem várias teorias envolvendo a definição de parâmetros nos espectros que conduzem a fórmulas práticas para efetuar a avaliação do tempo de correlação do radical no sistema estudado. Geralmente são distinguidos três intervalos relativos ao grau de movimento do radical. Na região de movimento rápido onde o tempo de correlação, τ_c , é menor que $10^{-9}s$ a sensibilidade dos espectros às mudanças de τ_c é muito boa e a maneira prática de avaliar τ_c é a mais simples de todas. No intervalo de movimento intermediário $10^{-9}s < \tau_c < 10^{-7}s$ o método ainda apresenta boa sensibilidade, no entanto, para obter avaliações melhores tem sido usada a técnica de simulação dos espectros através do computador. A simulação é feita geralmente baseando-se nos espectros do radical em sistemas de viscosidade conhecida e controlá-

vel onde é possível relacionar as mudanças do tempo de correlação com as mudanças nos espectros experimentais correspondentes. A região de movimento lento ($\tau_c > 10^{-7}$ s) é aquela em que os espectros apresentam menos sensibilidade. Atualmente está em grande desenvolvimento a técnica não convencional de espectroscopia de transferência de saturação em Ressonância do Spin do Elétron (ST-ESR) que permite avaliar o tempo de correlação no intervalo de 10^{-7} - 10^{-3} s. Alguns trabalhos pioneiros importantes sobre este método são os de Dalton e col. (1976) [1.7], Hyde (1978) [1.8] e Hyde e Dalton (1979) [1.9]. A técnica utiliza o espectro da 2ª derivada do sinal de absorção fora de fase em alta potência de microonda (~ 64 mw) que tem boa sensibilidade às mudanças no movimento do radical principalmente quando este é isotrópico. Thomas e col. (1976) [1.10] realizou simulações dos espectros de ST-ESR para o caso de movimento isotrópico e encontrou boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Com o desenvolvimento atual o método está sendo muito utilizado inclusive no estudo de sistemas onde há o movimento anisotrópico como é o caso das avaliações de fluidez de membranas lipídicas.

Os radicais nitróxidos apresentam forte tendência em formar pontes de hidrogênio. A presença do hidrogênio próxima do radical com sua carga positiva desloca a densidade eletrônica do radical alterando os valores de fator-g e de desdobramento hiperfino. Além disso, o próton possui spin nuclear igual a 1/2 que interage com o spin eletrônico produzindo o desdobramento das linhas de ressonância em dubleto e provavelmente também interfere na velocidade de relaxação eletrônica.

O sucesso da técnica de simulação dos espectros depende do conhecimento de como os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ variam de acordo com as condições do meio e também do estudo aprofundado das in-

terações do radical com os protons vizinhos, tanto aqueles do meio como aqueles dos grupos metilas do próprio radical.

A determinação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ é feita com o radical ligado de maneira orientada em estruturas cristalográficas e realizando medidas angulares nos três planos perpendiculares entre si. No cristal geralmente é possível estudar as alterações dos valores dos parâmetros de acordo com o meio local e a interação com protons vizinhos ao radical [1.11].

Em um trabalho anterior [1.12] foram determinados os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ do radical. O objetivo do presente trabalho é determinar os tensores dos protons da matriz cristalina vizinhos ao radical e estudar os efeitos destes e dos protons dos grupos metilas do radical nos tempos de relaxação eletrônica spin-spin e spin-rede.

A sessão seguinte descreve sobre a anisotropia da interação dipolar eletron-nucleo.

1.2 - O Desdobramento Superhiperfino

A contribuição anisotrópica da interação superhiperfina surge da interação dipolo-dipolo e o seu valor pode ser estimado a partir da seguinte aproximação:

$$T \sim g_e \beta_e g_N \beta_N \frac{\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle}{r^3}$$

onde g_e é o fator-g do eletron, β_e é o magneton de Bohr do eletron, g_N é o fator-g do proton, β_N é o magneton de Bohr do proton, θ e r estão definidos na fig.1.1A. O parâmetro r é a distância entre o spin nuclear do proton e o elemento de massa da densidade eletrônica do radical paramagnético; e θ é o ângulo entre

Figura 1.1 - A) Diagrama para ilustrar a interação dipolar eletrôn-proton. Os parâmetros definidos r e θ são usados no cálculo da interação para cada orientação do campo magnético $\vec{H}$.
 B) Sobreposição entre o orbital p_z e o cone definido pela região positiva do termo $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$. Em (a), (b) e (c) o campo magnético está orientado ao longo dos eixos x , y e z respectivamente.

a direção do campo magnético e a reta que une o proton ao elemento diferencial de massa. O valor do desdobramento é encontrado - quando se soma as contribuições de todos os elementos diferenciais da densidade eletrônica, ou seja, quando é feita a integração sobre toda a densidade eletrônica para uma dada orientação - do campo. É importante observar que os elementos da densidade eletrônica que mais contribuem para o valor do desdobramento são aqueles em que o ângulo θ está próximo de zero, pois para $\theta = 0$ a expressão $(3 \cos^2 \theta - 1)$ tem o seu valor máximo que é igual a 2. Os elementos para os quais $\theta = 54.4^\circ$ não tem efeito sobre o desdobramento pois o valor da expressão torna-se zero para este ângulo. Os elementos para os quais $\theta > 54.4^\circ$ contribuem negativamente para o desdobramento; no caso em que estes prevalecem o desdobramento torna-se negativo, isto é, as linhas desdobram-se em posições invertidas em relação ao desdobramento positivo. A fig. 1.1B ilustra estes aspectos. A região espacial indicada pelo cone compreende os ângulos inferiores a 54.4° . No caso (a) a densidade eletrônica está contida totalmente na região negativa e o desdobramento tem valor negativo. No caso (b) a maior parte da densidade está contida na região positiva e o desdobramento tem valor positivo. No caso (c) o desdobramento tem valor aproximadamente igual a zero pois existe uma parte da densidade na região positiva e outra na negativa que se compensam. É interessante observar que a distância entre o proton e o radical tem forte influência no valor do desdobramento.

A determinação do tensor superhiperfino é semelhante à determinação do tensor hiperfino cuja descrição teórica detalhada pode ser encontrada na ref.nº |1.12|.

CAPÍTULO II

MECANISMOS DE RELAXAÇÃO EM RPE

II.1 - As equações de Bloch

A maneira mais simples de entender o fenômeno de RPE é através da descrição semi-clássica, embora, uma visão mais profunda do fenômeno só pode ser obtida através da teoria quântica. Nesta seção será feita uma descrição macroscópica, baseada na literatura sobre ressonância magnética [2.1-2.3], para obter uma visão simples e geral do fenômeno. Posteriormente será abordado em mais detalhes alguns enfoques a nível microscópico visando oferecer o suporte teórico deste trabalho.

O momento magnético associado ao eletrôn é dado por:

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} = -\gamma h \vec{S} \quad (\text{II.1.1})$$

onde g_e é o fator $-g$, β_e é o magneton de Bohr dado por:

$$\beta_e = \frac{|e|h}{2mc} = 0,92732 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss} \quad (\text{II.1.2})$$

γ é o fator giromagnético e $\vec{S}$ o spin do eletrôn.

Na presença de um campo magnético $\vec{H}_0$, o momento magnético do eletrôn adquire um movimento de precessão em torno do campo, $\vec{H}_0$, devido à ação de um torque:

$$\vec{T} = - \vec{\mu}_e \times \vec{H}_0 \quad (\text{II.1.3})$$

Este torque produz uma variação temporal do momen

to magnético descrita por:

$$\frac{d\vec{\mu}_e}{dt} = \gamma \vec{H}_O \times \vec{\mu}_e \quad (\text{II.1.4})$$

O torque bem como a variação temporal do momento magnético tornam-se nulos quando o momento magnético fica paralelo ao campo magnético. A frequência de precessão, denominada frequência de precessão de Larmor, é constante para qualquer orientação de $\vec{\mu}_e$ em relação a $\vec{H}_O$. Esta frequência é proporcional ao campo magnético:

$$\vec{\omega}_L = \gamma \vec{H}_O \quad (\text{II.1.5})$$

No estado de equilíbrio os dipolos ficam todos alinhados ao campo magnético criando dois níveis de energia, - chamados níveis de Zeeman, devido aos dois possíveis números quânticos de eletron $m_s = \pm 1/2$. A energia potencial do dipolo é:

$$E = - \vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_O \quad (\text{II.1.6})$$

e os estados de energia são:

$$E = \pm 1/2 g_e \beta_e H_O \quad (\text{II.1.7})$$

As populações destes níveis são dadas pela estatística de Boltzman. Para uma amostra que contém N spins, com uma população de N_α spins no nível inferior e N_β spins no superior, a razão entre as populações é dada por:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{g_e \beta_e H / KT}$$

Como $g_e \beta_e H \ll KT$ as populações dos dois níveis -

são praticamente iguais. Para uma temperatura de 300°K e um campo magnético de 3.400 gauss têm-se que: $\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1,0015$, ou seja, há uma diferença de 15 em 10^4 spins. Mas como N é bastante elevado a diferença de população total da amostra é geralmente muito grande. Supondo $N \sim 10^{15}$ spins, têm-se pela relação acima que a diferença de população $n = N_{\alpha} - N_{\beta}$ é da ordem de $1,5 \times 10^{12}$ spins.

Define-se a magnetização de uma amostra paramagnética na presença de um campo magnético como sendo a soma dos momentos magnéticos por unidade de volume

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_{ei} \quad (\text{II.1.8})$$

O valor de $\vec{M}$ é proporcional a n e a sua orientação de mínima energia é aquela em que $\vec{M}$ é paralela à direção do campo estático. No equilíbrio, a componente de $\vec{M}$ na direção do campo é dada por:

$$\vec{M} // \vec{H}_0 = g_e \beta_e (N_{\alpha} - N_{\beta}) = g_e \beta_e n$$

Nos experimentos de RPE é introduzido um campo de microonda linearmente polarizado em um plano perpendicular ao campo magnético estático $\vec{H}_0$. No sistema de referência de laboratório a coordenada $\vec{z}$ é geralmente definida na direção de $\vec{H}_0$ e o campo de microonda, representado por: $\vec{H}_1(t) = 2 \vec{H}_1 \cos \omega t$, gira no plano xy com frequência angular $\vec{\omega}$.

Desse modo, o campo magnético resultante é dado por:

$$\vec{H}(t) = \vec{H}_0 + \vec{H}_1(t) \quad (\text{II.1.9})$$

O efeito de $\vec{H}_1(t)$ é mudar o eixo de precessão da magnetização da direção de $\vec{H}_0$ para a direção de $\vec{H}(t)$. A frequência de precessão também fica ligeiramente alterada para o valor $\vec{\omega} = \gamma \vec{H}(t)$. Se num dado instante t_0 o campo de microonda é retirado do sistema a frequência de precessão volta ao valor $\vec{\omega} = \gamma \vec{H}_0$ e o ângulo do cone de precessão tende a diminuir, a partir do ângulo entre $\vec{H}(t_0)$ e $\vec{H}_0$, para a direção de $\vec{H}_0$. Dessa forma, a magnetização volta ao seu estado de equilíbrio $\vec{M}_0$.

Quando a frequência do campo de microonda é exatamente igual à frequência de precessão de um determinado spin do sistema ocorre a condição de ressonância dada pela equação:

$$h\nu = g_e \beta_e H$$

onde ν é a frequência de microonda que é da ordem de GHz e H é o campo que atua sobre o spin. Ao entrar em ressonância o spin sofre uma transição no seu nível de energia, passando para um estado excitado, ao absorver a quantidade de energia $h\nu$. É promovendo estas transições que a microonda transmite energia ao sistema de spin.

Lembrando que a energia do sistema é dada por:

$E = -\vec{M} \cdot \vec{H}_0$, pode-se observar que a volta da magnetização para o seu estado de equilíbrio envolve troca de energia entre o sistema de spin e a rede molecular. Devido a este fato a magnetização não atinge instantaneamente o estado de equilíbrio pois depende que a rede receba nos seus modos de vibração a energia suplementar do sistema de spin. A absorção de energia pela rede, que permite a relaxação do sistema de spin,

é feita num tempo característico T_1 , denominado tempo de relaxação spin-rede ou longitudinal. Este tempo de relaxação depende do tipo de amostra e da temperatura.

Existe também a troca de energia entre os spins. Na presença do campo de microonda a magnetização é induzida a precessionar em torno do novo campo $\vec{H}(t)$ que tem uma componente girando no plano xy. Isto faz com que a magnetização adquira uma componente transversal, $\vec{M}_{xy}$, girando junto com a componente do campo. Antes do campo de microonda ser aplicado, esta componente transversal da magnetização possui o seu valor de equilíbrio que depende dos campos locais onde os spins estão situados. Se o campo local ou campo cristalino for desprezado a componente transversal deve ser considerada igual a zero. Isto significa que no plano transversal os spins não possuem uma orientação preferencial no equilíbrio. A energia que cria a componente transversal da magnetização é cedida pelo campo de microonda e ao relaxar para o estado de equilíbrio esta energia é perdida devido a interação dos spins entre si ou dos spins com os campos locais. Se inicialmente os spins estavam precessionando todos em fase, após um determinado intervalo de tempo a coerência de fase é totalmente perdida. O tempo característico deste processo de relaxação, T_2 , é chamado de relaxação transversal ou spin-spin e geralmente é bem menor que T_1 .

A relaxação spin-rede determina o grau de saturação, pois é o mecanismo de relaxação que envolve troca de energia com a rede. A relaxação spin-spin determina a largura da linha de ressonância quando o sistema não está saturado. A ra

pidez deste mecanismo de relaxação depende das intensidades e distribuição dos campos locais em torno dos centros paramagnéticos. E desse mesmo fator depende a largura de linha, pois - cada spin irá precessionar em torno do campo magnético resultante que atua sobre ele com uma frequência alterada de acordo com o seu campo local. A largura da linha de ressonância é maior, e T_2 mais curto, quanto maior for a intensidade dos campos locais em que cada spin está situado.

O sistema de spin só pode absorver energia na medida que os spins forem relaxando para estado fundamental. Em experimentos de RPE o campo de microonda é mantido constante e o campo estático $\vec{H}_0$ é modulado, com uma frequência de modulação geralmente de 100 KHz. O efeito da modulação do campo sobre cada spin é o de ligar e desligar o campo estático intermitentemente, oferecendo tempo para o sistema de spin relaxar.

Em 1946, Bloch [2.4] propôs um conjunto de equações fenomenológicas para descrever o comportamento dinâmico da magnetização nos processos de relaxação da amostra. Bloch supôs que, devido às interações descritas acima, a magnetização tende exponencialmente para seu valor de equilíbrio térmico, após $\vec{H}_1$ ser desligado. As equações de Bloch são as seguintes:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (\text{II.1.10.a})$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (\text{II.1.10.b})$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (\text{II.1.10.c})$$

Estas equações são mais facilmente resolvidas - quando são definidas em relação a um sistema de referência - mais conveniente. Neste novo sistema de referência, chamado de sistema girante, o eixo Z' continua na direção do campo magnético externo, $\vec{H}_0$, e os eixos x' e y' continuam pertencendo ao plano xy , porém a direção de x' é paralela a $\vec{H}_1$ e a de y' é perpendicular. O sistema de coordenadas girantes (x', y', z') é representado na fig. 2.1.

Figura 2.1: O campo de microonda H_1 polarizado no sistema de coordenadas girante (x', y', z') que gira com frequência angular ω em relação ao sistema de laboratório (x, y, z) .

No sistema girante considera-se o campo efetivo $\vec{H}_e$, que gira com o sistema com as seguintes componentes (H_1 , 0 , $H_0 - \omega/\gamma$). As equações de Bloch podem ser reescritas no sistema girante, da seguinte forma:

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = \gamma (\vec{H}_e \times \vec{M})_{z'} - \frac{M_{z'} - M_0}{T_1} \quad (\text{II.1.11.a})$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = \gamma (\vec{H}_e \times \vec{M})_{x'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \quad (\text{II.1.11.b})$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = \gamma (\vec{H}_e \times \vec{M})_{y'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad (\text{II.1.11.c})$$

Realizando o produto vetorial têm-se que:

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = \gamma H_1 M_{y'} - \frac{M_{z'} - M_0}{T_1} \quad (\text{II.1.12.a})$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -(\gamma H_0 - \omega) M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \quad (\text{II.1.12.b})$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = (\gamma H_0 - \omega) M_{x'} - \gamma H_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad (\text{II.1.12.c})$$

Após o campo de microonda ficar ligado por um tempo a precessão dos spins tende para um estado estacionário, de modo que $\frac{dM_{z'}}{dt}$, $\frac{dM_{x'}}{dt}$ e $\frac{dM_{y'}}{dt}$ tendem a zero. A solução do sistema de equações acima, no estado estacionário, é:

$$M_z' = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II.1.13.a})$$

$$M_x' = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II.1.13.b})$$

$$M_y' = M_0 \frac{H_1 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II.1.13.c})$$

Estas equações indicam que a magnetização transversal é constante no sistema girante e giram com frequência angular ω no sistema de laboratório (x, y, z). O equipamento experimental detecta a componente transversal da magnetização ao longo do eixo x do sistema de laboratório, que pode ser escrita como:

$$M_x = M_x' \cos \omega t + M_y' \sin \omega t \quad (\text{II.1.14})$$

A componente M_x , gira em fase com $\vec{H}_1$ enquanto a componente M_y , gira a 90° fora de fase. Bloch introduziu a susceptibilidade magnética complexa $X(\omega) = X'(\omega) - iX''(\omega)$ para descrever estas relações de fase, sendo que a parte real representa a magnetização em fase e a parte imaginária a magnetização fora de fase. Dessa forma, o campo de microonda $2H_1 \cos \omega t$ produz a seguinte magnetização da amostra, na direção da coordenada x:

$$M_x = 2X'(\omega)H_1 \cos \omega t + 2X''(\omega)H_1 \sin \omega t \quad (\text{II.1.15})$$

Comparando as equações (II.1.13), (II.1.14) e (II.1.15) obtêm-se as seguintes relações:

$$X'(\omega) = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II.1.16.a})$$

$$X''(\omega) = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II.1.16.b})$$

onde $M_0 = X_0 H_0$, $\omega_0 = \gamma H_0$ e X_0 é a susceptibilidade estática - de Curie.

A parte real da susceptibilidade, $X'(\omega)$, produz uma mudança na frequência da cavidade de ressonância quando a amostra é colocada no seu interior, enquanto a parte imaginária, $X''(\omega)$, produz a absorção de energia reduzindo proporcionalmente o fator de qualidade Q da cavidade. Os equipamentos que operam no modo de dispersão medem $X'(\omega)$ e os que operam no modo de absorção medem $X''(\omega)$. Geralmente é mais conveniente medir a absorção. Baseando-se na equação (II.1.16.b) pode-se fazer as seguintes observações:

1) Se $|\omega_0 - \omega|$ é grande então $X''(\omega)$ é pequeno, - mostrando que a absorção só tem valor apreciável para frequências próximas à frequência de Larmor, ω_0 .

2) Se o produto $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ é grande $X''(\omega)$ é pequeno. Este termo, denominado fator de saturação, determina o grau de saturação da amostra. A sua expressão indica que um forte campo de microonda ou um tempo de relaxação spin-rede longo

causa o decréscimo em $X''(\omega)$, por saturação,

A potência média absorvida por unidade de volume da amostra é calculada pela expressão que segue:

$$P_a = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \vec{H} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} dt \quad (\text{II.1.17})$$

No estado estacionário $\frac{dM_z}{dt} = 0$ e no plano transversal o campo aplicado é apenas o campo de microonda. Então a expressão (II.1.17) pode ser simplificada para:

$$P_a = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} H_x \frac{dM_x}{dt} dt \quad (\text{II.1.18})$$

Derivando a expressão (II.1.15) em relação ao tempo obtêm-se:

$$\frac{dM_x}{dt} = -X'(\omega) 2H_1 \omega \sin \omega t + X''(\omega) 2H_1 \omega \cos \omega t \quad (\text{II.1.19})$$

Como $H_x = 2H_1 \cos \omega t$ a expressão (II.1.18) torna-se:

$$P_a = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} -4X'(\omega) \omega H_1^2 \sin \omega t \cos \omega t + 4X''(\omega) \omega H_1^2 \cos^2 \omega t dt \quad (\text{II.1.20})$$

A integral de $(\sin \omega t \cdot \cos \omega t)$ num período se anula, portanto:

$$P_a = \frac{\omega}{2\pi} \cdot 4X''(\omega) H_1^2 \int_0^{2\pi/\omega} \cos^2 \omega t dt = 2 \omega X''(\omega) H_1^2 \quad (\text{II.1.21})$$

Como já foi mencionado, a potência absorvida é uma função da parte imaginária da susceptibilidade magnética. A potência depende também da frequência de microonda e, fundamentalmente, da intensidade do campo de microonda.

II.2 - Processos de Relaxação spin-rede

Nesta secção, serão brevemente descritos os três mais importantes processos de relaxação spin-rede. Cada um desses processos representa uma maneira, em termos de absorção e emissão de fonons, da energia do sistema de spin ser transferida para os modos de vibração da rede. A fig 2.2 dá uma visão esquemática destes processos. O processo do ítem a) é denominado processo direto e envolve a emissão espontânea de um fonon ressonante pela rede, com energia igual a diferença de energia entre os dois níveis do eletrón. O ítem b) representa o processo Raman. Neste processo a relaxação ocorre através do espalhamento inelástico de dois fonons pelo spin eletrônico. O equilíbrio de energia é mantido pela destruição de um fonon de energia $h\nu_1$ e a criação de um outro de maior energia $h\nu_2$, cuja diferença de energia é igual a diferença de energia entre os níveis do eletrón. No ítem c) é mostrado o processo Orbach, ou processo de dois fonons. Este processo é semelhante ao processo Raman, com a diferença que neste caso o nível excitado é real. Ao relaxar o eletrón passa primeiro a um estado mais excitado absorvendo um fonon, e decai para o estado fundamental emitindo um fonon de maior energia.

Intrinsicamente o processo direto tem uma proba-

(a)

(b)

Figura 2.2: Processos de relaxação spin-rede: a) processo direto; b) processo Raman e c) processo Orbach.

bilidade bem maior de ocorrer pelo fato de envolver apenas um fonon no processo ressonante. No entanto existem poucos fonons com a frequência tão baixa quanto a frequência de Larmor do eletrôn ($\sim 10^{10} \text{ Hz}$ para um campo de 3600 gauss). O processo - Raman por envolver dois fonons no processo ressonante é intrin_{si}camente menos provável, mas a percentagem de fonons cuja di_{fi}ferença de frequência é igual a frequência de ressonância do eletrôn é muito maior. O processo Orbach ocorre de forma seme_{lh}ante ao processo Raman, porém depende da existência de um terceiro nível e da energia envolvida no seu desdobramento.

Geralmente, o processo direto predomina à tempe_{ra}turas muito baixas. Estes processos são estudados experimen_{ta}lmente à baixa temperatura, normalmente, na região de tempe_{ra}tura entre a temperatura do hélio líquido ($< 4.2^\circ\text{K}$) e do hidrogênio líquido ($\sim 20^\circ\text{K}$). Os processos de dois fonons são as vezes estudados até a temperatura do nitrogênio líquido (77°K).

A primeira descrição teórica do mecanismo de re_{la}xação spin-rede foi feita por Waller (1932) [2.5], bem an_{te}s da descoberta da ressonância magnética. Ele sugeriu que a re_{la}xação se dá através da modulação dos campos magnéticos - que os dipolos produzem uns sobre os outros devido a vibração da rede. A energia de interação entre os dipolos varia quando a rede sofre uma deformação por uma onda elástica, e a modula_ção desta interação pode induzir transições simultâneas rever_{sa}s entre os dipolos, e dessa forma, realizar a transferênci_a de energia dos spins para a rede. Posteriormente, Kronig (1939) [2.6] e Van Vleck (1940) [2.7, 2.8] sugeriram que a base do me_{ca}nismo

canismo de relaxação é o efeito dos campos eletrostáticos - cristalinos sobre o movimento do eletrôn no orbital. Quando a rede vibra o movimento do eletrôn no orbital sofre periódicas mudanças devido às variações no campo elétrico cristalino e a energia é transferida para a rede através da interação spin-órbita. Van Vleck calculou T_1 para os ions T_i^{3+} e Cr^{3+} pelo processo direto e pelo processo Raman. Usando o valor conhecido da constante de acoplamento spin-orbita, λ , e do desdobramento de campo cristalino axial, δ , ele encontrou a seguinte relação para o processo direto [2.8] :

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\lambda^2 H_0^4 T}{\delta^4} \quad (II.2.1)$$

Para o processo Raman a forma da equação de Van Vleck é diferente para temperaturas abaixo ou acima da temperatura de Debye. A forma de baixa temperatura é dada por

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\lambda^2 T^9}{\delta^6} \quad (II.2.2)$$

Esta fórmula não oferece resultados precisos em temperaturas abaixo de 4°K. Além disso, Pake (1973) [2.3] mostra que as estimativas numéricas dos parâmetros envolvidos nesta fórmula não são precisas. Nos trabalhos de Van Vleck são encontradas outras fórmulas que descrevem a dependência dos parâmetros de campo cristalino, campo magnético e temperatura nos processos de relaxação. Em muitos casos as fórmulas concordam muito bem com os resultados experimentais. Poole (1971) [9] no capítulo 10 fez uma descrição dos trabalhos de Van Vleck em sólidos iônicos e no capítulo 11 dos trabalhos de Orbach

|2.10 - 2.14| em ions de terras-raras.

11.3 - O Método das Equações de Velocidade ("rate equations")

A relaxação será analisada, agora, através do método das equações de velocidade para um sistema simples de somente dois níveis de energia e de apenas uma espécie de spins. Este método é bastante útil para elucidar o mecanismo de relaxação spin-rede através de um enfoque, de ordem microscópica, baseado nas populações dos dois níveis de energia e nas probabilidades de transições entre os níveis.

11.3.1 - Transições estimuladas-interação com a microonda

Se uma perturbação dependente do tempo $V(t)$ é aplicada em um sistema com dois níveis de energia, esta vai induzir transições entre os níveis. A probabilidade de transição, $W_{\alpha\beta}$, dada pelo número de transições por segundo, do estado α para o estado β , é obtida pela regra de ouro de Fermi da teoria da perturbação dependente do tempo.

$$W_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{h} |\langle\beta|V(t)|\alpha\rangle|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha - h\nu) \quad (\text{II.3.1})$$

o elemento de matriz $\langle\beta|V(t)|\alpha\rangle$ exprime o grau em que a perturbação $V(t)$ acopla ou mistura os estados α e β , δ é a função - delta de Dirac. Esta função impõe a condição de que $W_{\alpha\beta}$ é zero a menos que o "quantum" de energia $h\nu$ seja exatamente i-

igual à diferença de energia entre os estados α e β . A perturbação $V(t)$ neste caso representa o campo de microonda.

Desde que: $|\langle \beta | V(t) | \alpha \rangle|^2 = |\langle \alpha | V(t) | \beta \rangle|^2$, $W_{\alpha\beta}$ deve ser igual a $W_{\beta\alpha}$, isto é, as probabilidades de transições para o nível superior e para o nível inferior são iguais. As transições causadas pelo campo de microonda são chamadas transições estimuladas. As transições que fazem o sistema relaxar são consideradas espontâneas. A razão na qual as populações - destes dois níveis variam é:

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = - \frac{dN_\beta}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (\text{II.3.2})$$

$$= (N_\beta - N_\alpha) W = -nW \quad (\text{II.3.3})$$

onde $W = W_{\alpha\beta} = W_{\beta\alpha}$ e $n = N_\alpha - N_\beta$. Lembrando que N é o número total de spins pode-se escrever:

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N + n) ; N_\beta = \frac{1}{2}(N - n) \quad (\text{II.3.4})$$

Substituindo (II.3.4) em (II.3.2) obtêm-se:

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{dn}{dt} = -nW \quad (\text{II.3.5})$$

E dessa forma:

$$\frac{dn}{dt} = -2 nW \quad (\text{II.3.6})$$

A solução da equação diferencial acima é

$$n = n_0 e^{-2Wt} \quad (\text{II.3.7})$$

onde n_0 é a diferença de população de equilíbrio, antes do campo de microonda ser aplicado. Esta equação mostra que a diferença de população diminui exponencialmente, ao ser aplicado o campo de microonda, até igualar as populações dos níveis. Dessa forma, o sistema de spin ficaria rapidamente saturado - se não houvesse intercâmbio de energia com a rede, ou seja se a energia absorvida do campo de microondas não fosse dissipada.

A velocidade com que o sistema absorve energia - do campo de microonda na ressonância é dada por:

$$\frac{dE}{dt} = N_{\beta} W_{\beta\alpha} (E_{\alpha} - E_{\beta}) + N_{\alpha} W_{\alpha\beta} (E_{\beta} - E_{\alpha}) = n h \nu \quad (\text{II.3.8})$$

onde ν é a frequência de microonda.

Esta equação mostra que para ocorrer absorção de energia é necessário que a população do nível fundamental seja maior que do nível excitado.

II.3.2 - Transições espontâneas-interação com a rede

Agora serão vistas as equações de velocidade para as transições de spins espontâneas devido as interações - dos spins com a rede.

As variações temporais das populações dos níveis α e β são dadas por:

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = - N_{\alpha} P_{\alpha\beta} + N_{\beta} P_{\beta\alpha} \quad (\text{II.3.9})$$

$$\frac{dN_{\beta}}{dt} = - N_{\beta} P_{\beta\alpha} + N_{\alpha} P_{\alpha\beta} \quad (\text{II.3.10})$$

onde P é a probabilidade de transição referente à interação - spin-rede.

Assim, a variação temporal da diferença de população é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = (P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha}) \left[N \frac{P_{\beta\alpha} - P_{\alpha\beta}}{P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha}} - n \right] \quad (\text{II.3.11})$$

Ao ser alcançado o equilíbrio termodinâmico $\frac{dn}{dt} = 0$. A diferença de população no equilíbrio será:

$$n_o = N \frac{P_{\beta\alpha} - P_{\alpha\beta}}{P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha}} \quad (\text{II.3.12})$$

O tempo de relaxação spin-rede T_1 é definido por:

$$\frac{1}{T_1} = P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha} \quad (\text{II.3.13})$$

Substituindo (II.3.12) e (II.3.13) em (II.13.11) têm-se que:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (\text{II.3.14})$$

II.3.3 - A energia absorvida no estado de equilíbrio

Quando o campo de microonda está presente, a variação temporal da diferença de população n é dada pela soma

das mudanças induzidas pela microonda e das mudanças devido à interação spin-rede.

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{microonda}} + \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{spin-rede}} \quad (\text{II.3.15})$$

Utilizando as equações (II.3.6) e (II.3.14) têm-se:

$$\frac{dn}{dt} = -2nW + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (\text{II.3.16})$$

No equilíbrio $\frac{dn}{dt} = 0$ e a diferença de população é dada por:

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (\text{II.3.17})$$

Substituindo a equação acima na equação (II.3.8) têm-se a absorção temporal de energia de microonda.

$$\frac{dE}{dt} = nWh\nu = n_0 h\nu \frac{W}{(1+2WT_1)} \quad (\text{II.3.18})$$

onde, como antes, W é a probabilidade de transição induzida - pela microonda.

II.4 - O Método de Saturação Contínua para Avaliar T_1 e T_2

Os métodos utilizados para as medidas dos tempos de relaxação podem ser divididos em dois tipos, quanto ao procedimento experimental.

Um deles usa técnicas pulsadas, o que requer um equipamento especializado. Este método consiste em perturbar a

magnetização da amostra através de uma sequência limitada de pulsos de microonda de intensidade e duração controlada (a intensidade é suficientemente alta para saturar o sistema) e observar a um nível de fraca intensidade do campo de microonda o retorno da magnetização ao equilíbrio. As medidas de T_1 podem ser feitas observando o decaimento de indução livre da componente da magnetização, M_z , após a sua inversão por um pulso de 180° . As medidas de T_2 são geralmente feitas pelo método de spin-eco. Uma descrição detalhada dos métodos de técnicas pulsadas, bem como um grande número de referências bibliográficas, pode ser encontrada no livro de Poole (1971) [2.9].

A outra maneira experimental de medir os tempos de relaxação T_1 e T_2 é através da técnica de saturação contínua dos espectros de EPR. Este método pode ser realizado com os espectrômetros convencionais. Nesta seção será feita uma descrição teórica do método, baseada nos trabalhos pioneiros nesta área.

II.4.1 - Saturação homogênea

A potência de microonda absorvida pela amostra é dada pela equação (II.3.18) transcrita abaixo:

$$P = \frac{dE}{dt} = n_o h\omega \frac{W}{(1+2WT_1)} \quad (\text{II.4.1})$$

Por outro lado ela também foi calculada na seção (II.1) em termos de $X''(\omega)$. A equação (II.1.21) é transcrita aqui:

$$P = 2 \omega X''(\omega) H_1^2 \quad (\text{II.4.2})$$

Igualando os termos da direita das duas equações acima obtêm-se a relação:

$$X''(\omega) = \frac{n_0 h W}{2 H_1^2 (1+2WT_1)} \quad (\text{II.4.3})$$

O valor de W, probabilidade de transição induzida pela microonda, pode ser calculado da "regra de ouro" da teoria da perturbação dependente do tempo (Pake (1973) pag.46) |2.3|:

$$W = \frac{2\pi}{h^2} | \langle M' | -\gamma h J \vec{H}_1(t) | M \rangle |^2 g(\omega-\omega_0) \quad (\text{II.4.4a})$$

$$= 2\pi \gamma^2 H_1^2 | \langle M' | J_x | M \rangle |^2 g(\omega-\omega_0) \quad (\text{II.4.4b})$$

$$= \frac{\pi}{2} \gamma^2 H_1^2 g(\omega-\omega_0) \quad (\text{II.4.4c})$$

onde $g(\omega_0-\omega)$ é a função que dá a distribuição de frequência em que a transição pode ocorrer sendo normalizada para área unitária e J é o momento angular.

Substituindo o valor de W na expressão de $X''(\omega)$ têm-se que:

$$X''(\omega) = \frac{1}{2} X_{00} \frac{\pi g(\omega-\omega_0)}{1+\pi \gamma^2 H_1^2 g(\omega-\omega_0) T_1} \quad (\text{II.4.5})$$

onde $X_0 = \frac{\gamma h}{4H_0} n_0$ é o valor da susceptibilidade antes do sistema ser perturbado.

Para a linha homogênea o tempo de relaxação spin-spin é definido como : $T_2 = \pi g(0)$, para obter no centro da linha uma expressão para $X''(\omega)$ igual a obtida a partir das equa

ções de Bloch (II.1.16b)

$$X''(\omega_0) = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II.4.6})$$

Nos experimentos em banda-X a intensidade do sinal de absorção é proporcional à $X''(\omega)$ e ao campo de microonda de modo que:

$$I \propto \frac{1}{2} X_0 \omega_0 T_2 \frac{H_1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{II.4.7})$$

No caso em que o fator de saturação $S = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, ou seja para campos de microondas fracos, têm-se $I \propto H_1$, enquanto para H_1 mais intenso ($S \gg 1$) a dependência é $I \propto 1/H_1$. Dessa forma, pode-se escrever que a intensidade do sinal obedece a seguinte relação:

$$I \propto \frac{X}{1+X^2} \quad (\text{II.4.8})$$

onde $X = \gamma H_1 (T_1 T_2)^{1/2}$.

O valor do produto $T_1 T_2$ pode-se obter experimentalmente a partir de uma curva de saturação abrangendo desde os valores de baixa potência (H_1 pequeno) onde não há nenhuma saturação do sinal até os valores em que há forte saturação (H_1 grande). A precisão do valor $T_1 T_2$ vai depender da precisão com que se mede H_1 na amostra. No caso em que a saturação é homogênea, T_2 pode ser calculado a partir da medida da largura da linha observada quando não há saturação. Como a forma de linha é considerada Lorentziana para saturação homogênea, T_2 é dado pela seguinte relação:

$$T_2 = \frac{2}{\gamma \Delta H_{1/2}} = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma \Delta H_{pp}} \quad (\text{II.4.9})$$

onde $\Delta H_{1/2}$ é a largura de linha do sinal de absorção e ΔH_{pp} é a largura de linha do sinal da derivada da absorção. A partir do valor de T_2 obtem-se T_1 .

II.4.2 - Saturação não homogênea

O estudo da saturação das linhas de RPE, em amostras sólidas, revela dois tipos de alargamento das linhas por saturação. São eles: o alargamento homogêneo e o não homogêneo. No alargamento homogêneo todas as partes da linha de ressonância (todos os spins que ressonam em frequências diferentes dentro da distribuição) estão fortemente acoplados e relaxam como um todo, fazendo com que a saturação seja distribuída por todas as componentes da linha. O alargamento não homogêneo ocorre quando a linha de ressonância é composta de muitas componentes, de caráter homogêneo, não resolvidas. Neste caso os spins que formam a distribuição correspondente à linha de ressonância não relaxam como um todo pelo fato da difusão da relaxação não ser rápida o suficiente. O que se observa experimentalmente é que a linha satura mais no centro do que nas extremidades.

Um dos primeiros autores a tratar deste fenômeno foi Bloembergen e col. (1948) [2.15] que atribuiu como causa do alargamento não homogêneo a não-homogeneidade do campo magnético estático. Este é apenas um dos fatores que causa este tipo de alargamento. Portis (1953 e 1956) [2.16,17] deu um tratamento sistemático ao problema do alargamento não homogêneo. Para explicar o fenômeno, Portis concebeu que a linha de ressonância con

siste de uma distribuição das linhas individuais estreitas, denominadas de pacotes de spins. Os pacotes de spins tem as características de linha homogênea e sua forma de linha é Lorentziana. A linha total resultante é a envoltória da distribuição de pacotes de spins e tem forma de linha Gaussiana. A fig.2.3 ilustra esta concepção.

No caso de alargamento não homogêneo T_2 está relacionado com a largura do pacote de spin e não com a largura envoltória. Em potências altas, somente os spins cuja frequência de Larmor está dentro da região definida por $1/T_2$ em torno da frequência de ressonância de Larmor sofrem alto nível de saturação. Dessa maneira, é possível "queimar um buraco" ("burn a hole") na envoltória saturando seletivamente uma de suas componentes (veja a fig.2.4).

Figura 2.3: Envoltória da linha de absorção não homogênea e uma de suas componentes, o pacote de spin, Portis (1953) [2.16].

Figura 2.4: Saturação da linha de RPE. Curva contínua: linha não saturada - curva tracejada: saturação uniforme-curva pontilhada: saturação não uniforme.

As causas do alargamento não homogêneo são várias:

- a) estrutura hiperfina não resolvida;
- b) estrutura fina não resolvida;
- c) interação dipolar entre os spins;
- d) não homogeneidade do campo magnético estático;
- e) irregularidades da rede do cristal (estrutura de mosaico).

No tratamento da saturação não homogênea, Portis considerou duas distribuições de frequências. A forma de linha dos pacotes de spins é dada pela função $g(\omega - \omega')$ e a função $h(\omega' - \omega_0)$ representa a forma de linha da envoltória. Ambas as funções são normalizadas para área unitária, de modo que:

$$\int_0^\infty g(\omega - \omega') d\omega' = 1 \quad (\text{pacote de spin}) \quad (\text{II.4.10})$$

$$\int_0^\infty h(\omega' - \omega_0) d\omega' = 1 \quad (\text{envoltória}) \quad (\text{II.4.11})$$

Em qualquer posição da linha de ressonância cada componente é dada pelo produto das duas funções:

$g(\omega - \omega') h(\omega' - \omega_0)$. No centro da linha têm-se a envoltória com intensidade máxima $g(\omega - \omega') h(0)$.

A expressão de $X''(\omega)$ se transforma em:

$$X''(\omega) = \frac{1}{2} X_0 \int_0^\infty \frac{\pi \omega' g(\omega - \omega')}{1 + \pi \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega - \omega')} \cdot h(\omega' - \omega_0) d\omega' \quad (\text{II.4.12})$$

Portis considera que a largura da envoltória é muito maior que a largura do pacote, é dessa forma $h(\omega' - \omega_0)$ é praticamente constante na região de cada pacote. Então pode-se simplificar a expressão para:

$$X''(\omega) = \frac{1}{2} X_0 \omega h(\omega - \omega_0) \int_0^\infty \frac{\pi g(\omega - \omega') d\omega'}{1 + \pi \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega - \omega')} \quad (\text{II.4.13})$$

A forma de linha de absorção é dada pela forma de linha da envoltória e não depende do grau de saturação. A saturação interfere na forma de linha do pacote. No caso da forma de linha do pacote ser do tipo Lorentziana

$$g(\omega - \omega') = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega')^2} \quad (\text{II.4.14})$$

obtem-se para a expressão de $X''(\omega)$:

$$X'' = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 h(\omega - \omega_0) \frac{1}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad (\text{II.4.15})$$

Por essa expressão, a intensidade do sinal tem a seguinte relação com a intensidade do campo de microonda:

$$I = X'' H_1 = \frac{X}{(1 + X^2)^{1/2}} \quad (\text{II.4.16})$$

onde $X = \gamma H_1 (T_1 T_2)^{1/2}$. Desse modo, a intensidade da linha aumenta linearmente para valores de H_1 abaixo da saturação e permanece constante para valores acima da saturação. Neste caso o produto $T_1 T_2$ pode ser determinado experimentalmente. Para a ressonância de centros-F, Portis obteve resultados que confirmam que neste caso a hipótese de que os pacotes de spins são bastante estreitos em relação à envoltória é uma boa aproximação.

Castner (1959) [2.18] dando continuidade aos estudos de Portis conseguiu ampliar consideravelmente a teoria da saturação não homogênea. Ele assumiu que a forma de linha do pacote é uma Lorentziana, equação (II.4.14), e a da envoltória uma Gaussiana, dada pela equação abaixo:

$$h(\omega' - \omega_0) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\Delta \omega_e} \exp \left| - \left(\frac{\omega' - \omega_0}{\Delta \omega_e} \right)^2 \right| \quad (\text{II.4.17})$$

onde $\Delta \omega_e$ é a largura da Gaussiana.

Substituindo as expressões de $g(\omega - \omega')$ e $h(\omega' - \omega_0)$ na expressão de $X''(\omega)$, equação (II.4.12), obtém-se uma integral que é difícil de calcular. Para facilitar, Castner considerou $\omega = \omega_0$ e calculou a susceptibilidade, $X''(\omega_0)$, no centro da linha em termos da função erro

$$\phi(a, t) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{at} e^{-x^2} dx \quad (\text{II.4.18})$$

e obteve:

$$X''(\omega_0) = \frac{1}{2} X_0 \pi^{1/2} \left(\frac{\omega_0}{\Delta \omega_e} \right) \frac{\exp(a^2 t^2)}{t} [1 - \phi(a, t)] \quad (\text{II.4.19})$$

onde $t = (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}$ e a é um parâmetro, definido como:

$$a = \frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega_\epsilon} = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{\Delta\omega_{Lpp}}{\Delta\omega_{\epsilon pp}} \quad (\text{II.4.20})$$

que dá o grau de não homogeneidade da saturação. A relação da intensidade da absorção com a intensidade de H_1 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$I = \frac{X}{(1+X^2)^{1/2}} \exp(a^2 X^2) \frac{\{1 - \phi[a(1+X^2)^{1/2}]\}}{[1 - \phi(a)]} \quad (\text{II.4.21})$$

Castner define $H_{1/2}$ como o valor de H_1 que torna o fator de saturação igual a unidade, ou seja, $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$. Então

$$H_{1/2} = \frac{1}{\gamma (T_1 T_2)^{1/2}} \quad \text{e} \quad X = \frac{H_1}{H_{1/2}} \quad (\text{II.4.22})$$

Utilizando a expressão (II.4.21), Castner traça curvas teóricas da intensidade do sinal, I , versus $H_1/H_{1/2}$ para diferentes valores do parâmetro a . Estes valores vão desde o caso homogêneo onde a largura do pacote de spin é igual a largura do envelope, até o caso de alargamento não homogêneo onde há cem pacotes de spins na envoltória. A fig.2.5 mostra este gráfico.

Obtendo-se experimentalmente uma curva de saturação para um determinado sistema pode-se avaliar o valor do parâmetro a através da comparação com as curvas teóricas para diferentes valores de a . Para tornar mais precisa esta determinação, Castner define alguns parâmetros para as curvas e a comparação é feita através dos valores dos parâmetros. A fig.2.6 mostra a definição dos parâmetros H_{inf} e H_{sup} que são os valores de H_1 para os quais a intensidade da linha tem metade do valor máximo,

sendo H_{inf} do lado das potências baixas e H_{sup} do lado das altas.

Figura 2.5: Curvas teóricas do sinal de absorção versus o valor reduzido do campo de microonda $H_1/H_{1/2}$, onde $H_{1/2} = 1/\gamma(T_1 T_2)^{1/2}$, para diferentes valores do parâmetro a . Castner (1959) [2.18].

Figura 2.6: Curva de saturação não homogênea. Definição dos parâmetros - H_{inf} e H_{sup} . Castner (1959) [2.18].

O parâmetro $\underline{a}$ depende da razão $H_{\text{sup}}/H_{\text{inf}}$. Esta dependência, calculada teoricamente, é dada pelo gráfico da fig. 2.7. Para valores de $a > 1$ a determinação é menos precisa pelo fato da curva se tornar assintótica para altos valores de $\underline{a}$.

Figura 2.7: A razão $H_{\text{sup}}/H_{\text{inf}}$ versus o parâmetro a . Castner (1959) |2.18|.

A partir do conhecimento do parâmetro $\underline{a}$ determina-se o valor de $H_{1/2}$, através da equação (II.4.21), e a largura do pacote de spin utilizando a medida experimental da largura da envoltória. E usando a equação (II.4.22) determina-se T_1 .

Castner utilizou este método para determinar os tempos de relaxação de centro-F na faixa $2 \times 10^{-7} < T_1 = T_2 < 10^{-4}$ s. Para tempos de relaxação mais curtos ($T_1 = T_2 < 10^{-8}$ s) ele usou a expressão

$$T_2 = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma \Delta H_{\text{env pp}}} \cdot K(a) \quad (\text{II.4.23})$$

onde $\Delta H_{\text{env pp}}$ é a largura de linha pico a pico da envoltória observada experimentalmente e $K(a)$ é dado pelo gráfico da figura 2.8 Castner (1963) |19|.

Figura 2.8: Gráfico do fator de correção $K(a)$ sobre o parâmetro a . Castner (1963) [2.19].

A precisão do método da saturação contínua, descrito por Portis e Castner, para avaliar os tempos de relaxação T_1 e T_2 depende de um conhecimento verdadeiro da intensidade do campo de microonda, H_1 , na amostra. Dessa forma, se obtém medidas mais precisas quando a amostra é bem pequena e colocada bem no centro da cavidade de ressonância, onde H_1 é mais homogêneo e tem a sua intensidade máxima correspondente à potência medida. Para amostras grandes, H_1 não é o mesmo nas diferentes regiões da amostra. Além disso, o efeito de não homogeneidade de campo magnético externo, que contribui para a saturação não uniforme da amostra é maior.

Blum e Ohnishi (1980) [2,20] estudaram o efeito de aumentar o tamanho da amostra e fizeram a correção considerando o valor médio de H_1 na amostra. Esta correção é importante para $H_1 > H_{1/2}$. Os autores também estudaram os efeitos de anisotropia de fator g no interior da linha de ressonância. Para amostras de tamanho pequeno e anisotropia de fator g , eles encontraram relações empíricas envolvendo a intensidade da derivada do si-

nal de absorção e $P_{1/2}$ (definido como a potência que dá um fator de saturação $S=2$). Os seus resultados para os casos limites são:

$$D(X)/D(0) = \frac{X^{1/2}}{(1+X)^{-1/2}}, \quad a=0 \quad \text{limite não homogêneo} \quad (\text{II.4.24})$$

$$D(X)/D(0) = \frac{X^{1/2}}{(1+X)^{-2}}, \quad a \gg 1 \quad \text{limite homogêneo} \quad (\text{II.4.25})$$

Os trabalhos mais recentes que envolvem o uso do método de saturação contínua na avaliação de T_1 e T_2 geralmente dão um tratamento empírico às curvas de saturação. Beinert e Orme-Johnson (1967) [2,22] sugeriram equações que relacionam a intensidade do sinal e a potência de microonda para os casos limites: homogêneo e não homogêneo. Estas equações são:

$$S \propto \frac{\sqrt{P}}{1 + P/P_{1/2}}, \quad \text{caso homogêneo} \quad (\text{II.4.26})$$

e

$$S \propto \frac{\sqrt{P}}{(1 + P/P_{1/2})^{1/2}}, \quad \text{caso não homogêneo} \quad (\text{II.4.27})$$

onde $P/P_{1/2} = (H_1/H_{1/2})^2$.

A comparação dos dados de saturação é geralmente feita traçando curvas de $\log(S/\sqrt{P})$ na ordenada versus $\log P$ na abscissa [22-24]. Desde que, $\log \sqrt{P} = 1/2 \log P$, a escala da abscissa, se dividido por 2, também dá $\log \sqrt{P}$. Como a intensidade do sinal varia com $\sqrt{P}$, quando o sistema não está saturado, para baixas potências este gráfico fornece uma reta paralela à abscissa

sa. Para valores altos de potência a curva tende linearmente para a abscissa. A potência de meia saturação, $P_{1/2}$, é encontrada na intersecção das extrapolações das regiões lineares das retas de baixa e de alta potências.

Uma perturbação no centro paramagnético pode mudar o comportamento da saturação de duas maneiras:

- 1) mudando o valor da potência de meia saturação, $P_{1/2}$, ou
- 2) mudando o grau de alargamento não homogêneo. Uma aproximação empírica dada por Rupp, Rao, Hall e Camack (1978) [2.25] distingue estes dois efeitos. A equação empírica é a seguinte:

$$S \propto \frac{\sqrt{P}}{(1 + P/P_{1/2})^{0.5b}} \quad (\text{II.4.28})$$

onde b é o parâmetro de inhomogeneidade que varia de 1.0 para o caso inhomogêneo até 2.0 para o caso homogêneo. No gráfico de $\log S/\sqrt{P}$ versus $\log P$, o coeficiente de inclinação da reta na região de alta potência é $-0.5b$.

Como o parâmetro de inhomogeneidade a , definido por Castner [2.18] vale 1.0 para o caso homogêneo, e o parâmetro b vale 2.0, pode-se relacionar estes dois parâmetros de forma que:

$$b = 2a \quad (\text{II.4.29})$$

Para avaliações dos tempos de relaxação em que T_1 e T_2 são considerados curtos (da ordem de 10^{-8} s) é conveniente utilizar o fator de correção do parâmetro de inhomogeneidade, $K(a)$, calculado por Castner (1963) [2.19]. O gráfico do fator de correção $K(a) = \Delta H_{\text{env pp}} / \Delta H_L$ versus $a = \Delta H_L / \Delta H_G$ está apresentado na figura 2.8.

No livro de Poole (1983) |2.26| foram dadas um grande número de referências bibliográficas sobre alargamento não homogêneo. Para finalizar este capítulo serão citados alguns trabalhos interessantes. Van Haelst e col.(1978) |2.27| e Moran e col. (1961) |2.28| obtiveram resultados experimentais que concordam com a teoria de Castner. Mailer e col.(1977) |2.29| analisaram - os aspectos teóricos e experimentais da não uniformidade de campo de microonda e de campo de modulação sobre a amostra no método da saturação contínua em linhas de alargamento não homogêneo. Vugmeister e col.(1979) |2.30| e Vugmeister (1978) |2.31| afirmaram que a parte dinâmica da interação dipolar produz alargamento não homogêneo quando a energia de intercâmbio entre os spin ocorre mais rapidamente que a relaxação spin rede. Cullis (1976) - |2.32| analisou o alargamento não homogêneo em detalhes, em termos de uma temperatura de spin no modelo de coordenadas girantes associadas com os pacotes de spins. Ele obteve expressões para as condições de passagens lenta e rápida que são coerentes com a teoria de Castner (1959) |2.18|. Plumley e col.(1985) |2.33| usou o método de saturação contínua para estudar a relaxação de radicais nitróxidos.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Introdução

A geometria molecular de um grande número de marcadores de spin de radical nitróxido já foram estudadas pelo método de difração de raio-X. Estes estudos são extremamente importantes principalmente para obter as relações entre estrutura cristalográfica e propriedades físicas de RPE [3.2] ou magnéticas [3.2], tal como transições de fase.

Uma grande dificuldade para estudar o radical em cristal é que a distância média entre os radicais deve ser superior a $20 \text{ \AA}$. Do contrário, ocorrem fortes interações dipolar e de intercâmbio entre os radicais vizinhos, que fazem com que os espectros de RPE sejam constituídos de uma única linha larga, perdendo totalmente a resolução. Uma maneira de contornar esta dificuldade é usar o método de dopagem, onde a distância entre os radicais, na estrutura cristalina, é bem maior. Neste método, o marcador de spin a ser estudado é colocado como impureza numa matriz diamagnética cristalina de molécula semelhante à do marcador. É fundamental que a molécula do marcador ligue-se à estrutura cristalina de maneira orientada. Isto é um fator limitante pois nem sempre é possível conseguir cristais nestas condições. A estrutura cristalográfica da matriz pode ser determinada por difração de raio-X, porém não há alcance de resolução para determinar a posição da molécula do marcador na matriz devido à pequena quantidade da mesma. Neste caso, esta posição pode somente ser analisada pelos

dados de RPE.

Neste trabalho, o método de dopagem foi utilizado para estudar o marcador de spin TEMPOL protonado (II) e o TEMPOL deuterado (III) na matriz diamagnética da molécula (I) bastante semelhante à do TEMPOL. Abaixo são vistas estas moléculas.

No marcador de spin TEMPOL deuterado os protons dos grupos metilas estão substituídos por deuterons. Este marcador foi utilizado para analisar os efeitos dos protons dos grupos metilas nos espectros de RPE dos radicais nitróxidos.

III.2 - Preparação das Amostras

a) O monocristal da matriz

Os monocristais da molécula diamagnética 4-hidroxi-2,2,6,6 tetrametilpiperidina (I) são obtidos pelo método - da evaporação lenta em éter a partir da dissolução do composto obtido comercialmente da Aldrich Co.

b) O monocrystal dopado

Para obter cristais de (I) dopados com o composto 4-hidroxi-2,2,6,6 tetrametilpiperidina-l-oxil (II) ou com o composto 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-d₁₇-l-oxil (III) basta adicionar na dissolução inicial a quantidade desejada (inferior a 15% em peso, pois do contrário não ocorre o crescimento dos cristais). As concentrações de marcador de spin usadas neste trabalho foram de 0.1 e 1.0%. A percentagem em peso do marcador de spin colocada no processo de cristalização é a mesma que fica estruturada no cristal. Esta avaliação foi feita pesando o cristal, dissolvendo-o em um determinado volume de água e tirando um espectro de RPE. Usando uma curva de calibração de TEMPOL em solução (gráfico da intensidade das linhas versus concentração de TEMPOL) pode-se avaliar o peso de TEMPOL que havia no cristal e assim calcular a percentagem de marcador.

É interessante mencionar que os cristais crescidos com o composto (III) são geralmente menores daqueles crescidos com o composto (II) e possuem formato externo mais irregular, isto é, são de mais difícil crescimento. Também foram feitas tentativas de dopar o cristal de (I) com outros marcadores - mas estes não ficaram estruturados aos cristais.

O marcador (II) foi obtido comercialmente da Aldrich Co. e o marcador (III) da Merck Co.

III.3 - Cristalografia

Os estudos cristalográficos foram feitos na ocasião do trabalho de mestrado em colaboração com a Profa. Dra. Yvonne Mascarenhas. A estrutura cristalográfica foi determinada usando um difratômetro modelo CAD-4 da Enraf-Nonius. A estrutura é ortorrômbica e os eixos cristalográficos a , b e c que geralmente definem planos na forma externa do cristal podem ser identificados pelos espectros de RPE (a partir da primeira denominação por difração de raio-X). Estes eixos foram usados como sistema de referência de laboratório, em todas as medidas de RPE.

III.4 - Medidas de RPE

a) A temperatura ambiente

Inicialmente, a face maior do cristal é colada com graxa de vácuo em uma das faces de um cristal cúbico de KCl e o cristal de KCl é colado na extremidade do dedo de cobre do goniômetro. O cristal de KCl é usado para facilitar a obtenção das medidas de variação angular do campo magnético - nos três planos ortogonais determinados pelos eixos cristalográficos a , b e c .

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Varian, modelo E-109, banda X, usando cavidade retangular Varian E-248 e o goniômetro da Varian. As condições de medidas foram as seguintes: $H_0 = 3.390$ G, frequência $\approx 9,135$ GHz, $\Delta H = 160$ G, -

tempo de varredura de 4 minutos, constante de tempo de 0,064s, modulação de 1,0 G, potencia de 1,0 mw, frequência de modulação de 100 KHz e ganho $\sim 5 \times 10^3$.

Com o auxílio do gonímetro a orientação do cristal foi variada em relação ao campo magnético com passos de 5° perfazendo 180° em cada plano. A variação angular em cada plano foi iniciada na orientação de um dos eixos cristalográficos com a precisão dentro de $\pm 0.5^\circ$.

Como padrão de fator -g foi usada uma amostra - contendo uma mistura de DPPH ($g = 2.0036$) e Cr^{3+} em MgO ($g = 1.9797$).

A dependencia dos espectros com a potência de microonda foi medida variando apenas a potência de Klystron e o ganho do sinal.

As medidas de banda-Q foram realizadas com um espectrômetro da Varian do laboratório de Ressonância Magnética, Instituto de Física, Unicamp. A variação angular do campo magnético em relação à amostra foi feita mudando a orientação do eletroímã. As condições de medidas foram as mesmas que em banda-X a menos de H_0 que foi de 12.510 G e da frequência de microonda de 35,335 GHz.

b) A baixa temperatura

Para realizar as medidas a baixa temperatura foi utilizado o controlador de temperatura acessório da Varian E-257. A temperatura foi medida com o termômetro digital da FLUKE usando o termopar cobre-constantan. Com esse sistema a

temperatura foi controlada com precisão de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. A menor temperatura usada foi de -168°C .

III.5 - Simulação de Espectro

O programa elaborado para simular os espectros - de RPE utiliza a 1ª derivada de uma curva do tipo Lorentziana ou Gaussiana para representar a forma de linha.

A derivada da curva de Gauss pode ser representada pela equação:

$$y'(H) = 1,649 y_{pp} \left(\frac{H - H_0}{1/2 \Delta H_{pp}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H - H_0}{1/2 \Delta H_{pp}} \right)^2 \right]$$

onde H_0 é o valor de campo magnético que define a posição da linha, y_{pp} é a intensidade pico a pico e ΔH_{pp} é a largura de linha pico a pico [3.3].

A equação de um triplete pode ser escrita da seguinte maneira:

$$y'(H) = \sum_{m=-1,0,+1}^m 1,649 y_{pp} \left(\frac{H - H_0 + mA}{1/2 \Delta H_{pp}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H - H_0 + mA}{1/2 \Delta H_{pp}} \right)^2 \right]$$

onde A é o desdobramento hiperfino. Desse modo, oferecendo os valores de entrada y_{pp} , ΔH_{pp} , H_0 e A ; fazendo variar o valor de campo magnético H com um certo passo, ΔH , e calculando a intensidade $y(H)$ em cada ponto obtêm-se no vídeo do terminal do computador o espectro de um triplete com os parâmetros desejados.

O programa, feito especialmente para o sistema - estudado neste trabalho, permite somar dois tripletes centrados em posições diferentes, com parâmetros individuais e com três sucessivos desdobramentos das linhas em dubletes. Os tripletes representam dois centros inequivalentes e os dubletes representam a interação com três prótons vizinhos inequivalentes. Dessa forma, os parâmetros de entrada são os seguintes:

centro 1: y_{pp} , ΔH_{pp} , H_O , A , T_1 , T_2 , T_3

centro 2: y_{pp}' , $\Delta H_{pp}'$, H_O' , A' , T_1' , T_2' , T_3'

Os parâmetros y_{pp} e ΔH_{pp} podem ser medidos nos espectros e mantidos constantes durante o ajuste inicial. Os parâmetros H_O e A são conhecidos da prévia determinação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$; e T_1 , T_2 e T_3 para cada centro são os parâmetros a serem ajustados. Caso não se queira usar todos os três desdobramentos na simulação basta atribuir valor zero para aquele(s) que não se deseja.

O computador utilizado foi o WAX-11 e o programa encontra-se no apêndice A.

III.6 - Tensor Superhiperfino

O tratamento teórico da determinação dos tensores superhiperfinos é análogo ao da determinação do tensor hiperfino do radical (interação do elétron com o núcleo do nitrogênio) cuja descrição teórica pode ser encontrada na ref. [1.12].

III.7 - Medidas do campo de microonda H_1

Uma das dificuldades do uso do método de satura -

ção contínua para avaliar os tempos de relaxação T_1 e T_2 está na obtenção correta do valor de H_1 . Geralmente isto é mais difícil quando a amostra é extensa, pelo fato de H_1 não possuir o mesmo valor nas diferentes regiões da amostra. No sistema - do presente trabalho as amostras são bem pequenas ($\sim 1\text{mm}$ de diâmetro) e com o auxílio do goniômetro a amostra pode ser colocada bem no centro da cavidade de ressonância. Neste caso a avaliação de H_1 é mais simples.

Poole (1983) [2.26] pág.166 apresenta a seguinte - fórmula para avaliar H_1 em função do fator de qualidade, Q , e da potência de microonda, P , em unidades de watts

$$\langle H_1^2 \rangle \approx 0,8 \times 10^{-3} \cdot Q P_W$$

Considerando um fator de qualidade igual a 2000 e colocando a potência em mW, obtém-se:

$$\langle H_1^2 \rangle \sim 1600 P \text{ (mW)}$$

Esta relação fornece o valor médio de H_1 em unidades de Gauss.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV.1 - Revisão dos Resultados Anteriores

O radical nitróxido (II) na matriz diamagnética sólida (I) já havia sido estudado anteriormente quando foram determinados os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ do radical e detectada uma mudança nos espectros à baixa temperatura, em torno de -140°C . O trabalho atual tem como objetivo, além de confirmar algumas interpretações anteriores, determinar os tensores superhiperfinos dos protons que interagem com o radical na estrutura cristalina, estudar o efeito dos protons dos grupos metilas nos espectros do radical e os mecanismos de relaxação do radical na estrutura sólida. Nesta secção serão sumarizados os resultados anteriormente obtidos.

Os monocristais da molécula (I) possuem estrutura cristalográfica ortorrômbica e grupo espacial C_{2221} . As dimensões da cela são: $a=10,29 \text{ \AA}$, $b=14,135 \text{ \AA}$, e $c=13,375 \text{ \AA}$. Os eixos cristalográficos abc foram adotados como sistema de referência de laboratório em virtude destes serem bem definidos pelas faces dos cristais e de ser possível identificá-los pelos espectros de RPE. A estrutura cristalina consiste de camadas de moléculas onde cada nitrogênio forma ponte com um hidrogênio da hidroxila de uma molécula vizinha e cada hidrogênio do grupo N-H forma ponte com o oxigênio de uma hidroxila vizinha. Desta forma o grupo N-H está envolvido em duas pontes de hidrogênio. A figura 4.1a mostra a projeção de uma camada de moléculas no plano ac do cristal. É interessante observar que as direções das pontes de hidrogênio estão muito próximas do plano ac.

Figura 4.1a - Projeção de uma camada molecular da estrutura do cristal no plano ac mostrando as pontes de hidrogênio e as duas conformações possíveis do grupo NO .

Figura 4.1b - Orientações dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ dos dois centros paramagnéticos do radical em relação aos eixos cristalográficos.

O marcador de spin (I) liga-se ao cristal substituindo a molécula de (I) com distorção para acomodar o grupo N-O.

Não é possível determinar por difração de raio-X a posição da molécula do marcador no cristal. Pelo fato da percentagem desta molécula no cristal ser pequena a resolução necessária não é alcançada. Quando esta percentagem é superior a 10% não ocorre o crescimento do cristal. Dessa forma, a posição do marcador na estrutura cristalina será discutida através dos resultados de RPE.

A existência de dois centros paramagnéticos inequivalentes indica que há duas possíveis conformações do radical. As linhas dos espectros de RPE são muito largas em relação às larguras de linha normalmente encontradas para radicais nitróxidos. Além disso, para algumas orientações, especialmente no plano ac , ocorrem desdobramentos das linhas em dubletos ($\sim 5G$). Apesar desses fatores que diminuem a resolução dos espectros, isto é, a existência de dois centros paramagnéticos sobrepostos, a grande largura de linha e a existência de desdobramentos superhiperfina em dubletos, mesmo assim foi possível a determinação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$. Os autovalores do tensor $\bar{g}$ são: $g_{xx}=2,0099$; $g_{yy}=2,0061$ e $g_{zz}=2,0024$; e os autovalores do tensor hiperfino $\bar{A}$ são: $A_{xx}=5,3G$; $A_{yy}=7,0G$ e $A_{zz}=35,0G$. Estes autovalores estão ligeiramente alterados em relação aos valores geralmente encontrados na literatura ($g_{xx}=2,0090$; $g_{yy}=2,0060$; $g_{zz}=2,0027$; $A_{xx}=6G$; $A_{yy}=6G$ e $A_{zz}=32G$) devido a presença dos prótons que formam pontes de hidrogênio com o radical paramagnético. As orientações dos autovetores dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ dos dois centros inequivalentes, em relação ao sistema de referência de laboratório, estão apresentadas na figura 4.1.b. As orientações dos eixos principais x , y e z do tensor $\bar{g}$ e do tensor $\bar{A}$ são coincidentes. Como a orientação

do eixo principal x é a mesma da ligação N-O do radical, pode-se visualizar, com o auxílio das figuras 4.1a e 4.1b, que nas duas conformações a direção da ligação N-O está no plano bc, sendo que uma delas está a 45° abaixo do plano ac e a outra a 45° acima do plano ac. Como, devido a substituição, há um hidrogênio a menos na nova configuração (aquele do grupo N-H) é provável que o nitrogênio do radical forme ponte com o hidrogênio H_1 da molécula vizinha (veja figura 4.1a) e o oxigênio forma ponte com H_2 .

Os desdobramentos superhiperfinos em dubletos podem ser causados pela interação do radical com os spins nucleares - dos protons vizinhos ($I=1/2$) ou pela interação dos radicais entre si. A distância média entre os radicais estimada para uma concentração de 1% de marcador no cristal é de $36 \text{ \AA}$ e a distância necessária entre os radicais para ocorrer desdobramentos de até $5,0\text{G}$ foi avaliada em $15,3 \text{ \AA}$ [1.12]. Dessa forma, é pouco provável que os desdobramentos sejam causados pela interação dos radicais entre si. No caso da interação que produz o maior desdobramento ($5,0\text{G}$) ser do tipo eletrôn-proton, o proton deveria estar a uma distância de $1,76 \text{ \AA}$ do radical. Isto é perfeitamente plausível desde que essa é a distância aproximada que se encontra o proton que forma ponte com o nitrogênio do radical. Os protons dos grupos metilas são os mais próximos do radical, no entanto, estes protons possuem movimento rápido de rotação que torna a interação promediada e os desdobramentos pequenos. A interação do radical com estes protons merece um estudo cuidadoso.

Em baixas temperaturas ocorre um alargamento ainda maior das linhas que a partir de -140°C faz desaparecer a estrutura hiperfina nas direções dos eixos principais x e y . Este efeito que será apresentado adiante foi interpretado no trabalho anterior -

[1.12] como devido a uma diminuição no movimento de rotação dos grupos metilas do radical, à baixa temperatura. Com um movimento de rotação mais lento, em -140°C , as interações do elétron com os prótons vizinhos ficam menos promediadas. Estas interações tornam o tempo de relaxação spin-spin, T_2 , mais curto e, desse modo, alargam as linhas de ressonância. Um dos objetivos deste trabalho é verificar experimentalmente a origem deste efeito.

IV.2 - Medidas de RPE no Monocristal Dopado com o Marcador de Spin Tempol "Deuterado"

Com o objetivo de melhorar a resolução dos espectros do radical no cristal e estudar os efeitos que os prótons dos grupos metilas do radical nitróxido tem sobre os espectros de RPE destes radicais tentou-se obter cristais de (I) dopados com o marcador de spin TEMPOL "deuterado" (III). A única diferença deste marcador e o marcador TEMPOL, que doravante será denominado - TEMPOL protonado, é que os prótons nos grupos metilas e os do anel piperidínico estão substituídos por deuteron. O deuteron possui spin nuclear $I=1$, por isso o desdobramento resultante da interação do elétron com o seu spin nuclear é um tripleto, mas pelo fato da massa atômica do deuteron ser maior que a do próton, o seu momento magnético nuclear é cerca de três vezes menor, e consequentemente os desdobramentos produzidos são bem menores.

O marcador deuterado liga-se a matriz de (I) da mesma forma que o marcador protonado, como poderá ser observado adiante, e assim através da comparação dos espectros de ambos os marcadores, é possível isolar os efeitos dos prótons dos grupos metilas nos espectros de RPE do radical ligado no monocristal. Dessa forma, se os desdobramentos superhiperfinos que foram observa

dos no caso do marcador protonado forem causados pela interação do eletrón com algum próton dos grupos metilas, os valores dos desdobramentos devem diminuir nos espectros do marcador deutera-do. Também é possível verificar até que ponto os prótons dos grupos metilas são os responsáveis pelo alargamento das linhas que ocorre à temperatura ambiente e que aumenta ainda mais à baixa temperatura.

IV.2.1 - Medidas à temperatura ambiente

2.1a) Banda X

Os espectros do marcador deutera-do apresentaram um aumento considerável na sua resolução em relação ao marcador protonado. Isto pode ser observado na figura 4.2 onde é feita a comparação entre espectros de ambos os marcadores para algumas orientações do campo magnético.

A única diferença entre os espectros dos dois tipos de marcadores está na mudança de resolução. Os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ - não sofreram alterações e também não foi observada nenhuma mudança nos desdobramentos superhiperfinos nas orientações em que são resolvidos para os dois marcadores.

Os gráficos das variações das posições da linha de ressonância em função da orientação do campo magnético aplicado no cristal com o marcador deutera-do estão apresentados nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 para os planos ac, ab e bc respectivamente. Estes gráficos podem ser comparados com os gráficos, em análogas condições, para o marcador protonado apresentados anteriormente [1.12]. A comparação deixa evidente que o grande aumento na resolução para o marcador deutera-do é a única diferença entre os espectros dos dois marcadores. Isto significa que o efeito dos pro

Figura 4.2a - Comparação dos espectros dos marcadores de spin protonado e deuterado: a) protonado - direção do eixo a; b) deuterado - eixo a; c) protonado - eixo b; d) deuterado: eixo b.

Figura 4.2b - Comparação dos espectros dos marcadores de spin protonado e deuterado: a) protonado - direção do eixo $\underline{c}$; b) deuterado - eixo $\underline{c}$; c) protonado - 45° do eixo $\underline{b}$ no plano bc ; d) deuterado - 45° do eixo $\underline{b}$ no plano bc .

Figura 4.4 - Gráfico de variação angular das posições das linhas no plano ab.

Figura 4.5 - Gráfico de variação angular das posições das linhas no plano bc .

tons dos grupos metilas nos espectros é apenas o de alargar as linhas.

Os dois centros paramagnéticos inequivalentes que existem no cristal tem valores de fator-g e de desdobramento hiperfino equivalente nos planos ac e ab. No plano bc estes valores são inequivalentes, mas com simetria 90° , isto é, cada espectro se repete de 90 a 90° porque a contribuição de um dos centros para um determinado espectro é idêntica a contribuição do outro numa orientação a 90° da anterior.

No plano ac observa-se que cada linha do tripleto está desdobrada em um dubleto que é praticamente constante em todo o plano. A figura 4.6 apresenta espectros para algumas orientações do campo no plano ac. No eixo c (fig.4.2b) e em suas proximidades aparecem estruturas com quatro linhas indicando uma possível interação do radical com mais de um spin nuclear vizinho, igual a $-1/2$. No plano ab existe um desdobramento que é grande na região do eixo a e diminui gradativamente quando a orientação é deslocada para a direção do eixo b. Veja alguns espectros deste plano - na figura 4.7. Em torno de 50° do eixo a o desdobramento reduz a zero e aumenta negativamente quando a orientação se aproxima do eixo b. A concepção de valores negativos para o desdobramento superhiperfino é a troca das posições das linhas em relação aos valores positivos. Neste plano nota-se apenas um dubleto, mas as linhas são largas o suficiente para envolver desdobramentos menores não resolvidos (um segundo proton). A figura 4.8 mostra alguns espectros do plano bc. Neste plano ocorre uma separação interessante das linhas de um e de outro centro, especialmente na orientação a 45° dos eixos onde as linhas dos dois centros estão totalmente isoladas. Esta é a orientação do eixo principal x de um dos centros e do eixo principal z do outro centro; deste modo

Figura 4.6 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano ac. Os ângulos são em relação ao eixo a.

Figura 4.7 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano ab. Os ângulos são em relação ao eixo a.

Figura 4.8 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano bc . Os ângulos são em relação ao eixo b .

observa-se no centro do espectro um tripleto com separação hiperfina de 6,4G com fator-g de 2,0099 e outro com uma separação hiperfina de 35,0G e fator-g igual a 2,0024. Nesse plano a linha de campo alto de um dos centros fica bem isolada, sendo que em algumas orientações apresenta forma de linha que deixa claro a existência de mais de um desdobramento em dubleto.

Com a finalidade de verificar se o dubleto ou o alargamento das linhas são causados pela interação dos radicais entre si, foram crescidos cristais com 0.1% de marcador. Os espectros de variação angular nos três planos do cristal são idênticos aos espectros obtidos com os cristais com 1% de concentração, a menos da intensidade do sinal que é cerca de 10 vezes maior para o cristal de 1%. Na figura 4.9 são mostrados espectros, com o campo ao longo dos eixos a e c para as duas concentrações. O fato do valor do desdobramento não variar para cristais com diferentes concentrações do marcador garante que não há interação eletrôn-eletron dos radicais entre si e o sistema pode ser considerado como suficientemente diluído.

Na direção do eixo a os dois centros paramagnéticos apresentam contribuições equivalentes para o espectro, o qual possui um grande desdobramento superhiperfino. Sendo de aproximadamente 5,0G, este desdobramento é quase da mesma grandeza do desdobramento hiperfino que é de 6,4G nesta orientação. Dessa maneira, o espectro é composto de quatro linhas sendo que as duas linhas centrais são sobreposições de duas linhas. A figura 4.10 apresenta um diagrama indicando as posições das linhas para o espectro na direção do eixo a e a simulação computacional deste espectro usando os parâmetros: desdobramento superhiperfino $T_{aa}=5,0G$ e largura do conjunto de linhas $\Delta H_{total\ pp}=22,0G$. É interessante mencionar que a medida experimental do desdobramento T_{aa} efetuada no espectro é de 6,4G e a simulação do espec-

Figura 4.9 - Comparação dos espectros em duas concentrações do radical no cristal (0.1% e 1.0%) para duas orientações do campo magnético: a) espectro na direção do eixo a - 0.1%; b) espectro na direção do eixo a - 1.0%; c) espectro na direção do eixo c - 0.1%; d) espectro na direção do eixo c - 1.0%.

Figura 4.10 - Diagrama mostrando as posições das linhas dos dois centros paramagnéticos para o espectro na direção do eixo a.

tro garante que esse valor é em torno de 5,0G, ou seja, devido a sobreposição das linhas é impossível obter-se valores corretos.

A simulação dos espectros para este sistema de estudo é bastante trabalhosa. O espectro do eixo a é um dos espectros mais fáceis de simular e, entretanto, as condições de contorno não permitem mudanças significativas nos parâmetros de ajuste. No espectro simulado da figura 4.10 o ajuste foi obtido considerando apenas um desdobramento superhiperfino e uma largura de linha de 4,1G; no entanto, a largura de linha dos espectros são geralmente em torno de 2,5G. A simulação do espectro do eixo a também poderia ser obtida considerando uma largura de linha de 2,5G e acrescentando um segundo desdobramento de 2,0G.

É extremamente importante a obtenção dos tensores superhiperfinos correspondentes aos dois protons vizinhos que estão mais próximos do radical. A determinação destes tensores pode fornecer informações sobre as posições dos protons vizinhos e sobre a distribuição da densidade eletrônica do radical. Além disso, é quase total a falta de resultados para o caso do nitróxido na literatura.

Para determinar os tensores é necessário obter as curvas de variação dos valores dos desdobramentos no três planos. O tratamento é análogo ao da determinação do tensor hiperfino do radical pela interação do elétron com o spin nuclear do nitrogênio. A descrição teórica da determinação deste tensor pode ser encontrada no capítulo II da ref. nº |1.12|.

A fim de obter os valores dos desdobramentos foram feitas simulações dos espectros. A simulação é mais difícil no plano ab e ac onde os centros são equivalentes em fator-g e desdobramento hiperfino, tornando mais forte a sobreposição. Além disso a equivalência não é perfeita; havendo uma pequena diferença

de fator-g entre eles e uma correspondente diferença no desdobramento hiperfino. Isto deve ocorrer pelo fato das relações de simetria entre os radicais na estrutura cristalina não serem perfeitas. Quando na montagem experimental o cristal não fica bem orientado no plano, com um erro de inclinação da ordem de 2° , o efeito pode ser ampliado ou reduzido; entretanto, sempre que é feita uma montagem cuidadosa do cristal os espectros são perfeitamente reproduzidos, contendo o efeito original. Este efeito faz com que as linhas de campo baixo, central, e campo alto não desdobrem da mesma maneira. Observe o espectro do eixo c na figura 4.9. O diagrama abaixo ilustra este efeito indicando por barras as posições das linhas.

Este efeito cria uma dificuldade ainda maior para a simulação dos espectros nos planos ac e ab uma vez que devem ser levados em conta mais dois parâmetros de ajuste. (Δg e ΔA).

Por outro lado, este sistema de estudo, possui relações de simetria que facilita bastante a determinação dos tensores superhiperfinos. Nos espectros do plano ac pode-se observar que o espectro de uma orientação com um ângulo genérico, θ , do eixo a é idêntico ao espectro da orientação do mesmo ângulo θ do outro lado do eixo. Este fato pode ser observado no gráfico da figura 4.3 pelas posições das linhas e nos espectros para quatro θ

rientações do campo magnético no plano ac apresentados na figura 4.11. Isto significa que o eixo a é uma posição de retorno das curvas que representam os valores de fator-g, desdobramento hiperfino e desdobramentos superhiperfinos, ou seja, sabe-se a princípio, sem fazer o ajuste das curvas teóricas sobre os pontos experimentais, que o elemento fora da diagonal correspondente ao plano ac na matriz de composição do tensor é zero. Os detalhes teóricos podem ser encontrados na ref. nº |1.12|.

No plano ab os espectros apresentam um comportamento análogo ao que se observa no plano ac, e o elemento fora da diagonal correspondente ao plano ab também é zero. Observe na figura 4.12 os espectros na direção a $\pm 15^\circ$ e a $\pm 70^\circ$ do eixo a no plano ab. Dessa forma, pode-se concluir que o eixo a é um dos eixos principais dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$, e dos dois tensores superhiperfinos. Na figura.4.1.b, que mostra as orientações dos eixos principais dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ em relação ao sistema abc, pode-se observar que o eixo a é um dos eixos principais de ambos os tensores.

Com o objetivo de reunir mais dados para a determinação dos tensores foram obtidos os gráficos de variação angular nos planos definidos pelo sistema de eixos principais xyz que definem a orientação do radical no cristal. Na figura 4.13 é apresentado um gráfico em que um dos centros está variando a orientação no plano yx e o outro no seu plano yz. Isto acontece porque o eixo y é comum aos dois centros e o eixo x de um dos centros é coincidente com a orientação do eixo z do outro centro. Desse modo, o gráfico da figura 4.13 é duplamente útil; e como os eixos principais x e z de ambos os centros pertencem ao plano bc este fornece a variação angular no plano xy (o plano xz coincide com o bc).

Figura 4.11 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano ac: a) eixo a +15°; b) eixo a - 15°; c) eixo a +70°; d) eixo a -70°.

Figura 4.12 - Espectros para algumas orientações do campo magnético no plano *ab*: a) eixo *a* $+15^\circ$; b) eixo *a* -15° ; c) eixo *a* $+70^\circ$; d) eixo *a* -70° .

Figura 4.13 - Gráfico de variação angular das posições das linhas no plano yx para um dos centros paramagnéticos e no plano yz para o outro centro.

É interessante observar que nos planos yx e yz existe a mesma simetria, observada no plano ac e ab , em torno do eixo y , assegurando que este não é apenas eixo principal dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ mas também dos dois tensores superhiperfinos dos prótons vizinhos. Lembrando que o eixo y tem a mesma orientação do eixo a , este novo conjunto de medidas combina com a dedução, descrita anteriormente, de que o eixo a é um dos eixos principais de todos os tensores.

Desde que o eixo a é um dos eixos principais, os outros dois eixos principais pertencem ao plano bc . Por esse motivo os esforços foram concentrados em simular os espectros nesse plano. A simulação é mais fácil para a linha de campo alto dos espectros para orientações na região do eixo z onde está é proveniente de apenas um centro paramagnético e fica bem isolada. Na simulação leva-se em conta a largura total da forma de linha e os detalhes da estrutura. A figura 4.14 mostra algumas formas de linha simuladas ao lado de seus correspondentes espectros experimentais. Para as formas de linha em que aparece alguma estrutura resolvida o resultado é mais seguro; particularmente, o espectro para o eixo c não admite mudanças significativas nos parâmetros de ajuste. Na figura 4.15a estão apresentados os valores dos desdobramentos obtidos para cada ângulo em que a simulação foi conseguida. Na região entre o eixo x e o eixo c foi possível medir diretamente nos espectros alguns desdobramentos; as cruzes representam estas medidas.

A figura 4.15b mostra a única maneira coerente de traçar as curvas de variação angular dos desdobramentos. Para isso foi preciso considerar negativos parte dos valores do desdobramento maior. Recapitulando um pouco o capítulo II da ref. nº - |1.12|, estas curvas obedecem a seguinte equação:

Figura 4.14 - Espectros experimentais (A) e simulados (B) de algumas formas de linha da região de campo alto dos espectros para orientações no plano bc .

(A)

(B)

Figura 4.15a - Gráfico dos valores dos desdobramentos superhiperfinos em função do ângulo no plano bc . Os pontos representam os valores obtidos por simulação de espectro e as cruzeiras são valores obtidos experimentalmente.

Figura 4.15b - Ajuste das curvas teóricas sobre os valores dos desdobramentos superhiperfinos.

$$T^2(\theta) \cdot g^2(\theta) = K_{cc}^2 \sin^2\theta + K_{bb}^2 \cos^2\theta + K_{bc} \sin\theta \cdot \cos\theta \quad (IV.1)$$

onde $K_{cc}^2 = T_{cc}^2 \cdot g_{cc}^2$, $K_{bb}^2 = T_{bb}^2 \cdot g_{bb}^2$ e o valor $g(\theta)$ é calculado pela equação:

$$g^2(\theta) = g_{cc}^2 \sin^2\theta + g_{bb}^2 \cos^2\theta + g_{bc} \sin\theta \cos\theta \quad (IV.2)$$

Do ajuste da equação (IV.1) sobre os valores experimentais determina-se o valor de K_{bc} que é o elemento fora da diagonal do tensor $\bar{\bar{K}}_{abc}^2$. Este é o tensor que leva em conta a influência do fator-g no valor do desdobramento. A partir desse tensor determina-se o tensor superhiperfino $\bar{\bar{T}}_{abc}^2$ através da equação:

$$\bar{\bar{T}}_{abc}^2 = (\bar{\bar{g}})^{-1}_{abc} \cdot \bar{\bar{K}}_{abc}^2 \cdot (\bar{\bar{g}})^{-1}_{abc}, \quad (IV.3)$$

diagonalizando o tensor $\bar{\bar{T}}_{abc}^2$ e extraíndo a raiz dos elementos - da diagonal encontra-se o tensor em seus eixos principais $\bar{\bar{T}}_{xyz}$. A matriz R que transforma o tensor $\bar{\bar{T}}_{abc}^2$ no tensor $\bar{\bar{T}}_{xyz}$ através da equação:

$$\bar{\bar{T}}_{xyz}^2 = R^t \cdot \bar{\bar{T}}_{abc}^2 \cdot R, \quad (IV.4)$$

é a matriz que dá a orientação dos eixos principais do tensor - em relação ao sistema de referência abc.

Abaixo estão transcritos os tensores $\bar{\bar{g}}_{abc}^2$ e $\bar{\bar{g}}_{abc}$ determinados anteriormente [1.12].

$$\bar{\bar{g}}_{abc}^2 = \begin{bmatrix} 4.024 & 0 & 0 \\ 0 & 4.024 & -0.015 \\ 0 & -0.015 & 4.024 \end{bmatrix}; \quad \bar{\bar{g}}_{abc} = \begin{bmatrix} 2.0062 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0062 & -0.0038 \\ 0 & -0.0038 & 2.0062 \end{bmatrix}$$

O desdobramento na direção do eixo a é de -5,0G e no plano ac este desdobramento é mantido praticamente constante (veja a fig.4.3) em todas orientações, valendo na direção do eixo c -4,8G. Então este desdobramento deve ser associado com o maior desdobramento no plano bc; aquele que começa com -4,8G no eixo c e no eixo b vale +5,2G. Isto é coerente com o que acontece no plano ab onde este desdobramento vai do seu valor negativo no eixo a de -5,0G até o valor +5,2G no eixo b. O gráfico de variação angular neste plano (fig.4.4) mostra evidências de um cruzamento ou inversão do sinal, em torno de 50° do eixo a (Veja a fig.4.7).

Para levar em conta desdobramentos negativos foi somado o valor de 100G em cada componente que compõe o tensor $\bar{\bar{K}}_{abc}$. Desse modo, o tensor $\bar{\bar{K}}_{abc}^2$ é dado por:

$$\bar{\bar{K}}_{abc}^2(1) = \begin{bmatrix} 36317 & 0 & 0 \\ 0 & 44532 & 1220 \\ 0 & 1220 & 36470 \end{bmatrix}$$

Aplicando a equação (IV.3) obtém-se:

$$\bar{\bar{T}}_{abc}^2(1) = \begin{bmatrix} 9025 & 0 & 0 \\ 0 & 11066 & 336 \\ 0 & 336 & 9062 \end{bmatrix}$$

Diagonalizando este tensor encontra-se:

$$\bar{\bar{T}}_D^2(1) = \begin{bmatrix} 9025 & 0 & 0 \\ 0 & 11120 & 0 \\ 0 & 0 & 9007 \end{bmatrix} ; \bar{\bar{T}}_D = \begin{bmatrix} 95,0 & 0 & 0 \\ 0 & 105,4 & 0 \\ 0 & 0 & 94,9 \end{bmatrix}$$

Subtraindo-se o valor de 100G, que foi somado anteriormente, de cada componente do tensor $\bar{\bar{T}}_D$ obtêm-se os autovalores -5,0; +5,4 e -5,1. A matriz R de transformação é dada por:

$$R = \begin{bmatrix} 1,000 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & 0,987 & 0,161 \\ 0,000 & 0,161 & -0,987 \end{bmatrix}$$

Para o proton mais distanciado do radical observa-se um desdobramento de -2,6G na direção do eixo c e de -1,8G na direção do eixo b. A simulação revela que na direção do eixo z o desdobramento não pode ser maior que 2,5G em módulo. Como para o proton em que o tensor já foi determinado o desdobramento em z é de 1,9G, o desdobramento do 2º proton deve valer em torno de -2,4G. Na direção do eixo x a largura de linha é de 3,6G e não comporta desdobramento superiores a 2,0G sem serem resolvidos. Estas condições limitam as maneiras de traçar a curva sobre os valores do gráfico da figura 4.15b.

Na direção do eixo a o 2º desdobramento não aparece resolvido mas pode ser calculado a partir do conhecimento do valor no eixo c e do valor em alguma orientação do plano ac onde a simulação seja mais fácil. A figura 4.16 mostra a componente de campo alto simulada para alguns espectros do plano ac em que o resultado obtido é mais seguro. O cálculo do valor no eixo a é simples. Desde que o elemento fora da diagonal neste plano é zero e o fator-g é isotrópico, os valores dos desdobramentos no plano ac obedecem a seguinte equação:

$$T(\theta) = T_{aa} \cos^2 \theta + T_{cc} \sin^2 \theta$$

Figura 4.16 - Espectros experimentais (a) e simulados (b) de algumas formas de linha da região de campo alto dos espectros para orientações no plano ac.

Utilizando-se os valores dos desdobramentos, obtidos por simulação (fig.4.16) encontrou-se o valor de +2,0G para o eixo a. Dessa forma, somando 100G em cada componente do tensor $\bar{\bar{K}}_{abc}$ para a fim de levar em conta os sinais dos desdobramentos, obtêm-se os seguintes tensores:

$$\bar{\bar{K}}_{abc}^2(2) = \begin{bmatrix} 41866 & 0 & 0 \\ 0 & 38804 & -393 \\ 0 & -393 & 38175 \end{bmatrix}; \quad \bar{\bar{T}}_{abc}^2(2) = \begin{bmatrix} 10404 & 0 & 0 \\ 0 & 9646 & -61 \\ 0 & -61 & 9494 \end{bmatrix}$$

$$\bar{\bar{T}}_D^2(2) = \begin{bmatrix} 10404 & 0 & 0 \\ 0 & 9663 & 0 \\ 0 & 0 & 9467 \end{bmatrix}; \quad \bar{\bar{T}}_D(2) = \begin{bmatrix} 102 & 0 & 0 \\ 0 & 98,3 & 0 \\ 0 & 0 & 97,3 \end{bmatrix}$$

e a matriz R de transformação é:

$$R = \begin{bmatrix} 1,000 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & 0,943 & -0,332 \\ 0,000 & -0,332 & -0,943 \end{bmatrix}$$

Subtraindo-se o valor de 100G, que foi anteriormente somado, de cada componente do tensor $\bar{\bar{T}}_D$ obtêm os seguintes autovaleores: + 2,0; -1,7 e -2,7G.

Para a determinação destes tensores foram utilizadas apenas as medidas feitas no sistema de eixos abc. O resultado obtido deve ser coerente com as medidas nos planos yx e yz. As figuras 4.17 e 4.17b mostram os gráficos das medidas das larguras de linha, para os ângulos onde estas podem ser medidas, nos planos yx e yz respectivamente. É interessante notar que no plano yz os valores das larguras de linha dão a impressão que há um cruzamento do maior desdobramento em torno de 50°. Para algumas orientações nestes dois planos aparece uma ligeira resolução dos desdobramentos. Os valores medidos nos espectros estão apresenta

Figura 4.17 - Gráficos dos valores de largura de linha em campo alto em função da orientação do campo magnético: a) plano xy; b) plano yz.

dos nas figuras 4.18a e 4.18b. As curvas traçadas obedecem as condições de que no eixo a o desdobramento vale $-5,2\text{G}$, na direção de z é de $1,9\text{G}$ e na direção de x é de $-1,0\text{G}$. Em ambos os planos, os valores medidos nos espectros estão um pouco abaixo das curvas provenientes da determinação do 1º tensor a partir das medidas no sistema abc. Contudo a aproximação é muito boa considerando que os valores medidos nos planos yx e yz não são muito precisos devido à má resolução.

A tabela IV.1 apresenta os autovalores e os autovetores dos dois tensores superhiperfinos. Os autovetores estão apresentados em relação aos sistemas de referência abc e xyz.

Tabela IV.1: Autovalores e autovetores dos dois tensores superhiperfinos

	Autovalores	Direções dos eixos principais		
	(Gauss)	A	B	C
<u>Proton 1</u>				
	- 5,2	1,000	0,000	0,000
	+ 5,4	0,000	0,987	0,161
	- 5,1	0,000	0,161	-0,987
$A_{\text{iso}} =$	- 1,6			
<u>Proton 2</u>				
	2,0	1,000	0,000	0,000
	- 1,7	0,000	0,943	-0,332
	- 2,7	0,000	-0,332	-0,943
$A_{\text{iso}} =$	- 0,8			

2.b) banda Q

Uma característica interessante dos espectros em banda Q é que as separações das linhas devido a uma diferença de fator-g

(a)

(b)

Figura 4.18 - Desdobramentos superhiperfinos medidos experimentalmente - para algumas orientações do campo magnético: a) plano yx ; b) plano yz .

são ampliadas aproximadamente quatro vezes em relação às separações em banda X, pelo fato da frequência de ressonâncias ser em torno de quatro vezes maior. Esta característica foi usada como recurso para tentar isolar as linhas de cada centro paramagnético nos espectros. A pequena diferença em fator-g (Δg) existente entre os dois centros nos planos ac e ab, consideradas anteriormente, sendo ampliada quatro vezes talvez pudesse isolar as linhas dos dois centros na região de campo alto; no entanto, as linhas não ficaram totalmente separadas nestes dois planos. O efeito foi apenas o de tirar de coincidência os sinais provenientes de cada centro aumentando o número de linhas. Na figura 4.19 são mostrados espectros de banda Q em algumas orientações do campo magnético e nas figuras 4.20 a 4.23 estão apresentados os gráficos de variação angular das posições das linhas de ressonâncias nos planos ac, ab, bc e yx-zy. Neste último plano as linhas de um centro variam no plano yx enquanto as do outro centro variam no plano zy. Nestes planos, os espectros em banda Q tem as linhas de cada centro bem isoladas para quase todas as orientações. No entanto, os desdobramentos superhiperfinos são pequenos e não há boa resolução dos mesmos.

Outra característica interessante dos espectros em banda Q é que as linhas de baixo campo são geralmente mais estreitas e mais intensas do que as linhas centrais e de campo alto. Este efeito é mais intenso para os espectros em que a orientação do campo está na região do eixo z. Observe o espectro no plano bc a 45° dos eixos na figura 4.19 onde um centro tem a orientação z ao longo do campo e o outro a orientação x. Na direção x, há a impressão de que o efeito ocorre inversamente e que existe uma região do campo magnético em que as linhas são mais intensas. Este efeito torna a simulação de espectro em banda Q mais difícil

Figura 4.19a - Espectros em banda Q para algumas orientações do campo magnético: a) eixo a; b) eixo b; c) eixo c; d) 45° do eixo b no plano bc. As setas indicam linhas satélites.

Figura 4.19b - Espectros em banda Q para duas orientações do campo magnético: a) a 45° no plano ac; b) a 45° no plano ab. As setas indicam linha satélites.

Figura 4.21 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano ab.

Figura 4.20 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano ac .

Figura 4.22 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano bc.

Figura 4.23 - Gráfico de variação angular das posições das linhas dos espectros em banda Q no plano yx-yz.

do que em banda X.

IV.3 - Linhas Satélites

As linhas satélites são linhas adicionais de fraca intensidade que aparecem nos espectros de RPE posicionadas uma de cada lado da linha principal. Estas linhas surgem quando há uma probabilidade em ocorrer mudanças simultâneas do estado de spin do eletrôn desemparelhado e do spin nuclear de algum próton vizinho, induzidas pelo fraco acoplamento dipolar entre os momentos magnéticos do eletrôn e do próton. Ao sofrer transições no fenômeno da ressonância o eletrôn cria um pequeno campo magnético variável que atua na região dos spins nucleares dos prótons vizinhos. Como este campo variável geralmente possui uma componente perpendicular ao campo magnético externo, na posição em que o próton está situado, esta pode induzir transições dos spin dos prótons. Quando ocorre uma transição em que o próton muda do seu estado de energia inferior para o superior, a energia absorvida é proveniente da energia do eletrôn que induziu a transição. Isto diminui a frequência de ressonância do eletrôn de um valor que corresponde à energia de ressonância do próton. Dessa forma, a nova posição da linha de ressonância do eletrôn ficará deslocada da posição original, para o lado de campo baixo. No outro caso, em que a transição do spin do próton é do estado superior para o inferior, o próton cede energia ao eletrôn e a linha de ressonância eletrônica ficará deslocada, para o lado de campo alto, de um valor que corresponde a energia de ressonância do próton.

As linhas satélites estão presentes em todos os espectros deste sistema de estudo e podem ser observadas nos espectros das figuras 4.24 - 4.27 para o radical protonado e deuterado, on

Figura 4.24 - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical protonado para a orientação a 45° no plano ab. As setas simples indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

Figura 4.25 - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical protonado para a orientação a 45° no plano ac. As setas indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

Figura 4.2.6 - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical deuterado para a orientação a 45° no plano ab. As setas indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

Figura 4.2.7. - Espectros em diferentes potências de microonda para o radical deuterado para a orientação a 45° no plano ac. As setas indicam as linhas satélites do primeiro par e as duplas indicam as do segundo par.

de estão indicadas por setas, e nos espectros em banda Q, para o radical deuterado, da figura 4.19. A separação entre as linhas satélites é de aproximadamente 11,2G, ou seja, estão posicionadas a $\pm 5,6\text{G}$ em relação à linha principal para os espectros apresentados em que o campo foi de 3250G e a frequência de $9,135\text{GHz}$. Nos espectros em banda Q a separação é de 41,5G com um campo de 12510G e frequência de $35,335\text{GHz}$. Em banda Q as intensidades das linhas satélites são bem menores em relação às linhas principais.

Uma característica interessante das linhas satélites é que são mais difíceis de saturar do que as linhas principais fazendo com que a razão das intensidades $I_{\text{sat}}/I_{\text{princ.}}$ aumente com a potência. Outro fato é que estas linhas satélites são mais intensas em cristais com menor concentração do marcador.

Nas figuras 4.24 e 4.27 estão mostrados os efeitos de saturação nos espectros dos radicais protonado e deuterado em concentração de 1,0% no cristal para duas orientações do campo magnético.

A figura 4.28 mostra as dependências da intensidade do sinal com a potência de microonda para o radical protonado em concentrações de 0,1% e de 1,0% no cristal. O mesmo é mostrado para o caso do marcador deuterado na figura 4.29. É evidente o efeito de saturação nas linhas principais e a resistência em saturar das linhas satélites. Mais detalhes serão discutidos no capítulo seguinte.

IV.4 - Medidas à Baixa Temperatura

Com o objetivo de caracterizar o tipo de interação que produzem grande alargamento das linhas em torno de -140°C , observado para o marcador protonado [112], foram realizados novos

Figura 4.28 - Dependência da intensidade das linhas satélites e principal com a potências de microonda para o radical protonado. O campo está orientado no plano ab a 45° do eixo a . Os símbolos abertos se referem às linhas principais e os fechados às linhas satélites. Em (a) a concentração do radical no cristal é de 0.1% e em (b) é de 1.0%.

Figura 4.2.9 - Dependência das intensidades das linhas satélite e principal com a potência de microonda para o radical deuterado. O campo magnético está orientado no plano ab a 45° do eixo a . Os símbolos abertos se referem as linhas principais e os símbolos cheios às linhas satélites. Em (a) a concentração do radical no cristal é de 0.1% e em (b) é de 1.0%.

experimentos à baixa temperatura com os radicais protonado e deuterado. As figuras 4. a 4.3 mostram espectros em diferentes temperaturas, para os marcadores protonado e deuterado, com o campo magnético ao longo do eixo a, eixo c, a 45° no plano bc, e a 45° no plano ac respectivamente. Na direção do eixo a o alargamento das linhas do radical protonado, a partir de -130°C , faz desaparecer totalmente a resolução da estrutura hiperfina da componente A_{yy} do radical; enquanto que o aumento de largura de linha para o radical deuterado, no intervalo de temperatura considerado, é pequeno e provavelmente causado apenas pela pequena diminuição do tempo de relaxação spin-spin que geralmente ocorre em baixas temperaturas. Na direção do eixo c observa-se novamente o aumento considerável da largura de linha para o radical protonado e apenas um pequeno aumento para o radical deuterado que não causa o desaparecimento da estrutura superhiperfina. Na orientação a 45° no plano bc o alargamento das linhas para o radical protonado faz desaparecer a estrutura hiperfina das componentes na orientação do eixo x, e na orientação a 45° no plano ac faz desaparecer a resolução dos dubletos. Este efeito apresentado para os espectros em quatro orientações do campo aparece para todas as orientações. A interpretação deste efeito já foi mencionada no final da secção IV.1 e será abordada em mais detalhes no capítulo de discussões e conclusões.

IV.5 - Avaliação dos tempos de relaxação T_1 e T_2

O método da saturação contínua foi usado para avaliar os tempos de relaxação T_1 e T_2 dos radicais protonados e deuterado para diferentes temperaturas e diferentes orientações do campo magnético no cristal. Com a finalidade de ilustrar a maneira

Figura 4.30 - Espectros em diferentes temperaturas para a orientação do campo na direção do eixo a, a) radical protonado; b) radical deuterado.

Figura 4.31 - Espectros do radical protonado em diferentes temperaturas para a orientação do campo na direção do eixo c.

Figura 4.32 - Espectros do radical deuterado em diferentes temperaturas para a orientação do campo na direção do eixo $\underline{c}$.

Figura 4.33 - Espectros do radical protonado em diferentes temperaturas para o campo orientado a 45° no plano bc.

Figura 4.34 - Espectros do radical deuterado em diferentes temperaturas para o campo orientado a 45° no plano bc.

Figura 4.35 - Espectros do radical protonado em diferentes temperaturas para o campo orientado a 45° no plano ac.

Figura 4.3.6 - Espectros do radical deuterado em diferentes temperaturas para o campo orientado a 45° no plano ac.

como foram feitas as determinações será apresentada a sequência de etapas, em maiores detalhes, para duas orientações do campo e para os dois radicais. As figuras 4.37 e 4.38 mostram os espectros dos radicais protonado e deuterado respectivamente em diferentes níveis de saturação para a orientação do campo magnético ao longo do eixo a do cristal. Os espectros do radical protonado, de menor resolução que os do deuterado, praticamente perdem a sua resolução em alta potência de microonda devido o alargamento das linhas. A outra orientação mostrada é a direção do eixo b do cristal (figuras 4.39 e 4.40) onde observa-se, para o radical deuterado, a resolução de um dubleto em cada uma das três componentes (baixo campo, central e de campo alto) que tende a desaparecer quando a potência é aumentada. Para o radical protonado, cujo espectro é constituído de três linhas largas, ocorre uma pequena deformação das linhas com o aumento da potência produzida pela presença das linhas satélites embutidas na envoltória de cada componente; estas linhas satélites, de saturação mais difícil que as linhas principais levam a um alargamento maior que o real. No entanto, este tipo de efeito não produz alterações significativas nas determinações T_1 e T_2 .

Os gráficos em escala logaritimica das intensidades das linhas divididas pela raiz quadrada da potência de microonda correspondente ($\log I/\sqrt{P}$) versus a potência ($\log P$), para diferentes temperaturas, estão apresentados nas figuras 4.41 a 4.44 para as mesmas orientações citadas.

Nos espectros há uma seta indicando a linha em que foram obtidas as medidas das intensidades em diferentes potências. Os valores de cada curva do gráfico foram multiplicados por uma constante para facilitar a visualização no gráfico. Este tipo de gráfico é utilizado para a determinação dos parâmetros -

Figura 4.3.7 - Espectros do radical protonado em diferentes nveis de sa
turao para o campo orientado ao longo do eixo a.

Figura 3.38 - Espectros do radical deuterado em diferentes níveis de sa
turaçã~o para o campo orientado ao longo do eixo a.

Figura 4.39 - Espectros do radical protonado em diferentes níveis de saturação para o campo orientado ao longo do eixo b.

Figura 4.40 - Espectros do radical deuterado em diferentes níveis de saturação para o campo orientado ao longo do eixo $\underline{b}$.

Figura 4.41 - Curvas de saturação contínua para o radical protonado em diferentes temperaturas para o campo orientado ao longo do eixo a, usadas para determinar os parâmetros $P_{1/2}$ e b.

Figura 4.42 - Curvas de saturação contínua para o radical deuterado em diferentes temperaturas para o campo orientado ao longo do eixo a, usadas para determinar os parâmetros $P_{1/2}$ e b.

Figura 4.43 - Curvas de saturação contínua para o radical protonado em diferentes temperaturas para o campo orientado ao longo do eixo b, usadas para determinar os parâmetros $P_{1/2}$ e b.

Figura 4.44 - Curvas de saturação contínua para o radical deuterado em diferentes temperaturas para o campo orientado ao longo do eixo b , usadas para determinar os parâmetros $P_{1/2}$ e b .

$P_{1/2}$ e b que são, respectivamente, o parâmetro de meia saturação e o parâmetro de não homogeneidade do alargamento da linha (veja a equação II-4.28). O valor de $P_{1/2}$ é o valor de P em que ocorre a intersecção das retas de baixa e de alta potência e o valor de $-b$ é igual a duas vezes o coeficiente de inclinação da reta na região de alta potência. Desse modo, têm-se que:

$$b = -2 \frac{\log y_1 - \log y_2}{\log x_1 - \log x_2}$$

A partir do valor de b determina-se através da figura 2.8 o valor do fator de correção $K(b)$, calculado por Castner [2.19], pela equação (II-4.23):

$$T_2 = \frac{2.K(b)}{\sqrt{3} \gamma \Delta H_{pp}} = 6,55834658 \frac{K(b)}{\Delta H_{pp}} \times 10^{-7} \text{ seg}$$

onde $= 1,760658 \times 10^7 \cdot \text{gauss}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$

Da equação (II-4.22) obtém-se a expressão de T_1 :

$$T_1 = \frac{1}{\gamma^2 \cdot H_{1/2}^2 \cdot T_2} = \frac{201,6 \times 10^{14}}{P_{1/2} \cdot T_2}$$

O valor de $H_{1/2}^2$ (gauss) considerou-se como $0,0016 \cdot P_{1/2}$ (mw) (veja a secção III - 7).

A tabela IV.2 apresenta os valores de T_1 e T_2 obtidos, bem como os valores dos parâmetros usados nos cálculos, para diferentes temperaturas e diferentes orientações da amostra com o radical protonado. De maneira idêntica para o radical deuterado os resultados são apresentados na tabela IV.3.

TABELA IV-2: *Parâmetros usados nos cálculos e valores obtidos de T_1 e T_2 para diferentes temperaturas e diferentes orientações do cristal com o radical protonado.*

Orientação	T(°C)	b	K(b)	ΔH_{pp} (G)	$T_2 (10^{-8} \text{ s})$	$P_{\frac{1}{2}} (\text{mw})$	$T_1 (10^{-5} \text{ s})$
eixo a	20,0	1,98	1,46	3,2	3,0	2,5	2,7
	0,0	1,89	1,48	3,2	3,0	2,1	3,2
	-54,7	1,89	1,48	3,2	3,0	2,4	2,8
	-100,0	1,89	1,48	3,2	3,0	2,4	2,8
	-140,8	1,64	1,54	22,0	0,5	3,2	12,6
	-164,3	1,49	1,60	21,2	0,5	1,7	23,7
eixo b	19,4	1,57	1,57	9,4	1,1	1,7	10,8
	-0,4	1,65	1,54	9,6	1,1	1,7	10,8
	-54,7	1,68	1,54	10,0	1,0	1,6	12,6
	-100,0	1,76	1,51	10,0	1,0	2,6	7,8
	-140,5	1,70	1,53	10,4	1,0	1,7	11,8
	-167,7	1,64	1,55	11,0	0,9	1,1	20,4
eixo c	26,1	1,59	1,56	9,4	1,1	1,6	11,4
	0,1	1,54	1,58	9,6	1,1	1,6	11,4
	-54,7	1,50	1,59	10,4	1,0	1,6	12,6
	-100,9	1,71	1,53	10,6	1,0	2,6	7,8
	-140,1	1,69	1,53	11,0	0,9	1,2	18,7
	-167,8	1,40	1,63	11,4	0,9	0,6	37,3
eixo x	25,2	2,00	1,45	4,0	2,4	5,6	1,5
	1,0	1,89	1,48	4,0	2,4	4,0	2,1
	-54,3	1,98	1,46	4,0	2,4	4,2	2,0
	-100,3	1,82	1,49	4,0	2,4	4,8	1,8

Orientação	T(°C)	b	K(b)	ΔH_{pp} (G)	T ₂ (10 ⁻⁸ s)	P _{1/2} (mW)	T ₁ (10 ⁻⁵ s)
eixo Z	25,2	1,68	1,54	5,6	1,8	3,3	3,4
	1,0	1,56	1,57	6,2	1,7	3,0	4,0
	-54,3	1,45	1,61	6,2	1,7	1,9	6,2
	-100,3	1,48	1,60	6,6	1,6	1,4	9,0
	-140,0	1,56	1,57	8,2	1,3	1,1	14,1
	-162,0	1,58	1,57	8,4	1,2	0,7	24,0
plano AB:45°	17,8	1,92	1,47	5,2	1,9	1,8	5,9
	0,0	1,92	1,47	5,2	1,9	1,7	6,2
	-54,8	1,86	1,59	5,2	1,9	1,7	6,2
	-100,0	1,92	1,47	6,6	1,5	3,0	4,5
	-140,7	1,97	1,46	9,0	1,1	2,4	7,6
	-167,3	2,07	1,43	9,6	1,0	2,2	9,2
plano AC:45°	25,7	1,86	1,49	3,0	3,3	3,2	1,9
	0,8	1,95	1,46	3,0	3,2	3,8	1,7
	-55,1	2,00	1,45	3,0	3,2	3,1	2,0
	-101,0	1,97	1,46	3,4	3,2	2,4	2,6
	-140,1	1,79	1,51	11,2	0,9	2,9	7,7
	-168,0	1,87	1,48	10,8	0,9	1,8	12,4
plano BC:60°	26,0	1,48	1,60	6,0	1,8	2,0	5,6
	0,0	1,44	1,61	6,0	1,8	1,5	7,5
	-54,2	1,41	1,62	6,8	1,6	1,3	9,7
	-101,0	1,46	1,61	6,8	1,6	1,2	10,5
	-140,0	1,60	1,56	8,0	1,3	1,0	15,5
	-164,0	1,66	1,54	8,4	1,2	0,8	21,0

TABELA IV-3: *Parâmetros usados nos cálculos e valores obtidos de T_1 e T_2 para diferentes temperaturas e diferentes orientações do cristal com o radical deuterado.*

Orientação	T(°C)	b	K(b)	ΔH_{pp} (G)	$T_2 (10^{-8} s)$	$P_1 \frac{(mw)}{2}$	$T_1 (10^{-5} s)$
eixo a	24,0	2,24	1,39	3,2	2,9	3,5	2,0
	0,1	1,77	1,51	3,2	3,1	2,5	2,6
	-54,9	1,80	1,50	3,2	3,1	2,0	3,3
	-100,8	1,89	1,47	3,2	3,0	1,4	4,8
	-140,0	2,14	1,41	3,2	2,9	1,3	5,3
	-164,5	2,10	1,42	3,2	2,9	0,9	7,7
eixo b	24,0	1,81	1,50	3,0	3,3	2,2	2,8
	0,4	1,57	1,57	3,0	3,4	1,6	3,7
	-55,0	1,53	1,59	2,8	3,7	0,9	6,1
	-101,0	1,66	1,54	2,8	3,6	0,8	7,0
	-140,6	1,63	1,55	2,8	3,6	0,7	8,0
	-160,0	1,68	1,54	3,2	3,2	0,6	10,5
eixo c	26,5	2,00	1,45	2,0	4,8	1,8	2,3
	0,5	2,02	1,44	2,0	4,7	1,2	3,6
	-55,0	1,85	1,49	2,0	4,9	0,7	5,9
	-101,9	1,75	1,52	2,0	5,0	0,5	8,1
eixo X	27,9	2,14	1,41	3,4	2,7	3,2	2,3
	0,0	2,12	1,42	3,4	2,7	2,8	2,7
	-54,3	2,08	1,43	3,6	2,6	2,0	3,9
	-100,5	2,15	1,41	3,6	2,6	1,7	4,6
	-141,5	1,60	1,56	4,0	2,6	1,2	6,5
	-160,0	2,08	1,43	4,0	2,3	1,0	8,8

Orientação	T(°C)	b	K(b)	ΔH_{pp} (G)	$T_2 (10^{-8} s)$	$P \frac{1}{2} (mw)$	$T_1 (10^{-5} s)$
eixo Z	27,0	1,86	1,59	4,8	2,0	1,2	8,4
	0,0	1,74	1,52	4,8	2,1	0,8	12,0
	-54,3	1,90	1,48	4,4	2,2	0,5	18,3
	-100,5	1,78	1,51	4,4	2,3	0,4	21,9
	-141,5	1,78	1,50	4,4	2,2	0,4	22,9
	-160,0	1,74	1,52	4,8	2,1	0,2	48,0
plano AB:45°	24,0	1,62	1,55	3,4	3,0	1,7	4,0
	-0,2	1,82	1,49	3,4	2,9	3,8	1,8
	-55,1	1,99	1,45	3,6	2,6	3,6	2,2
	-101,0	2,00	1,45	3,6	2,6	3,1	2,5
	-140,0	1,87	1,48	4,0	2,4	2,0	4,2
	-168,8	1,97	1,45	4,0	2,4	1,7	4,9
plano AC:45°	22,5	1,78	1,51	2,0	5,0	3,7	1,1
	0,4	1,68	1,54	2,0	5,0	2,6	1,6
	-54,9	1,80	1,50	2,0	4,9	2,2	1,9
	-100,0	1,90	1,48	2,4	4,0	1,6	3,2
	-140,4	1,72	1,52	2,6	3,8	0,9	5,9
	-165,3	1,63	1,55	2,6	3,9	0,7	7,4
plano BC:60°	26,0	1,61	1,56	4,8	2,1	1,0	9,6
	0,0	1,59	1,56	4,8	2,1	0,8	12,0
	-54,5	1,59	1,56	4,8	2,1	0,4	24,0
	-100,8	1,51	1,59	5,0	2,1	0,3	32,0
	-140,2	1,48	1,60	5,4	1,9	0,2	53,0
	-162,3	1,40	1,63	6,0	1,8	0,1	112,0

A figura 4.45 mostra os gráficos do tempo de relaxação spin-spin, T_2 , e da velocidade de relaxação spin-rede, T_1^{-1} versus a temperatura para a orientação do eixo a do cristal com o radi-

cal protonado (linhas contínuas). O espectro correspondente em baixa potência foi inserido na figura, onde foi indicada por uma seta a linha na qual foram feitas as medidas de intensidades em diferentes potências. A figura 4.4 mostra o mesmo para o caso do radical deuterado. Como em -140°C os espectros do radical protonado perdem a resolução resultando em uma única linha larga as medidas em -140 e -164°C foram feitas na linha envoltória. Com isso ocorreu uma diminuição brusca no valor de T_2 e um consequente aumento em T_1 pelo fato da largura de linha da envoltória ser bem maior. O valor de T_2 não muda nas temperaturas de 20 a -100°C e a largura de linha também permanece a mesma nesta faixa de temperatura, e no entanto, a resolução em -100°C é menor indicando que a largura real da linha aumentou. A maneira usada para contornar este problema foi a simulação dos espectros em todas as temperaturas a fim de obter a largura de linha de cada espectro em baixa potência. A tabela IV-4 apresenta os valores de ΔH_{pp} obtidos para ambos os radicais.

TABELA IV-4: Os valores de ΔH_{pp} do espectro na direção do eixo a obtidos por simulação; os parâmetros usados ΔH_{env} : a largura pico a pico do espectro e T_{aa} : o desdobramento superhiperfino; e os nossos valores de T_2 e T_1 em várias temperaturas e para os dois radicais.

<u>PROTONADO</u>	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{env} \text{ (G)}$	$T_{aa} \text{ (G)}$	ΔH_{pp}	$T_2 (10^{-8} \text{ s})$	$T_1 (10^{-5} \text{ s})$
	20,0	22,0	5,0	4,8	2,0	4,0
	0,0	22,0	5,1	4,9	2,0	4,8
	-54,7	22,4	5,2	5,0	1,9	4,4
	-100,0	23,0	5,4	5,5	1,8	4,7
	-140,8	22,0	5,8	7,2	1,4	4,5
	-164,3	21,0	6,2	8,0	1,3	9,1

Figura 4.45 - Tempo de relaxação spin-spin, T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical protonado com o campo orientado ao longo do eixo a do cristal: no espectro está indicada a linha onde foi medida a intensidade em diferentes níveis de saturação. No caso da curva tracejada a

Figura 4.46 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical deuterado com o campo orientado ao longo do eixo do cristal. No espectro está indicada a linha onde foi medida a intensidade em diferentes níveis de saturação. No caso da curva tracejada a largura de linha foi obtida por simulação de espectro.

<u>DEUTERADO</u>	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{env}}(\text{G})$	$T_{\text{aa}}(\text{G})$	ΔH_{pp}	$T_2(10^{-8}\text{s})$	$T_1(10^{-5}\text{s})$
	24,0	22,0	5,0	4,0	2,3	2,5
	0,1	22,0	5,2	4,1	2,4	3,4
	-54,9	22,4	5,4	4,3	2,3	4,4
	-100,8	22,8	5,6	4,5	2,1	
	-140,0	23,6	6,0	4,7	2,0	7,8
	-164,5	23,8	6,2	4,8	1,9	11,8

Também estão tabelados: ΔH_{env} - medida da largura total pico a pico do espectro, T_{aa} - desdobramento superhiperfino que deu o melhor ajuste e os novos valores de T_2 e T_1 . O desdobramento hiperfino de melhor ajuste foi $A_{\text{yy}}=6,4\text{G}$. É interessante o aumento no valor de T_{aa} na medida que a temperatura diminui. As novas curvas de T_2 e T_1^{-1} em função da temperatura são as linhas tracejadas das figuras 4.45 e 4.46.

O método da saturação contínua para avaliar T_1 e T_2 é mais preciso quando a linha escolhida para medir as intensidades nas diferentes potências de microonda é proveniente de um único centro paramagnético e apresenta boa resolução, ou seja, quando esta linha fica bem isolada das demais. No caso em que há uma pequena sobreposição das linhas no espectro em baixa potência tem-se um aumento da sobreposição em potências mais altas devido ao alargamento das linhas com o aumento da potência, e dessa forma, as intensidades medidas não são precisamente as intensidades reais. Neste sistema de estudo, as linhas mais convenientes para realizar as medidas são as linhas de campo alto de alguns espectros no plano bc, por serem de um único centro, estarem bem isoladas e não apresentarem nenhuma estrutura superhiperfina resolvida. Além disso, estas linhas são as mais convenientes para a comparação dos tempos de relaxação do radical protonado e do deuterado. Duas orientações no plano bc que satisfazem estas con

dições foram escolhidas. Uma delas é a orientação do eixo principal z de um centro e do eixo principal x do outro centro. A outra orientação faz um ângulo de 15° com a anterior e está a 60° do eixo b no plano bc . Os gráficos de T_2 e T_1^{-1} versus a temperatura para os dois radicais estão apresentados para o eixo z na figura 4.47 e para a orientação a 60° do eixo b no plano bc na figura 4.48. Os espectros correspondentes de cada orientação para os dois radicais estão inscritos nas figuras onde as linhas utilizadas nas medidas estão indicadas. Para estas duas orientações os valores de T_1 e T_2 obtidos para o radical protonado são menores que os do radical deuterado em toda a faixa de temperatura e a velocidade da relaxação spin-rede de ambos os radicais é diretamente proporcional à temperatura a menos do valor obtido em temperatura ambiente que geralmente foge um pouco da linearidade dando valores ligeiramente superior. O erro estimado para estas avaliações é $\pm 10\%$ do valor. Este erro está indicado no gráfico por barras para alguns valores que estão mais deslocados do comportamento linear.

Na orientação do eixo x do radical a resolução do espectro do radical protonado não é tão boa quanto a do radical deuterado e nas duas temperaturas abaixo de -100°C as linhas não estão resolvidas, por isso não foram feitas as avaliações nestas duas temperaturas. Os gráficos estão apresentados na figura 4.49. Os valores de T_2 e T_1 obtidos para o radical protonado são ligeiramente inferiores aos do radical deuterado. Os valores de T_1^{-1} para o radical deuterado apresentam boa linearidade com a temperatura e os valores do radical protonado também podem ser considerados como função linear da temperatura dentro do erro estimado.

Os gráficos de T_2 e T_1^{-1} em função da temperatura para

Figura 4.47 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado ao longo do eixo z do radical. Nos espectros estão indicados as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.48 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado a 60° no plano bc do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.49 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado ao longo do eixo x do radical. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

a orientação a 45° dos eixos no plano ab estão apresentados na figura 4.50. Nesta orientação a linha mais conveniente para observar comparativamente a relaxação dos dois tipos de radicais é a linha central do espectro (indicada na figura) onde não há nenhuma estrutura superhiperfina resolvida em ambos os espectros e a linha fica bem isolada das demais. Há uma diminuição pronunciada nos valores de T_2 para o radical protonado entre as temperaturas -60 e -140°C e uma pequena diminuição para o radical deuterado que pode ser considerada linear em toda a faixa de temperatura. É possível traçar uma reta sobre os valores das velocidades de relaxação spin-rede do radical deuterado considerando o erro estimado. Para o caso do radical protonado, se o comportamento linear for considerado, há uma descontinuidade na região entre -100 e -55°C e as retas nas regiões de -164 a -100°C e -55 a 25°C possuem inclinações diferentes. Para esta orientação os valores de T_2 do radical protonado também são menores que os do radical deuterado. No entanto, os valores de T_1 são menores para o radical deuterado invertendo o resultado da comparação em relação às orientações mencionadas anteriormente.

A figura 4.51 mostra os mesmos tipos de gráficos para a orientação a 45° dos eixos no plano ac. Os espectros de ambos os radicais para esta orientação apresentam um desdobramento das linhas em dubleto e ocorre uma pequena sobreposição das linhas desdobradas. As medidas foram tomadas em uma das linhas do dubleto central; e como a partir de -140°C o dubleto perdeu a resolução para o radical protonado as medidas foram feitas na envoltória. Dessa forma ocorreu a descontinuidade nas curvas de T_2 e T_1^{-1} em função da temperatura, devido a largura de linha da envoltória ser bem maior, como no caso da orientação do eixo a. Novamente observa-se que os valores de T_2 são menores para o radical

Figura 4.50 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado a 45° no plano ab do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.51 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para os radicais protonado e deuterado com o campo orientado a 45° no plano ac do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

protonado e não há diferenças significativas entre os valores de T_1 dos dois radicais.

Os gráficos para as orientações dos eixos b e c do cristal com o radical deuterado estão apresentados na figura 4.52. O espectro na direção do eixo b possui a resolução de um dubleto nas três componentes enquanto que, no espectro da direção do eixo c há a resolução de um quarteto em cada componente. Isto ocorre porque o desdobramento superhiperfino do segundo próton vizinho ao radical não encontra-se resolvido para a orientação do eixo b. Dessa forma, torna-se difícil a comparação entre os valores obtidos para estas duas orientações. No caso do radical deuterado a linha perde a resolução nas temperaturas de -140°C e -164°C para potências altas impedindo as avaliações. Sobre os valores de T_1^{-1} em função da temperatura para ambos os radicais seria possível traçar uma curva parabólica ou duas retas com inclinações diferentes distinguindo as regiões de temperaturas mais baixas (-164 a -55°C) e de temperaturas mais altas (-55 a 26°C).

Os espectros nas direções dos eixos b e c do cristal com o radical protonado são constituídos de três linhas largas não havendo nenhuma resolução de desdobramentos superhiperfinos. Neste caso pode ser feita a comparação entre os valores de T_1 e T_2 para estas duas orientações, entretanto, estas orientações não são convenientes para a comparação com os valores do radical deuterado. Os gráficos para o radical protonado estão apresentados na figura 4.53. Devido ao fato da largura de linha ser bastante grande os valores de T_2 estimados são relativamente curtos e os valores de T_1 são relativamente longos. Os valores de T_1^{-1} apresentam uma descontinuidade nas temperaturas entre -100 e -55°C sendo possível traçar duas retas com inclinações diferentes pe-

Figura 4.52 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical deutera- do com o campo orientado ao longo dos eixos b e c do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

Figura 4.53 - Tempo de relaxação spin-spin T_2 e velocidade de relaxação spin-rede T_1^{-1} em função da temperatura para o radical protonado com o campo orientado ao longo dos eixos $\underline{b}$ e $\underline{c}$ do cristal. Nos espectros estão indicadas as linhas onde a intensidade foi medida em diferentes níveis de saturação.

los pontos nas regiões de -164 a -100°C e de -55 a 25°C .

CAPÍTULO V

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

V.1 - Determinação dos Tensores Superhiperfinos

A substituição do radical nitróxido protonado pelo radical deuterado no sistema de estudo em pauta aumentou a resolução dos espectros de RPE permitindo a determinação de dois tensores superhiperfinos dos protons mais próximos do radical, além dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ previamente determinados a partir dos espectros com o radical protonado.

O aumento da resolução dos espectros do radical deuterado em relação ao protonado foi a única diferença observada nos espectros de ambos os radicais. Os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ dos dois tipos de radicais são idênticos evidenciando que a substituição dos protons dos grupos metilas do radical por deuteronos não alterou a distribuição eletrônica em torno do grupo N-O e nem as características da ligação do radical no cristal.

Os espectros em diferentes concentrações do radical no cristal (0.1% e 1.0%) são idênticos a menos da intensidade do sinal que para os cristais com 1.0% de concentração é cerca de 10 vezes maior. Este fato assegura que não há interação spin-spin dos radicais entre si e que o sistema de spin pode ser considerado como um sistema diluído; de maneira que, todos os desdobramentos em dubletos que aparecem nos espectros são, devido à interação do eletrão com os protons das hidroxilas das moléculas vizinhas do radical no cristal.

O marcador de spin liga-se à estrutura cristalina em duas possíveis orientações dando origem a dois centros paramagnéticos

ticos. As medidas experimentais nos planos definidos pelo sistema de eixos cristalográficos são aquelas em que os desdobramentos superhiperfinos são maiores; aparecendo resolvido, o maior deles, para muitas orientações do campo magnético. No plano ac e ab os dois centros são praticamente equivalentes. O fato dos centros não serem perfeitamente equivalentes nestes planos faz com que as formas de linhas dos espectros nas regiões de campo baixo, central e de campo alto não estejam desdobradas da mesma maneira. Isto torna a simulação dos espectros nestes dois planos muito trabalhosa pela necessidade de levar em conta mais dois parâmetros de ajuste - uma pequena diferença de fator- g , Δg , e uma pequena diferença no desdobramento hiperfino, ΔA . Em contrapartida, o fato do eixo a ser um dos eixos principais dos tensores $\bar{g}$, $\bar{A}$ e superhiperfinos tornou possível a determinação dos dois tensores superhiperfinos realizando a simulação apenas para algumas orientações nos planos ac e ab , e para a maioria das orientações no plano bc onde ela é mais fácil devido à boa separação das linhas dos dois centros paramagnéticos e dos valores dos desdobramentos serem relativamente grandes neste plano.

Os resultados sobre tensores superhiperfinos na literatura, para radicais nitróxidos, são bastante escassos. Um trabalho muito interessante de Kispert (1982) [5.1] onde foram determinados os tensores superhiperfinos dos prótons vizinhos ao TEM POL na estrutura cristalina, usando a técnica de ENDOR, é uma boa referência para efeitos de comparação com os resultados deste trabalho. Os autores introduziram o marcador de spin TEMPOL como impureza no monocristal obtido de uma mistura de 1:1 do composto (I), molécula do cristal estudado no presente trabalho e do composto 2'-hidroxi-2,4,4,7,4'-pentametilflavan. As duas tabelas seguintes apresentam os resultados de Kispert e os resultados obti

dos neste trabalho que são reescrito novamente para facilitar a comparação.

Tabela V-1: Tensores dos protons vizinhos ao TEMPOL, obtidos por Kispert (1982) [5.1] através da técnica de ENDOR. Autovalores em relação às direções dos eixos principais do radical e distância efetiva dos protons $\langle r \rangle$.

	Autovalores (Gauss)	$\langle r \rangle$ (A ⁰)	Autovetores		
			X	Y	Z
Proton 1					
	-4,2		0,097	0,993	-0,066
	-2,7		0,581	-0,116	-0,806
	6,0	2,07	0,808	-0,116	-0,806
A _{iso}	-0,3				
Proton 2					
	4,5		-0,456	-0,632	0,626
	4,0		0,352	0,774	0,526
	-6,3	2,09	0,817	0,019	-0,576
A _{iso}	0,7				

Tabela V-2: Tensores superhiperfinos dos protons vizinhos ao TEMPOL no cristal. Autovalores, autovetores em relação aos eixos cristalográficos e aos eixos principais do radical e distância efetiva dos protons $\langle r \rangle$.

	Autovalores	<r> (A°)	Autovetores					
	(Gauss)		X	Y	Z	A	B	C
Proton 1								
	-5,2		0,000	1,000	0,000	1,000	0,000	0,000
	+5,4		0,584	0,000	0,812	0,000	0,987	0,161
	-5,1	2,01	0,812	0,000	-0,584	0,000	0,161	-0,987
A _{iso}	-1,6							

	Autovalores (Gauss)	<r> (A°)	Autovetores					
			X	Y	Z	A	B	C
Proton 2								
	+2,0		0,000	1,000	0,000	1,000	0,000	0,000
	-1,7		0,432	0,000	-0,902	0,000	0,943	-0,332
	-2,7	2,72	-0,902	0,000	-0,432	0,000	-0,332	-0,943
A _{iso}	-0,8							

Os autovalores do tensor do proton 1 estão próximos - dos autovalores dos tensores dos protons 1 e 2 obtidos por Kispert, enquanto os autovalores do tensor do proton 2 são menores. O valor do acoplamento isotrópico, -1,6G, para o proton 1 indica que a função de onda eletrônica tem valor significativo na posição - deste proton produzindo uma razoável interação de contato. Para o proton 2 o valor do acoplamento isotrópico é menor (0,8G) e es- tá próximo dos valores encontrados por Kispert. Neste caso a in- teração superhiperfina é basicamente dipolar. Os valores do aco- plamento isotrópico não dependem apenas da distância que o pro- ton está do radical mas também da sua direção. Geralmente encon- tra-se valores maiores de acoplamento isotrópico quando o pro- ton está na direção do orbital 2p π e valores pequenos quando es- tes estão situados no plano nodal do orbital.

Quanto aos autovetores é interessante observar que o tensor do proton 1 no trabalho de Kispert tem uma componente - principal que está orientada praticamente na direção principal y do radical (para o autovalor -4,2G) combinando com os resultados aqui obtidos onde uma das componentes de cada tensor dos protons coincide com a direção principal y do radical.

Para calcular a distância efetiva entre os protons e a distribuição eletrônica do radical, <r> , neste caso particular,

é mais conveniente utilizar a componente positiva. Como a interação isotrópica do proton 1 produz um desdobramento de -1,6G e o valor da componente positiva é +5,4G, tem-se que a interação dipolar para essa orientação é de +7,0G. O fato da orientação dipolar ter um valor alto e positivo indica que para esta orientação grande parte da densidade eletrônica está contribuindo positivamente para o valor do desdobramento, ou seja, a expressão da dependência angular da equação (I-1), $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$, tem um valor próximo do seu valor máximo igual a 2. Em outras palavras, todos os elementos diferenciais da densidade eletrônica, $\Delta\rho$, fazem um ângulo θ , entre a direção do campo magnético e a direção que une o proton ao elemento diferencial, próximo de zero (veja capítulo I). Pelo motivo citado acima esta é uma orientação favorável para efetuar o cálculo da distância entre o proton e a densidade eletrônica.

A energia de interação dipolar que produz um desdobramento de 7,0G é dada por:

$$E_d = (\Delta\nu) = 6,6 \times 10^{-27} \text{ erg.s. } 7,0\text{G} \cdot 2,8 \times 10^6 \text{ Hz/G}$$

$$E_d = 12,94 \times 10^{-20} \text{ erg}$$

Por outro lado, a energia que produz tal desdobramento é dada pela equação (I-1) transcrita abaixo:

$$E_d = g_e g_N \beta_e \beta_N \frac{\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle}{r^3}$$

com $g_e = 2,0023$, $g_N = 5,5855$, $\beta_e = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/G}$ e $\beta_N = 0,505 \times 10^{-23} \text{ erg/G}$. Considerando o valor da expressão $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ igual a 2, tem-se que:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{12,94 \times 10^{-20}}{10,48 \times 10^{-43}}$$

$$e \langle r \rangle = \left(\frac{10,48 \times 10^{-43}}{12,94 \times 10^{-20}} \right)^{1/3} = 2,01 \text{ \AA}$$

Convém notar que esta distância é a distância média efetiva obtida do valor médio de $\frac{1}{r^3}$ para o qual é extraída a raiz cúbica e representa portanto uma aproximação.

Um cálculo semelhante foi feito para o proton 2 considerando a contribuição dipolar positiva de 2,8G e a expressão $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ igual a 2 e obteve-se o valor de $\langle r \rangle = 2,72 \text{ \AA}$.

O valor de $\langle r \rangle$ do proton 1 não difere significativamente dos valores encontrados por Kispert, no entanto, o proton 2 no sistema de estudo do presente trabalho encontra-se mais distanciado do radical.

Desde que, os tensores dos protons 1 e 2 do trabalho de Kispert tem as direções do maior desdobramento muito próximas, ou diferindo por 180° , os autores concluem que os protons são aqueles que formam ponte de hidrogênio com o grupo N-O. O fato de existirem dois acoplamentos superhiperfinos (protons 1 e 2) pode ser devido a existência de dois sítios de ligação no cristal em que há a formação de pontes de hidrogenio aproximadamente iguais do radical com a hidroxila da molécula I ou com a hidroxila da molécula II, já que existem dois tipos de moléculas na matriz cristalina cuja estrutura não é conhecida. É interessante observar que a direção do maior desdobramento, que é a direção aproximada da posição do proton, é bem próxima do plano xy do radical e forma um angulo de 37° com o eixo x.

A direção do maior desdobramento do proton 1 no sistema do presente trabalho pertence ao plano xz e está a 54° do eixo x. A figura 5.1a mostra a direção do maior desdobramento do proton 1 em relação ao radical. Como a direção do proton deve es

Figura 5.1 - a) Desenho indicando a posição aproximada do hidrogenio que forma ponte com o radical nitróxido. As direções principais $\underline{x}$ e $\underline{z}$ do radical e a direção da ponte de hidrogenio pertencem ao plano bc do cristal.

b) Projeção da estrutura cristalográfica do TEMPOL obtida por Lajzerowicz-Bonneteau e col.(1972) [1.11].

tar próxima da direção do maior desdobramento e a ponte de hidrogênio geralmente é feita com o átomo de oxigênio do radical com uma distância de aproximadamente $1.5\text{\AA}$ [5.2, 5.3], é possível fazer uma avaliação aproximada da posição do próton.

É interessante comparar a figura 5.1a com a figura 5.1b que apresenta os dados da estrutura cristalográfica do TEMPOL obtidos por Lajzerowicz-Bonneteau e col. (1972) [1.11]. Nesse caso a direção do hidrogênio que forma ponte com o oxigênio do radical é aproximadamente paralela ao eixo z do radical.

A direção do maior desdobramento do proton 2 está na direção do eixo principal y do radical e a distância média do proton à densidade eletrônica é de $2,72\text{\AA}$, desse modo, é bastante provável que este proton não forme ponte com o radical.

V.2 - Linhas Satélites

As linhas satélites foram primeiramente observadas por Zelds e Livingston (1954) [5.4] nos ácidos HClO_4 , H_2SO_4 e H_3PO_4 a 77°K após irradiação gama de Co^{60} . Medidas sistemáticas em diferentes frequências mostraram que a separação entre as linhas satélites é sempre de aproximadamente duas vezes a frequência de ressonância do proton. Esta separação não depende da distância entre o eletrôn e o proton e nem da orientação do campo magnético. Em amostras de pó observa-se a mesma separação. Os autores mencionam que as intensidades das linhas satélites dependem do inverso do quadrado do campo magnético ($|a|/H^2$) e que estas linhas são mais difíceis de saturar que as linhas principais.

Todas essas observações de Zelds e Livingston foram confirmadas neste trabalho. A separação entre as linhas satélites é constante para todas as orientações do campo. As linhas es

tão posicionadas a $\pm 5,6\text{G}$ da linha principal para um campo de 3250G (banda X) e a $\pm 20,7\text{G}$ para um campo de 12510G (banda Q). A intensidade das linhas satélites em banda Q são muito menores - que em banda X (veja figuras 4.20, 4.22 e 4.19). As linhas satélites apresentam forte resistência à saturação. Em potências altas a intensidade da linha satélite torna-se maior que a intensidade da linha principal.

Trammell (1959) [5.5] fez cálculos para avaliar a distância do núcleo vizinho ao eletrôn baseando-se na razão entre as intensidades das linhas satélites e linhas principais. O autor baseou-se na distribuição de probabilidade do eletrôn desemparelhado e na posição dos núcleos vizinhos. Para simplificar ele desprezou o momento angular orbital do eletrôn, as interações magnéticas entre os núcleos e os momentos quadripolares dos núcleos, e considerou que a interação do eletrôn com o campo aplicado é muito mais forte que as interações com os núcleos. Trammell mostra que a razão das intensidades é proporcional ao inverso da sexta potência da distância eletrôn-núcleo. A fórmula é a seguinte:

$$\frac{I_{\text{sat}}}{I_{\text{prin}}} \approx \frac{3}{20} < \sum_i \frac{g_e^2 \beta_e^2}{H^2 r_i^6} >$$

No caso do ácido HClO_4 (após irradiação gama) a 77°K a razão das intensidades é 0,03 em baixo nível de saturação. O autor obtém o valor $r_{\text{ef}} = 1,73\text{\AA}$. Isto pode significar um próton a essa distância ou mais de um a uma distância um pouco maior. Se o eletrôn tem n núcleos vizinhos situados aproximadamente à mesma distância, a correção seria a seguinte: $r_{\text{ef}} = n^{1/6} r_{\text{ef}}$.

No sistema de estudo do presente trabalho a intensidade da linha satélite é em torno de 15% da intensidade da linha

principal em baixa potência de microonda e para um campo magnético de 3250G. Utilizando a expressão de Trammell obtém-se $r_{ef} = 1,78\text{\AA}$ considerando que o efeito seja devido a apenas um proton vizinho. Para dois protons a distância média seria $r_{ef}=1,99\text{\AA}$ e para três protons $r_{ef}=2,13\text{\AA}$. Os valores de r_{ef} para dois e três protons estão bem próximos do valor encontrado para a distância do proton mais próximo do radical através do cálculo a partir da interação dipolar eletron-proton (veja as tabelas V-1 e V-2). O fato dos valores obtidos serem menores que os esperados poderia estar indicando que há vários protons envolvidos neste tipo de interação.

Trammell menciona em seu trabalho que é possível detectar também um segundo par de linhas satélites cuja separação das linhas corresponde a quatro vezes a frequência de ressonância do proton. Estas linhas são provenientes de duas transições simultâneas de protons vizinhos absorvendo ou cedendo a energia dessa transição dupla ao eletron. A dependencia da razão de intensidades do segundo par de linhas satélites para a linha principal é $1/r_{ef}^{12}$ na expressão de Trammell. Este segundo par de linhas satélites pode ser observado nos espectros em alta potência das figuras 20 a 23 onde estas linhas estão indicadas por setas duplas.

III - Medidas à baixa Temperatura

Nos espectros de RPE do marcador protonado foi observada uma transição à baixa temperatura em torno de -140°C que faz desaparecer totalmente a resolução das linhas nas direções dos eixos principais x e y devido a um grande alargamento das linhas. Este fenômeno é explicado como devido ao congelamento do movimento de rotação dos grupos metilas do radical protonado que ocorre

para estas temperaturas. Dessa forma, pode-se sugerir que a frequência de rotação dos grupos metilas a -140°C é da ordem de $16,8 \text{ MHz}$, ou seja, são da mesma ordem que $A_{xx} \sim A_{yy}$ do tensor hiperfino do nitrogênio bem como do tensor superhiperfino do próton localizado mais próximo do radical.

IV - Relaxação Eletrônica do Radical na Matriz Cristalina

Os tempos de relaxação T_1 e T_2 foram estimados para os dois tipos de radicais, protonado e deuterado, na matriz cristalina em diversas temperaturas e orientações do campo magnético no cristal. O objetivo deste estudo é o de avaliar a contribuição dos prótons para a relaxação eletrônica, em particular dos prótons dos grupos metila. Pretende-se observar como este efeito varia com a temperatura e orientação do campo e avaliar o seu grau de importância em relação aos outros possíveis mecanismos de relaxação do radical no cristal.

As avaliações de T_1 e T_2 obtidas mais confiáveis são as das orientações do campo no plano bc a 45° e a 60° e também na orientação do eixo x e a 45° no plano ab. Isto se deve ao fato de que para estas orientações existe pelo menos uma linha bem isolada das demais onde foi possível obter as medidas corretas das intensidades. Com exceção da orientação do eixo x para o radical protonado (onde a linha utilizada perde a resolução em torno de -140°C devido a sobreposição com outras linhas) estas orientações são as mais convenientes para comparar os valores de T_1 e T_2 do radical protonado com os do radical deuterado.

Na orientação a 45° no plano bc (orientação do eixo z (fig.4.47), os valores de T_2 obtidos para o radical deuterado são praticamente constantes em todo o intervalo de temperatura -

medido, enquanto que para o radical protonado há um decréscimo - em temperaturas mais baixas sendo que em temperaturas a partir de -100°C o decréscimo é mais pronunciado devido a interação do elétron com - os prótons dos grupos metilas com movimento de rotação mais lento à baixa temperatura. Os valores de T_2 são menores para o radical protonado com uma diferença de aproximadamente 15% à temperatura ambiente e de até 40% à baixa temperatura.

Esta diferença de T_2 entre os radicais protonado e deuterado ocorre para praticamente todas as orientações do campo magnético de modo que a largura das linhas do radical deuterado são em geral menores que as do protonado (T_2 é maior). Os valores de T_1 são menores para o radical protonado sendo que essa diferença é maior a temperaturas mais altas. Como pode-se notar da figura 4.47 a dependência $\frac{1}{T_1} \times T$ pode ser aproximada por uma reta com inclinação maior para o radical protonado.

Algo muito semelhante ocorre para a orientação a 60° no plano bc (fig.4.48) que faz um ângulo de 15° com o eixo z. Os valores obtidos de T_2 para ambos os radicais estão próximos dos obtidos para a orientação do eixo z. Os valores de T_1 do radical protonado também não mudam muito em relação aos obtidos para a orientação do eixo z, no entanto, os valores do radical deuterado são maiores aumentando a margem de diferença com os valores do radical protonado ($\sim 60\%$ do valor do deuterado à temperatura ambiente e menos de 30% a baixa temperatura).

Na direção do eixo x (fig.4.49) o decréscimo em T_2 é pequeno com a diminuição da temperatura e os valores do radical protonado são cerca de 10% menores do que os do deuterado nas temperaturas mais altas nas quais foi possível obter os valores para o radical protonado. Os valores de T_1 são menores para o radical protonado (cerca de 70% do valor do deuterado). Nesta or-

orientação nota-se também que T_1 para o radical protonado varia pouco na faixa de temperatura em que foi possível a medida enquanto que T_1 para o radical deuterado varia aproximadamente da mesma forma que para as orientações mencionadas anteriormente.

Para a orientação a 45° no plano ab (fig.4.50) observa-se um decréscimo dos valores de T_2 do radical deuterado com a diminuição da temperatura. Os valores de T_2 do radical protonado são em torno de 80% do valor deuterado nas temperaturas mais altas e cerca de 40% nas temperaturas mais baixas. Novamente parece haver uma transição em T_2 ao redor de -100°C . Nesta orientação ocorre uma inversão nos valores de T_1 para os dois radicais: T_1 é maior para o radical protonado e apresenta uma mudança brusca em torno de -100°C . Além disso a dependência de T_1 com a temperatura na região de temperaturas acima de -60°C é muito fraca (semelhante ao observado no eixo x) enquanto que a baixas temperaturas (abaixo de -100°C) a dependência torna-se semelhante à do radical deuterado.

Resultados bem semelhantes foram obtidos na direção do eixo cristalográfico a que coincide com a direção principal y dos tensores g - e A - (figs.4.45 e 4.46). Aqui os valores de T_2 são praticamente idênticos para os dois radicais e T_1 para o radical protonado na faixa medida varia pouco enquanto que o radical deuterado tem uma dependência linear entre T_1^{-1} e a temperatura.

Finalmente a comparação de T_2 e T_1 nas direções cristalográficas b e c para os dois radicais (figs. 4.52 e 4.53) mostra para T_2 o comportamento esperado enquanto que T_1 parece ter comportamentos distintos em faixas de temperaturas altas (acima de -60°C) e temperaturas baixas (abaixo de -100°C) onde a veloci

dade da variação de T_1^{-1} com a temperatura é diferente. Nestas orientações não há diferenças significativas entre os dois radicais.

Conforme já foi mencionado em muitas orientações do campo magnético a dependência da T_1^{-1} em relação à temperatura pode ser aproximada por uma reta ou seja $T_1^{-1} \propto T$. Da discussão no cap.II isto deveria sugerir o mecanismo direto de relaxação spin-rede envolvendo um processo de um fonon resonante. A dificuldade em aceitar tal mecanismo está no fato de que o mesmo ocorre geralmente para temperaturas baixas, na faixa de hélio líquido, enquanto que estas medidas foram realizadas próximo de nitrogênio líquido e acima. Deste modo deve haver algum outro mecanismo para explicar estes resultados. Neste ponto é conveniente mencionar alguns trabalhos na literatura que é bastante escassa sobre relaxação spin-rede em radicais.

Muromtsev e col.(1975) [5.6] mediram o tempo de decaimento livre da magnetização do marcador de spin TEMPOL em solução congelada de dimetilformamida (DMFA) a 77°K para diferentes valores do campo magnético onde se observa o espectro de pó do marcador. Fixando uma posição do campo no espectro são selecionadas aquelas orientações do radical que contribuem para o sinal naquela posição do espectro. A figura 5.2 mostra o resultado obtido pelos autores.

Este resultado deixa claro que existe uma dependência angular da orientação do campo magnético em relação ao radical no principal mecanismo de relaxação spin-rede do radical. Os autores explicam este fato considerando que o principal mecanismo de relaxação spin-rede do radical é a modulação da interação do spin eletrônico com o spin nuclear do nitrogênio e que a modulação é feita pelas vibrações do radical na rede que são dependen-

Figura 52 - Dependencia do tempo de recuperaç~ao da magnetizaç~ao τ'' com a posiç~ao do campo magn~etico no espectro de TEMPOL em soluç~ao congelada de DMFA a 77°K . Em linha pontilha da aparece o espectro de absorç~ao do radical paramagn~etico [5.6].

tes da orientaç~ao.

Os resultados do presente trabalho combinam com os resultados de Muromtsev. A tabela V.1 mostra os valores T_1 nas orientaç~oes principais x, y e z dos radicais protonado e deuterado na temperatura de -55°C e em -164°C somente para o radical deuterado pelo fato de ocorrer fortes sobreposiç~oes das linhas para o radical protonado em temperaturas mais baixas nas direç~oes dos eixos x e y.

Tabela V.3 - Valores obtidos de T_1 para os radicais - protonado e deuterado nas orientaç~oes dos eixos principais a -55°C e a -164°C somente para o radical deuterado.

Parâmetro	$T_1 (10^{-5}\text{s})$		
Radical	Protonado	Deuterado	Deuterado
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-55	-55	-164
Orientaç~ao			
eixo x	$2,0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$	$8,8 \pm 0,9$
eixo y	$2,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,8$
eixo z	$6,2 \pm 0,6$	$18,3 \pm 2,0$	$48,0 \pm 5,0$

Os valores de T_1 são bem maiores na direção do eixo principal z do radical que é a orientação que dá a sua contribuição para o sinal de RPE nas extremidades do espectro de pó enquanto que as direções dos eixos principais x e y dão as suas contribuições no centro do espectro. É interessante observar que o valor de T_1 do trabalho de Muromtsev para a orientação do eixo z é aproximadamente 4 vezes o valor obtido no centro do espectro concordando com os valores obtidos no presente trabalho para o radical deuterado a -55 e -164°C. Convém notar que a probabilidade de transição devido a relaxação spin-rede contém um termo que depende do quadrado da interação que produz a relaxação e um termo que depende da densidade de fonons existentes no cristal. Como a interação eletrão-núcleo de nitrogênio é anisotrópica tendo o seu maior valor na direção do eixo z e os menores valores aproximadamente ao longo de x e y poderíamos esperar que assumindo a densidade de fonons isotrópica a relaxação spin-rede fosse mais efetiva ao longo do eixo z resultando num valor de T_1 menor nessa direção, exatamente o contrário do observado neste trabalho e no de Muromtsev. Por isso existem duas possibilidades para explicar esse resultado: ou a densidade de fonons é anisotrópica e contribui mais ao longo dos eixos x e y, ou então a densidade é isotrópica mas nas direções x e y existem outros mecanismos que tornam a relaxação mais rápida em relação ao eixo z.

Os recentes trabalhos de Bowman e col.(1977) [5.7] e Michalik e col.(1978) [5.8] mostraram que a dependência de T_1^{-1} com a temperatura para eletrões em monoradicaís atômicos estruturados em matrizes desordenadas pode ser satisfatoriamente analisada em termos da equação abaixo:

$$T_1^{-1} = C^2 + D^2 T + O^2 \exp(-\Delta E/KT)$$

O termo independente da temperatura C^2 envolve principalmente a relaxação cruzada entre o radical estudado e algum outro radical de relaxação mais rápida na matriz e geralmente envolve interação spin-spin. A relaxação cruzada não ocorre para sistemas com uma única espécie de spin suficientemente diluídos para que não haja interação dos spins entre si. Este é o caso do sistema do presente trabalho onde o termo C^2 pode ser considerado igual a zero.

O termo linear com a temperatura não representa o processo direto de relaxação comumente encontrado para íons de metais de transição em monocristais pelo fato de sua magnitude ser grande e bastante importante em temperaturas acima de 10^0K onde o processo direto é ineficiente [5.7]. O termo D^2 poderia ser interpretado como o termo devido a relaxação por movimento de tunelamento de grupos metilas vizinhos cujos prótons tem interação dipolar com o elétron. O movimento de tunelamento causa relaxação modulando esta interação dipolar. Bowman e col. mostraram teoricamente que este modelo cria uma dependência linear da velocidade de relaxação T_1^{-1} com a temperatura. O termo linear é muito importante na relaxação do sistema do presente trabalho visto que a variação linear T_1^{-1} com a temperatura é bastante evidente na maioria das orientações onde foram medidos.

O termo de variação exponencial com a temperatura na equação é uma forma conveniente para descrever vários mecanismos de relaxação ao mesmo tempo, que geralmente ocorrem em temperaturas mais altas (acima de 50^0K), não implicando em um único particular mecanismo de relaxação.

No presente trabalho foram feitas tentativas de ajustar os dados de T_1^{-1} versus T considerando um processo de relaxação - exponencial. Apesar de que em algumas orientações este ajuste

não é totalmente incompatível tanto para o radical protonado - quanto deuterado a dependência linear descreve melhor os resultados em toda a faixa de temperaturas estudada.

Michalik e col. (1978) [5.9] mediram a velocidade de relaxação T_1^{-1} do elétron em radicais metilas protonados (CH_3) e deuterados (CD_3) diluídos em matriz de forma vítrea do metanol - protonado (CH_3OH) e metanol deuterado (CD_3OD). As medidas foram feitas através do método de saturação contínua no intervalo de temperatura de 10 a 50°K. A velocidade de relaxação é rápida mesmo à baixa temperatura e apresenta em todas as medidas uma componente de dependência linear com a temperatura, que foi interpretada através da relaxação por tunelamento dos grupos metilas, ou seja, pela modulação da interação dipolar criada pelo tunelamento do próton pertencente ao meio em que o radical se encontra. Os experimentos com deuteração revelaram que os radicais CH_3 e CD_3 tem aproximadamente a mesma velocidade de relaxação enquanto que a deuteração da matriz faz T_1^{-1} diminuir (ou T_1 aumentar) em quatro vezes; deixando claro que a relaxação via prótons dos grupos metilas da matriz é mais eficaz que a relaxação através dos prótons dos grupos metilas do radical. Além disso, nesse caso a molécula do solvente CH_3OH ou CD_3OH é essencialmente similar a molécula do radical favorecendo assim um contacto direto entre ambos.

No presente trabalho a velocidade de relaxação do radical protonado é consideravelmente mais rápida que a do deuterado na orientação do eixo z e na orientação a 15° do eixo z, que também foi medida. No entanto esta diferença na velocidade de relaxação entre os radicais não ocorre para as orientações mais próximas dos eixos x e y, sendo que para algumas orientações obteve-se o resultado inverso com uma pequena margem de diferença, embora estas orientações sejam aquelas onde os valores obtidos são

menos precisos. Por outro lado a estrutura do cristal é tal que no plano ac existem as pontes de hidrogênio que possivelmente - funcionam como um elemento de ligação para os modos vibracionais da rede. Desta forma o efeito de tunelamento de protons poderia ser efetivo nas direções ao longo do plano ac.

CONCLUSÕES

- 1) A introdução do radical TEMPOL deuterado na matriz diamagnética permitiu um aumento considerável de resolução dos espectros de RPE para uma grande parte das orientações do campo magnético.
- 2) O aumento de resolução obtido permitiu estimar os tensores superhiperfinos para os dois protons mais próximos do radical na matriz. Um destes protons está ligado através da ponte de hidrogênio com o grupo N-O encontrando-se a distância de $2,09\text{\AA}$ e com valores principais de $-5,2$; $+5,4$ e $-5,1$ todos em gauss. O segundo proton encontra-se a uma distância maior, provavelmente não faz ponte de hidrogênio com o grupo N-O e os valores principais do tensor superhiperfino são $+2,0$; $-1,7$; $-2,7\text{G}$.
- 3) Nos espectros de RPE do marcador protonado foi observada uma transição à temperatura de cerca de -140°C em que a resolução espectral nas direções próximas aos eixos x e y é diminuída observando-se o alargamento das linhas. Este fenômeno é explicado como devido ao congelamento de rotação dos grupos metila do marcador protonado que ocorre nesta temperatura. Desta forma pode-se sugerir que a frequência de rotação dos grupos metila à -140°C é da ordem de $16,8\text{MHz}$, ou seja, a mesma ordem que $A_{xx} \sim A_{yy}$ do tensor hiperfino do nitrogênio bem como do tensor superhiperfino do proton localizado mais próximo do radical.
- 4) As medidas dos tempos de relaxação T_1 e T_2 utilizando saturação contínua mostraram os seguintes resultados: T_2 é essencialmente independente da temperatura na faixa estudada sen-

do para a maioria das orientações maior para o radical deuterado (larguras de linha menores). No caso de T_1 observa-se uma dependência com a orientação do campo magnético sendo que os valores de T_1 na direção do eixo principal z do radical são maiores do que na direção dos eixos x e y.

- 5) Na maioria das orientações observa-se uma dependência linear entre a probabilidade de transição T_1^{-1} e a temperatura T o que pode ser explicado pelo modelo de relaxação via tunelamento de protons. É interessante que em torno de -60°C em muitas orientações observa-se uma descontinuidade na dependência T_1^{-1} x T. Isto poderia ser explicado por um congelamento das vibrações dos hidrogênio envolvidos na ponte com o grupo N-O do radical. Esse efeito é observado para muitas orientações - do radical protonado mas também em algumas orientações do deuterado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 1

- 1.1 - ROZANTSEV, E.G.; SHOLLE, V.D.: Synthesis and reactions of stable nitroxyl radicals. Synthesis (1981), 190; Synthesis (1971), 401.
- 1.2 - ROZANTSEV, E.G.: Free nitroxyl radicals. New York; Plenum Press, 1970.
- 1.3 - McCONNELL, H.M.; McFARLAND, B.G.: Physics and chemistry of spin spin labels. Quart.Rev.Biophys.3, 91(1970).
- 1.4 - BERLINER, L.J.(ed): Spin labeling, theory and applications. New York: Academic Press (1975).
- 1.5 - OHNISHI, S.; McCONNELL, H.M.: Interaction of the radical ion of chlorpromazine with DNA.J.Amer.Chem.Soc.87, 2293 (1965).
- 1.6 - STONE, T.; BUCKMAN, T.; NORDIO, P.; McCONNELL, H.M.: Spin labeled biomolecules. Proc.Nat.Acad.Sci.(Wash.)54, 1010 (1965).
- 1.7 - DALTON, W.R.; ROBINSON, B.H.; DALTON, L.A.; COFFEY, P.: Adv.Magn.Reson.B, 149-249 (1976).
- 1.8 - HYDE, J.S.: Methods Enzymol.49, 480-511 (1978).
- 1.9 - HYDE, J.S.; DALTON, L.R.: Spin labelling theory and Application (Berliner, L.J., Ed) vol.II, pp 1-70, Academic Press, New York (1979).

- 1.10 - THOMAS, D.D.; DALTON, L.R.; HYDE, J.S.: J.Chem.Phys.65, 3006-3024 (1976).
- 1.11 - BORDEAUX, D.; LAJZEROWICZ, J.; BRIERE, R.; LEMCURE, H.; RASSAT, A.: Organic Magnetic Resonance, vol.5, nº1, 47-52 (1973).
- 1.12 - ALONSO, A.: Thesis is mestrado, Inst.de Física e Química de São Carlos, USP (1982).

CAPÍTULO II

- 2.1 - ABRAGAM, A.; BLENEY, B.: Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions, Clarendon Press, Oxford (1970).
- 2.2 - SLICHTER, C.P.: Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag, Berloin (1978).
- 2.3 - PAKE, G.E.; ESTLE, T.L.: The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, W.A.Benjamin, Inc.(1973).
- 2.4 - BLOCH, F.: Phys.Rev., 70, 460 (1946).
- 2.5 - WALLER, I.Z.: Phys.79, 370 (1932)
- 2.6 - KRONIG, R. de L.: Physica (Utrecht) 6, 33 (1939).
- 2.7 - VAN VLECK, J.H.: J.Chem.Phys.7, 72 (1939).
- 2.8 - VAN VLECK, J.H.: Phys.Rev.57, 426 (1940).
- 2.9 - POOLE, C.P.Jr.; FARACH, H.A.: Relaxation in Magnetic Re-sonance, Academic Press (1971)
- 2.10 - FINN, C.B.P.; ORBACH, R.; WOLF, W.P. - Proc.Phys.Soc.

London, 77, 261 (1961).

2.11 - ORBACH, R.: Proc.Roy.Soc.Ser.A, 264, 458 (1961).

2.12 - ORBACH, R.: Proc.Roy.Soc.Ser.A, 264, 485 (1961).

2.13 - MANENKOV, A.A.; ORBACH, R.: Spin-lattice Relaxation in Ionic Solids, Harper and Row (1966).

2.14 - ORBACH, R.; STAPLETON, H.J.: Electron Spin-lattice Relaxation, In: Geschwind, S. (ed) -Electron Paramagnetic Resonance, Plenum Press (1972).

2.15 - BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E.M.; POUND, R.V.; Phys.Rev.73, 679 (1948).

2.16 - PORTIS, M.: Phys.Rev.91, 1071 (1953).

2.17 - PORTIS, M.; Phys.Rev.104, 584 (1956).

2.18 - CASTNER, T.G.: Phys.Rev.115, 1506 (1959).

2.19 - CASTNER, T.G.: Phys.Rev.130, 58 (1963).

2.20 - BLUM, H.; OHNISHI, T.; BBA 621, 9 (1980).

2.21 - BEINERT, H.; ORME-JOHNSON, W.H. In: Ehrenberg, A. et alii (ed.); Magnetic Resonance of Biological Systems.Pergamon Press (1967).

2.22 - RAJAGOPALAN, K.V.; HANDLER, P.; PALMER, G.; BEINERT, H.: J.Biol.Chem.243(14), 3784 (1968).

2.23 - RAJAGOPALAN, K.V.; HANDLER, P.; PALMER, G.; BEINERT, H.: J.Biol.Chem.243(14), 3797 (1968).

2.24 - BEINERT, H.: Biological Applications of Electron Spin Re-

sonance, Wiley-Interscience, New York, pp351-410 (1972).

2.25 - RUPP, H.; RAO, K.K.; CAMMACK, R.: B.B.A. 537, 225 (1978).

2.26 - POOLE, C.P.: Electron Spin Resonance - A Wiley-Interscience Publication; New York (1963).

2.27 - VAN HAELEST, M.; BROECKX, J.; MATTHYS, P.; BOESMAN, E.: Phys.Status Solid B 89, K25 (1978).

2.28 - MORAN, P.R.; CHRISTENSEN, S.H.; SILSBEE, R.H.: Phys.Rev. 124, 442 (1961).

2.29 - MAILER, C.; SARNA, T.; SWARTZ, H.M.; HYDE, J.S.: J.Magn. Reson. 25, 205 (1977).

2.30 - VUGMEISTER, B.E.; GOKHMAN, V.L.; ZEVIN, V.Y.: Sov.Phys. Solid State 14, 2280 (1973).

2.31 - VUGMEISTER, B.E.: Phys.Status Solidi B 90, 711 (1978).

2.32 - CULLIS, P.R.: J.Magn.Res.21, 397 (1976).

2.33 - PLUMLEY, M.R.; GELERINTER, E.; SPIELBERG, J.I.: Chem.Phys. Letters, vol.113, 299 (1985).

CAPÍTULO III

3.1 - CAPIOMONT, A.; CHION, B.; LAJZÉROWICZ, J.; LEMAIRE, H.: J.Chem.Phys.60(6), 2530-2535 (1974).

3.2 - VEYRET, C.; BALISE, A.: Mol.Phys. 25(4), 873-882 (1973).

3.3 - POOLE, C.P.J.; FARACH, H.A.: The Theory of Magnetic Resonance, Wiley-interscience, New York (1972).

CAPÍTULO V

- 5.1 - OHZEKI, F.; KISPERT, L.D.; ARRAYO, C.; STEFFAN, M.; J.
Phys.Chem.86, 4011-4016 (1982).
- 5.2 - MORISHIMA, I.; ENDO, K.; YONEZAWA, T.: Chem.Phys.Lett. 9
(2), 143-146 (1971).
- 5.3 - SYSOEVA, N.A.; KARMILOR, A.Y.; BUCHACHENKO, A.L.: Chem.
Phys. 7, 123-129 (1975).
- 5.4 - ZELDS, H.; LIVINGSTON, R.: Phys.Rev. 96(6), 1702 (1954).
- 5.5 - TRAMMELL, G.T.; ZELDS, H.; LIVINGSTON, R.: Phys.Rev.110
(3), 630-634 (1958).
- 5.6 - MUROMTSEV, V.I.; SHTEINSHNEIDER, N.Ya.; SAFRONOV, S.N.;
GOLIKOV, V.P.; KUZNETSOV, A.I.; ZHIDOMIROV, G.M.: Sov.
Phys.Solid State, 17(3), 517-519 (1975).
- 5.7 - BOWMAN, M.K.; KEVAN, L.: J.Phys.Chem. 81, 456 (1977).
- 5.8 - MICHALIK, J.; KEVAN, L.: J.Magn.Reson. (July, 1978).
- 5.9 - MICHALIK, J.; KEVAN, L.: J.Chem.Phys. 68(12), 5325-5330
(1978).

APÊNDICE A) PROGRAMA UTILIZADO PARA A SIMULAÇÃO DE ESPECTRO

```
INTEGER*2 NPTS
DIMENSION H(2000), Y(2000)
DIMENSION DHPP(2), YPP(2), T1(2), T2(2), T3(2), TT(2), TS(2), TR(2)
F(B, YPPP) = -YPPP * B * EXP(-0.5 * B * B)
OPEN(UNIT=4, TYPE='UNKNOWN', CARRIAGECONTROL='LIST',
1NAME='SIMULACAO.OUT')
TYPE 100
ACCEPT *, HI, HF, H0, DELH, DHPP(1), DHPP(2)
NP = (HF - HI) / DELH
NPTS = NP
H(1) = HI
DO I = 2, NP
    H(I) = H(I-1) + DELH
END DO
KL = 0
IF(KL .EQ. 0) THEN
    TYPE 200
    ACCEPT *, AS, AA, DELH0, YPP(1), YPP(2)
    DELH0M = DELH0 * 0.5
    TYPE 300
    ACCEPT *, T1(1), T1(2), T2(1), T2(2), T3(1), T3(2)
    KL = 1
ELSE
    TYPE 400, AS, AA, DELH0, YPP(1), YPP(2)
    TYPE 200
    ACCEPT *, AS, AA, DELH0, YPP(1), YPP(2)
    DELH0M = DELH0 * 0.5
    TYPE 500, T1(1), T1(2), T2(1), T2(2), T3(1), T3(2)
    TYPE 300
    ACCEPT *, T1(1), T1(2), T2(1), T2(2), T3(1), T3(2)
ENDIF
REWIND (4)
WRITE (4,*) NPTS
KQ = 1
DO I = 1, NP
    Y(I) = 0.0
    DH = H(I) - H0
    DO KT = -1, 1, 2
        TT(1) = KT*(0.5*T3(1))
        TT(2) = KT*(0.5*T3(2))
        DO KS = -1, 1, 2
            TS(1) = KS*(0.5*T2(1))
            TS(2) = KS*(0.5*T2(2))
            DO KR = -1, 1, 2
                TR(1) = KR*(0.5*T1(1))
                TR(2) = KR*(0.5*T1(2))
                DO KP = -1, 1, 2
                    TP = KP * DELH0M
                    DO M = -1, 1
                        IF (KP .LT. 0) THEN
                            B=DH + TP - AS * M + TR(1) + TS(1) + TT(1)
                        ELSE
                            B=DH + TP - AA * M + TR(2) + TS(2) + TT(2)
                        ENDIF
                        B = B / (DHPP(KQ)/2.0)
                        Y(I) = Y(I) + F(B, YPP(KQ))
                    END DO
                    KQ = KQ + 1
                END DO
            END DO
        END DO
    END DO
    KQ = 1
END DO
END DO
END DO
```

```
WRITE(4,*) H(I), Y(I)
END DO
CALL PLT55(1,1,NP,H,Y,1,1)
TYPE 600
ACCEPT 700, IY
IF(IY .EQ. 'Y') GO TO 1
100  FORMAT('$ HI, HF, HO, DELH, DHPP(1), DHPP(2) = ')
200  FORMAT('$ AS, AA, DELHO, YPP(1), YPP(2) = ')
300  FORMAT('$ T1(1),T1(2), T2(1),T2(2), T3(1),T3(2) = ')
400  FORMAT(' AS = ',G12.6,' AA = ',G12.6,' DELHO = ',
1    G12.6,/,', YPP(1) = ',G12.6,' YPP(2) = ',G12.6,/)
500  FORMAT(' T1(1) = ',G12.6,' T1(2) = ',G12.6,/,
1    ' T2(1) = ',G12.6,' T2(2) = ',G12.6,/,
2    ' T3(1) = ',G12.6,' T3(2) = ',G12.6,/)
600  FORMAT('$ QUER ALTERAR OS VALORES [Y/N] ? ')
700  FORMAT(1A4)
STOP
END
```

\$