

**Espectroscopia de Ressonância Paramagnética
Eletrônica de Onda Contínua e Pulsada em
Poli(o-metoxianilina).**

04

Ronny Rocha Ribeiro

USP/IFSC/SBI



8-2-001454

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física básica.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

São Carlos

2002

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Ribeiro, Ronny Rocha

Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica de onda contínua e pulsada em Poli(o-metoxianilina)/Ronny Rocha Ribeiro - São Carlos, 2002.

90 p.

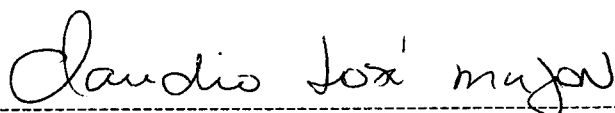
Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 2002.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

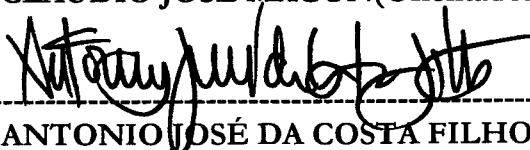
1. Ressonância Magnética. 2. Susceptibilidade Magnética. 3. Poli(o-metoxianilina). 4. RPE-FT I. Título.

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE RONNY ROCHA RIBEIRO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA BÁSICA, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18/04/2002.**

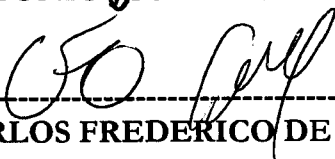
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. CLAUDIO JOSÉ MAGON(Orientador) – IFSC/USP



Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ DA COSTA FILHO – IFSC/USP



Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF – FFCLRP/USP

Aos anônimos

*Aos célebres
que fiam e tecem
em meu coração:
Aline, mãe e irmãos.*

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível porque existem pessoas “trabalhando nas entrelinhas”. Cuido lembrar figuras importantes:

— Prof. Dr. Cláudio José Magon, pela orientação paciente, pelo conhecimento transmitido e pela amizade durante todo este trabalho.

— Prof. Dr. Otaciro Rangel do Nascimento, pelas discussões frutíferas, ensinamentos e encorajamento.

— Prof. Dr. Antônio José da Costa-Filho, pela amizade, discussões e incentivo.

— Ao corpo técnico do laboratório de Biofísica Bel, Andressa e Roberto, pelo auxílio nas tarefas cotidianas.

— Ao Grupo de Polímeros, em especial ao Prof. Roberto Mendonça Faria e à Debóra Gonçalves, pelas amostra de POMA e pela infraestrutura cedida.

— Aos amigos da Biofísica, Ednalva, Ceará, Gláucia e Cris pela amizade.

— Ao Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC-USP.

— Aos amigos Maurício J. Outuka, Helena C. Braga, Matheus J. Lazo, Marcos C. Persegil, Rogério B. Caldo, Felipe F. Fanchini, Fabiano J. Somer, Carlos Garrido, entre outros, pelo companheirismo e incentivo.

— Ao pessoal da oficina mecânica, Carlinhos e Carlinhos, pela atenção dispensada.

— Ao CNPq, CAPES, FAPESP e FINEP, pelo apoio financeiro imprescindível à realização deste projeto.

— Aos Marquinhos, Cris, João, Léo e Mário, por serem marquinhos.

Sumário

Lista de Figuras	
Resumo	
Abstract	
1 – Introdução	1
2 – RPE: aspectos experimentais básicos	
2.1 – Introdução	4
2.2 - RPE de onda contínua (CW)	6
2.2.1 – Modulação do Campo Magnético	8
2.2.2 – Tempo de Resposta	12
2.2.3 – Quantificação de sinais	16
2.3 – RPE de onda pulsada	21
2.3.1 - Decaimento livre da indução, FID	23
2.3.2 - Eco de spins gerado por 2 pulsos	26
2.3.3 - Tempo de memória, T_m	28
2.3.4 - Tempo de relaxação spin-rede, T_1	29
2.3.5 - Eco com varredura de campo	30
2.3.6 - Modulação do decaimento do eco primário, ESEEM-2p	32
2.3.7 - Modulação do decaimento do eco estimulado, ESEEM-3p	38
2.3.9 - Experimentos bidimensionais	43
3 - Poli(o-metoxianilina)	
3.1 – Introdução	47
3.2 - Poli(o-metoxianilina)	47
3.3 - Preparação das Amostras	49
3.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica de polianilinas	50
4 – Resultados	
4.1 – Poli(o-metoxianilina) em atmosfera ambiente	57
4.2 - O efeito do O_2 na amostra envelhecida	62
4.3 – O efeito da dopagem	66
4.5 – Experimentos de RPE pulsado	68
4.5.1 – ESEEM dois pulsos	68
4.5.2 – ESEEM três pulsos	70
4.5.3 – Simulação do experimento de ESEEM 2 pulsos	71
4.5.4 – ESEEM2D e HYSORE	74
5 – Discussão	76
6 – Conclusão	86
Referências Bibliográficas	88
Apêndice	

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama de blocos do espectrômetro Bruker Elexsys E580 operando no modo de onda contínua, CW. Os quadros inferiores mostram sinais típicos observados nos pontos indicados.

Figura 2 – Perfil de um espectro típico de absorção CW.

Figura 3 – Diagrama de blocos simplificado de um amplificador *Lock-in*.

Figura 4 – Espectros de RPE do DPPH para diferentes amplitudes do campo de modulação. Os fatores multiplicativos à direita são proporcionais ao ganho do receptor.

Figura 5 – Largura de linha versus campo de modulação em DPPH.

Figura 6 – Intensidade da linha versus campo de modulação em DPPH.

Figura 7 – (a) Um filtro RC passa-baixa passivo, (b) Resposta do filtro RC a uma mudança súbita do sinal de entrada.

Figura 8 – Espectros de DPPH obtidos para diferentes valores da constante de tempo. Tempo de varredura: 5,24 s. Sentido da varredura: de campo baixo a campo alto (esquerda para direita).

Figura 9 – Deslocamento de linha (DPPH) em função da constante de tempo para vários valores de tempos de varredura do campo externo.

Figura 10 – Relação sinal/ruído versus constante de tempo em DPPH, para diferentes tempos de varredura. Varredura de campo: 50 G. Largura da linha: 1.37 G.

Figura 11: Inverso da intensidade da linha do MgO:Cr^{3+} , obtida pela dupla integração do sinal de RPE, em função da temperatura. Resultados não normalizados com relação a padrões. Cavidade utilizada: ST9718.

Figura 12: Dependência com a temperatura do inverso da intensidade da linha da amostra X, obtida pela dupla integração do sinal de RPE, normalizada com MgO:Cr^{3+} . Cavidade utilizada: ST9718.

Figura 13: Dependência com a temperatura do inverso da intensidade da linha da amostra X, obtida pela dupla integração do sinal de RPE. Resultados não normalizados com relação a padrões. Cavidade utilizada: Md5Cryo.

Figura 14 - Efeito do posicionamento longitudinal da amostra de DPPH na cavidade Md5Cryo sobre a amplitude do sinal de RPE. Distâncias são medidas com relação à extremidade do suporte da amostra, conforme mencionado no texto.

Figura 15 – Diagrama de blocos do espectrômetro Bruker Eleksys E580 operando no modo pulsado.

Figura 16 – FID de quartzo irradiado, adquirido com o cancelamento da linha de base.

Figura 17 - Distribuição genérica pacotes de spins em equilíbrio, em função da frequência de precessão no referencial girante.

Figura 18 – Processo de formação do eco primário. As setas cheias se relacionam com as componentes rápidas da magnetização, as tracejadas, com as lentas.

Figura 19 – (a) Eco de spins da amostra padrão Carvão. (b) pulsos de defesa de largura 370 ns. Largura dos pulsos: 16 ns. Intervalo de repetição: 1 ms. Número aquisições acumuladas: 100. Número de pontos: 2048. Largura de banda do receptor: 200 MHz.

Figura 20 – Decaimento do eco no experimento de medida do tempo de memória. Pulsos de $2\pi/3$: 24 ns. Janela de integração do eco: 500 ns.

Figura 21 – Experimento de inversão-recuperação.

Figura 22 – Recuperação do eco do quartzo irradiado. Janela de integração do eco: 500 ns. Pulso π : 48 ns.

Figura 23 – Espectros de quartzo irradiado. (a) Derivada da absorção obtida por CW. (b) Sinal CW integrado numericamente. (c) Sinal de absorção obtido por *echo field sweep*.

Figura 24 – Decaimento do eco no experimento de dois pulsos em função da separação τ entre os pulsos. Amostra de Carvão. O detalhe mostra a modulação do decaimento, obtida através da subtração do decaimento medido com uma função exponencial de tempo característico $T_m = 584$ ns.

Figura 25 – Espectro de Fourier da modulação do eco de spins no experimento de dois pulsos, amostra de Carvão.

Figura 26 – Diagrama de níveis de energia eletrônicos para um sistema de spins $S = I = 1/2$, descrito pelo Hamiltoniano 12. As linhas cheias representam transições permitidas e as tracejadas, proibidas.

Figura 27 - seqüência de 3 pulsos utilizada para observar o eco estimulado. Os ecos indesejados são formados pela combinação do terceiro pulso com o primeiro e o segundo pulsos e com o primeiro eco primário. A superposição do eco estimulado com os ecos primários ocorre quando $T = \tau$ e $T = 2\tau$.

Figura 28 – Ciclagem de fases para eliminação da linha de base e ecos indesejados na seqüência de eco estimulado. As aquisições dos sinais nas 4 etapas são acumuladas com inversão apropriada de sinais: 1 – 2 – 3 +4. Amostra: Carvão.

Figura 29 - Decaimento do eco estimulado em função da separação T entre os pulsos. Amostra de Carvão. O detalhe mostra a modulação do decaimento, obtida através da subtração do decaimento medido com uma função biexponencial de tempos característicos $T_m^A = 1,31 \mu s$ e $T_m^B = 19,1 \mu s$, com razão de amplitudes $A/B = 0,1$.

Figura 30 – Espectro de Fourier da modulação do eco estimulado da amostra de Carvão. Contraposto ao espectro de Fourier do experimento de dois pulsos na Figura 19, o espectro de freqüências no experimento de três pulsos apresenta resolução superior e ausência de linhas duplicadas ν_l e $2\nu_l$.

Figura 31 - Diagrama ilustrando o mecanismo envolvido na geração do eco estimulado. Após a aplicação dos dois primeiros pulsos da seqüência, a distribuição de magnetizações de equilíbrio (a) é transformada em uma distribuição modulada harmonicamente (b).

Figura 32 – Experimento de ESEEM2D.

Figura 33 - Gráfico de contorno de ESEEM2D em carvão. As cores ‘quentes’ representam cortes superiores. As setas indicam as linhas de hidrogênio.

Figura 34 – Experimento de HYSORE.

Figura 35 - Gráfico de contorno de HYSORE em carvão. Note-se as linhas correspondentes ao hidrogênio e ao carbono 13.

Figura 36 – Estrutura microscópica da polianilina.

Figura 37 - Transição entre radicais benzênicos e quinonas.

Figura 38 – Dopagem da POMA com TFA. Nas amostras dopadas, designadas POMA-TFA, utilizamos solução de ácido trifluoracético (TFA) com concentrações e tempos descritos na nomenclatura das mesmas (Tabela 1); as amostras não dopadas são designadas por POMA-EB.

Figura 39 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h-5 dias. A amostra foi esfriada bruscamente a 2 K e as medidas foram realizadas nos intervalos 2-280K (\square) e 280-2K (\circ). Na inserção, formas de linha e respectivos ganhos na variação ascendente da temperatura.

Figura 40 - Inverso da área integrada do espectro de RPE da POMA-TFA-1M-24h-5 dias, medida durante a primeira metade do ciclo térmico, 2-280K, e normalizada com um padrão de $Al_2O_3:Cr^{3+}$.

Figura 41 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 25 dias após dopagem. A amostra foi esfriada bruscamente a 2 K e realizadas as medidas nos intervalos 2-290K (\square). No dia seguinte foram realizados os ciclos 290-2K (\circ) e 2-290K (\triangle). Na

inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura na primeira fase do experimento.

Figura 42 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 60 dias após dopagem. Pode-se notar, nesta série de medidas, uma diferença significativa nos resultados obtidos nas variações descendentes e ascendentes da temperatura, acompanhada de um deslocamento para baixas temperaturas do máximo observado na largura de linha. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

Figura 43 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 7 meses após dopagem. Nota-se uma redução no efeito do alargamento da linha de RPE em torno de 210 K, acompanhada do surgimento de pequeno máximo na região em torno de 65 K. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

Figura 44 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 7 meses, após vácuo primário e aplicação de O_2 . A curva observada, essencialmente, não apresenta mudanças na forma geral da resposta da largura de linha versus temperatura quando comparada ao resultado mostrado na Figura 43. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

Figura 45 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 7 meses, após vácuo secundário e aplicação de O_2 . O aumento do máximo na região de 200 K neste experimento, mostra evidente ação da aplicação de vácuo secundário frente à aplicação de vácuo primário. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

Figura 46 - Fatores-g em função da temperatura obtidos de amostras de POMA-TFA-1M-24h em atmosfera de ar e O_2 . Pode-se observar um decréscimo no fator-g da amostra submetida à atmosfera de O_2 .

Figura 47 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-24h em N_2 , após exposição a vácuo secundário. Este resultado, comparado ao da Figura 43, mostra que a aplicação de vácuo secundário não promove alterações no comportamento da largura de linha em função da temperatura, o que, deveras, corrobora a hipótese de que os resultados da Figura 45 são devidos à presença de O_2 . Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

Figura 48 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1h-0,01 M-3 dias. Nota-se uma diminuição considerável do efeito do alargamento da linha na região do máximo, bem como seu deslocamento para temperaturas mais altas. Na inserção, espectros obtidos na variação crescente da temperatura.

Figura 49 - Inverso da área integrada do espectro de RPE. Um comportamento característico de spins localizados (Curie) é observado na região entre 2 – 175 K, em ambas as variações ascendente e descendente da temperatura. A intensidade da absorção apresenta uma alteração observada em torno de 200 K, na variação ascendente da temperatura. Ambas as curvas apresentam um comportamento de paramagnetismo de Pauli na região entre 225 – 280 K.

Figura 50 - Decaimento do eco primário em função da separação entre os pulsos no experimento de ESEEM-2p com modulações produzidas por interações hiperfinas fracas

com núcleos vizinhos, na amostra de POMA-EB. Na inserção, modulação extraída do decaimento.

Figura 51 - Espectro de Fourier de POMA-EB da modulação do experimento de ESEEM dois pulsos. Pode-se ver as linhas das frequências de modulações induzidas por núcleos de ^1H (≈ 15 MHz e 30 MHz) e possivelmente ^{14}N (≈ 1 MHz e 2 MHz) e ^{13}C ($\approx 3,5$ MHz e 7 MHz).

Figura 52 - Decaimento do eco estimulado em função da separação entre o segundo e o terceiro pulso no experimento de ESEEM-3p na amostra de POMA-EB. A variação ascendente no início do decaimento é devida à componente de baixa frequência da modulação (veja inserção).

Figura 53 - Espectro de frequências de alta resolução POMA-EB (ESEEM-3p). Este espectro foi obtido da transformada de Fourier da modulação presente no decaimento do eco estimulado no experimento de três pulsos mostrado na Figura 52. Pode-se ver claramente a presença dos núcleos ^{14}N (0,73 MHz), ^{13}C (3,29 MHz) e ^1H (14,77 MHz).

Figura 54 – Simulação do decaimento do eco e modulação no experimento de ESEEM dois pulsos, em POMA-EB. A função decaimento é uma função biexponencial, com intensidades A_1 e A_2 e tempos característicos τ_1 e τ_2 , respectivamente. Os parâmetros nA_L^2 e ν_I são parâmetros da modulação. Os decaimentos experimental e teórico estão deslocados para facilitar a visualização.

Figura 55 – ESEEM2D em POMA-EB. As cores quentes representam cortes superiores. As setas marcam a presença de ^1H .

Figura 56 – HYSORE em POMA-EB. As cores quentes representam cortes superiores. As setas indicam a presença de ^1H .

Figura 57 – Extrapolações dos resultados experimentais da largura de linha em função da temperatura para POMA-TFA-24h. As linhas tracejadas perfilam superposições hipotéticas de curvas de largura de linha em função da temperatura. Em a), amostra de POMA com 25 dias de idade, com variação crescente e decrescente da temperatura; em b), 5 dias, variação crescente.

Figura 58 – Tipos de interação de troca observados no mecanismo de alargamento da largura de linha de RPE: a Troca Forte, $3Jt/2\hbar \gg 1$, toma lugar quando a largura de linha aumenta com o aumento da temperatura; a Troca Fraca, $3Jt/2\hbar \ll 1$, toma lugar quando a largura de linha diminui com o aumento da temperatura.

Resumo

O trabalho envolve o estudo de amostras de poli(o-metoxianilina) (POMA), dopadas com ácido trifluoracético (TFA) através das técnicas de espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de onda contínua e pulsada. O sinal de RPE observado é atribuído a elétrons desemparelhados na cadeia polimérica, denominados pólarons. Uma vez que estes pólarons possuem carga elétrica e spin eletrônico, os estudos de RPE podem fornecer informações a respeito de sua mobilidade e sobre as propriedades de transporte no material em escala microscópica. O efeito da presença de oxigênio molecular, O_2 , ($S=1$), sobre a forma da linha CW é estudado em função do grau de dopagem e do envelhecimento das amostras. O alargamento observado da linha de RPE deve-se a processos de colisão entre o pólaron móvel e os spins localizados do O_2 . Durante uma colisão, os dois spins interagem entre si através de interações de troca magnética, produzindo spin-flips simultâneos. Uma vez que os spins fixos estão fortemente acoplados com a rede, o processo de relaxação spin-rede do pólaron torna-se muito eficiente, produzindo o alargamento da linha. Como resultado deste processo de colisões, a dependência da largura de linha em função da temperatura mostra um máximo em torno de 190 K. Modelos teóricos serão apresentados, a partir dos quais serão estimados os valores para a mobilidade do pólaron, raio de ação da interação pólaron-oxigênio e constantes de acoplamento. Amostras sintetizadas na presença de oxigênio possuem tempos de relaxação muito curtos em toda a faixa de temperatura estudada (2-280 K), impossibilitando a observação da RPE pulsada. Amostras envelhecidas mostram um comportamento diferente, característico da substituição do oxigênio por água, que leva ao cancelamento do efeito de alargamento. Nestas amostras, assim como em amostras sintetizadas em atmosfera inerte, estudos adicionais de RPE pulsada permitem, através de técnicas associadas ao eco de spins eletrônicos, ESE, a obtenção dos tempos de relaxação spin-spin e spin-rede, assim como o estudo das interações hiperfinas entre pólaron e núcleos vizinhos, 1H , ^{13}C e ^{14}N , que não são resolvidas no espectro CW. A quantificação e qualificação de núcleos interagentes, os quais possuem desdobramentos hiperfinos fracos, podem ser realizadas através das técnicas uni e bidimensionais, como ESEEM, 2DESEEM e HYSCORE.

ABSTRACT

Continuous wave (CW) and pulsed Electron Paramagnetic Resonance (EPR) techniques are used to study structural and dynamical properties of poly(o-metoxylaniline) (POMA) doped in trifluoroacetic (TFA) solution. The observed EPR spectrum is attributed to chain unpaired electron spins named polarons. Since polarons carry both charge and spin, EPR studies can provide information about charge transport properties of the material on a microscopic scale. The width of the EPR signal reflects the interaction of the polarons with their environments. In the present study, special attention is given to the EPR linewidth, which is usually broadened by the presence of molecular oxygen, O_2 , ($S=1$). The oxygen-induced linewidth is explained by the mutual spin flips occurring during the collision of a mobile polaron with fixed paramagnetic O_2 . The temperature dependence of the linewidth shows a maximum around 190K associated with these collision processes. Such effects are studied as a function of doping concentration, sample aging and vacuum conditions. From a theoretical model proposed in the field, some parameters, associated with the polaron mobility and exchange interaction between polaron and oxygen, are estimated. All synthesized samples have very short spin relaxation times in all the studied temperature range (2-280K), making impossible their observation by the pulsed EPR techniques. Aged samples show a different behavior; their long relaxation times seem to indicate that the substitution of O_2 by H_2O has promoted the canceling of the broadening effect. Studies are under progress to establish a sample preparation procedure in which the resulting samples are free of molecular oxygen. Aged samples have been used to perform preliminary studies conducted by the pulsed EPR techniques. Spin-echo spectroscopy and relaxation time measurements were interpreted on the basis of the interaction of the polaron with neighboring nuclei, such as 1H , ^{13}C e ^{14}N , which are not resolved in the CW spectra. To better understand the nature of the CW and pulsed EPR spectroscopy, one special chapter will introduce the several techniques, which are commonly employed in our research.

Introdução

A espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE, pode ser considerada uma ferramenta valiosa para a Química, Física, Bioquímica e campos relacionados de pesquisa. Os métodos empregados na espectroscopia RPE podem, em princípio, ser aplicados à investigação de todos os sistemas e processos dentre os quais spins de elétrons desemparelhados estão presentes.

Dentre o vasto campo de aplicações das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica, pode-se destacar a determinação de propriedades estruturais em sistemas complexos, investigação de dinâmica molecular em soluções e sólidos, caracterização seletiva de centros redox-ativos em proteínas e estudo de cinética de reações químicas. Isto se dá diretamente através da determinação de tensores- g , interações hiperfinas, interações de quadrupolo nuclear, relaxações spin-rede e spin-spin.

A ressonância paramagnética eletrônica, embora tenha se originado quase simultaneamente à ressonância magnética nuclear, não seguiu paralelamente o desenvolvimento desta última: os avanços experimentados pela ressonância magnética nuclear com o advento das técnicas de transformada de Fourier, devido à escala de tempo envolvida nos experimentos, da ordem de $2 \cdot 10^3$ menores em RPE, não se deram simultaneamente na RPE. A história da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, assim como a ressonância magnética nuclear, começou principalmente com a forma básica de excitação, chamada de onda contínua (CW). Mais tarde, o desenvolvimento da eletrônica de nanosegundos, com programadores de pulso e digitalizadores de sinais transientes rápidos, culminou com o primeiro espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica de onda pulsada comercial em 1987¹

Na sua forma mais simples, a ressonância magnética de onda pulsada usa um único e intenso pulso de radiação para uma superposição coerente de estados de spin na amostra. As superposições coerentes possuem momentos de dipolo macroscópicos que precessam nas frequências de transições de RMN ou RPE, emitindo radiação. A radiação emitida ou o

decaimento livre de indução (*FID – Free Induction Decay*) é coerentemente detectado e digitalizado. As diferentes frequências e suas amplitudes são obtidas, usualmente, através de análise de Fourier. Através desta metodologia, todas as linhas do espectro são medidas simultaneamente. Em muitas condições, o espectro em frequência medido usando um único pulso corresponde exatamente ao espectro CW.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento das técnicas de fabricação de polímeros condutores e luminescentes, já empregados nas mais diversas áreas na indústria, desde a composição de baterias a dispositivos optoeletrônicos, demandou técnicas de estudo e caracterização capazes de observar e pesquisar as propriedades mais peculiares desses materiais. Uma vez que a condutividade nesses polímeros tem origem em spins eletrônicos desemparelhados os quais trazem consigo elétrons desemparelhados, as técnicas de RPE são largamente empregadas em estudos de dinâmica de spins nesses materiais.

Neste trabalho, faremos uma revisão dos aspectos experimentais básicos na ressonância paramagnética eletrônica, os quais fundamentam os estudos em Poli(o-metoxianilina) (POMA), um polímero condutor eletrônico. Uma descrição de um espectrômetro de RPE-CW, focada em três aspectos importantes da medida, como modulação de campo magnético na detecção, tempo de resposta do espectrômetro e quantificação de sinais, é abordada e ilustrada através de experimentos práticos, utilizando-se amostras-padrão.

Assim como os estudos de RPE de onda contínua têm suas técnicas fundamentadas em seções precedentes, as técnicas de RPE de onda pulsada empregadas nos estudos dinâmicos realizados nas amostras de POMA são descritas através de experimentos com amostras-padrão, onde se descreve o Decaimento Livre da Indução (FID), o fenômeno do eco de spins gerado por dois e três pulsos, os tempos característicos das relaxações spin-spin e spin-rede, estudados através das técnicas de eco de spins, bem como a absorção CW adquirida através de técnicas de detecção do eco com varredura de campo. As feições de espectroscopia de alta resolução, como modulação do decaimento do eco primário (ESEEM-2p) e estimulado (ESEEM-3p) são ilustradas através de experimentos práticos com amostras-padrão.

Estas seções descritas antecedem os estudos em POMA, a qual, nos dois capítulos seguintes, tem suas características descritas, bem como os métodos utilizados em sua sintetização e dopagem. Uma revisão de estudos anteriores embasa e guia os experimentos realizados, os quais visam obter informações a respeito das interações magnéticas entre os portadores da POMA, os pólarons, e o oxigênio molecular O_2 adsorvido da atmosfera. Um

estudo relaciona essa interação com as condições de envelhecimento e dopagem das amostras. Ademais, estudos de ESEEM-2p e ESEEM-3p fornecem informações a respeito das características dinâmicas da POMA, bem como informações estruturais sobre a vizinhança dos centros paramagnéticos, estudada através das modulações dos ecos primário e estimulado, e simulações.

2 – RPE: aspectos experimentais básicos

2.1 – Introdução

No início de 1998, foi instalado no Grupo de Biofísica do nosso instituto um espectrômetro de RPE-FT, Bruker Eleksys E580, resultado de um projeto Fapesp Multiusuários (processo nº 956150-4), coordenado pelo Prof. Dr. Otaciro R. Nascimento. Este é um equipamento de alto custo e na América do Sul somente a Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, possui um outro espectrômetro similar. Todas as medidas de RPE realizadas neste trabalho foram realizadas neste espectrômetro, o qual, além de operar em ambos os modos (CW e pulsado) está equipado com controladores de temperatura para a faixa 4-300K.

O espectrômetro opera na banda X (≈ 9 GHz), com a microonda gerada por diodo Gunn e amplificada por um amplificador tipo TWT (*Travelling Wave Tube*), com potência máxima de saída de 1 kW. Todo o espectrômetro (CW e pulsado) é controlado por um computador do tipo *Workstation Silicon Graphics O₂*, em ambiente UNIX. O computador fornecido pelo fabricante, contendo todo o *software* de operação e pré-análise de dados, é carente em vários aspectos práticos. Sua principal limitação é não possuir discos removíveis que facilitem a realização de *backup* e que permita a retirada de dados para análise em outros computadores. A única conexão do computador com o "mundo exterior" é através da rede *Ethernet*, onde a transferência de dados pode ser feita por meio de protocolo do tipo FTP via programa específico. Na sua configuração original, a extração de dados e a reformatação dos mesmos para posterior análise era uma operação trabalhosa e tediosa, levando-nos a implantação de modificações no sistema. Atualmente, o console de operações está interligado em rede com um microcomputador PC, que permite a aquisição rápida de dados armazenados na *workstation*, reformatação e análise através de programas desenvolvidos por nós em ambiente Windows.

Para a detecção dos sinais, duas cavidades ressonantes distintas podem ser usadas dependendo do experimento a ser realizado: uma retangular, denominada ST9718, de alto Q , específica para experimentos CW, e uma outra, cilíndrica, denominada MD5Cryo, para experimentos pulsados. Ela está equipada com um dispositivo criostático para He líquido (do tipo *Helitran*, Oxford ESR 900), cujo funcionamento é baseado no controle do fluxo de gás frio na amostra encerrada em tubos de quartzo no interior da cavidade. A cavidade cilíndrica é uma cavidade do tipo *Split Ring* (ou *Loop Gap*), dielétrica, cujo fator de qualidade pode ser variado faixa de 100 – 4000, e foi especialmente projetada para RPE de onda pulsada, não obstante a possibilidade de uso em CW (Q alto). A cavidade cilíndrica possui uma desvantagem na aplicação em experimentos CW por possuir em sua constituição materiais com impurezas paramagnéticas, no caso, safira. O espectro de RPE CW desta cavidade é bastante complexo (ver Apêndice C) porém, não chega a prejudicar certos tipos de medidas, uma vez que não possui linhas intensas em $g \approx 2$. Todavia, estes centros paramagnéticos presentes na cavidade não são observáveis nas medidas pulsadas, já que seus tempos de relaxação são muito curtos. Neste capítulo faremos apenas menção às configurações simplificadas do espectrômetro, correspondentes aos modos de operação CW e pulsado. O diagrama de blocos completo do espectrômetro está mostrado no Apêndice A.

Neste capítulo discutiremos alguns aspectos básicos da metodologia utilizada nos experimentos de RPE de onda contínua e pulsada tendo por objetivo tratar algumas das técnicas experimentais mais utilizadas e fundamentar a apresentação dos capítulos seguintes. Todas as amostras utilizadas são consideradas amostras de calibração do espectrômetro, sendo uma delas fornecida pela Bruker e as outras desenvolvidas por nós para esta finalidade. Sua utilidade consiste no fato de possuírem tempos de relaxação suficientemente longos para permitir as medidas pulsadas em temperatura ambiente. Assim, possibilitam ao operador iniciante aprender as técnicas mais importantes sem a necessidade de consumir hélio líquido. Portanto, todas as medidas apresentadas neste capítulo foram realizadas na temperatura ambiente.

2.2 - RPE de onda contínua (CW)

Na Figura 1 apresentamos um diagrama de blocos simplificado do espectrômetro operando no modo CW. Um gerador de microondas, do tipo diodo Gunn (1), de frequência na faixa de ≈ 9 GHz (banda X), produz microonda para alimentar os braços principal e de referência. No braço principal, a microonda segue através de um atenuador (2) e um circulador (3), por meio do qual atinge a cavidade (4). A finalidade do atenuador neste braço é permitir o ajuste da intensidade da microonda incidente na amostra de acordo com as necessidades do experimento. A radiação refletida na cavidade retorna ao circulador e é desviada para o diodo detector (5). Este diodo atua como um retificador não linear de sinais, transformando a microonda incidente em um sinal DC. Para que ele opere na sua região linear é necessário ser corretamente polarizado através do braço de referência no qual pode-se ajustar o nível (6) e a fase (7) da polarização.

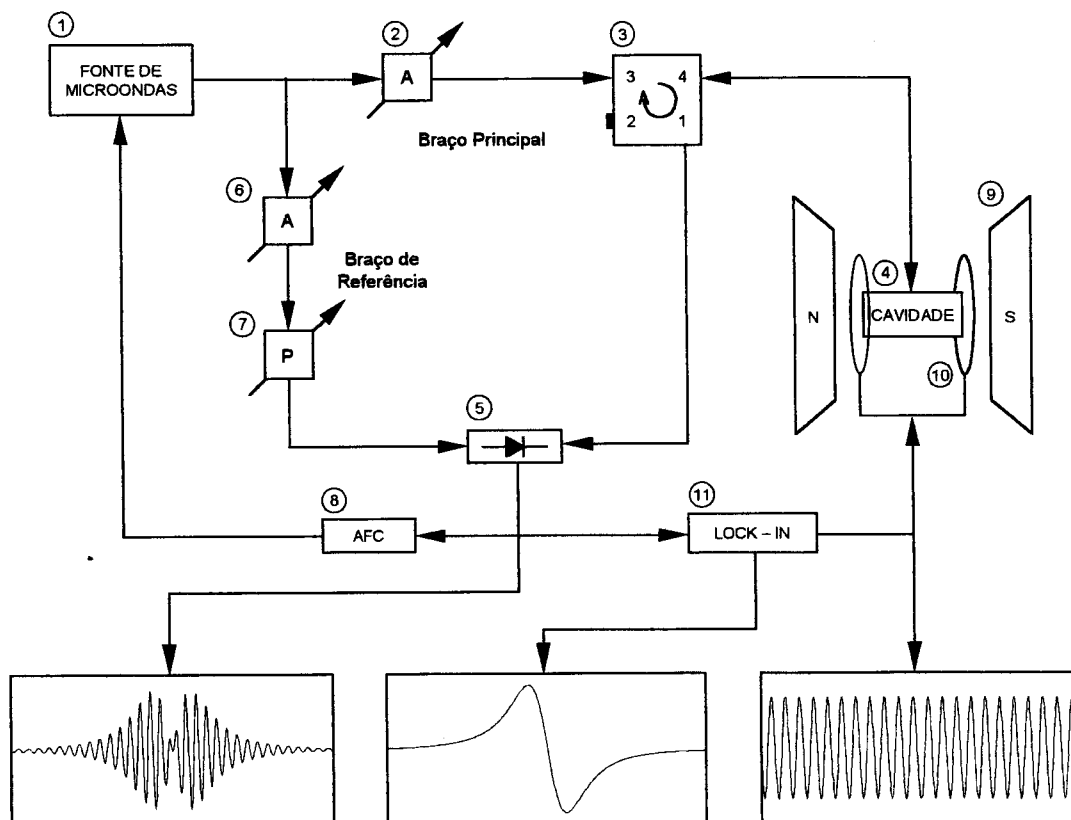


Figura 1 – Diagrama de blocos do espectrômetro Bruker Elexsys E580 operando no modo de onda contínua, CW. Os quadros inferiores mostram sinais típicos observados nos pontos indicados.

A frequência do diodo Gunn é controlada por realimentação do sinal detectado via Controle Automático de Frequência (8) (ou AFC, *Automatic Frequency Control*). Através deste sistema de controle, a frequência da microonda é estabilizada na mesma frequência que a de ressonância da cavidade, minimizando assim as conseqüências das flutuações térmicas da cavidade e impedindo misturas da componente dispersiva no sinal de absorção.

Em um experimento convencional de RPE, o sinal é detectado pelo diodo durante uma varredura do campo magnético produzido pelo eletroímã (9). Quando se utiliza o AFC, o sinal detectado corresponde essencialmente à componente imaginária da susceptibilidade magnética da amostra (ou absorção). Na grande maioria das situações práticas, este sinal é extremamente débil e, portanto, difícil de ser separado do ruído intrínseco do equipamento. Uma das técnicas utilizadas para aumentar a sensibilidade (ou relação sinal/ruído) é a de transformar o sinal DC correspondente à absorção em um sinal AC, de amplitude proporcional ao sinal original DC, através da modulação do campo magnético por meio das bobinas (10) situadas normalmente na parede externa da cavidade de microondas. A amplitude do campo de modulação AC está normalmente na faixa de alguns mG até dezenas de G, dependendo da largura espectral do sinal observado. Isto será discutido com maiores detalhes adiante. Como a maior parte do ruído presente neste equipamento é do tipo $1/f$ (ou ruído cor-de-rosa), a frequência da modulação do campo é escolhida a mais alta possível, geralmente padronizada em 100 kHz. A resposta da amostra (ou do sistema de spins eletrônicos) a este campo variável depende essencialmente do tempo de relaxação spin-rede, T_1 , ou seja, para não ocorrer distorções no sinal AC, a frequência de modulação deve ser pequena comparada com $1/T_1$. Tecnicamente, a conversão de sinais DC em AC produz a eliminação dos efeitos eletrônicos de *offset*, além de simplificar a filtragem de ruídos e a amplificação do sinal. Além disso, em se tratando de sinais AC sincronizados com uma referência (100 kHz), pode-se utilizar a conhecida técnica empregada nos detectores sensível à fase (ou amplificadores *lock-in*)², que sendo simples e poderosa, permite um ganho na relação sinal/ruído de até 10^6 . Esta é a técnica utilizada pelo nosso espectrômetro.

2.2.1 – Modulação do Campo Magnético

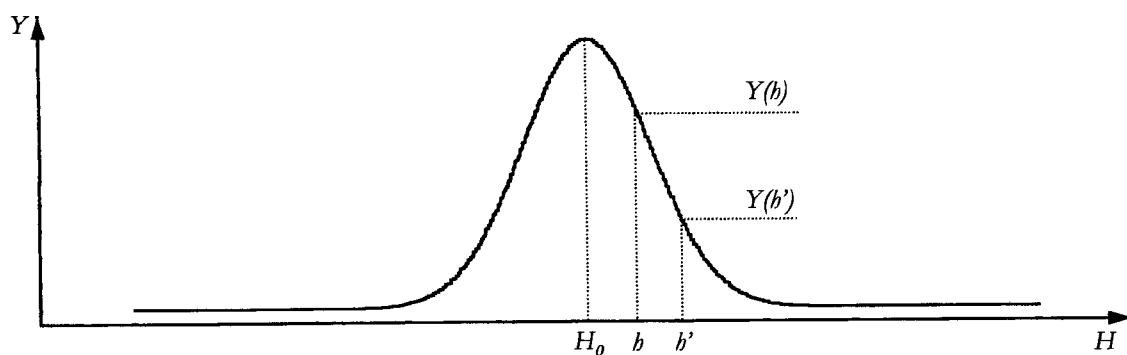


Figura 2 – Perfil de um espectro típico de absorção CW.

Para entender como funciona a técnica de detecção sensível à fase consideremos a função absorção de uma amostra paramagnética $Y(H)$, onde H é o campo magnético produzido pelo eletroímã (figura 2). Podemos expressar a referida função no ponto h' , suficientemente próximo a h , através da expansão de Taylor em torno de h :

$$Y(h') = Y(h) + \left(\frac{dY}{dH} \right)_h (h' - h) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2Y}{dH^2} \right)_h (h' - h)^2 + \dots \quad 1$$

Fazendo da diferença $(h' - h)$ uma função harmônica do tempo, isto é, $f(t) = (h' - h) = H_m \text{sen}(\omega_m t)$:

$$Y(h') = \left[Y(h) + \frac{1}{2} H_m^2 \left(\frac{d^2Y}{dH^2} \right)_h \right] + \left[H_m \left(\frac{dY}{dH} \right)_h \right] \text{sen } \omega_m t - \left[\frac{1}{4} H_m^2 \left(\frac{d^2Y}{dH^2} \right)_h \right] \text{sen}(2\omega_m t) + \dots = a_0 + a_1 \text{sen } \omega_m t + a_2 \text{sen}(2\omega_m t) + \dots \quad 2$$

Se fossem levados em conta todos os termos desta expansão, o resultado corresponderia a uma série de Fourier do tipo:

$$Y(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \text{sen}(n\omega_m t) \quad 3$$

O primeiro harmônico da série ($n = 1$) pode ser medido através de um amplificador *lock-in* convencional, cujo diagrama de blocos simplificado pode ser observado na figura 3.

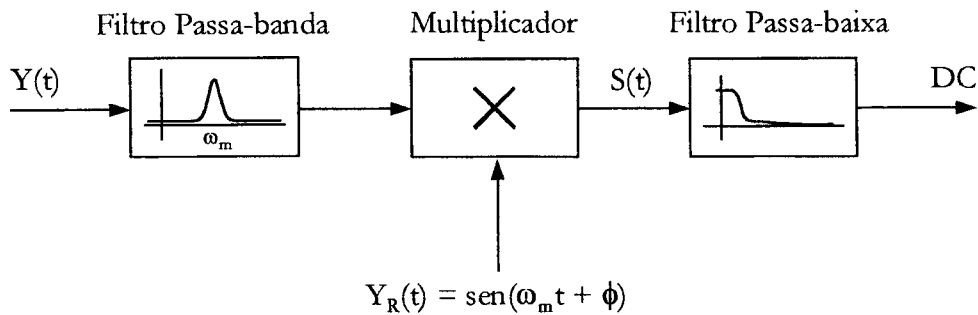


Figura 3 – Diagrama de blocos simplificado de um amplificador *Lock-in*.

O sinal obtido no diodo detector é enviado ao *lock-in*, onde é multiplicado por um sinal de referência senoidal com a mesma frequência do campo de modulação da cavidade e fase arbitrária:

$$S(t) = Y(t)Y_R(t) = a_0 \text{sen}(\omega_m t + \phi) + \alpha_1 \text{sen}(\omega_m t) \text{sen}(\omega_m t + \phi) + \alpha_2 \text{sen}(2\omega_m t) \text{sen}(\omega_m t + \phi) + \dots \quad 4$$

Para $\phi = 0$, temos:

$$S(t) = \frac{1}{2} a_1 + a_0 \text{sen}(\omega_m t) - \frac{1}{2} a_1 \text{sen}(2\omega_m t) + \alpha_2 \text{sen}(2\omega_m t) \text{sen}(\omega_m t) + \dots \quad 5$$

O sinal $S(t)$ é filtrado por um filtro passa-baixa cuja frequência de corte é normalmente da ordem de alguns Hertz, portanto, o sinal resultante na saída do *lock-in* vale:

$$DC = \frac{1}{2} a_1 = \frac{1}{2} H_m \left(\frac{dY}{dH} \right)_h, \quad 6$$

que é a derivada do espectro de absorção CW. A amplitude do espectro é proporcional a ambos, H_m e a derivada da absorção no seu ponto de inflexão.

Com $\phi = \pi/2$, a expressão 4 não possui nenhum termo de baixa frequência, portanto, neste caso, $DC = 0$.

É importante observar que na expressão 2 a intensidade do primeiro harmônico é proporcional à primeira derivada de $Y(H)$ se a expansão for até segunda ordem (H_m pequeno). Se a expansão for levada a ordens superiores (H_m grande) a intensidade do primeiro harmônico passa a depender também de derivadas de ordem superior. Por isso, para que seja medida exatamente a derivada da absorção, a amplitude do campo de modulação deve ser menor que a largura de linha³, caso contrário, o sinal obtido será distorcido. A Figura 4 ilustra este fato em um experimento realizado com uma amostra de DPPH (Difenil-Picril-Hidrazil).

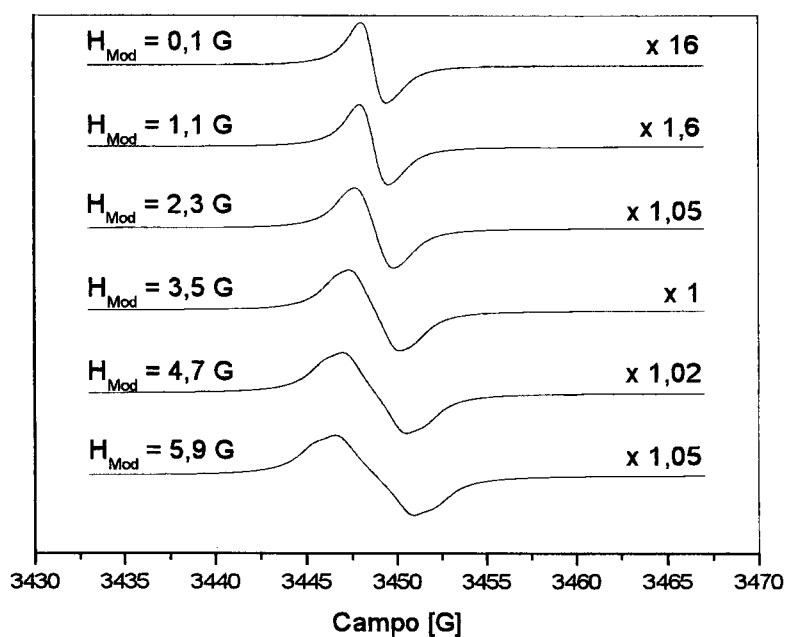


Figura 4 – Espectros de RPE do DPPH para diferentes amplitudes do campo de modulação. Os fatores multiplicativos à direita são proporcionais ao ganho do receptor.

Os espectros da Figura 4 mostram que tanto a intensidade quanto a largura de linha dependem da amplitude do campo de modulação. Estes fatos podem ser observados separadamente nas Figuras 5 e 6. A Figura 5 mostra um gráfico de largura de linha versus campo de modulação. Pode se ver na inserção que para valores do campo de modulação de até 20% da largura de linha inicial (1,37 G) esta se comporta como constante. Na figura 6 temos um gráfico da intensidade da linha versus campo de

modulação. Observa-se para H_m pequeno um comportamento linear conforme previsto pela equação 2. Portanto, o aumento da modulação promove o aumento da relação sinal/ruído mas, por outro lado, produz alterações indesejáveis na forma da linha. Estes dois efeitos competitivos nos levam a uma regra prática: o valor ideal da intensidade do campo de modulação deve ser de cerca de 10% da largura de linha. Modulações maiores que 10% causam distorção da forma de linha; modulações menores resultam em sinais não distorcidos porém com amplitudes desnecessariamente menores.

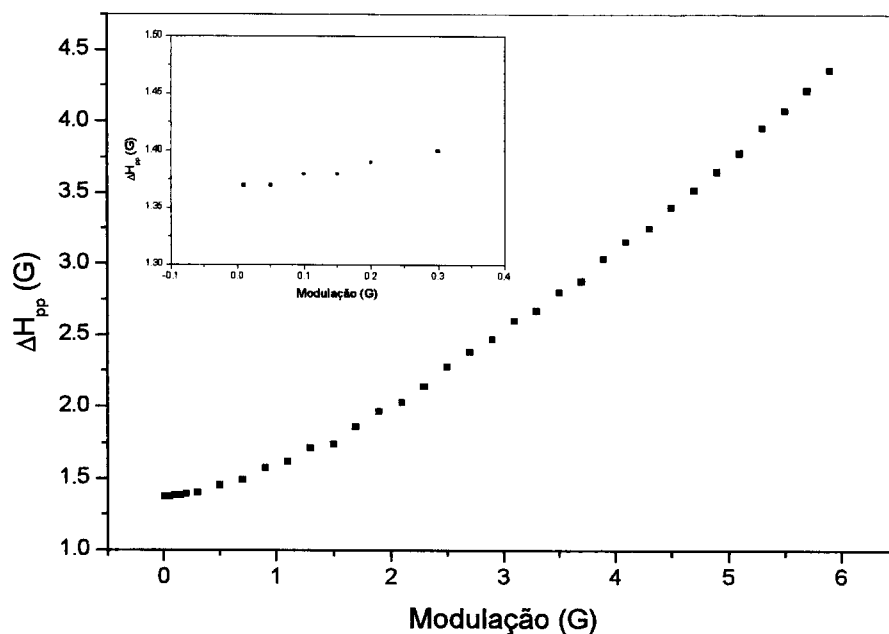


Figura 5 – Largura de linha versus campo de modulação em DPPH.

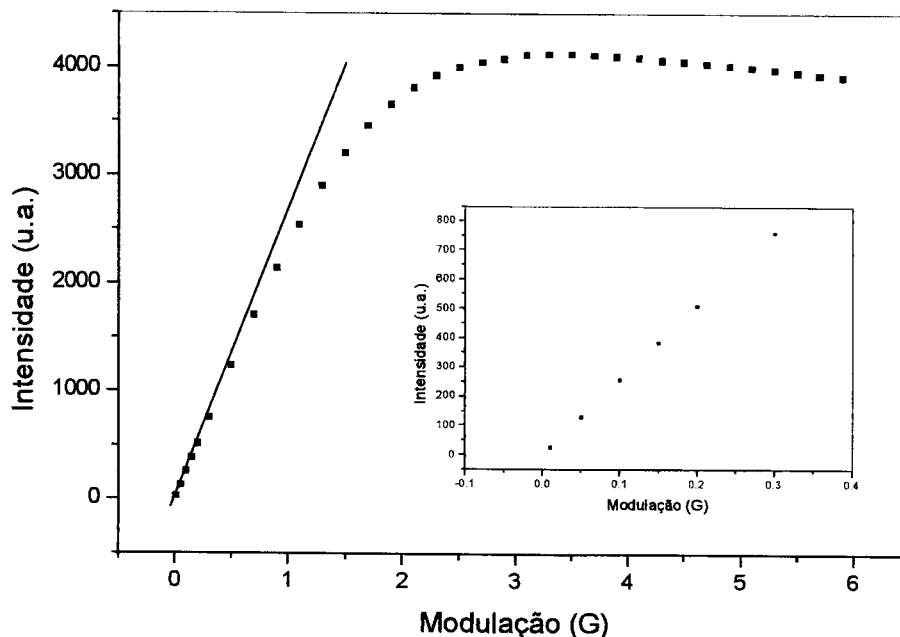


Figura 6 – Intensidade da linha versus campo de modulação em DPPH.

2.2.2 – Tempo de Resposta

O aumento da sensibilidade do espectrômetro, promovido pelo uso do amplificador *lock-in* e modulação de campo, ocorre em detrimento de conseqüências desagradáveis ao sinal. Quando o sinal AC (100 kHz) é convertido em DC (0 Hz) o ruído presente em torno de 100 kHz ($\ll 1/T_i$) é deslocado para baixas freqüências, em torno de 0 Hz. Este ruído em baixa freqüência pode ser filtrado por um filtro passa-baixa, representado na Figura 7 (a), do tipo RC passivo, com atenuação para altas freqüências de 6 dB/oitava. A este filtro estão associados dois parâmetros intrínsecos: freqüência de corte ou ponto de 3 dB ($= (2\pi RC)^{-1}$) e tempo de resposta ou *time constant* ($= RC$). Por exemplo, um filtro com freqüência de corte de 1 Hz possui um tempo de resposta de 160 ms. Isto significa que a saída do filtro tarda um tempo da ordem de RC (ohms x farad = segundo) para responder às mudanças do sinal de entrada (Figura 7 (b)). Mais exatamente, o tempo de subida ou descida (*rise time* ou *fall time*) de 10% da amplitude total, a 90% da amplitude total, é $2,2RC$; e de 0 a 95% é $3RC$. Em conseqüência deste fato, a varredura de campo em uma medida de RPE deve ser suficientemente lenta a fim de que a saída do filtro seja sempre igual à componente DC da entrada.

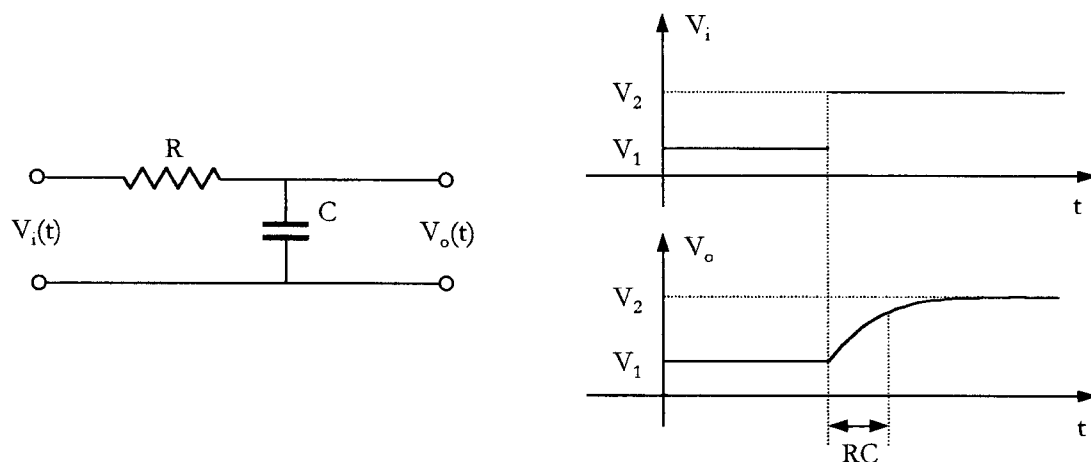


Figura 7 – (a) Um filtro RC passa-baixa passivo, (b) Resposta do filtro RC a uma mudança súbita do sinal de entrada.

A Figura 8 mostra os diferentes espectros obtidos para diferentes constantes de tempo, mantendo constante as condições de varredura de campo (tempo e largura da varredura). Dadas as condições de varredura, o tempo de passagem sobre a linha de ressonância (entre os dois picos da derivada) é de ≈ 300 ms. Pode-se notar na Figura 8 que o aumento da constante de tempo provoca 3 efeitos principais: (1) decréscimo da amplitude do sinal, (2) deslocamento do sinal para campos altos, isto é, atraso na resposta, (3) o pico negativo (da direita) alarga-se mais que o positivo (da esquerda). Portanto, se for do interesse do pesquisador realizar medidas quantitativas precisas, como por exemplo medidas da largura da linha e fator- g , deve tomar o cuidado de não utilizar constantes de tempo muito altas. É recomendado que o valor da constante de tempo seja menor do que $1/10$ do tempo de passagem entre os dois picos da linha ⁴.

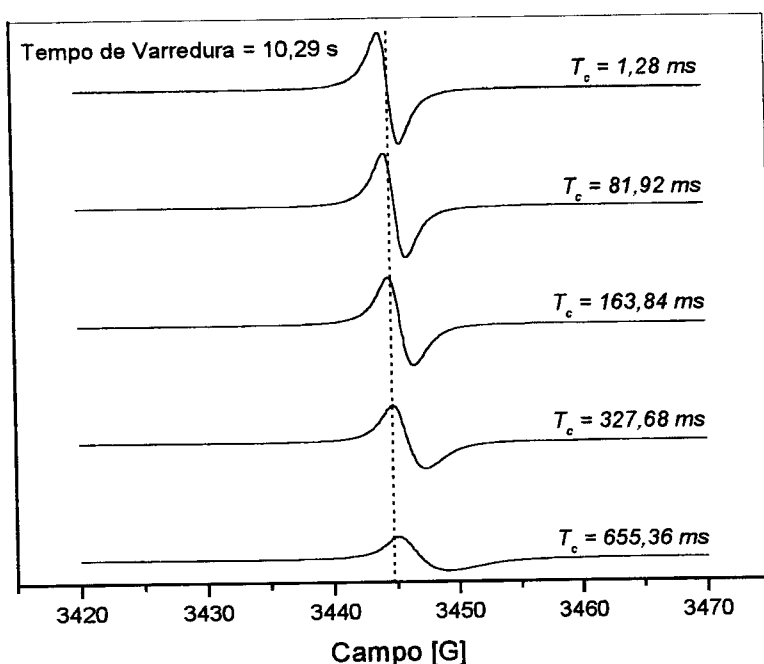


Figura 8 – Espectros de DPPH obtidos para diferentes valores da constante de tempo. Tempo de varredura: 5,24 s. Sentido da varredura: de campo baixo a campo alto (esquerda para direita).

A Figura 9 mostra com maiores detalhes o deslocamento da linha de ressonância causada pelo tempo de resposta do receptor. Observa-se que o deslocamento é mais intenso quanto maior for o valor da constante de tempo e quanto mais rápida for a varredura de campo. É importante observar que, mesmo para constantes de tempo pequenas, bem menores do que $1/10$ do tempo de passagem entre os dois picos da linha, o deslocamento é mensurável. Este comportamento caracteriza o atraso da resposta do sistema CW e este fato pode ser reconhecido, em uma situação prática, através de varreduras de campo nos dois sentidos, verificando-se que a assimetria da linha se inverte. Assimétrias reais das linhas de RPE (por exemplo, anisotropia do fator- g) são independentes do sentido da varredura enquanto que assimétrias causadas por atraso de resposta são sempre mais acentuadas no lado da linha que foi medido por último. Para medidas de fator- g , pode-se calcular o valor médio entre os valores obtidos nas duas varreduras, se não for possível reduzir a constante de tempo.

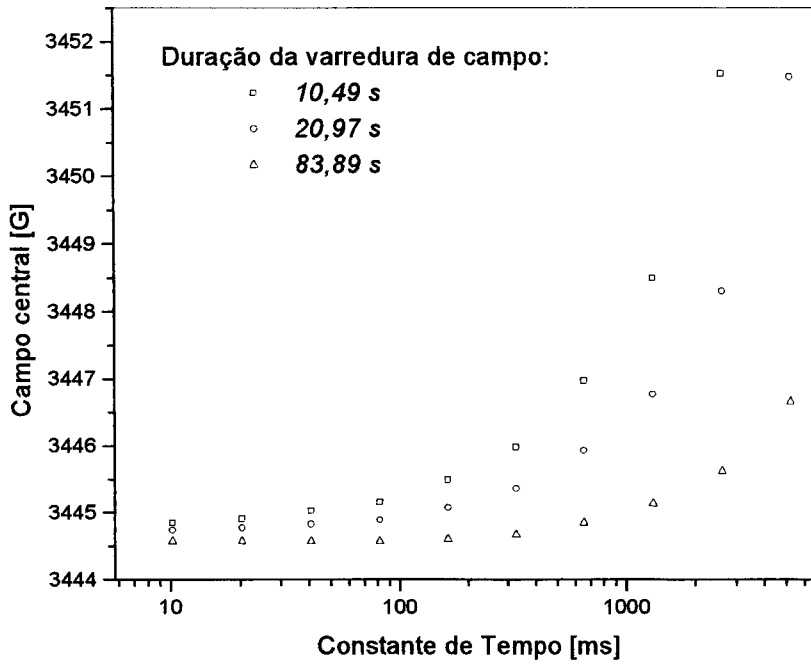


Figura 9 – Deslocamento de linha (DPPH) em função da constante de tempo para vários valores de tempos de varredura do campo externo.

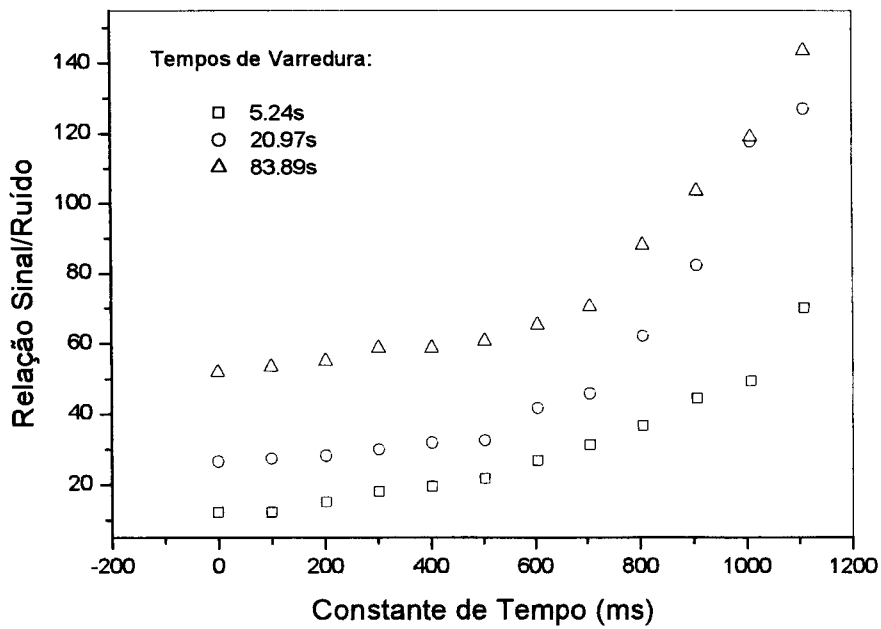


Figura 10 – Relação sinal/ruído versus constante de tempo em DPPH, para diferentes tempos de varredura. Varredura de campo: 50 G. Largura da linha: 1.37 G.

A Figura 10 ilustra o efeito da constante de tempo e tempo de varredura sobre a relação sinal/ruído. Observa-se na figura que as maiores relações sinal/ruído são obtidas quando se utilizam varreduras lentas e constantes de tempo altas. Também, observa-se nesta figura um fato peculiar: a relação sinal/ruído aumenta com o aumento da duração da varredura, mesmo para constantes de tempos extremamente curtas. Este comportamento não é verificado nos espectrômetros antigos, totalmente analógicos, e nem pode ser explicado com base nos esquemas eletrônicos das Figuras 1 e 3. O que ocorre é que o digitalizador de sinais do espectrômetro utilizado acumula diversas amostragens do sinal para cada ponto adquirido. O número de amostragens é proporcional ao tempo total da varredura (ou ao *sampling rate* x número de pontos adquiridos) e portanto varreduras mais lentas possuem melhor relação sinal/ruído para uma mesma constante de tempo.

Todos estes efeitos mencionados são bastante conhecidos e mencionados na literatura.

2.2.3 – Quantificação de sinais

A quantificação de sinais de RPE constitui-se numa necessidade em várias pesquisas. Uma das necessidades, em RPE, é quantificar o número de centros paramagnéticos presentes na amostra através da integração do sinal de absorção. Outras situações, nas quais é necessário ter-se uma medida absoluta da intensidade da linha de RPE, envolvem o estudo da dependência com a temperatura da intensidade da absorção a qual pode fornecer informações relevantes a respeito da natureza do centro paramagnético em estudo. Entretanto, todas estas técnicas, e muitas outras não mencionadas, apresentam dificuldades intrínsecas causadas pela falta de uma relação matemática precisa entre o sinal medido e a grandeza que pode ser calculada teoricamente: a susceptibilidade magnética da amostra, χ_M . Em geral, o sinal medido pelo espectrômetro, a uma temperatura T constante, é proporcional à parte imaginária de $\chi_M(T)$ (absorção), porém, o coeficiente de proporcionalidade não é conhecido e nem pode ser calculado ou medido com precisão.

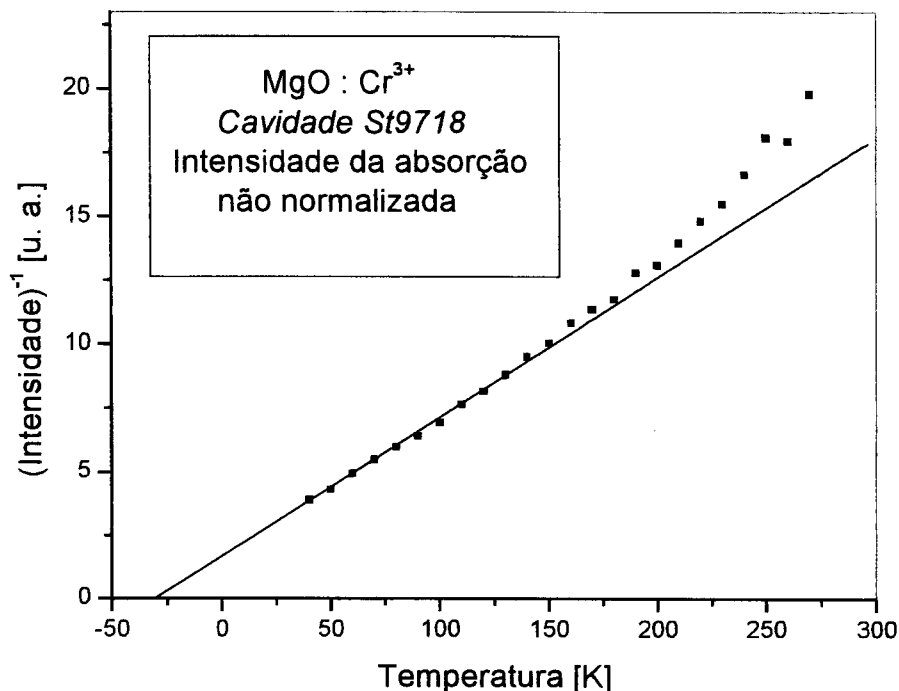


Figura 11: Inverso da intensidade da linha do $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, obtida pela dupla integração do sinal de RPE, em função da temperatura. Resultados não normalizados com relação a padrões. Cavidade utilizada: ST9718.

A Figura 11 exemplifica esta questão, mostrando a dependência com a temperatura da intensidade do sinal de RPE de uma amostra que é frequentemente utilizada como padrão para diversas finalidades: $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ (linha isotrópica com $g \approx 1.9797$) Este cristal é considerado um paramagneto, onde a integral da absorção (ou área da absorção) é proporcional ao número de spins e varia com a temperatura de acordo com a lei de Curie (proporcional ao inverso da temperatura)⁵. Os dados da Figura 11 foram obtidos a partir da dupla integração do sinal de RPE (dupla integração da derivada da absorção), tomando-se o cuidado em normalizá-los com relação às diferentes escalas de sensibilidade que foram utilizadas no decorrer do experimento. Todos os outros parâmetros instrumentais como, constante de tempo, modulação de campo, etc., foram mantidos constantes durante todo o experimento. Entretanto, nota-se claramente que o resultado mostrado não confirma as hipóteses anteriores, isto é, a dependência com a temperatura do sinal medido segue um comportamento distinto daquele previsto pela lei de Curie: a reta extrapolada não intercepta a origem além de desviar-se nitidamente dos pontos medidos em altas temperaturas. É óbvio neste caso que a aparente discrepância não advém de efeitos físicos relevantes, associados à amostra, mas principalmente das alterações das características eletromagnéticas da cavidade de microondas, causadas pela variação da temperatura do porta-amostra, sendo este constituído por tubos de quartzo e

peças metálicas (termopar e vaporizador de gás resfriado). A cavidade ressonante utilizada neste experimento foi a cavidade retangular ST9718, acoplada ao controlador de temperatura *Helitran*.

Do ponto de vista do experimento descrito na Figura 12, podemos concluir que a curva mostrada não representa $\chi_M(T)$ da amostra medida. O problema básico associado à dificuldade de interpretar este resultado experimental é muito difícil de ser resolvido, principalmente no caso geral de amostras cujo comportamento magnético são desconhecido a priori. Para minimizá-lo são propostas várias alternativas, sendo a mais comum, aquela de inserir junto com a amostra em estudo uma amostra padrão, cujo comportamento magnético é conhecido, e determinar a função $\chi_M(T)$ da amostra em estudo por comparação de intensidades de sinais (isto é, em unidades relativas à amostra padrão).

Vários padrões são comumente utilizados para esta finalidade e neste capítulo exemplificaremos a técnica utilizando como padrão a mesma amostra de MgO:Cr^{3+} , que foi utilizada no experimento anterior. Este padrão servirá para determinar, em unidades relativas, a susceptibilidade magnética de uma amostra desconhecida. A composição desta amostra é irrelevante ao estudo em questão e por isso ela será designada simplesmente por "amostra X". Ambas as amostras foram inseridas em um único tubo de quartzo, e conseqüentemente arranjadas na mesma posição da cavidade e submetidas à mesma temperatura, isto é, ambas amostras são medidas simultaneamente e compartilham as mesmas condições experimentais.

O espectro de RPE da amostra X consiste de duas linhas, sendo uma estreita e outra larga (5G e 970 G a 300 K, respectivamente). A dependência com a temperatura das intensidades normalizadas das duas componentes espectrais está mostrada na Figura 12. Pôde-se notar que as intensidades normalizadas dependem fracamente da temperatura, indicando que os seus comportamentos térmicos são bastante similares ao da amostra padrão. Portanto, as duas componentes espectrais observadas na amostra X correspondem a centros paramagnéticos localizados e diluídos, assim como admitido (por hipótese) para a amostra padrão MgO:Cr^{3+} .

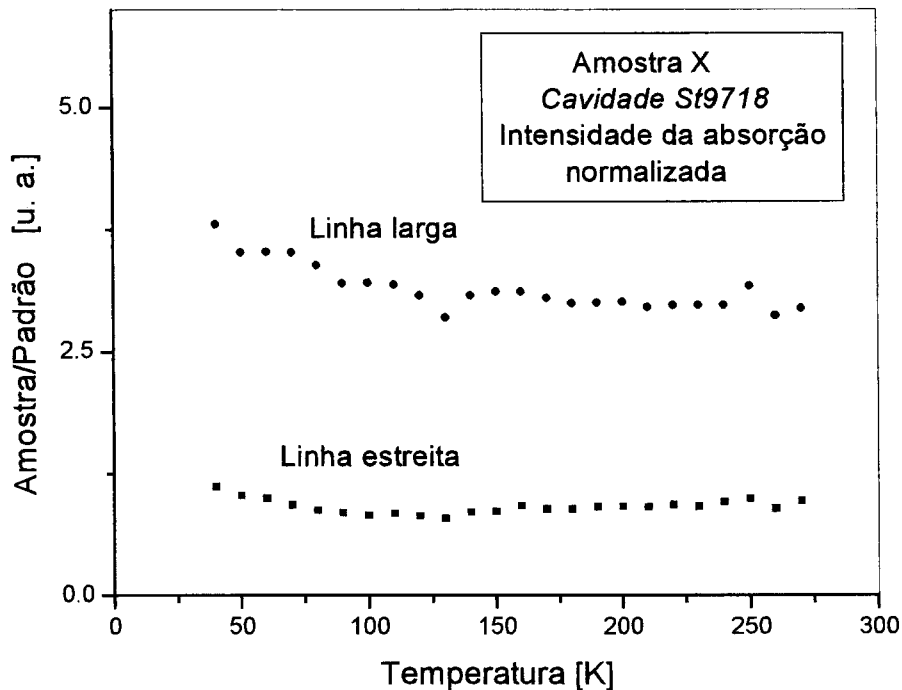


Figura 12: Dependência com a temperatura do inverso da intensidade da linha da amostra X, obtida pela dupla integração do sinal de RPE, normalizada com MgO:Cr^{3+} . Cavidade utilizada: ST9718.

Outro padrão que é frequentemente utilizado é o "rubí": $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. A sua vantagem, relativa ao anterior, é que uma de suas linhas de ressonância ocorre em baixo campo e a outra em alto campo, ambas distando consideravelmente da região de $g \approx 2$. Este foi o padrão que utilizamos nos experimentos descritos nos capítulos seguintes.

A cavidade ressonante Md5Cryo (acoplada para alto Q) também pode ser utilizada para realizar experimentos de quantificação de sinais. Entretanto, chamamos a atenção para algumas das particularidades desta cavidade. O experimento mostrado na Figura 13 é completamente similar ao da Figura 11, que foi realizado com a cavidade retangular. Todavia, o resultado obtido é completamente diferente. A cavidade Md5Cryo parece apresentar uma forte queda de sensibilidade em baixas temperaturas (abaixo de 100 K), o que faz modificar completamente o aspecto da curva de intensidade versus temperatura. Neste caso, acreditamos que o resultado obtido não reproduz (nem aproximadamente) a função $\chi_M(T)$.

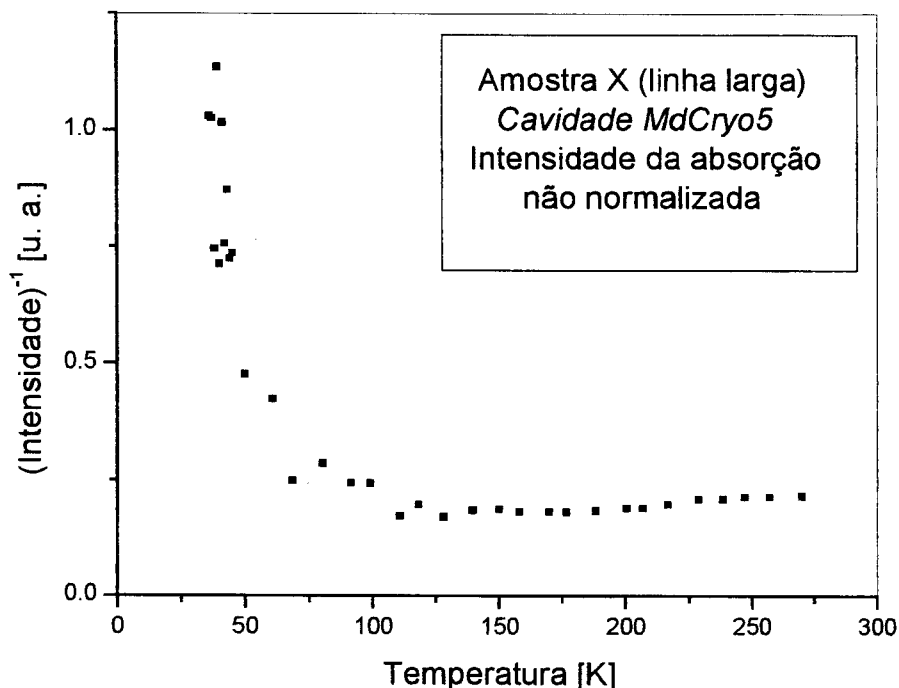


Figura 13: Dependência com a temperatura do inverso da intensidade da linha da amostra X, obtida pela dupla integração do sinal de RPE. Resultados não normalizados com relação a padrões. Cavidade utilizada: Md5Cryo.

Uma outra peculiaridade da cavidade Md5Cryo é que a sua particular geometria impede o uso de amostras de grandes extensões, limitando a sua utilidade em experimentos de quantificação. No experimento mostrado na Figura 14 foi utilizada uma amostra de DPPH, cuja dimensão reduzida (diâmetro inferior a 0,5 mm) pode ser considerada puntual. Ela foi posicionada no eixo central da cavidade e a sua posição longitudinal foi a variável utilizada no experimento. O acesso ao interior da cavidade é feito através de uma vareta em cuja extremidade fixou-se o tubo de quartzo contendo a amostra. A posição da amostra foi medida com relação à extremidade da vareta suporte. Para cada posição da amostra foi determinada a amplitude do espectro de RPE medido. Observa-se que a intensidade máxima é obtida para quando a amostra está posicionada a 38 mm da extremidade da vareta porta-amostra. Deslocamentos da amostra de ± 5 mm relativos ao seu centro, reduzem a amplitude do sinal a 30% do valor máximo. Para uma amostra qualquer, de comprimento longitudinal de 5 mm e posicionada no centro da cavidade, espera-se uma redução de 10% na amplitude do sinal, comparada a uma amostra puntual de mesmo conteúdo. Se esta mesma amostra, com 5 mm de extensão, for deslocada do centro por 5 mm, a correspondente redução no sinal é de cerca de 40%.

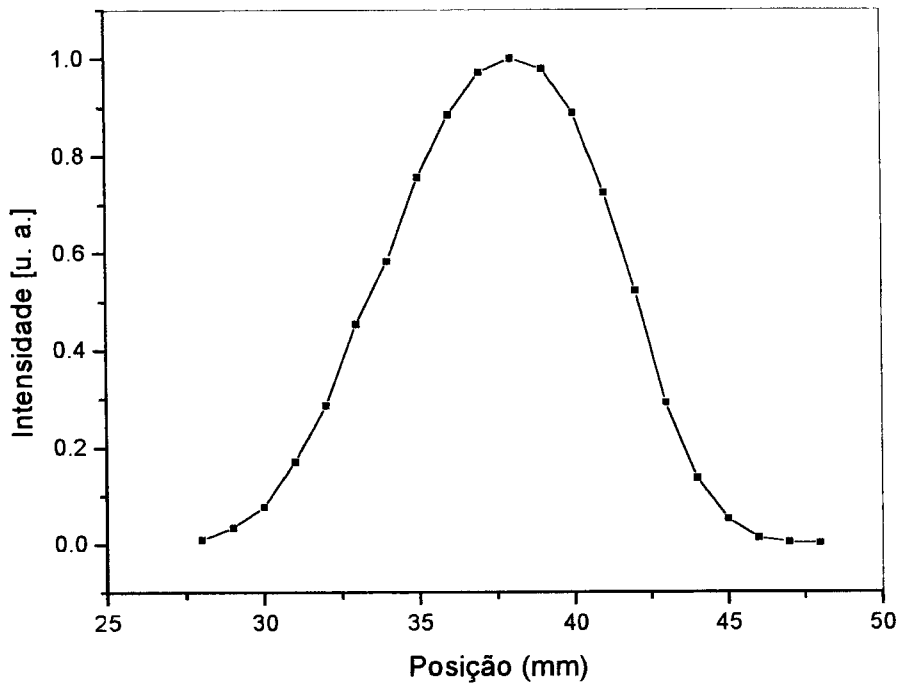


Figura 14 - Efeito do posicionamento longitudinal da amostra de DPPH na cavidade Md5Cryo sobre a amplitude do sinal de RPE. Distâncias são medidas com relação à extremidade do suporte da amostra, conforme mencionado no texto.

2.3 – RPE de onda pulsada

A RPE pulsada permite medir diretamente os tempos de relaxação spin-rede e spin-spin através de seqüências de pulsos apropriadas. Além disso, interações super hiperfinas do elétron com núcleos vizinhos podem ser medidas tanto pela aplicação simultânea de pulsos de microondas como também através do método de modulação do eco de spins (ESEEM). Estes dois métodos são alternativas atrativas aos experimentos convencionais de RPE-CW, promovendo um aumento na sensibilidade e permitindo a observação de interações super hiperfinas fracas (vizinhos distantes).

Nesta seção são discutidos alguns aspectos básicos das técnicas pulsadas, inserindo no texto a exposição de experimentos ilustrativos realizados com amostras padrão.

O diagrama simplificado do espectrômetro de RPE pulsada está mostrado na Figura 15. A microonda gerada no diodo Gunn (<100 mW) é distribuída às Unidades Formadoras de Pulso (MPFU - *Microwave Pulse Former Unit*). Cada unidade é composta por dois canais, cada um com defasador, atenuador e chaveador independentes. Nesses

canais, a microonda é chaveada por diodos PIN (*P-type Intrinsic N-type*), dispositivos de estado sólido de alta velocidade. Um chaveador adicional na saída das MPFU's garante atenuação eficaz da microonda CW. Os pulsos são então amplificados no TWT (*Travelling Wave Tube*) seguindo por um atenuador e um circulador até a cavidade. Um outro diodo PIN funciona como dispositivo de proteção (denominado *Defense*), e é posicionado na entrada do receptor com a finalidade de proteger o primeiro estágio de amplificação contra os pulsos de alta potência. O sinal é então amplificado e misturado às referências de detecção em fase e quadratura.

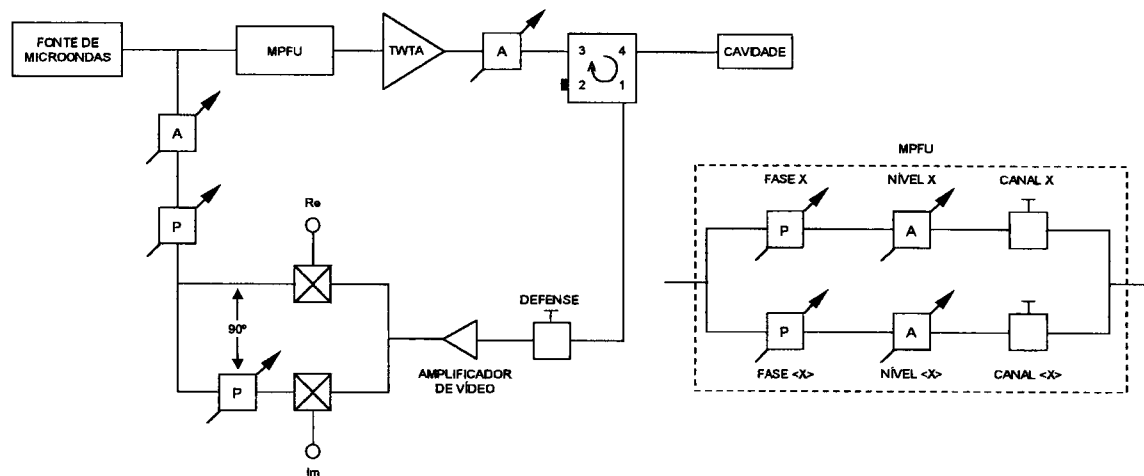


Figura 15 – Diagrama de blocos do espectrômetro Bruker Elexsys E580 operando no modo pulsado.

A cavidade ressonante utilizada na configuração pulsada é a Md5Cryo, sintonizada para $Q \approx 100$. No modo pulsado não é possível utilizar o controle automático da frequência (CAF), por isso a estabilização da frequência do gerador é efetuada através de uma outra cavidade de referência sintonizável, localizada na ponte de microondas.

A programação de pulsos neste espectrômetro pode ser realizada de duas maneiras distintas: através de uma tabela de eventos e de uma linguagem específica chamada *PulseSpel*. A primeira é utilizada para gerar seqüências simples, principalmente aquelas que não necessitam ciclagem de fase. A segunda opção pode ser utilizada para produzir quaisquer seqüências de pulsos que sejam compatíveis com o *hardware* do equipamento. A linguagem permite que se programe experimentos avançados com mais versatilidade do que com a tabela. O programa automaticamente preenche as tabelas de pulso simplificando sobremaneira a implementação de experimentos complexos, como por exemplo, os bidimensionais. No Apêndice B discutimos os principais comandos e

sintaxes utilizados pelo *PulseSpel*, bem como apresentamos os programas utilizados neste trabalho.

2.3.1 - Decaimento livre da indução, FID

As técnicas de RPE pulsado consistem essencialmente na medida dos transientes que são observados após a aplicação de pulsos de microonda de alta potência e curta duração (1 kW, 10 ns). Em geral, dois tipos de transientes podem ser observados. O primeiro é resultado de um processo denominado de "decaimento livre da indução" (em inglês, *free induction decay*, ou FID). Ele é resultado da interferência entre os sinais de precessão livre dos diversos pacotes de spins, cujas magnetizações parciais se defasam após a aplicação de um único pulso de microondas. O processo de perda de coerência entre os pacotes produz o cancelamento da magnetização no plano transversal à direção do campo magnético estático após um intervalo de tempo típico de 50 ns (correspondente a uma largura de linha CW de 7 G). O tempo característico do decaimento, exponencial nos casos mais simples, da intensidade do FID é denominado de "tempo de relaxação spin-spin", ou simplesmente T_2 . Sendo que o tempo morto dos espectrômetros modernos é de no mínimo 25 ns, o sinal de FID não pode ser detectado na maioria dos casos. O tempo morto de um espectrômetro é o tempo no qual as oscilações dos campos eletromagnéticos no interior da cavidade (*ringing*), após a aplicação dos pulsos de microondas, são demasiado intensas, impossibilitando a aquisição de sinais nesse intervalo. O tempo morto do nosso espectrômetro é de 80 ns.

Para exemplificar, mostramos a seguir a detecção do FID de uma amostra de quartzo irradiado, utilizando a técnica de programação de pulsos via *PulseSpel*. O programa utilizado está no Apêndice B. Neste experimento, foi realizado o cancelamento da linha de base, ou *offset*, através de ciclagem de fase apropriada. A eliminação da linha de base dos sinais adquiridos é muito útil porque simplifica posteriores análises por FFT.

Para a observação de um FID é suficiente a aplicação de um único pulso de $\pi/2$, seguido da digitalização do mesmo. Após um tempo de recuperação da magnetização longitudinal, a seqüência é repetida com a finalidade de acumular aquisições e aumentar a relação sinal/ruído. Quando se trata de promover efeitos adicionais, como o cancelamento da linha de base, neste caso, utiliza-se de recursos associados à fase do pulso de microondas. Deslocar a fase do pulso por 180° produz o efeito de multiplicar o FID por -1 ou, em outras palavras, a inversão da fase do pulso produz a inversão do

FID. Entretanto, a linha de base do sinal adquirido provém de *offset* na saída do detector e não depende, na maioria das situações práticas, da fase do pulso. Estes fatos sugerem o procedimento seguinte, exemplificado na Figura 16.

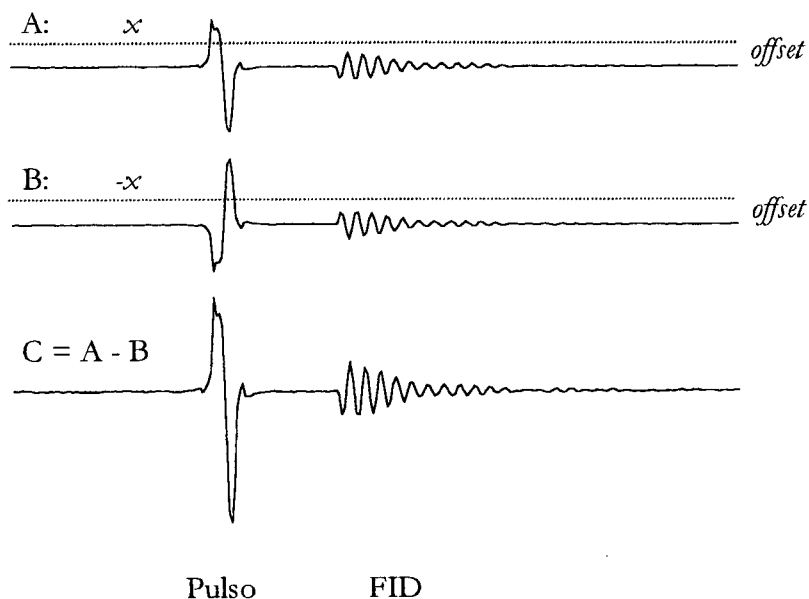


Figura 16 – FID de quartzo irradiado, adquirido com o cancelamento da linha de base.

Durante a primeira aquisição o FID é criado por um pulso na direção x ; na segunda aquisição um pulso em $-x$ gera um FID idêntico ao anterior, porém invertido. Subtraindo-se a segunda seqüência da primeira, obtém-se um FID com o dobro da intensidade e sem linha de base.

A relação entre o FID e o espectro CW pode ser compreendida considerando, por simplicidade, uma distribuição não-homogênea de pacotes de spins, $i = 1, \dots, N$ que precessionam com freqüências de Larmor, ω_i , definidas pelos seus respectivos campos locais, H_i :

$$\omega_i = \gamma H_i = \gamma (H_0 + h_i) = \omega_0 + \omega_i \quad 7$$

onde H_0 é o campo magnético estático e $\omega_i = \gamma h_i$ é a freqüência de precessão de cada pacote i no sistema de referencial girante. A linha de ressonância CW, esquematizada na Figura 17, pode ser identificada neste caso pela distribuição de spins, $P(\omega_i)$, convenientemente normalizada:

$$\sum_{i=1}^N P(\omega_i) = 1$$

8

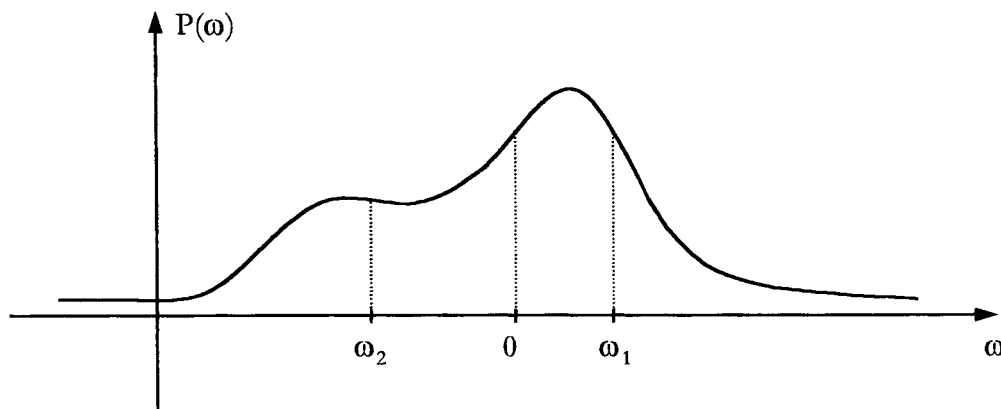


Figura 17 - Distribuição genérica pacotes de spins em equilíbrio, em função da frequência de precessão no referencial girante.

Imediatamente após a aplicação de um pulso de $\pi/2$ na direção y , as magnetizações de todos os pacotes estão alinhadas ao eixo x e iniciam o processo de precessão livre no plano transversal x - y . Passado um tempo t , muito menor que o tempo característico dos processos de relaxação spin-rede, cada pacote terá girado no plano transversal um ângulo $\theta_i = \omega_i t$. A magnetização transversal total, soma das contribuições individuais de cada pacote, será, no instante t , dada por:

$$M_{\perp}(t) = M_x(t) + iM_y(t) \propto \sum_{i=1}^N P(\omega_i) \exp(i\omega_i t) \quad 9$$

No limite contínuo, a soma pode ser substituída por uma integral e o resultado é que a magnetização transversal após o pulso evolui no tempo de acordo com a transformada de Fourier da distribuição $P(\omega)$:

$$M_{\perp}(t) = M_x(t) + iM_y(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad 10$$

Nota-se, então, que o espectro CW pode ser obtido a partir do sinal de FID por uma transformação de Fourier.

2.3.2 - Eco de spins gerado por 2 pulsos

A partir da aplicação de dois pulsos de microondas, pode-se detectar um segundo tipo de transiente denominado de eco de spins. Em uma seqüência de dois pulsos separados por um intervalo de tempo τ , o eco (denominado eco primário) é observado a uma distância 2τ a partir do primeiro pulso. Este é o experimento exemplificado na Figura 18.

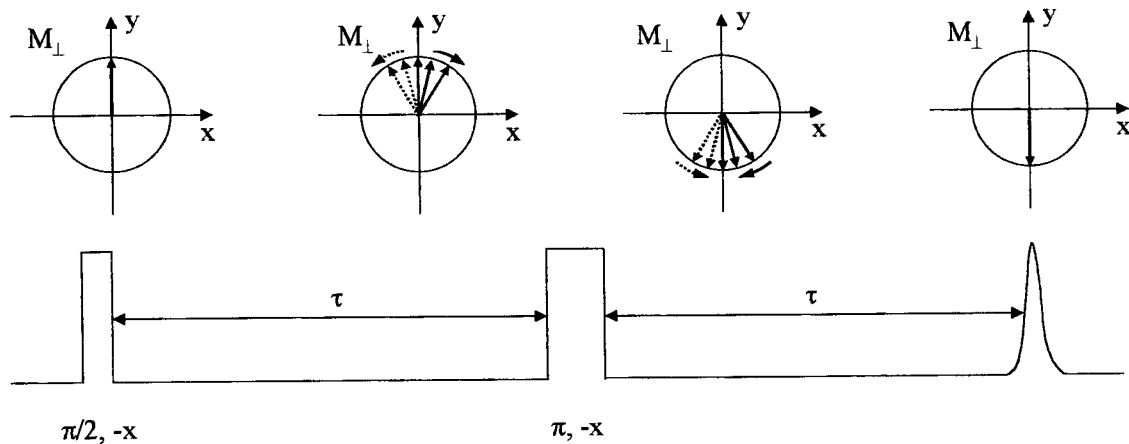


Figura 18 – Processo de formação do eco primário. As setas cheias se relacionam com as componentes rápidas da magnetização, as tracejadas, com as lentas.

A função do segundo pulso é equivalente a uma reflexão da magnetização no plano transversal e, uma vez que o sentido de precessão dos pacotes de spins não é alterado, o resultado é a formação de um eco que consiste na refocalização (total ou parcial) da magnetização dos pacotes, produzindo neste instante um momento magnético macroscópico detectável. A intensidade do eco decresce, exponencialmente nos casos mais simples, com o aumento de τ , e o tempo característico deste decaimento é denominado de "tempo de memória" (em inglês, *memory time*), ou simplesmente T_m . Enquanto T_2 é o tempo de relaxação associado à largura de linha total (contribuições homogênea e não homogênea), T_m representa somente a contribuição dos mecanismos irreversíveis, conseqüentemente, $T_m \geq T_2$. Como a formação do eco se inicia em um tempo posterior ao da aplicação dos pulsos, o tempo morto do espectrômetro não impede a sua detecção na maioria dos casos.

Quando o eco é produzido por dois pulsos iguais a sua intensidade é máxima quando os pulsos correspondem a um ângulo de $2\pi/3$. A Figura 19 mostra o sinal de eco obtido de uma amostra padrão fornecida pela Bruker e denominada "Carvão", sobre a qual não possuímos dados a respeito de sua composição. A Figura 19b ilustra claramente o efeito dos pulsos de defesa superpostos aos pulsos de microondas com a finalidade de proteger o detector. Ela foi obtida com maior ganho, atenuando-se a potência do pulso de microondas. Devido à proximidade entre os pulsos de microondas, os dois pulsos de defesa (um para cada pulso de microonda) aparecem contíguos.

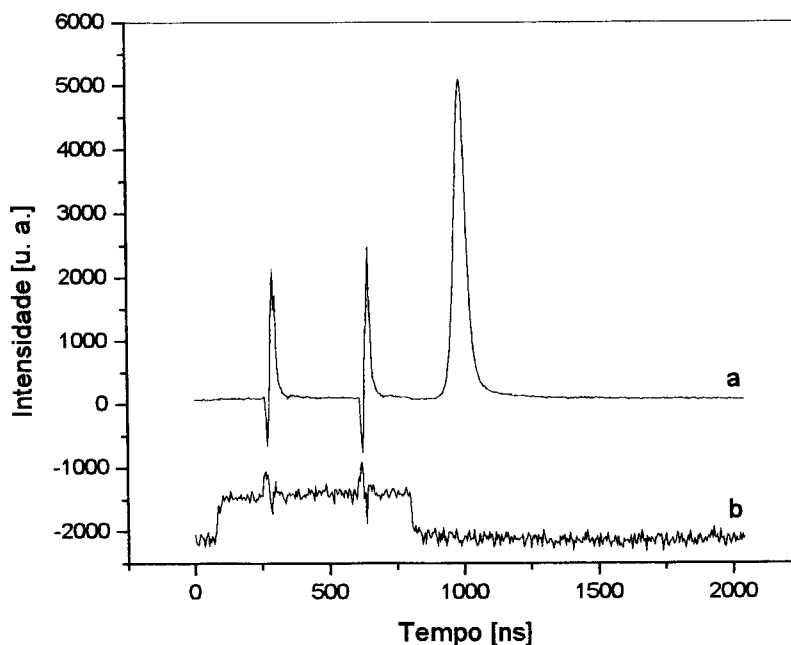


Figura 19 – (a) Eco de spins da amostra padrão Carvão. (b) pulsos de defesa de largura 370 ns. Largura dos pulsos: 16 ns. Intervalo de repetição: 1 ms. Número aquisições acumuladas: 100. Número de pontos: 2048.
• Largura de banda do receptor: 200 MHz.

A medida do eco de spins oferece vários atrativos. Ela permite a medida direta de T_m e do tempo de relaxação spin-rede, T_1 . Além disso, as diferenças em T_m e/ou T_1 das diversas espécies paramagnéticas permitem separar os espectros individuais, que aparecem sobrepostos (fatores- g próximos) no espectro CW. Em outros casos, o fato de que o eco pode ser medido rapidamente, (na escala de ns- μ s) é possível detectar, em tempo real, radicais paramagnéticos livres de vida curta, produzidos por reações químicas espontâneas e/ou estimuladas.

2.3.3 - Tempo de memória, T_m

O tempo de memória T_m pode ser medido com facilidade a partir de uma seqüência simples de formação do eco. Conforme está esquematizado na Figura 18, o primeiro pulso coloca a magnetização de todos os spins em uma mesma orientação no plano transversal. A partir deste instante iniciam-se os processos de relaxação transversal que fazem com que a magnetização contida no plano transversal decaia com o tempo. A medida da perda da magnetização transversal não refocalizada é feita a partir da medida da intensidade do eco, o qual é observado em um tempo 2τ a partir do término do primeiro pulso. Portanto, ao aumentar a separação τ entre primeiro e segundo pulsos, a intensidade do eco observado deve diminuir. Se a largura dos pulsos é pequena comparada com o tempo característico do decaimento do eco, a teoria prevê, em muitos casos, que a dependência da intensidade do eco com τ é do tipo exponencial: $\exp(-2\tau/T_m)$. Portanto, nestes casos, o tempo de memória pode ser estimado através da medida do decaimento do eco em função do aumento da separação entre os dois pulsos.

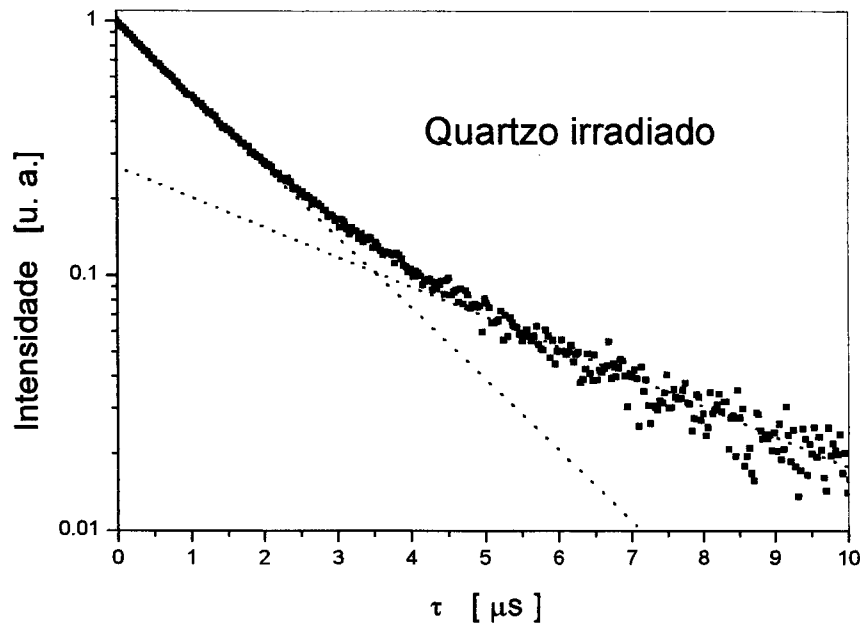


Figura 20 – Decaimento do eco no experimento de medida do tempo de memória. Pulsos de $2\pi/3$: 24 ns. Janela de integração do eco: 500 ns.

A Figura 20 mostra o resultado obtido para a amostra de quartzo irradiado, onde a aquisição do sinal foi realizada através de integração do eco, numa janela de 500ns.

Observa-se que o decaimento neste caso não é exponencial e pode ser ajustado por uma soma de duas funções exponenciais.

2.3.4 - Tempo de relaxação spin-rede, T_1

Para a medida do tempo de relaxação spin-rede, T_1 , foi utilizada a seqüência denominada "Inversão-Recuperação" esquematizada na Figura 21: $(\pi)-\tau-(2\pi/3)-T-(2\pi/3)$. A finalidade do primeiro pulso (π) é inverter a magnetização longitudinal e os dois outros ($2\pi/3$) são usados na formação do eco. O intervalo de tempo T é mantido fixo e a amplitude, ou área integrada, do eco é medida em função de τ . Se o intervalo de tempo T é curto comparado com T_1 , a amplitude do eco, $I(\tau)$, é proporcional a magnetização longitudinal, $M_x(\tau)$ e, nos casos mais simples, evolui exponencialmente no tempo de acordo com a expressão:

$$I(\tau) = I_0(1 - 2 \exp[-\tau/T_1]) \tag{11}$$

onde I_0 é proporcional à magnetização longitudinal em equilíbrio: $M_x(\infty) = M_0$. No instante inicial $I(0) = -I_0$ e para tempos τ longos comparados com T_1 , $I(\infty) = I_0$. Portanto, a excursão total de $I(\tau)$ é de $2I_0$.

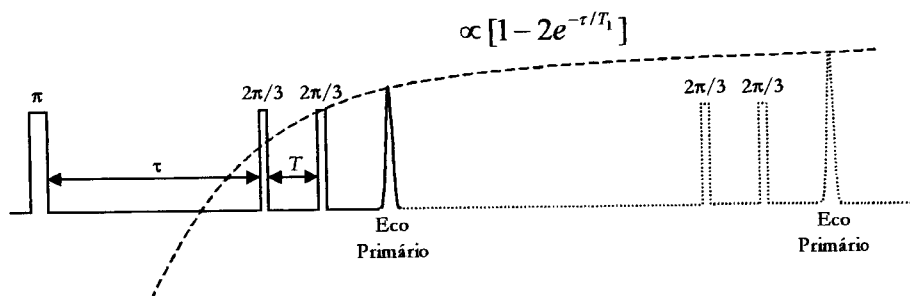


Figura 21 – Experimento de inversão-recuperação.

Uma outra técnica também utilizada para medir T_1 é a "Saturação-Recuperação", que é similar à anterior com a diferença que o primeiro pulso é de $\pi/2$. A finalidade deste pulso é anular a magnetização longitudinal. A evolução da magnetização nesta técnica é também similar à anterior porém a excursão total de $I(\tau)$ é de I_0 . Uma outra maneira usada para anular a magnetização longitudinal é através de uma série de pulsos de $\pi/2$

separados por intervalos de tempo curtos comparados com T_1 e T_2 . Esta série de pulsos recebe o nome de "pente de saturação", ou *saturation comb*.

Utilizando a técnica de inversão-recuperação realizamos a medida de T_1 de uma amostra de quartzo irradiado e o resultado está mostrado na Figura 22. A partir do ajuste da curva adquirida por uma função exponencial, obtém-se o tempo característico da recuperação: $T_1 = 188 \mu\text{s}$.

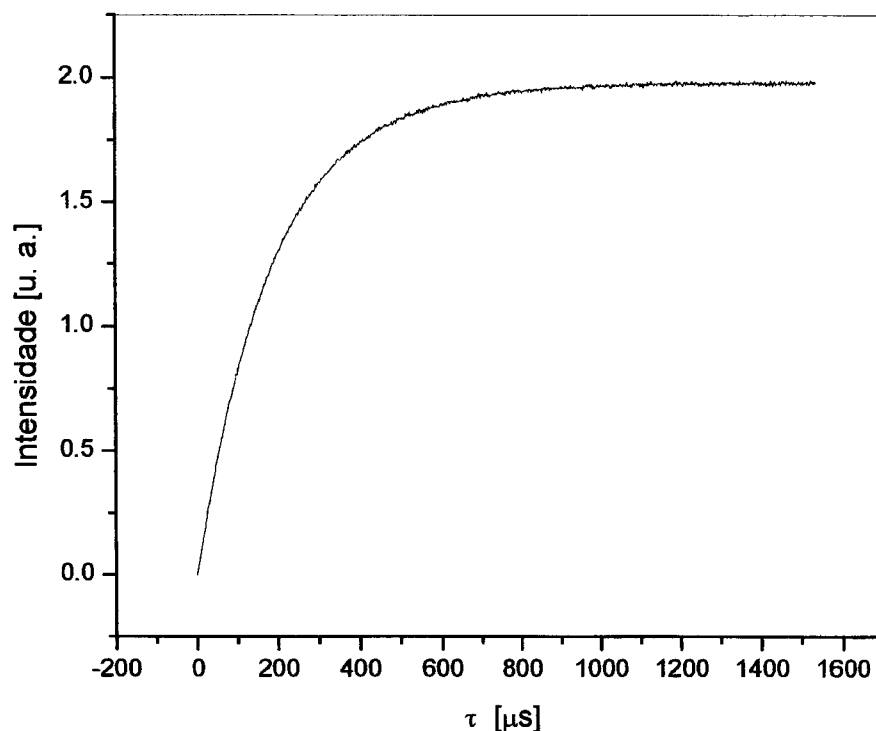


Figura 22 – Recuperação do eco do quartzo irradiado. Janela de integração do eco: 500 ns. Pulso π : 48 ns.

2.3.5 - Eco com varredura de campo

A intensidade do eco pode ser medida em função do campo magnético, mantendo-se todos os parâmetros da seqüência de pulsos constantes. Este experimento é denominado *echo field sweep* e deve resultar, nos casos simples, em um espectro similar ao obtido pela técnica CW. A técnica *echo field sweep* possui várias aplicações. Em primeiro lugar ela é útil nos casos em que a linha de absorção é não homogeneamente alargada e mais larga que largura espectral do pulso de microonda. Neste caso, a excitação provocada pelo pulso é seletiva e requer uma interpretação dos resultados mais cuidadosa. Através da medida do eco com varredura de campo é possível observar toda a

linha de ressonância e a partir daí escolher as posições de campo apropriadas para experimentos subsequentes. Dentre várias, uma outra aplicação é utilizar a técnica *echo field sweep* para medir um espectro de absorção com contraste por T_1 e/ou T_2 . Para entender como isto funciona consideremos um espectro constituído por duas linhas superpostas, que são produzidas por duas espécies paramagnéticas distintas, tendo uma delas tempos de relaxação bem mais curtos que a outra. Neste caso, escolhendo apropriadamente os parâmetros da seqüência é possível enfatizar no espectro resultante uma ou outra componente.

Os pulsos de microonda necessários para produzir o eco possuem uma certa largura espectral e portanto podem excitar os spins da amostra mesmo com o campo fora da ressonância. Entretanto, o eco formado nestas condições (fora de ressonância) possui oscilações e a sua área integrada é nula. O eco observado no centro da linha não apresenta oscilações e a sua área é máxima. Fora da ressonância, porém dentro da banda de ressonância, o eco apresenta oscilações mas a sua área é proporcional à amplitude da absorção. Este efeito deve ser levado em consideração quando se realiza o experimento de *echo field sweep*. A regra é medir a intensidade do eco através da sua integração, utilizando para isso uma janela de integração suficientemente larga.

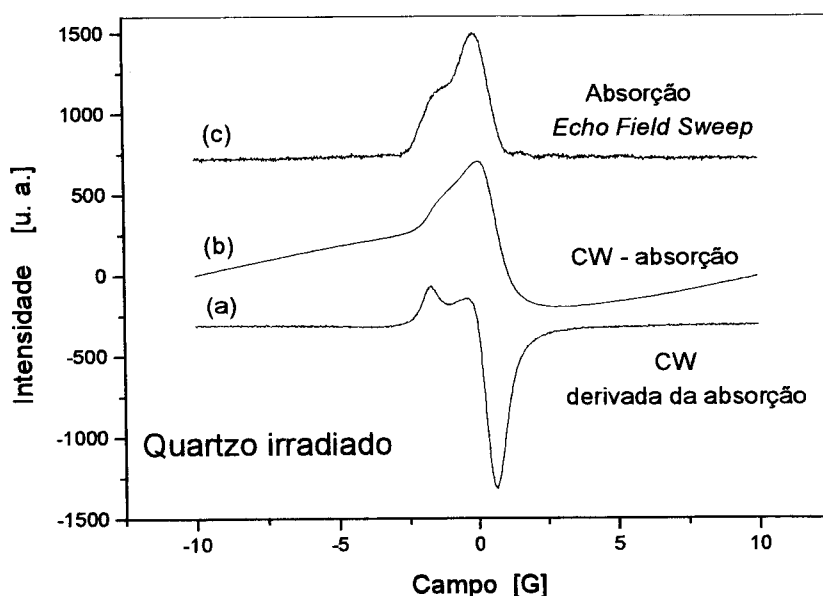


Figura 23 – Espectros de quartzo irradiado. (a) Derivada da absorção obtida por CW. (b) Sinal CW integrado numericamente. (c) Sinal de absorção obtido por *echo field sweep*.

Para exemplificar a técnica mostramos na Figura 23 o resultado obtido com a amostra de quartzo irradiado. Com o objetivo de comparação, a mesma figura mostra também o espectro CW, correspondente à primeira derivada da absorção, obtido com a mesma amostra. Observa-se que o espectro obtido pela técnica pulsada reproduz as principais características do espectro CW. Para obter o sinal de absorção a partir da técnica CW é necessário integrar numericamente o sinal. Para este procedimento é necessário que o espectro a ser integrado tenha uma "boa linha de base". Uma boa linha de base significa, por exemplo, deslocamento vertical constante do espectro (*offset*), deslocamento vertical linear com o campo ou, linha de base constituída de espectros outros conhecidos a priori. Este não é o caso do exemplo mostrado na Figura 23. Embora não se note visualmente que o espectro CW possua qualquer irregularidade, o procedimento de integração mostra-se muito sensível a qualquer alteração da linha de base. De fato, o procedimento para correção da linha de base utilizado aqui consistiu em adicionar um deslocamento constante no sinal CW, baseado no critério de que o primeiro e último pontos do espectro integrado coincidissem e fossem nulos. Este critério leva a um resultado no qual o sinal integrado possui regiões de amplitude negativa o que não é fisicamente correto para representar a absorção. Certamente, este é um caso complexo, no qual se faz necessário um estudo mais completo do problema a fim de se identificar a origem da linha de base para possibilitar a sua posterior remoção, que não é o objetivo deste trabalho. Entretanto, esta tarefa é desnecessária no caso da técnica de *echo field sweep*.

2.3.6 - Modulação do decaimento do eco primário, ESEEM-2p

A possibilidade real de se obter informações espectroscópicas a partir do eco de spins promoveu o avanço das técnicas de RPE pulsado. Um dos avanços espetaculares consiste na medida de interações hiperfinas anisotrópicas fracas, que na maioria dos casos não estão resolvidas nos espectros CW alargados não homogêneos. O que tornam as técnicas pulsadas apropriadas para este estudo é o conhecido efeito de "modulação nuclear" do eco de spins, que é detectado através de uma modulação (no espaço temporal) do decaimento do eco de spins que é produzido por seqüências de 2 ou mais pulsos. A técnica de medida da modulação do eco é denominada (em inglês) *electron spin-echo envelope modulation*, ou ESEEM.

A Figura 24 mostra o resultado experimental obtido para a amostra de Carvão. O decaimento do eco, em função da separação τ entre os pulsos, segue uma função exponencial com tempo característico T_m , acrescido da modulação indicada na inserção.

O espectro no domínio da frequência foi obtido através da transformada de Fourier da modulação mostrada na inserção da Figura 24. O resultado está mostrado na Figura 25, onde se pode distinguir claramente a presença de núcleos ^1H (14,4 e 28,8 MHz) e ^{13}C ($\approx 3,5$ e 7 MHz).

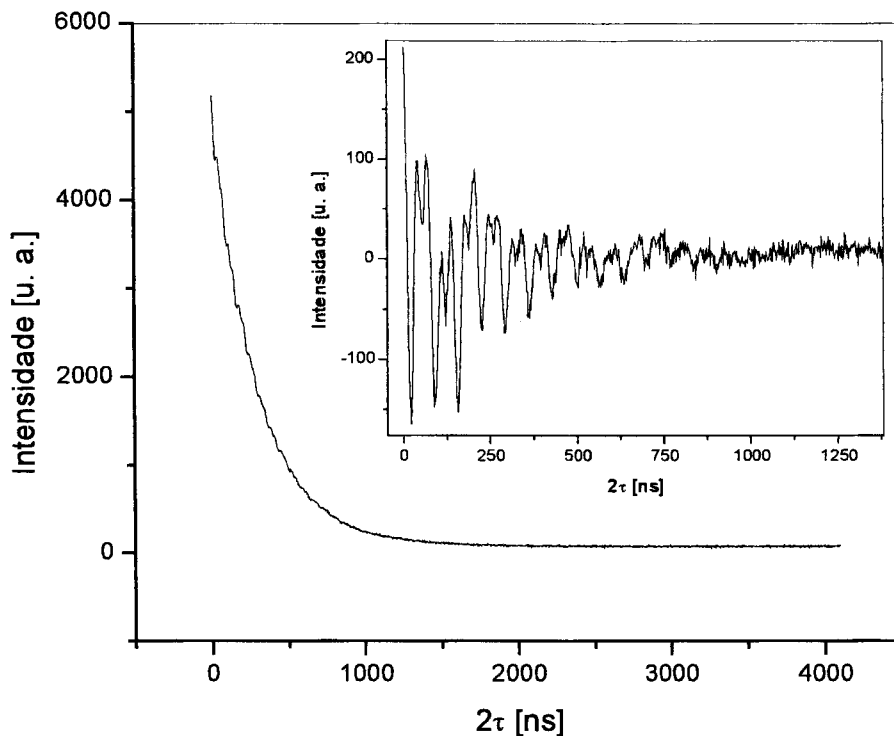


Figura 24 – Decaimento do eco no experimento de dois pulsos em função da separação τ entre os pulsos. Amostra de Carvão. O detalhe mostra a modulação do decaimento, obtida através da subtração do decaimento medido com uma função exponencial de tempo característico $T_m = 584$ ns.

O método e a análise da modulação do eco de spins, com o objetivo de medir interações hiperfinas fracas, está relativamente bem estudado. A principal virtude do método é que ele é aplicável não somente para materiais cristalinos como também para materiais desordenados, tais como pó, soluções congeladas, sistemas biológicos e vidros, nos quais pouca ou nenhuma informação acerca do arranjo nuclear é conhecida a priori. Os núcleos que mais tem sido estudados com um maior grau de análise teórica são: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ($I = 1/2$), ^2D , ^{14}N ($I = 1$), ^7Li , ^{23}Na ($I = 3/2$), ^{27}Al ($I = 5/2$) e ^{133}Cs ($I = 7/2$). A intensidade (ou profundidade) da modulação varia com $I(I+1)$, isto é, núcleos

com maior I apresentam uma modulação mais intensa e, por isso, estes são os mais utilizados nas modelagens teóricas.

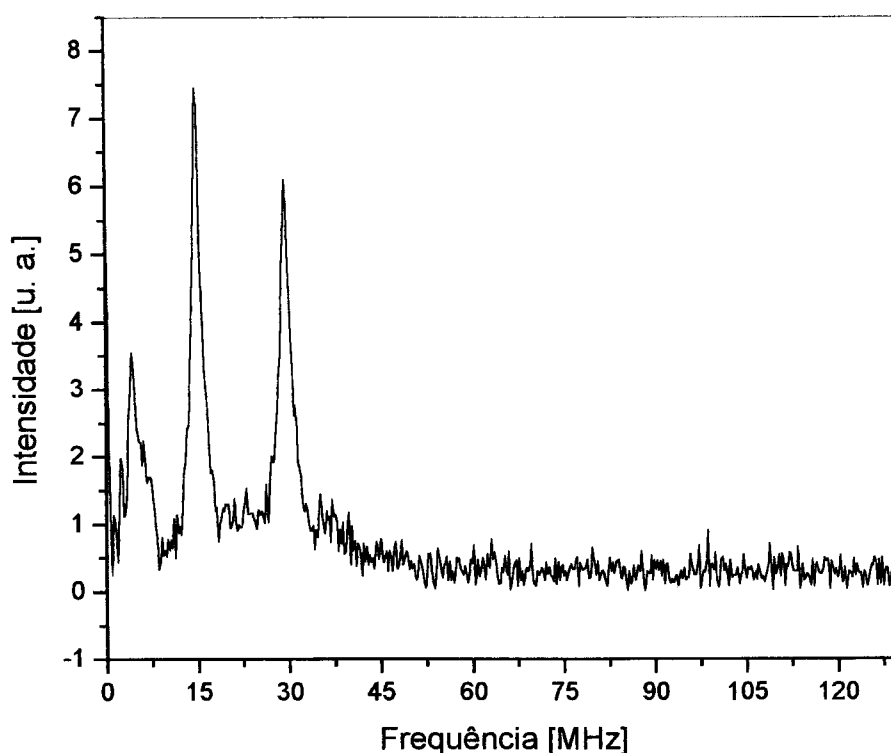


Figura 25 – Espectro de Fourier da modulação do eco de spins no experimento de dois pulsos, amostra de Carvão.

A análise completa dos dados de ESEEM, incluindo a determinação das frequências de modulação, de suas amplitudes e dos fatores de amortecimento (relaxação), fornece informações acerca da estrutura dos ligantes em torno do centro paramagnético. Estas informações incluem não somente os parâmetros de acoplamento magnético como também a identidade dos ligantes, o número de núcleos envolvidos, as orientações relativas do sistema de eixos principais do acoplamento elétron-núcleo e, em alguns casos, pode-se determinar também o tensor de acoplamento quadrupolar do núcleo com relação aos eixos principais do tensor- g do centro paramagnético.

Uma explicação qualitativa, ou semiclássica, da origem da modulação do eco pode ser feita considerando a precessão livre de um momento magnético nuclear localizado na vizinhança do elétron. Vários livros e artigos de revisão do tema trazem diagramas vetoriais representando esta situação⁶. A precessão do momento magnético nuclear induz variações na intensidade do campo local sentido pelo spin eletrônico causando uma variação na fase do movimento de precessão do elétron. Esta variação de

fase eletrônica pode significar um atraso ou adiantamento, dependendo do instante correspondente no ciclo precessional do núcleo. Em geral, a precessão nuclear produz um efeito de interferência na precessão eletrônica que tende a reduzir a amplitude do eco. Entretanto, se o intervalo de tempo entre primeiro e segundo pulsos, que é idêntico ao intervalo entre o segundo pulso e o eco, compreender um número inteiro de ciclos da precessão nuclear, os atrasos ou adiantamentos da fase se compensam e o sinal do eco atinge sua amplitude total. Assim, a intensidade do eco modulado é sempre menor ou igual à do eco sem modulação.

Um modelo quântico é mais apropriado para analisar o efeito de modulação do eco, por permitir calcular a forma precisa da função que modula o eco nas diferentes situações reais. O tratamento feito a seguir é bastante simplificado e tem como objetivo introduzir os principais conceitos envolvidos na matéria. Consideremos um sistema de spins eletrônicos e nucleares, com $S = I = 1/2$, cujo Hamiltoniano, no referencial girante, é dado por:

$$H = \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} - \omega_I I_z, \quad 12$$

onde $\omega_I = \gamma_n B_0 / \hbar$ é a frequência Zeeman nuclear e \vec{A} é o tensor de interação hiperfina anisotrópica.

As duas frequências das transições nucleares ω_α e ω_β associadas aos estados eletrônicos $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$, respectivamente, são dadas por:

$$\begin{vmatrix} \omega_\alpha \\ \omega_\beta \end{vmatrix} = \left[\left(\pm \frac{A_{zz}}{2} - \omega_I \right)^2 + \left(\frac{B}{2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad 13$$

com

$$B^2 = A_{zx}^2 + A_{zy}^2 \quad 14$$

Com relação ao esquema de níveis de energia mostrado na Figura 26, as transições eletrônicas permitidas ($\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_s = 0$) correspondem às frequências: $\omega_{13} = -\frac{1}{2}\omega_-$ e $\omega_{24} = +\frac{1}{2}\omega_-$, e as transições proibidas ($\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_s = \pm 1$) $\omega_{23} = -\frac{1}{2}\omega_+$ e $\omega_{14} = +\frac{1}{2}\omega_+$, com $\omega_+ = \omega_\alpha + \omega_\beta$ e $\omega_- = |\omega_\alpha - \omega_\beta|$.

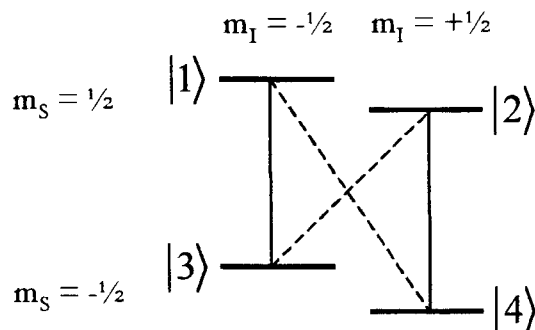


Figura 26 – Diagrama de níveis de energia eletrônicos para um sistema de spins $S = I = 1/2$, descrito pelo Hamiltoniano 12. As linhas cheias representam transições permitidas e as tracejadas, proibidas.

Embora os níveis de energia da Figura 26 estejam rotulados pelos números quânticos m_S e m_I a função de onda de cada nível é de fato uma mistura de autofunções dependentes de ambas orientações de spins nucleares. Isto é o mesmo que dizer que m_I não é um "bom" número quântico, conseqüentemente, tanto as transições permitidas quanto as chamadas proibidas podem ocorrer. Neste sentido, seria talvez mais correto renomear estas transições proibidas por "transições semiproibidas".

Em um experimento de eco de spins, os pulsos aplicados promovem transições eletrônicas entre os níveis com $m_S = \pm 1/2$, isto é, excitam spins dos níveis de mais baixas energias, E_3 e E_4 , para os de mais alta energia, E_1 e E_2 , e vice-versa. Os pulsos aplicados possuem duração da ordem de $(\gamma H_I)^{-1}$ portanto, podem excitar simultaneamente transições permitidas e proibidas se sua largura espectral, $\gamma \hbar H_I$, for maior que ambos $(E_3 - E_4)$ e $(E_1 - E_2)$. Se esta condição for válida, elétrons de ambos estados E_3 e E_4 podem ser excitados para E_2 , pelo primeiro pulso da seqüência. Após este pulso, a função de onda do sistema, para $m_S = -1/2$, corresponde a uma superposição coerente das funções de onda dos estados E_3 e E_4 , que evolui no tempo de acordo com fatores de fase $\exp(-iE_3 t/\hbar)$ e $\exp(-iE_4 t/\hbar)$. Os elétrons provenientes de E_4 estarão precessionando em uma frequência diferente dos de E_3 por uma diferença ω_β . Em outras palavras, o primeiro pulso de microondas produz uma superposição de estados de spins no nível E_2 que podem interferir entre si produzindo uma modulação da magnetização eletrônica na frequência nuclear ω_β . A mesma situação ocorre para spins excitados ao nível E_1 . Da mesma forma, spins que são excitados dos níveis E_1 e E_2 para os níveis E_3 e E_4 introduzem modulações eletrônicas na frequência ω_α . Se um segundo pulso é aplicado

antes que as modulações decaiam e desapareçam, a magnetização apresentará modulações adicionais nas frequências $(\omega_\alpha + \omega_\beta)$ e $(\omega_\alpha - \omega_\beta)$. Portanto, a intensidade do eco fica modulada pelas frequências ω_α , ω_β , $(\omega_\alpha + \omega_\beta)$ e $(\omega_\alpha - \omega_\beta)$. Em geral, o espectro da modulação pode ser muito complexo, principalmente no caso de spins maiores que $1/2$. Entretanto, se o acoplamento elétron-núcleo for pequeno (para distâncias elétron-núcleo maiores que 3 angstroms), $\omega_\alpha \approx \omega_\beta$, e o eco mostra modulação somente nas frequências ω_α e $2\omega_\alpha$.

O cálculo da intensidade da modulação que segue o eco para um sistema $S = I = 1/2$, em função da separação dos pulsos resulta na expressão⁷:

$$E_{\text{mod}}(2\tau) = 1 - \frac{k}{4} \left[2 - 2 \cos(\omega_\alpha \tau) - 2 \cos(\omega_\beta \tau) + \cos(\omega_+ \tau) + \cos(\omega_- \tau) \right], \quad 15$$

onde k , chamado de parâmetro de profundidade de modulação, é dado por:

$$k = 4I_a I_f = \left(\frac{\omega_I B}{\omega_\alpha \omega_\beta} \right)^2, \quad 16$$

onde I_a e I_f são as intensidades das transições permitidas e proibidas, respectivamente:

$$I_a = \frac{|\omega_I^2 - \omega_-^2 / 4|}{\omega_\alpha \omega_\beta} \quad 17a$$

e

$$I_f = \frac{|\omega_I^2 - \omega_+^2 / 4|}{\omega_\alpha \omega_\beta} \quad 17b$$

Para que se observe a modulação do eco, nenhuma das duas transições RPE deve ter probabilidade de ocorrência nula, como indica o produto $I_a I_f$.

Se o spin eletrônico interage com n núcleos não acoplados de spin $1/2$, a função de modulação é descrita pelo produto:

$$E^n_{\text{mod}}(2\tau) = \prod_i^n E^i_{\text{mod}}(2\tau) \quad 18$$

Se todos os núcleos são idênticos e se o acoplamento elétron-núcleo for pequeno, $\omega_\alpha \approx \omega_\beta = \omega$ e a expressão 15 reduz a:

$$E_{\text{mod}}(2\tau) = \left[1 - \frac{k}{4} [2 - 4 \cos(\omega\tau) + \cos(2\omega\tau)] \right]^n \quad 19$$

Além disso, se $k \ll 1$, pode-se expandir o lado direito da equação 19 obtendo-se, até primeira ordem em k :

$$E_{\text{mod}}(2\tau) = 1 - \frac{nk}{4} [2 - 4 \cos(\omega\tau) + \cos(2\omega\tau)] \quad 20$$

2.3.7 - Modulação do decaimento do eco estimulado, ESEEM-3p

Uma seqüência de 3 pulsos tem sido a mais comumente usada nos experimentos de espectroscopia por RPE pulsado. Estes 3 pulsos, apropriadamente aplicados, podem produzir tanto ecos primários (aqueles obtidos a partir de um par de pulsos) como também um "eco estimulado". A intensidade do eco estimulado decai com o aumento da separação entre os segundo e terceiro pulsos, com um tempo característico T_e que é mais longo que T_m , visto que as "informações de fase", armazenadas ao longo do eixo z (direção do campo estático) só podem decair via mecanismos de relaxação spin-rede ou de difusão de spins. Em geral, este decaimento possui um tempo característico intermediário entre T_m e T_1 , isto é, $T_m < T_e < T_1$. A vantagem deste experimento frente àquele de dois pulsos é uma maior resolução nas freqüências dos desdobramentos hiperfinos e a eliminação de linhas duplicadas com ν_l e $2\nu_l$.

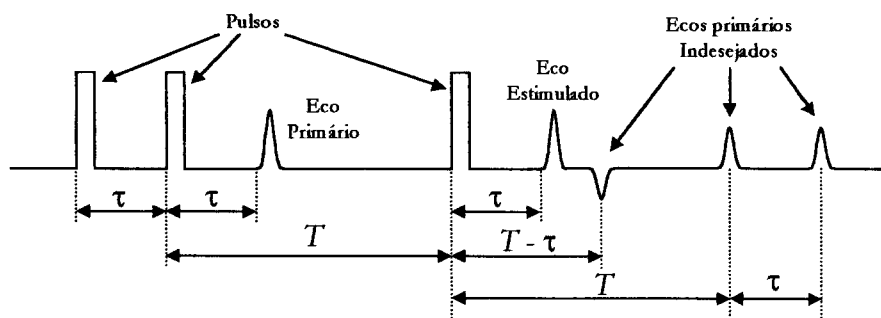


Figura 27 - seqüência de 3 pulsos utilizada para observar o eco estimulado. Os ecos indesejados são formados pela combinação do terceiro pulso com o primeiro e o segundo pulsos e com o primeiro eco primário. A superposição do eco estimulado com os ecos primários ocorre quando $T = \tau$ e $T = 2\tau$.

A Figura 27 mostra uma seqüência típica utilizada para a formação do eco estimulado. Os 3 pulsos são idênticos e usualmente ajustados para $\pi/2$. A seqüência produz um eco estimulado e 4 ecos primários. Para obter o envelope do decaimento do eco estimulado em função de T , os ecos primários devem ser removidos a fim de evitar superposições e o procedimento utilizado para este fim é o de ciclagem das fases, mostrada na Figura 28.

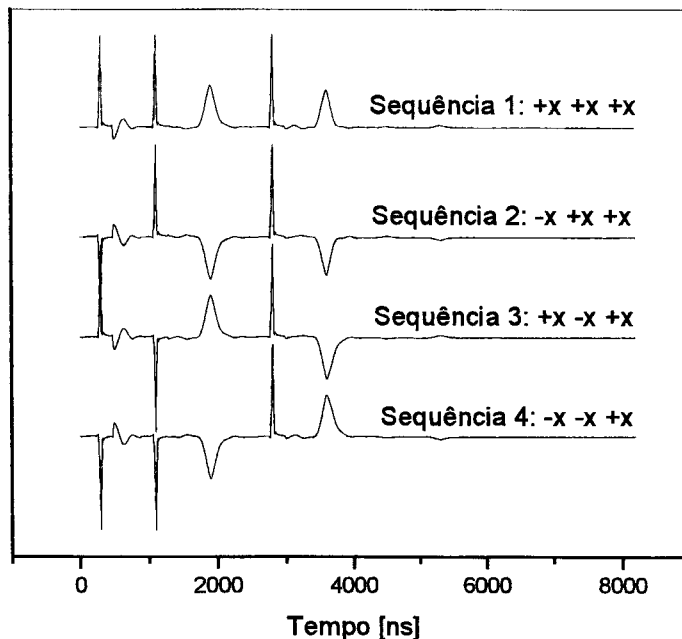


Figura 28 – Ciclagem de fases para eliminação da linha de base e ecos indesejados na seqüência de eco estimulado. As aquisições dos sinais nas 4 etapas são acumuladas com inversão apropriada de sinais: 1 – 2 – 3 +4. Amostra: Carvão.

A Figura 29 mostra o resultado experimental obtido para uma amostra padrão, Carvão. O decaimento do eco, em função da separação T entre o segundo e o terceiro pulsos, segue uma função, neste caso, biexponencial, com tempos característico T_m^A e T_m^B , acrescidos da modulação indicada na inserção.

O espectro no domínio da frequência foi obtido através da transformada de Fourier da modulação mostrada na inserção da Figura 29. O resultado está mostrado na Figura 30, onde se pode distinguir claramente a presença de núcleos ^1H (14.4 e 28.8 MHz) e ^{13}C ($\approx 3,5$ MHz).

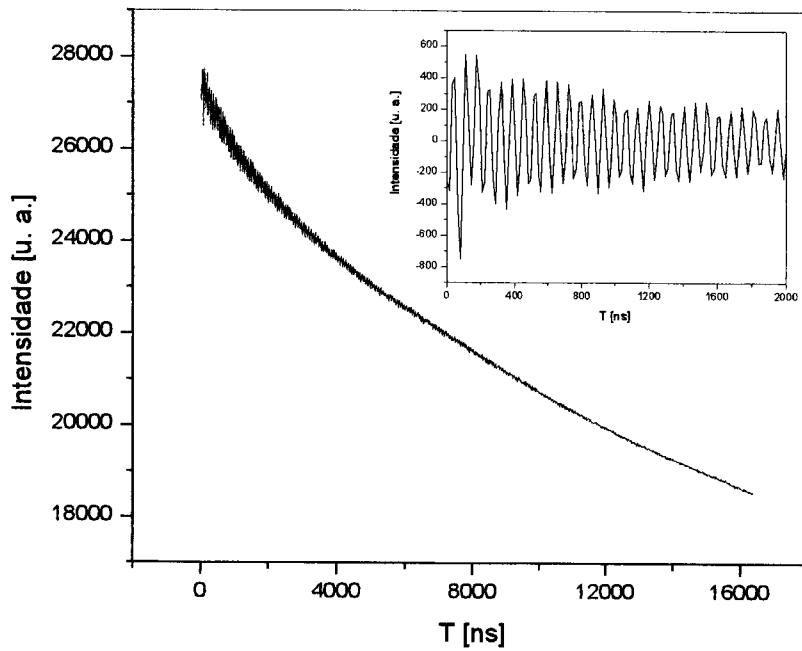


Figura 29 - Decaimento do eco estimulado em função da separação T entre os pulsos. Amostra de Carvão. O detalhe mostra a modulação do decaimento, obtida através da subtração do decaimento medido com uma função biexponencial de tempos característicos $T_m^A = 1,31 \mu\text{s}$ e $T_m^B = 19,1 \mu\text{s}$, com razão de amplitudes $A/B = 0,1$.

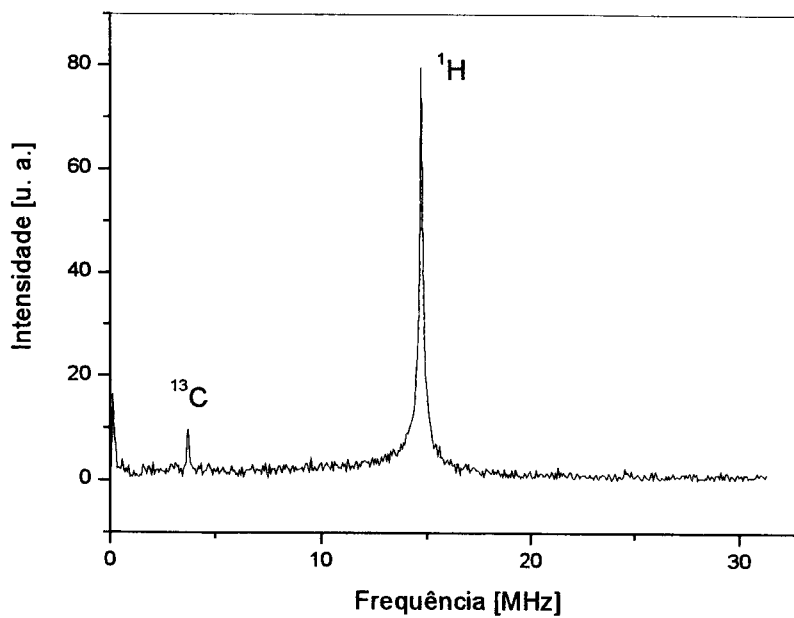


Figura 30 – Espectro de Fourier da modulação do eco estimulado da amostra de Carvão. Contraposto ao espectro de Fourier do experimento de dois pulsos na Figura 19, o espectro de frequências no experimento de três pulsos apresenta resolução superior e ausência de linhas duplicadas ν_l e $2\nu_l$.

O mecanismo responsável pela geração do eco estimulado (“eco de 3 pulsos”) é diferente daquele responsável pelo eco primário (“eco de 2 pulsos”). Para entendermos sua formação, consideremos os pacotes de spins designados por 0 , $\pm\omega_1$ e $\pm\omega_2$, com $\omega_2 = 2\omega_1$, que fazem parte da distribuição de magnetizações longitudinais simétrica, não homogeneamente alargada, mostrada na Figura 31 (a). Os pacotes com frequências $\pm\omega_2$ foram selecionados tais que estejam convenientemente separados por uma diferença de frequência igual a $2\pi/\tau$, onde τ é o intervalo de tempo entre o primeiro e segundo pulsos.

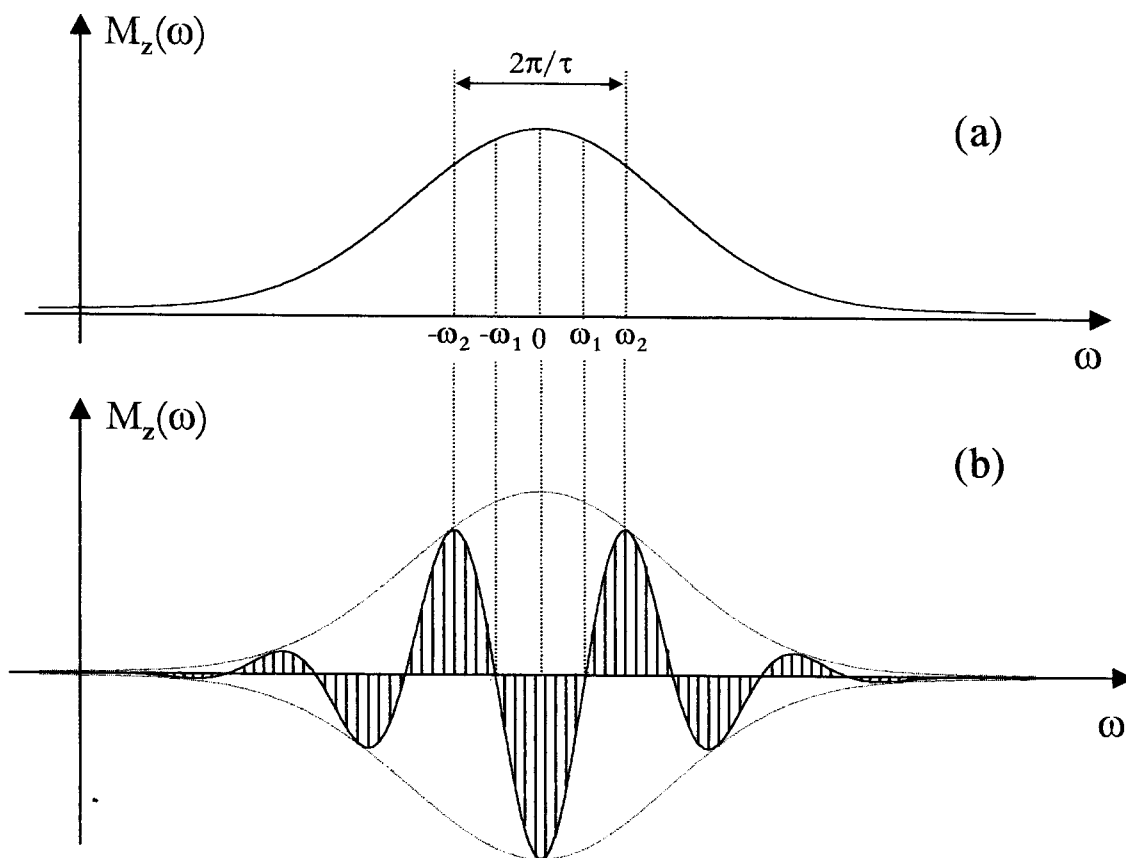


Figura 31 - Diagrama ilustrando o mecanismo envolvido na geração do eco estimulado. Após a aplicação dos dois primeiros pulsos da seqüência, a distribuição de magnetizações de equilíbrio (a) é transformada em uma distribuição modulada harmonicamente (b).

Vamos assumir por simplicidade que os pulsos, de $\pi/2$, aplicados no centro da distribuição e na direção x , são não-seletivos, isto é, que eles excitam igualmente todos os pacotes. Após a aplicação do primeiro pulso, as magnetizações parciais de todos os pacotes estarão alinhadas no plano transversal, ao longo da direção y , e iniciarão o

processo de precessão livre. Depois de transcorrido um tempo igual a τ , isto é, no instante imediatamente anterior ao segundo pulso, o pacote $\omega = 0$ continuará alinhado ao longo do eixo y ; os pacotes $\pm\omega_1$ estarão alinhados ao longo do eixo $\pm x$ e os $\pm\omega_2$ ao longo do eixo $-y$. A aplicação do segundo pulso não modifica a orientação dos pacotes $\pm\omega_1$, porém, levam o pacote $\omega = 0$ para a direção $-z$ e os $\pm\omega_2$ para $+z$. Neste instante, iniciam-se novamente os processos de relaxação que, em um tempo curto, anulam toda a magnetização que restou no plano transversal, com um tempo característico T_2 .

Portanto, a função dos 2 primeiros pulsos é transformar a distribuição de magnetizações inicial (Figura 31 (a)) em um padrão senoidal amortecido, de frequência característica $\Delta\omega = 2\pi/\tau$, mostrado na Figura 31 (b). Este padrão poderia, em princípio, ser detectado através de uma varredura rápida de campo através da ressonância nos instantes posteriores ao segundo pulso. Porém, ele é mais facilmente detectado pelo método pulsado, aplicando um terceiro pulso de $\pi/2$ na amostra. De acordo com análises efetuadas anteriormente, o sinal de FID obtido, gerado pelo terceiro pulso, é a transformada de Fourier do padrão senoidal da Figura 31 (b) e consiste em um pulso, deslocado por um intervalo τ a partir do terceiro pulso, conforme mostrado na Figura 27. Este sinal de FID, que possui a forma de um pulso, é denominado de "eco estimulado".

O padrão senoidal amortecido em que foi transformada a distribuição de magnetizações tende a retornar à sua forma inicial através de processos de relaxação. Como as informações de fases foram "impressas" na magnetização longitudinal, espera-se que somente os processos de relaxação spin-rede influenciem a relaxação. Entretanto, isto também pode ocorrer via processos de relaxação cruzada, que levam a uma termalização dos pacotes de spin num tempo mais curto que o tempo de relaxação spin-rede. Por isso, o tempo de decaimento do eco estimulado é mais longo que T_2 (e T_m) porém, em geral, mais curto que T_1 .

Com o aumento do intervalo T entre segundo e terceiro pulsos, a intensidade do eco estimulado diminui. Pode-se mostrar que este decaimento é também modulado devido a interações hiperfinas, da mesma forma que no caso do eco primário. A função modulação do eco estimulado para um sistema de spins $S = I = 1/2$, é dada por⁶:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{mod}}(2\tau + T) &= \frac{1}{2} [E_{\alpha}(\tau, \tau + T) + E_{\beta}(\tau, \tau + T)] \\
 &= 1 - \frac{k}{4} \{ [1 - \cos(\omega_{\alpha}\tau)][1 - \cos(\omega_{\beta}(\tau + T))] + [1 - \cos(\omega_{\beta}\tau)][1 - \cos(\omega_{\alpha}(\tau + T))] \}
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

O parâmetro de profundidade k é o mesmo definido pela Equação 16. O envelope do eco pode ser registrado convenientemente medindo-se a intensidade do eco em função de T , mantendo τ fixo. Neste procedimento, o sinal registrado mostra somente modulações nas frequências ω_{α} e ω_{β} , e não nas frequências soma e diferença como no caso de seqüências de 2 pulsos. As expressões 15 e 21 são muito similares, no sentido em que elas se tornam idênticas quando $T \rightarrow 0$, isto é, quando os segundo e terceiros pulsos se juntam formando um único pulso de π .

Uma feição interessante do experimento de três pulsos é o efeito de supressão da modulação causado pela dependência em τ nos termos $[1 - \cos(\omega\tau)]$. Para certos valores de τ ocorrem pontos cegos no espectro de ESEEM, isto é, para $\tau = 2\pi n/\omega_{\beta}$ e $\tau = 2\pi n/\omega_{\alpha}$. Esta propriedade pode ser utilizada de uma forma conveniente para suprimir a modulação causada pelos núcleos ^1H enquanto se observa a modulação de outros núcleos de interesse que não é suprimida, uma vez que estes possuem frequências diferentes.

Para um experimento de três pulsos com n núcleos de spin $1/2$, a função modulação é escrita como:

$$E^n_{\text{mod}}(2\tau + T) = \frac{1}{2} \left[\prod_i^n E^i_{\alpha}(\tau, \tau + T) + \prod_i^n E^i_{\beta}(\tau, \tau + T) \right]
 \tag{22}$$

2.3.9 - Experimentos bidimensionais

Atualmente, os objetivos experimentais atribuídos à RPE pulsada consistem em descobrir e utilizar seqüências de múltiplos pulsos capazes de isolar uma única, ou poucas, características físicas que representam certas propriedades ou informações específicas acerca do sistema de spins, e ser capaz de medir estas informações de uma forma precisa e clara. Neste sentido, surgem as técnicas bidimensionais, 2D-RPE. Técnicas análogas às utilizadas por RMN têm sido empregadas com sucesso em RPE. É o caso, por exemplo, da *correlation spectroscopy* (COSY), *spin-echo correlation spectroscopy*

(SECSY) e muitas outras, como *hyperfine sublevel correlation spectroscopy* (HYSCORE) e ELDOR^{6,7}.

A expressão 21, para a modulação na seqüência de três pulsos, depende dos dois intervalos de tempo τ e T . Um experimento 2D pode ser realizado identificando-se os espaçamentos τ e T por variáveis temporais genéricas t_1 e t_2 , conforme mostra a Figura 32.

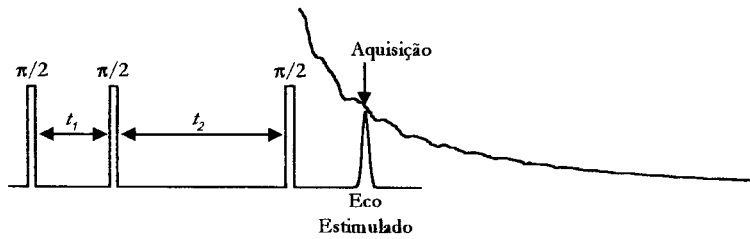


Figura 32 – Experimento de ESEEM2D.

Para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1/2$, a equação 21 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{mod}}(\tau, T) = & 1 - \frac{k}{4} \{ 2 - \cos(\omega_{\alpha}\tau) - \cos(\omega_{\beta}\tau) - \cos(\omega_{\alpha}(\tau + T)) - \cos(\omega_{\beta}(\tau + T)) \\
 & + \frac{1}{2} [\cos(\omega_{\alpha}\tau + \omega_{\beta}(\tau + T)) + \cos(\omega_{\alpha}\tau - \omega_{\beta}(\tau + T))] \\
 & + \frac{1}{2} [\cos(\omega_{\beta}\tau + \omega_{\alpha}(\tau + T)) + \cos(\omega_{\beta}\tau - \omega_{\alpha}(\tau + T))] \} \quad 23
 \end{aligned}$$

Para $\omega_{\alpha} = \omega_{\beta} = \omega$, a expressão acima se reduz a:

$$E_{\text{mod}}(\tau, T) = 1 - \frac{k}{4} \{ 2 - 2 \cos(\omega\tau) - 2 \cos[\omega(\tau + T)] + \cos(2\omega\tau + \omega T) + \cos(\omega T) \} \quad 24$$

Em uma de suas dimensões (τ) esta equação representa o experimento de ESEEM dois pulsos, e na outra (T), o de três. Como foi dito anteriormente, o experimento de dois pulsos apresenta na modulação as freqüências duplicadas, o que não acontece no experimento de três pulsos.

Realizamos este experimento com a amostra de carvão (Figura 33) onde podemos constatar a presença de hidrogênio através dos picos em 15 MHz e 30 MHz no espectro de freqüências.

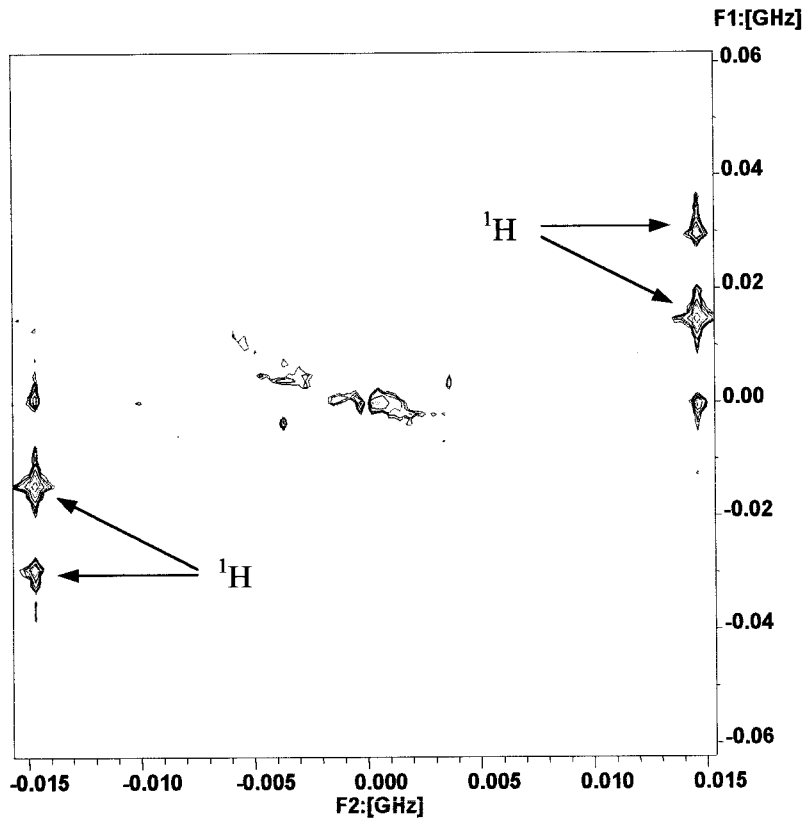


Figura 33 - Gráfico de contorno de ESEEM2D em carvão. As cores 'quentes' representam cortes superiores. As setas indicam as linhas de hidrogênio.

O experimento de HYSCORE (*Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy*) é um experimento de quatro pulsos introduzido por Höfer et al.⁸ (1986) com a finalidade de estudar a correlação entre os subníveis hiperfinos de um mesmo spin eletrônico em amostras com diferentes espécies paramagnéticas ou diferentes sítios. A seqüência de pulsos é apresentada na Figura 34.

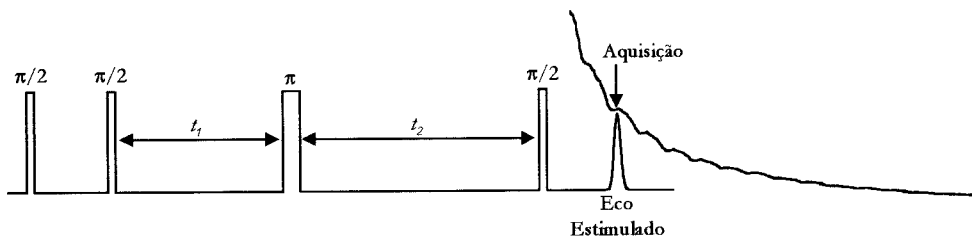


Figura 34 – Experimento de HYSCORE.

Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 35. Pode-se verificar a presença de ^1H (≈ 15 MHz) e ^{13}C (≈ 6 MHz).

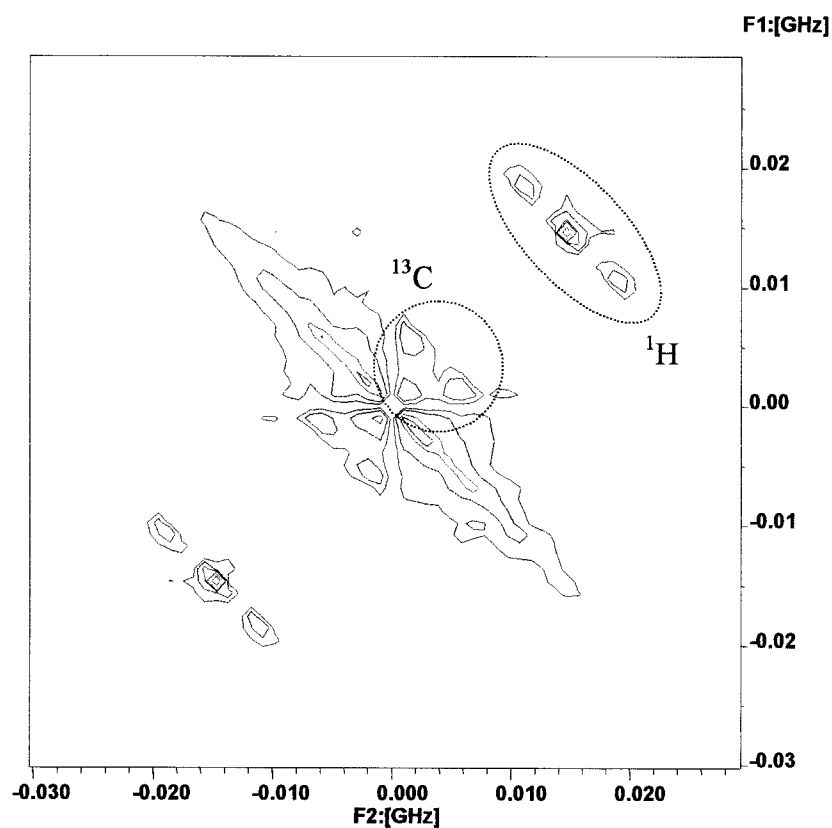


Figura 35 - Gráfico de contorno de HSCORE em carvão. Note-se as linhas correspondentes ao hidrogênio e ao carbono 13.

3 - Poli(o-metoxianilina)

3.1 - Introdução

Os polímeros começaram a ser estudados no final do século XIX e eram considerados como uma categoria intermediária entre mistura homogênea e heterogênea, os colóides. Mais tarde descobriu-se que, deveras, tratavam-se de moléculas gigantescas formadas por até dezenas de milhares de átomos de carbono encadeados, constituídos por repetições de pequenas estruturas, os monômeros.

Unidos por ligações covalentes, os diversos monômeros podem constituir materiais com as mais variadas características físico-químicas, possibilitando o emprego nas mais diferentes aplicações. Os baixos custos de produção e a excelente processabilidade fazem dos polímeros materiais com crescente propagação quando se trata de condutores eletrônicos e mesmo elementos luminescentes.

Os polímeros são compostos orgânicos não saturados em que os elétrons de maior energia de cada átomo de carbono formam ligações π , com a nuvem eletrônica correspondente distribuindo-se paralelamente ao plano que une átomos consecutivos, e pode ser compartilhada por grupos de átomos. A hibridização sp^2 em polímeros conjugados, leva formalmente a um elétron desemparelhado por carbono, onde a estrutura eletrônica, determinada pela simetria da cadeia, possibilita propriedades semicondutoras ou mesmo metálicas para esses materiais. A introdução de portadores, através do processo de dopagem, resulta na condutividade elétrica dos polímeros.

3.2 - Poli(o-metoxianilina)

A Poli(O-MetoxiAnilina), denominada POMA, é um polímero derivado da polianilina cujos radicais tratam-se de grupos metoxi (CH_3O) na posição *orto* do anel

benzênico. Uma de suas vantagens é ser solúvel numa grande variedade de solventes orgânicos, tais como Dimetilformamida (DMF), Dimetilacetamida (DMA), N-Metilpirrolidona (NMP), m-cresol, etc. Além disso, sua protonação pode ser realizada por uma grande variedade de ácidos tais como HCl, TFA, CSA e outros.

A estrutura microscópica da POMA é constituída por cadeias livres (regiões amorfas), em sua maior parte oligômeros, e agregados de cadeias, formados por cadeias mais longas e organizadas (regiões cristalinas)⁹ (Figura 36). O transporte elétrico se dá, basicamente, em três diferentes caminhos: intracadeia, intercadeia e interagregado. Adicionalmente, tem-se uma separação em regiões condutoras formadas por agregados de dopante inseridos numa matriz isolante, cuja presença é evidenciada em medidas de susceptibilidade magnética¹⁰ e diretamente verificada por microscopia de tunelamento eletrônico (STM) e medidas de condutividade com *point probe*¹¹.

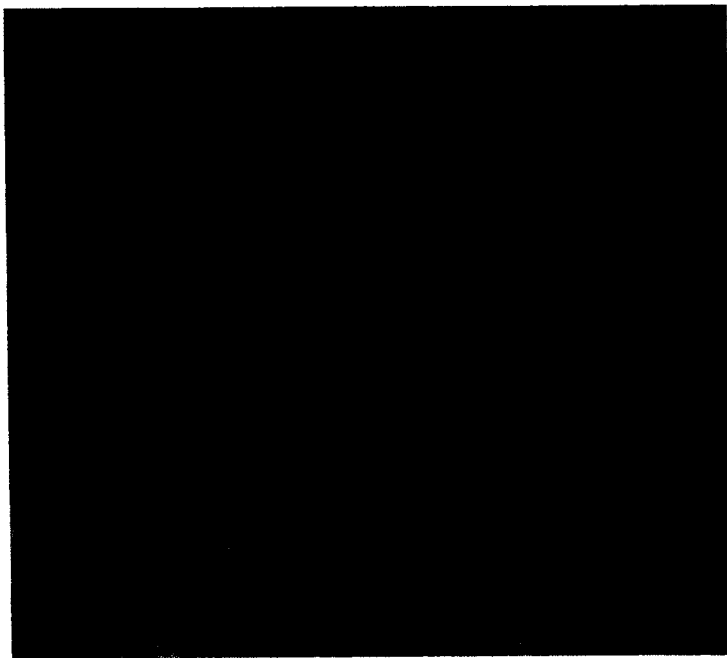


Figura 36 – Estrutura microscópica da polianilina⁸.

A condutividade elétrica nas polianilinas está relacionada a spins eletrônicos desemparelhados na cadeia induzidos através de dopagem, os pares radical-íon. A não degenerescência do estado fundamental desses pares não permite a acomodação de defeitos separados (defeitos neutros), como sólitons, ou seja, os responsáveis pela condução são combinações de pares carregados sólitons-antisólitons (pólarons e bipólarons)¹². A presença desses portadores provoca transições estruturais entre radicais benzênicos (menos energéticos) e radicais quinonas (mais energéticos) (Figura 37).

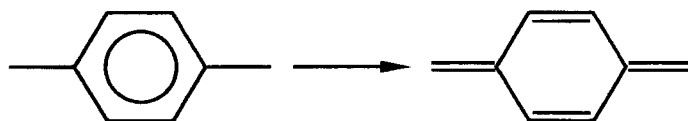


Figura 37 - Transição entre radicais benzênicos e quinonas

Estas distorções introduzem dois estados no *gap*: os estados ligado e antiligado. Tais estados são responsáveis pelo espectro de absorção ótica observado nesses polímeros. Os pólarons possuem carga $\pm e$, dependendo do tipo de dopagem, e spin $1/2$; tais entidades podem interagir entre si dando origem a bipólarons, com carga $\pm 2e$ e spin nulo. O tamanho dessas distorções, L , na POMA, é assumido como quatro anéis.

3.3 - Preparação das Amostras

As amostras de POMA utilizadas nesse trabalho foram sintetizadas quimicamente consoante método desenvolvido por MacDiarmid et al.¹³ e estão descritas na Tabela 1.

O processo inicia-se com a destilação do monômero anisidina sob vácuo. Numa solução de 500 mL de HCl 1M diluiu-se 120 g de LiCl (béquer 1), da qual tomou-se 200 mL em outro béquer (béquer 2), onde se diluiu 11,5 g de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$); as duas soluções foram reservadas em recipiente com gelo até que sua temperatura se estabilizasse em 0°C . Diluiu-se então 28 mL do monômero na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, misturando-se lentamente em seguida, sob agitação, as duas soluções. A solução resultante foi então mantida a 0°C , em agitação, por 8 horas, período no qual ocorreu a polimerização. A solução foi filtrada em funil de Buchner e lavada com acetona até que o resíduo da lavagem se tornasse incolor.

O produto final apresenta-se na forma de um pó verde escuro (sal de esmeraldina - ES) condutor. Para desdopagem misturou-se o sal de esmeraldina a uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1 M, a qual permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 24 horas. Após a desdopagem a solução foi filtrada e o pó resultante (base esmeraldina - EB) foi secado num dessecador, sob vácuo, por aproximadamente 24 horas.

A dopagem das amostras de POMA ocorre por protonação quando em meio ácido e pode ser vista na Figura 38.

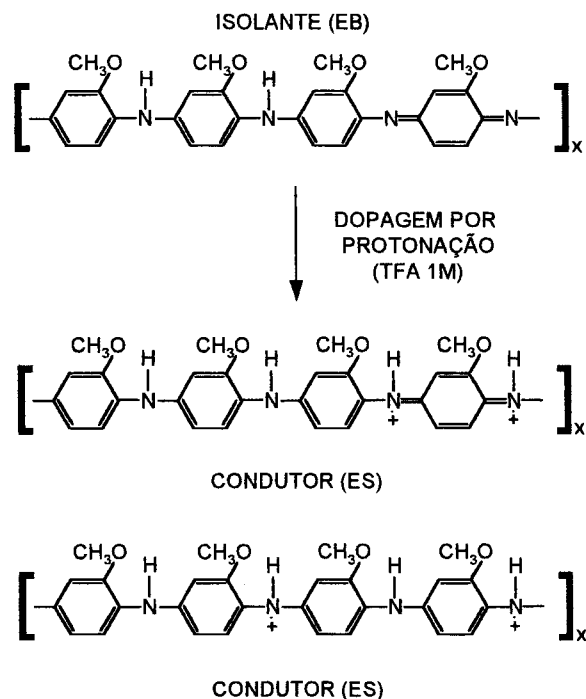


Figura 38 – Dopagem da POMA com TFA. Nas amostras dopadas, designadas POMA-TFA, utilizamos solução de ácido trifluoracético (TFA) com concentrações e tempos descritos na nomenclatura das mesmas (Tabela 1); as amostras não dopadas são designadas por POMA-EB.

Amostra	Síntese	Dopagem
POMA-TFA-24h 1M Alto Peso molecular	15/12/00	15/12/00
POMA-TFA-24h 1M Alto Peso molecular	12/09/01	20/09/01
POMA-TFA-1h 0,01M Alto Peso molecular	12/09/01	28/09/01
POMA-EB	29/06/95	-

Tabela 1 – Amostras de POMA usadas neste trabalho.

3.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica de polianilinas

Uma vez que os defeitos mencionados acima possuem spin, sua presença pode ser detectada através da Ressonância Paramagnética Eletrônica, a qual reflete-se, em temperatura ambiente, numa linha de RPE relativamente intensa, com fator giromagnético $g \approx 2,0069$ e largura pico a pico $\Delta H_{pp} \approx 1,50$ G. Estudando-se o comportamento da largura de linha, que está ligada a processos de relaxação, obtém-se informações a respeito da

dinâmica dos pólarons. Analogamente à largura de linha, estudos da forma de linha fornecem informações a respeito da composição paramagnética, em termos de espécies, das amostras, uma vez que, geralmente, espécies diferentes possuem diferentes formas de linha, assim como a interação entre as espécies pode ser determinada por mudanças no fator giromagnético, por exemplo, de uma linha composta por espectros individuais de espécies interagentes.

Há várias décadas se sabe que diversos compostos paramagnéticos têm sua linha espectral alargada na presença de O_2 , o que se deve de fato a processos de relaxação que envolvem o estado tripleto da molécula de O_2 , uma vez que a largura de linha depende dos tempos de relaxação transversal e longitudinal segundo a equação:

$$\Delta H_{1/2} = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} \right) \quad 25$$

Aasmundtveit et al.¹⁴ estudaram o comportamento das larguras de linha de diversas amostras de polianilina dopadas (HCl) e não dopadas, em forma de filmes e pós. Em amostras expostas à atmosfera por vários meses observou-se um estreitamento da largura de linha (de ≈ 2 G a $\approx 0,8$ G) quando as mesmas eram expostas a aplicação de vácuo, sendo tal comportamento reversível; não se observou diferença entre a aplicação de vácuo primário e secundário.

A fim de estudar o efeito da atmosfera e de seus componentes nas propriedades da polianilina, realizaram estudos em amostras expostas a certas condições ambientais. Partindo de vácuo, as amostras foram submetidas à mistura de vários gases: ar (essencialmente 1/5 de O_2 e 4/5 de N_2), $O_2 + He$, O_2, N_2 e He; o O_2 foi admitido nas misturas com pressão parcial igual à encontrada na atmosfera (150 Torr).

A presença de He e N_2 não causou nenhuma alteração na largura de linha, como era esperado, uma vez que se tratam de elementos diamagnéticos. Nas amostras expostas a atmosferas com O_2 observou-se um intenso e rápido (menos de 1 minuto) alargamento de linha (de $\approx 0,8$ G a ≈ 20 G). Nas amostras expostas ao ar, um subsequente decaimento na largura de linha é observado, com constante de tempo $\tau \approx 1$ hora. A largura de linha das amostras expostas à mistura $O_2 + He$ apresenta dois máximos, um alcançado em ≈ 1 min e outro em ≈ 7 horas. A diferença entre as formas filme e pó, basicamente, reside na velocidade do alargamento: nas amostras em forma de pó o alargamento é muito mais rápido.

A seguinte dependência para a largura de linha foi estimada:

$$\gamma\Delta H \propto \left(\frac{N_{O_2}}{N_{pol}} \right) \sigma \quad 26$$

onde γ é fator giromagnético do elétron, ΔH a largura de linha e σ a condutividade. A quantidade entre parêntesis é a razão entre o número de moléculas de O_2 adsorvidas por portador (pólaron).

O decaimento rápido observado na largura de linha da amostra submetida ao ar ($O_2 + N_2$) é explicado em termos da competição entre O_2 e N_2 pelos sítios de ligação no polímero; admitiu-se ao N_2 uma barreira de potencial de adsorção maior que a do O_2 , o que explica o rápido alargamento e, conseqüentemente, o decaimento devido ao equilíbrio térmico alcançado entre as espécies (4 N_2 para 1 O_2), assumindo-se que o poço de potencial para ambas as espécies adsorvidas seja igual. O decaimento observado com O_2 puro permaneceu sem explicação.

A explicação da presença de dois máximos na largura de linha das amostras submetidas à mistura $O_2 + He$ é dada em termos de dois tipos de sítios de adsorção: sítios externos, acessíveis a ambas as moléculas, e sítios mais internos, acessíveis, primeiramente, às moléculas menores, com maior coeficiente de difusão. Primeiramente, o O_2 , com uma taxa de adsorção maior, liga-se aos sítios externos do polímero e é, então, gradualmente substituído pelos átomos de He, até que se estabeleça o equilíbrio térmico entre as espécies nesses sítios; isto explica o primeiro máximo. Os sítios mais internos são primeiramente alcançados pelos átomos de He e então substituídos pelas moléculas de O_2 ; isto explica o segundo máximo. O decaimento que se segue é semelhante ao observado nas amostras submetidas a O_2 puro.

Dando continuidade ao trabalho anterior, Houzé et al¹⁵. verificaram que nenhum efeito de saturação significativo ocorre na largura de linha em função da pressão de O_2 aplicada. Isto significa que somente uma pequena parte dos sítios ativos é ocupada por O_2 (com pressões parciais entre 0 e 800 Torr). Em conseqüência desse resultado, a hipótese de que existe competição entre o O_2 e o N_2 não mais se aplica, uma vez que, havendo abundância de sítios ativos, as moléculas de N_2 não precisam, necessariamente, expulsar as moléculas de O_2 .

Para investigar as condições de bombeio, as amostras foram submetidas à aplicação de vácuo secundário por 3 dias, o que levou a um estreitamento ainda maior da largura de

linha ($\approx 0,7$ G). Numa subsequente aplicação de O_2 (150 Torr) observou-se um rápido aumento da largura de linha e nenhum decaimento foi notado, o que levou a conclusão de que a causa do decaimento era a presença de água, que, provavelmente através de pontes de hidrogênio, está mais intimamente ligada às cadeias que o O_2 . Um novo experimento, no qual ar seco através de uma coluna de KOH é aplicado em amostras submetidas a vácuo secundário, foi realizado e, novamente, não se observou decaimento algum. Isto prova que o N_2 não tem qualquer efeito sobre a largura das linhas espectrais.

Os dois tempos característicos observados, 1 hora e 1 dia, podem ser explicados em termos de dois reservatórios de água: água contida no ar ambiente e água na matriz polimérica. O tempo característico longo pode estar relacionado com o tempo de migração das moléculas de água até os sítios ativos da cadeia.

Baseados na interação entre duas espécies paramagnéticas, uma fixa e outra móvel, foi possível quantificar a interação entre o spin do pólaron ($1/2$) e o do O_2 no estado tripleto (1) na polianilina. Considerando-se apenas a interação de troca, mais efetiva no alargamento da linha neste problema, e desprezando-se a interação entre espécies idênticas, a seguinte expressão para o alargamento da linha foi obtida:

$$\delta(\Delta\omega) = p\omega_{hop}C, \quad 27$$

onde $\delta(\Delta\omega)$ é a variação da largura de linha em rad/s, p é a probabilidade de transição entre os estados de spin do pólaron, ω_{hop} é a frequência de salto do pólaron (o elétron desemparelhado salta de defeito a defeito) e C é a concentração de moléculas de O_2 por anel de anilina.

A probabilidade p em função do valor da integral de troca J , o qual foi considerado constante durante a interação, foi calculada explicitamente:

$$p = \frac{16}{27} \frac{\left(\frac{3Jt}{2\hbar}\right)^2}{\left(\frac{3Jt}{2\hbar}\right)^2 + 1}, \quad 28$$

onde t , proporcional a $1/\omega_{hop}$, é o intervalo de tempo de duração da colisão.

É importante enfatizar que a partir dessas equações, duas situações de interação podem ocorrer: troca forte, com $3Jt/2\hbar \gg 1$, e troca fraca, com $3Jt/2\hbar \ll 1$.

A partir dos resultados de Rebattet et al.¹⁶, onde se mostra que a concentração de O_2 na polianilina varia linearmente com a pressão de O_2 , e dos resultados sobre largura de linha em função da pressão de O_2 , a quantidade $p\omega_{hop}$ foi estimada:

$$p\omega_{hop} = \delta(\Delta\omega)/C = 4.10^{11} \text{ rad/s},$$

de onde se pode estimar também o valor mínimo de ω_{hop} , uma vez que $0 \leq p \leq 16/27$:

$$\omega_{hop} \geq 6.10^{11} \text{ rad/s}$$

Este resultado é consistente com o valor obtido para os coeficientes de difusão $D_{//}$ e D_{\perp} estimados em estudos prévios de dinâmica de spins¹⁷ em polianilina:

$$D_{//} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ rad/s}$$

$$D_{\perp} \approx 10^{11} \text{ rad/s}$$

Tomando-se $\omega_{hop} \approx D_{//}$ obtém-se uma estimativa da eficiência da transição entre os estados de spin do pólaron:

$$p \approx 0,04 - 0,4$$

A partir desse valor estimado e da expressão explícita para a probabilidade p , estima-se o valor da integral de troca (com $t = L^2/\omega_{hop}$, $L=4$):

$$J/k \approx 0,4 - 0,9 \text{ K}$$

Em seus estudos sobre o alargamento de linha RPE em polianilina, Kulikov et al¹⁸. utilizaram amostras em solução, pós e filmes, dopadas com $HClO_4$ e HCl .

A remoção de O_2 das amostras foi monitorada através da largura de linha do espectro de RPE da polianilina e a remoção de O_2 da solução foi monitorada através da largura de linha de um marcador de spin (Tempon) especialmente introduzido. Nas amostras em forma de filme e pó o O_2 foi removido por bombeamento (pressão residual $\leq 10^{-4}$ Torr).

Para as amostras submetidas a vácuo por duas horas, a largura de linha fica em torno de 0,8 G e é quase independente da temperatura (entre 140 – 290 K). A admissão de ar ou O_2 resulta num alargamento que é aproximadamente proporcional à pressão parcial de O_2 . Adicionalmente observa-se um máximo na largura de linha em função da temperatura, o que, baseando-se nos resultados de Houzé et al., são explicados através de uma transição entre troca-forte e troca-fraca.

Observou-se também que a introdução de O_2 resulta num notável decréscimo do fator- g (2,0028 – 2,0026) das amostras em pó em temperatura ambiente. Isto foi explicado como uma promediação dos fatores- g do pólaron e do O_2 , embora o valor deste último na polianilina seja desconhecido.

Para as amostras em solução, outro mecanismo de transição é sugerido, onde moléculas de O_2 móveis que difundem livremente na solução colidem com os pólarons, além da interação existente entre as moléculas de O_2 fixas adsorvidas na polianilina; observam-se mudanças agudas na largura de linha (270 – 210 K), embora não se tenha observado alterações na segunda integral do espectro de RPE (número de spins). Através do comportamento diverso da largura de linha nas amostras em diferentes soluções (água + argônio, água + ar e acetonitrila) concluiu-se que a natureza do solvente afeta substancialmente o valor de Jt , o que pode ser provocado por alterações na mobilidade dos pólarons ($t \approx 1/\omega_{hop}$) e na interação de troca J , a qual pode depender do sítio de adição de O_2 na polianilina, que pode ser tanto nos contra-íons (ClO_4^- , no caso) como nos N amina ($-NH^+$). Um estudo da concentração de dopante em função da largura de linha mostrou que as moléculas de O_2 aderem predominantemente aos N imina ($=N-$) da polianilina. A partir da teoria desenvolvida por Houzé et al., Kulikov et al. calcularam o valor de $\omega_{hop} \cdot 10^{12}/s$ em 145 K, 240 K e 285 K, como 5,8, 24 e 67, respectivamente. O valor estimado para J está no limiar entre aqueles obtidos de nitroxil e íons paramagnéticos.

Em adição ao máximo na largura de linha em função da temperatura observado em 250 K, um outro máximo entre 60 – 90 K foi revelado¹⁹. Este alargamento é explicado através da interação de troca entre os pólarons e moléculas móveis de O_2 em estado líquido, provavelmente condensado nos poros da polianilina. Em todas as temperaturas os perfis das linhas espectrais se aproximam de lorentzianas, tanto nas amostras em vácuo quanto nas em O_2 .

Os fatores- g em vácuo e em O_2 são diferentes. Em temperaturas >90 K, em presença de O_2 , o fator- g decresce devido à interação de troca entre o O_2 adsorvido e o pólaron. As mudanças na largura de linha entre 60 – 90 K são acompanhadas por

mudanças significativas no fator- g , sendo o sinal da mudança oposto ao da temperatura. Essas mudanças consideráveis no fator- g podem ser explicadas através de transições conformacionais na cadeia polimérica causadas por liquefação (90 K) e solidificação (54 K) de O_2 . As mudanças no fator- g e na largura de linha medidas durante acréscimo e decréscimo lento da temperatura (10 – 15 min/ponto) são próximas. Quando as variações da temperatura são rápidas, a amplitude das linhas de RPE varia com o tempo. Isto é explicado através da mudança no número de moléculas de O_2 adsorvidas na polianilina após a mudança na temperatura. Esse processo, lento, reflete provavelmente mudanças conformacionais na polianilina. A conformação das cadeias pode afetar tanto a difusão de O_2 através dos poros quanto a adesão das moléculas ao polímero. A possibilidade de mudanças conformacionais é confirmada pela ausência de influência na largura de linha por O_2 admitido em 77 K. Em temperaturas maiores que 220 – 230 K, um decréscimo na amplitude é acompanhado por um acréscimo na largura de linha, de maneira que o produto $A.\Delta H^2$, onde A é a amplitude da linha e ΔH é a largura da linha, que é proporcional ao número de spins na amostra, permanece inalterado. Em temperaturas menores que 220 – 230 K o produto $A.\Delta H^2$ decresce com o tempo. Isto ocorre porque parte dos centros paramagnéticos ($\approx 50\%$) tem sua linha de RPE tão alargada que não pode ser adquirida. De acordo com dados anteriores os volumes de fase amorfa e cristalina são comparáveis. É muito provável que os centros paramagnéticos cujos espectros de RPE são fortemente alargados pelo O_2 estejam arranjados nas regiões amorfas, uma vez que os centros localizados nas regiões cristalinas são menos afetados devido ao acesso mais difícil das moléculas de O_2 . A energia de ativação das transições conformacionais foi calculada através da variação temporal da amplitude da linha de RPE após variação brusca da temperatura e situa-se em torno de 3,3 kcal/mol.

4 – Resultados

Os espectros de RPE foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Bruker Elexsys E-580, em frequências em torno de 9,2 GHz (Banda X), em temperaturas na faixa 2 - 280 K. As técnicas experimentais utilizadas estão descritas no Capítulo 2.

Todos os experimentos foram realizados utilizando-se as amostras em apenas uma única medida, o que elimina o uso de amostras que estejam, eventualmente, termicamente modificadas. Uma medida, nesse caso, corresponde a tantos ciclos térmicos por amostra quantos mencionados.

As formas de linha se ajustam mais precisamente por um perfil Lorentziano quanto menor for a largura de linha. As linhas espectrais de algumas amostras, em altas temperaturas, apresentam perfis dysonianos, o que evidencia a condutividade elétrica das amostras^{21,22}. É importante salientar que todos os espectros em todas as temperaturas podem ser ajustados pela soma de duas linhas lorentzianas.

4.1 – Poli(o-metoxianilina) em atmosfera ambiente

As amostras de POMA apresentadas nesta seção foram sintetizadas e dopadas em solução de ácido trifluoracético na concentração de 1M, por 24 horas (exceções neste procedimento serão indicadas). A seguir, as amostras expostas à atmosfera ambiente foram armazenadas em recipientes abrigados da luz e, para realização das medidas, inseridas nos tubos de quartzo apropriados. Os resultados serão mostrados seguindo a cronologia de envelhecimento das amostras.

Cinco dias após o procedimento de dopagem, foi realizada uma primeira série de medidas de largura de linha, acompanhadas de um padrão de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) para normalização de intensidades. A amostra de rubi foi posicionada no interior da cavidade ressonante, fora do conjunto criostato-porta-amostra, a fim de permanecer em temperatura

ambiente durante todo o experimento. A temperatura relativamente estável do padrão é garantida por um fluxo de gás nitrogênio em temperatura ambiente através do interior da cavidade. Este fluxo de gás também é utilizado para evitar condensação de vapor d'água no interior da cavidade.

Observou-se neste experimento que as formas de linha não se ajustam com perfis lorentzianos ou gaussianos. Entretanto, uma superposição adequada de duas linhas lorentzianas pode representar um ajuste satisfatório em todas as temperaturas.

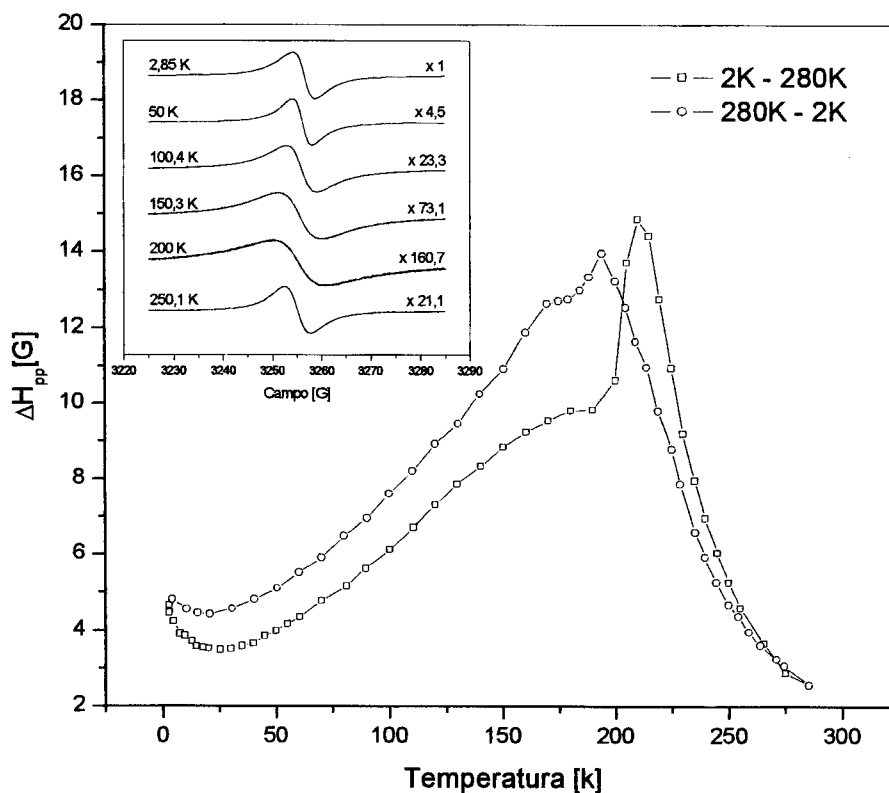


Figura 39 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h-5 dias. A amostra foi esfriada bruscamente a 2 K e as medidas foram realizadas nos intervalos 2-280K (□) e 280-2K (o). Na inserção, formas de linha e respectivos ganhos na variação ascendente da temperatura.

O gráfico de largura de linha versus temperatura, determinado pela separação pico a pico do espectro experimental, está mostrado na Figura 39. A medida foi realizada seguindo o mesmo procedimento adotado em várias das medidas que serão mostradas posteriormente. Primeiramente, seladas em tubos de quartzo, as amostras foram submetidas a uma variação brusca de temperatura, 280 K a 2 K em ~1 min. A partir de 2 K, e aumentando a temperatura até 280 K, os espectros foram adquiridos a cada ~10 K, à exceção de alguns trechos, com variação de temperatura a uma taxa de ~1,5 K/min. Ao

atingir 280 K, novas medidas foram realizadas diminuindo a temperatura até atingir novamente 2 K, seguindo aproximadamente o mesmo processo de aquisição.

A dependência da largura de linha com a temperatura (Figura 39) apresenta um máximo em torno de 210 K, observado em ambos os sentidos de variação de temperatura. Entretanto, observa-se que a posição do máximo se desloca, assim como a sua forma se altera no decorrer do ciclo térmico. O máximo na largura de linha versus temperatura, comportamento já relatado na literatura^{23,17}, é atribuído à presença de O_2 na amostra²⁴, o qual, sendo paramagnético ($S=1$), interage com o spin do pólaron ($S=1/2$) através da interação de troca.

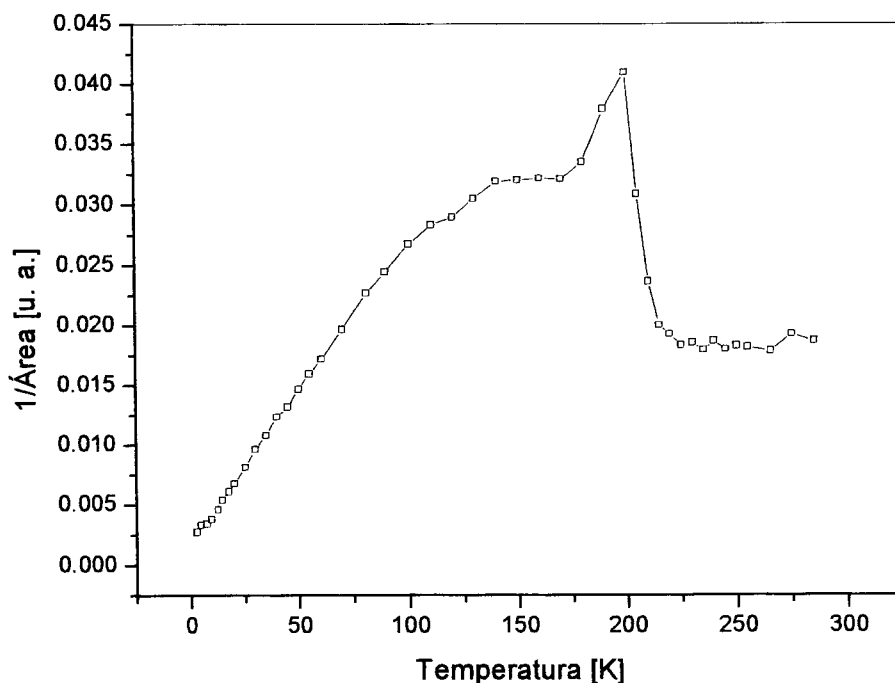


Figura 40 - Inverso da área integrada do espectro de RPE da POMa-TFA-1M-24h-5 dias, medida durante a primeira metade do ciclo térmico, 2-280K, e normalizada com um padrão de $Al_2O_3:Cr^{3+}$.

A partir dos espectros adquiridos, efetuamos a dupla integração dos mesmos, quantificando o sinal integrado em comparação com o da amostra padrão. Devido à falta de um modelo apropriado para ajustar a forma da linha, a área da absorção foi calculada através do produto da intensidade pico a pico, pelo quadrado da largura de linha pico a pico. O resultado obtido, representado na Figura 40, mostra que a área integrada do sinal não segue o comportamento esperado para o paramagnetismo de spins isolados. Para baixas temperaturas, 2 K a 100 K, observa-se um comportamento linear, característico de sistemas com spins localizados (paramagnetismo de Curie). Para temperaturas acima de 200

K observa-se que a área se mantém constante, típico de sistemas com spins não localizados (paramagnetismo de Pauli)⁴. Além destas características, observa-se um comportamento anômalo na região 150-220 K, indicando uma variação abrupta na intensidade da absorção em 210K.

Uma nova série de medidas foi realizada após 25 dias de envelhecimento. Esta série de medidas se deu em dois dias; no primeiro, realizamos a medida de 2 K a 280 K após esfriamento abrupto e, no segundo, realizamos o ciclo térmico 290-2K e 2-290K. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 41.

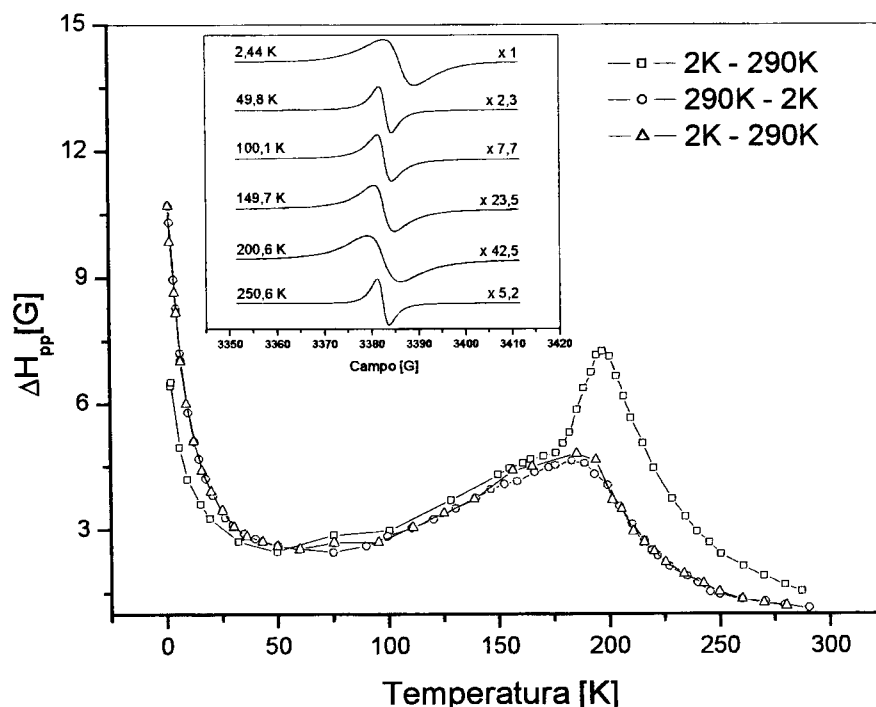
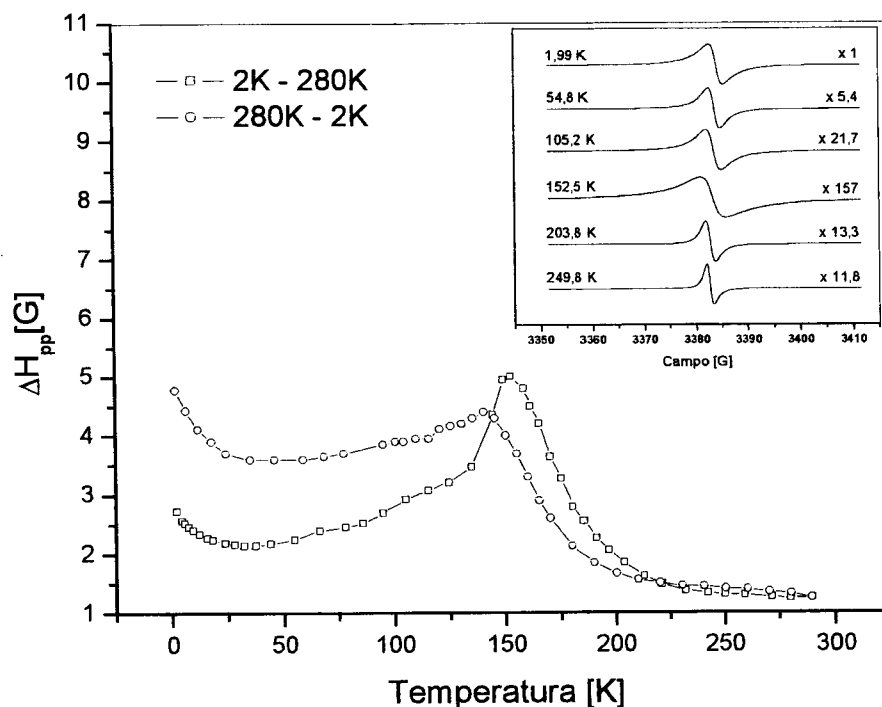


Figura 41 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 25 dias após dopagem. A amostra foi esfriada bruscamente a 2 K e realizadas as medidas nos intervalos 2-290K (\square). No dia seguinte foram realizados os ciclos 290-2K (\circ) e 2-290K (\triangle). Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura na primeira fase do experimento.

Na Figura 41 observamos um pico proeminente na dependência da largura de linha com a temperatura, na primeira fase do experimento, de 2K a 290K. Nas duas fases consecutivas, 290-2K e 2K-290K, os resultados são diferentes da primeira, porém reproduzíveis entre si. Este fato parece indicar que os valores das larguras de linha acomodam-se após um ciclo térmico, o que pode ser causado por rearranjos estruturais nas cadeias poliméricas, levando o sistema a conformações mais estáveis. Estudos de

espectroscopia infravermelha com variação de temperatura, ainda não foram realizados, mas poderiam fornecer informações a respeito das mudanças estruturais deste sistema, uma vez que o movimento dos radicais metoxi e das estruturas cíclicas nos monômeros podem ser observados através desta técnica.

Amostras envelhecidas durante 60 dias foram medidas e, para esta série de experimentos, observou-se uma diminuição do valor da largura de linha na região do máximo e o deslocamento do mesmo para baixas temperaturas (Figura 42). Nota-se uma diferença entre as curvas de variação ascendente e descendente de temperatura, sobretudo na região entre 2 – 200 K.



• **Figura 42** - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 60 dias após dopagem. Pode-se notar, nesta série de medidas, uma diferença significativa nos resultados obtidos nas variações descendentes e ascendentes da temperatura, acompanhada de um deslocamento para baixas temperaturas do máximo observado na largura de linha. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

De posse de amostras envelhecidas sete meses, uma série de medidas, similares às anteriores, resultou no gráfico de largura de linha em função da temperatura mostrado na Figura 43. Pode-se notar uma diminuição no efeito do alargamento da linha em torno de 210 K, bem como o aparecimento de um pequeno máximo em torno de 65 K, menos evidente nos gráficos anteriores.

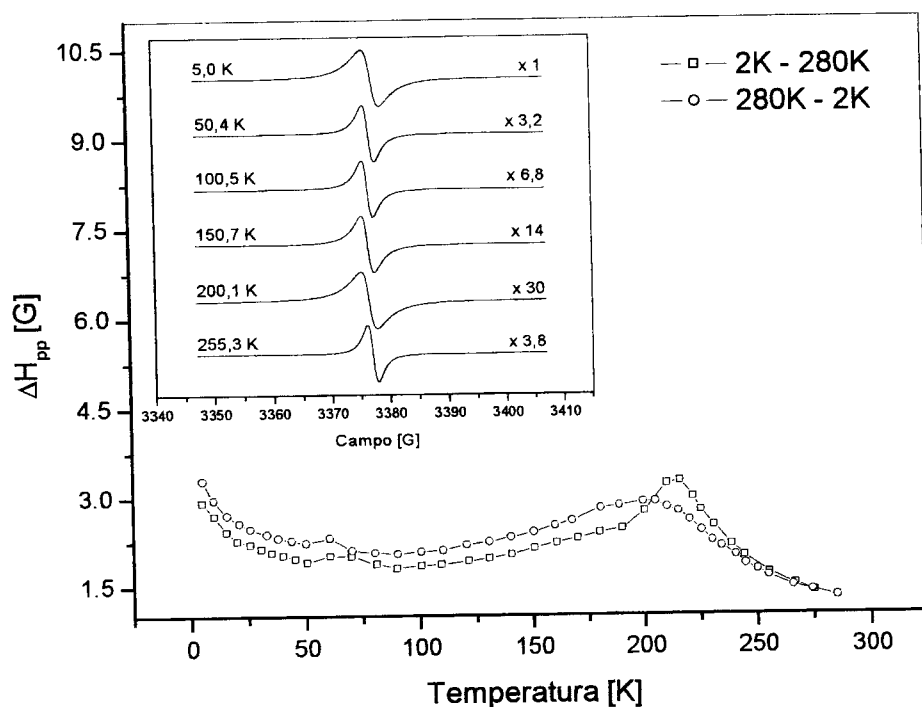


Figura 43 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 7 meses após dopagem. Nota-se uma redução no efeito do alargamento da linha de RPE em torno de 210 K, acompanhada do surgimento de pequeno máximo na região em torno de 65 K. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

4.2 - O efeito do O_2 na amostra envelhecida

Depois de decorridos os sete meses, nos quais a amostra foi mantida em atmosfera ambiente, foram realizados alguns testes com o objetivo de obter argumentos mais conclusivos a respeito da participação do oxigênio molecular, O_2 , no aumento observado na largura de linha do pólaron. A idéia básica consistiu em verificar se o oxigênio presente nas amostras já envelhecidas poderia ser removido através de vácuo e reintroduzido sob atmosfera de oxigênio gasoso em alta pressão. Sabe-se que parte da água presente na amostra pode ser também removida sob vácuo, por isso, havia também a possibilidade de obter informações adicionais a respeito da influência da água nos espectros de RPE.

Para tal intuito, foi construído um recipiente capaz de suportar vácuo ($\approx 10^{-5}$ Torr), com janela espessa de acrílico para visualização do interior. A comunicação do recipiente com a atmosfera externa se dá através de uma válvula terminada por um flange padrão com a finalidade de acoplamento prático a uma bomba de vácuo; um flange adicional, terminado

por um espigão, permite acoplamento entre o recipiente e cilindros de gás, através de mangueiras de látex.

Num experimento preliminar, a amostra de POMA, encerrada no recipiente mencionado, foi submetida a vácuo primário ($\approx 10^{-2}$ Torr) por 48 horas e em seguida, o mesmo foi conectado a um cilindro de O_2 , o qual supriu uma pressão de ≈ 800 Torr ao recipiente. A amostra permaneceu, então, 48 horas na atmosfera de O_2 . Após este período, a amostra foi retirada do recipiente e imediatamente selada num tubo de quartzo. Durante o processo de transferência da amostra do recipiente para o tubo de quartzo, esta foi brevemente exposta ao ar ambiente e imediatamente congelada a 2K.

O resultado do experimento é apresentado na Figura 44. A curva observada, essencialmente, não apresenta mudanças na forma geral da resposta da largura de linha versus temperatura quando comparada ao resultado anterior, da Figura 43.

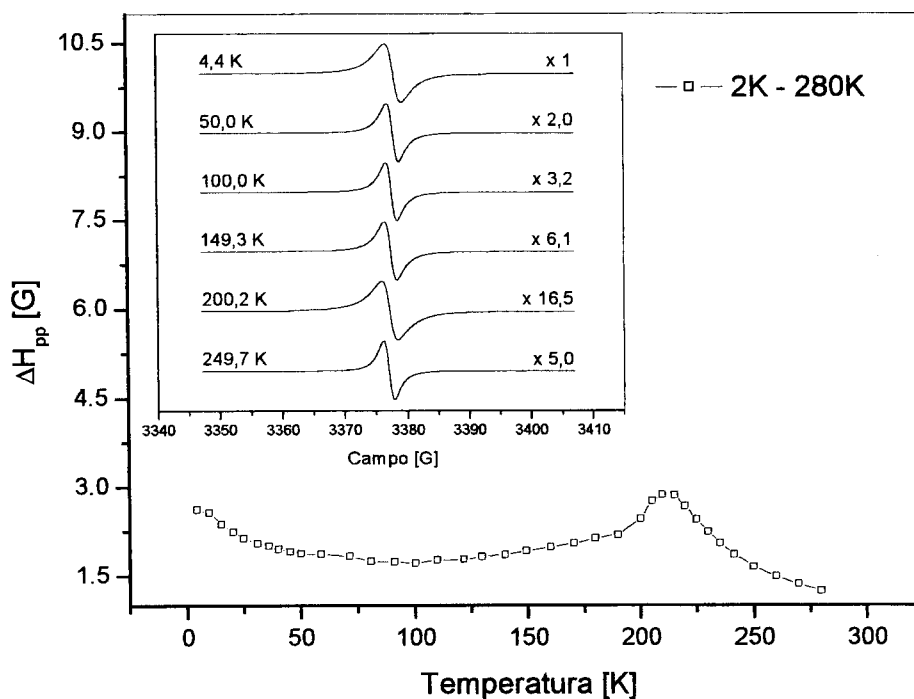


Figura 44 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 7 meses, após vácuo primário e aplicação de O_2 . A curva observada, essencialmente, não apresenta mudanças na forma geral da resposta da largura de linha versus temperatura quando comparada ao resultado mostrado na Figura 43. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

Realizamos um novo experimento com amostra de POMA em atmosfera de O_2 , idêntico ao anterior a não ser por um único procedimento: a amostra foi submetida a vácuo

secundário (10^{-5} Torr). Os resultados podem ser observados na Figura 45. Um proeminente pico na largura de linha em torno de 200 K é agora observado, o que evidentemente mostra alterações introduzidas pela aplicação de vácuo secundário. Pode-se notar, adicionalmente, um aumento na largura de linha entre 2 – 200 K, e uma diferença acentuada nos valores da largura entre as variações ascendente e descendente da temperatura.

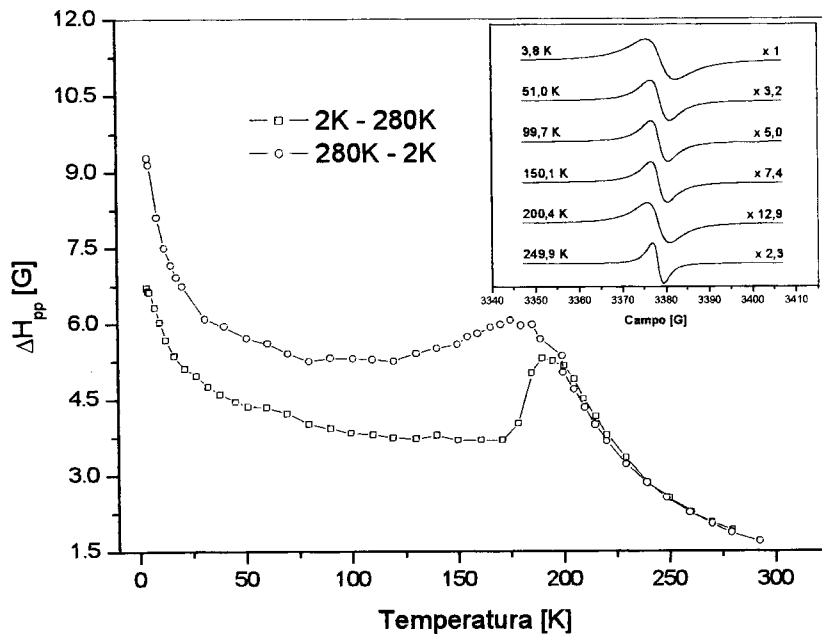


Figura 45 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1M-24h, 7 meses, após vácuo secundário e aplicação de O_2 . O aumento do máximo na região de 200 K neste experimento, mostra evidente ação da aplicação de vácuo secundário frente à aplicação de vácuo primário. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

Uma comparação entre os fatores- g das amostras de POMA em atmosfera ambiente e O_2 pode ser vista na Figura 46. Observa-se uma grande variação do fator- g com a temperatura na amostra de POMA em atmosfera de O_2 .

Para observarmos que efeitos o vácuo secundário pode ter sobre a amostra, realizamos o mesmo experimento, trocando-se O_2 por N_2 . A introdução de N_2 na amostra não deve causar alterações de natureza magnética, uma vez que este último não é paramagnético. O procedimento adotado foi o mesmo do experimento anterior: a amostra foi submetida a vácuo secundário por 48 horas e, em seguida, permaneceu outras 48 horas sob atmosfera de N_2 .

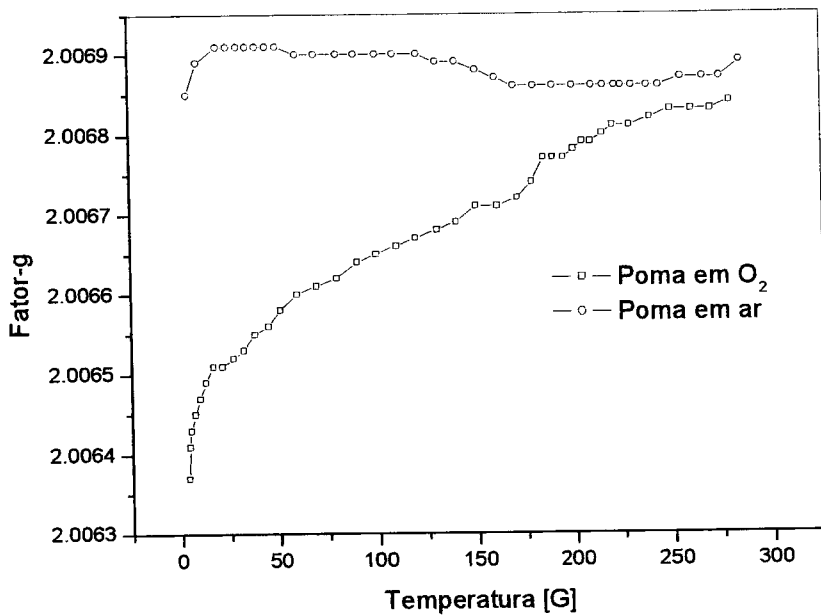


Figura 46 – Fatores-g em função da temperatura obtidos de amostras de POMA-TFA-1M-24h (7 meses) em atmosfera de ar e O₂. Pode-se observar um decréscimo no fator-g da amostra submetida à atmosfera de O₂.

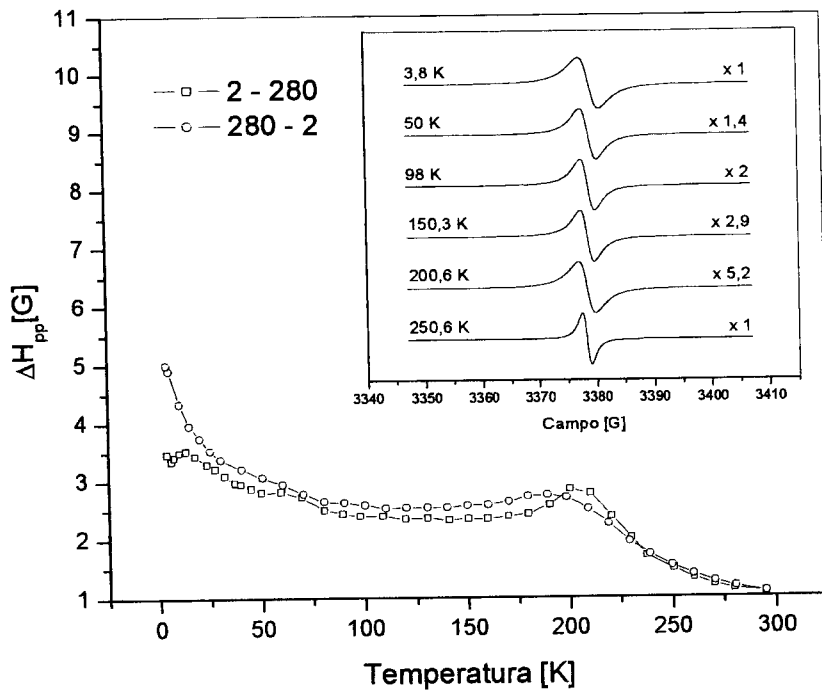


Figura 47 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-24h em N₂, após exposição a vácuo secundário. Este resultado, comparado ao da Figura 43, mostra que a aplicação de vácuo secundário não promove alterações no comportamento da largura de linha em função da temperatura, o que, deveras, corrobora a hipótese de que os resultados da Figura 45 são devidos à presença de O₂. Na inserção, formas de linha obtidas na variação ascendente da temperatura.

O resultado do experimento (Figura 47) nos mostra que as propriedades da amostra não são alteradas segundo a aplicação de vácuo secundário, uma vez que não observamos alterações significativas em relação ao resultado obtido das amostras não submetidas ao vácuo (Figura 43). Outrossim, os resultados obtidos corroboram a hipótese de interação paramagnética entre o O_2 e os pólarons.

4.3 – O efeito da dopagem

A fim de observar os efeitos da dopagem sobre o comportamento da largura de linha versus temperatura nas amostras de POMA, foram preparadas novas amostras, dopadas em solução de ácido trifluoracético na concentração de 10 mM, por uma hora. Uma série de medidas, realizadas consoante procedimento anterior, pode ser vista na Figura 48.

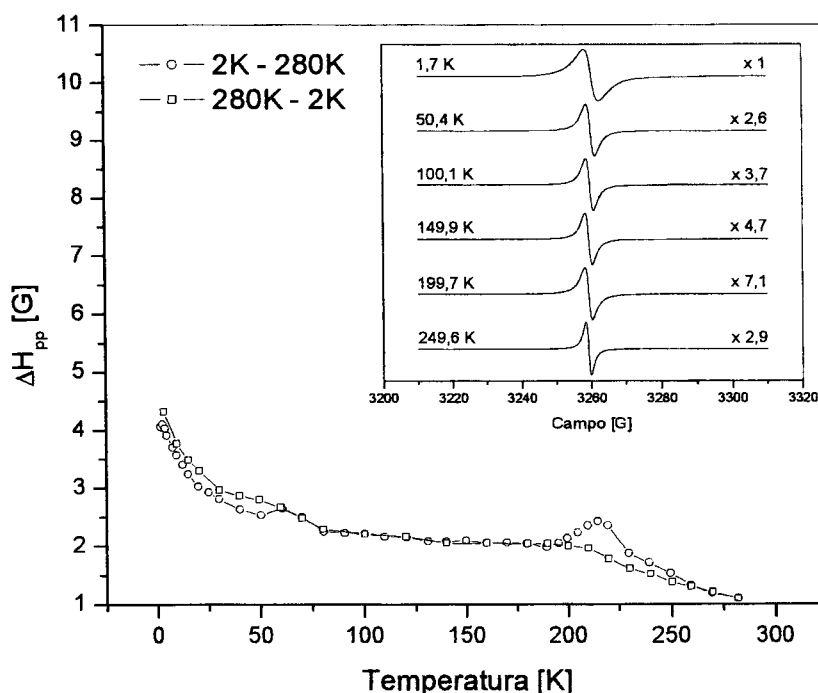


Figura 48 - Largura de linha versus temperatura em POMA-TFA-1h-0,01 M-3 dias. Nota-se uma diminuição considerável do efeito do alargamento da linha na região do máximo, bem como seu deslocamento para temperaturas mais altas. Na inserção, espectros obtidos na variação crescente da temperatura.

A adsorção de dopante, neste caso, foi reduzida ≈ 2400 vezes se considerarmos que a amostra dopada com solução de 1 M por 24 horas atinge a saturação neste exato período.

Mesmo supondo que sature 12 horas antes, a quantidade adsorvida ainda assim é ≈ 1200 vezes menor, supondo que a taxa de adsorção dependa da concentração de dopante. Pode-se notar na Figura 48 uma diminuição considerável do efeito do alargamento da linha na região do máximo, bem como seu deslocamento para temperaturas mais altas, em amostras envelhecidas somente 3 dias. Sendo a dopagem mais moderada, espera-se que a concentração de pólarons seja também moderada e, na hipótese de que a causa do alargamento é a interação entre o spin do pólaron e o do O_2 , o resultado parece indicar que a concentração de O_2 também diminuiu, o que sugere a adsorção de O_2 nos contra-íons $CF_3O_2^-$. A diminuição de oxigênio na amostra também explicaria o deslocamento do máximo para altas temperaturas, nas quais a mobilidade do pólaron é maior. O ajuste dos espectros por uma única linha lorentziana é melhor que nas amostras anteriormente medidas.

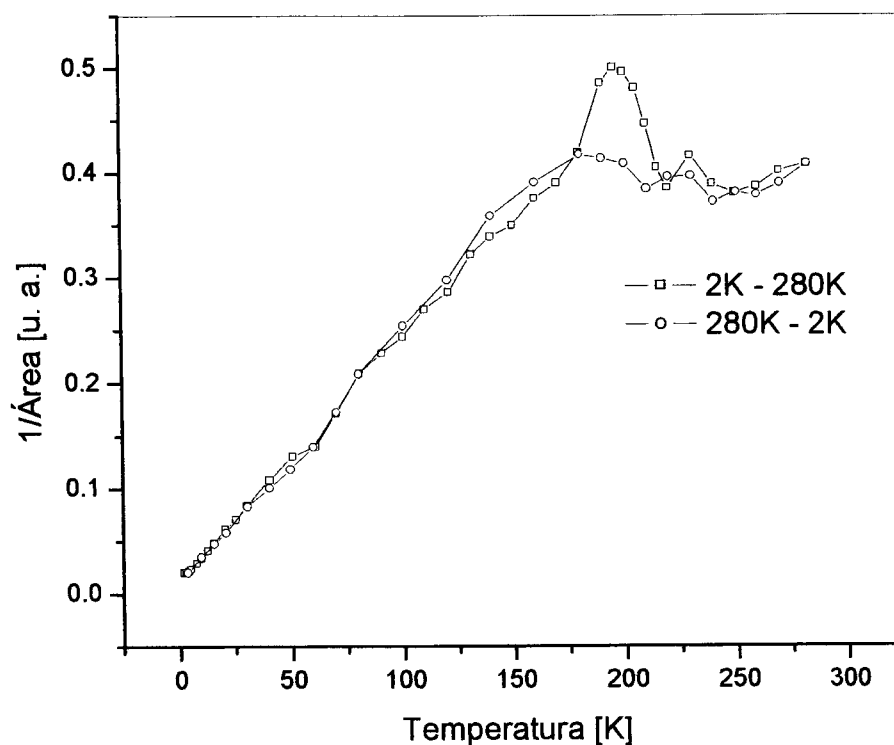


Figura 49 - Inverso da área integrada do espectro de RPE. Um comportamento característico de spins localizados (Curie) é observado na região entre 2 – 175 K, em ambas as variações ascendente e descendente da temperatura. A intensidade da absorção apresenta uma alteração observada em torno de 200 K, na variação ascendente da temperatura. Ambas as curvas apresentam um comportamento de paramagnetismo de Pauli na região entre 225 – 280 K.

A Figura 49 mostra o inverso da dupla integral do espectro de RPE, normalizada com o padrão de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Um comportamento característico de spins localizados é observado na região entre 2 – 175 K, em ambas as variações ascendente e descendente da temperatura. Uma alteração na intensidade da absorção é observada em torno de 200 K, na variação ascendente da temperatura, o que não se observa na variação decrescente. As duas curvas tendem a apresentar um comportamento de paramagnetismo de Pauli na região entre 225 – 280 K.

4.5 – Experimentos de RPE pulsado

Devido aos tempos de relaxação muito curtos encontrados nas amostras de POMA dopadas, o que impossibilitou sua medida, esta seção apresenta medidas relacionadas a uma amostra de POMA-EB com idade de 6 anos. Foram realizados alguns experimentos de RPE de onda pulsada, todos em temperatura de 10 K, cuja metodologia foi descrita no Cap. 2. No experimento de ESEEM de dois e três pulsos, obtemos os tempos característicos T_m e T_s , bem como a modulação do eco e seu espectro de frequências. Uma simulação do experimento de ESEEM de dois pulsos permite a obtenção de um valor aproximado para o número de ^1H interagentes cuja interação hiperfina fraca aparece como modulação do decaimento do eco. Como ilustração das técnicas bidimensionais, os experimentos de ESEEM2D e HYSCORE são descritos qualitativamente.

4.5.1 – ESEEM dois pulsos

Com uma amostra de Base Esmeraldina, POMA-EB, foi realizado um experimento de dois pulsos, como o descrito no Cap. 2. O decaimento do eco primário em função do espaçamento entre o primeiro e o segundo pulso pode ser visto na Figura 50. Não obstante a clara modulação presente no decaimento, a inserção mostra a mesma após subtração da função exponencial empregada no ajuste (Tabela 1).

A grandeza T_m foi obtida a partir do ajuste do decaimento do máximo do eco com uma função biexponencial do tipo $A_1 \exp[-2\tau/T_m^1] + A_2 \exp[-2\tau/T_m^2]$, o que pode indicar a existência de duas espécies paramagnéticas distintas.

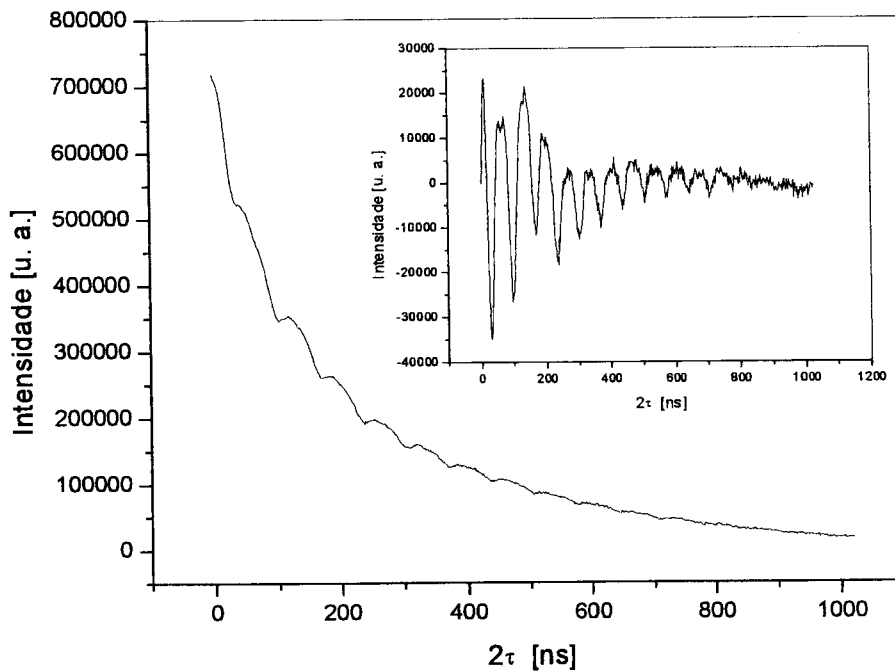


Figura 50 - Decaimento do eco primário em função da separação entre os pulsos no experimento de ESEEM-2p com modulações produzidas por interações hiperfinas fracas com núcleos vizinhos, na amostra de POMA-EB. Na inserção, modulação extraída do decaimento.

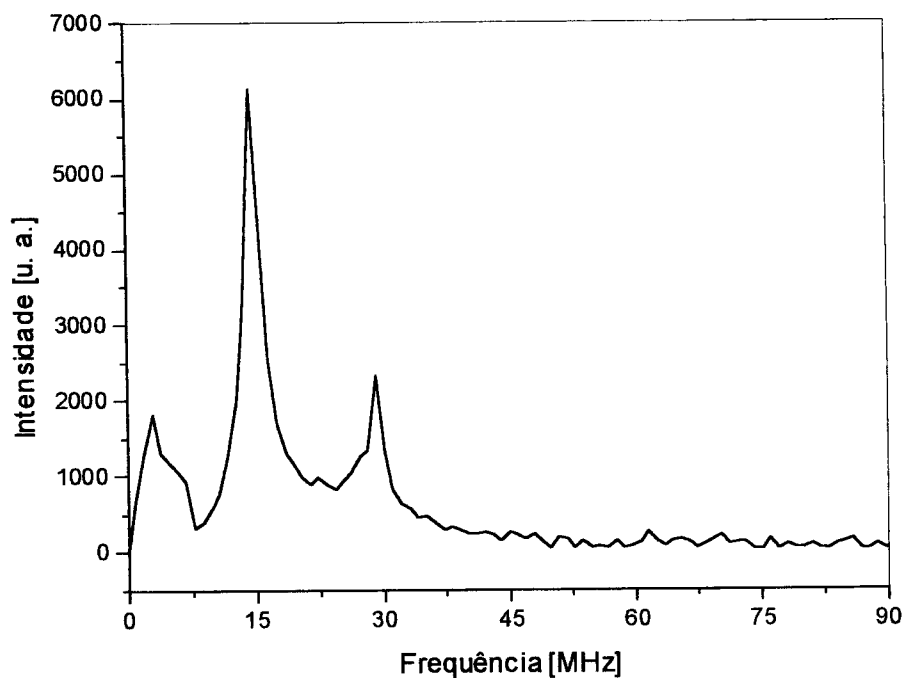


Figura 51 - Espectro de Fourier de POMA-EB da modulação do experimento de ESEEM dois pulsos. Pode-se ver as linhas das frequências de modulações induzidas por núcleos de ^1H (≈ 15 MHz e 30 MHz) e possivelmente ^{14}N (≈ 1 MHz e 2 MHz) e ^{13}C ($\approx 3,5$ MHz e 7 MHz).

O espectro em frequência dessas modulações (Figura 51) mostra que se tratam de modulações induzidas por núcleos de hidrogênio (≈ 15 MHz e 30 MHz) e possivelmente ^{14}N (≈ 1 MHz e 2 MHz) e ^{13}C ($\approx 3,5$ MHz e 7 MHz).

4.5.2 – ESEEM três pulsos

Como foi dito no Cap. 2, as informações de fase induzidas na magnetização longitudinal se perdem com os processos de relaxação spin-rede, muito mais lentos que aqueles relacionados à relaxação transversal ou spin-spin, o que permite melhor registro das modulações e, conseqüentemente, uma maior resolução nas linhas. Além desta vantagem, o experimento de ESEEM de três pulsos não produz linhas adicionais com frequências duplicadas, o que diminui a superposição de linhas em baixa frequência, principalmente em frequências menores que 10 MHz, onde a largura das linhas é da ordem da separação entre a linha original e sua replica, como por exemplo, no experimento de dois pulsos. A Figura 52 mostra o decaimento do eco estimulado em função da separação entre o segundo e o terceiro pulso no experimento de ESEEM-3p. A variação ascendente no início do decaimento é devida à componente de baixa frequência da modulação (veja inserção).

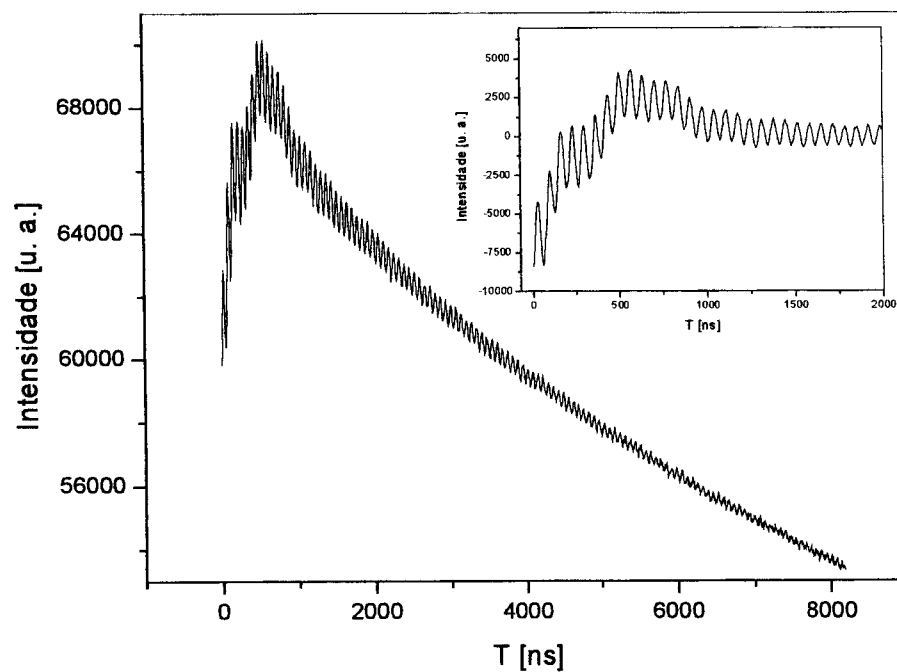


Figura 52 - Decaimento do eco estimulado em função da separação entre o segundo e o terceiro pulso no experimento de ESEEM-3p na amostra de POMA-EB. A variação ascendente no início do decaimento é devida à componente de baixa frequência da modulação (veja inserção).

A Figura 53 apresenta um espectro de frequências de alta resolução obtido da subtração de uma função exponencial do tipo $A_1 \exp[-t/T_s]$, cujos parâmetros de ajuste estão na Tabela 1. Pode-se ver claramente a presença dos núcleos ^{14}N (0,73 MHz), ^{13}C (3,29 MHz) e ^1H (14,77 MHz).

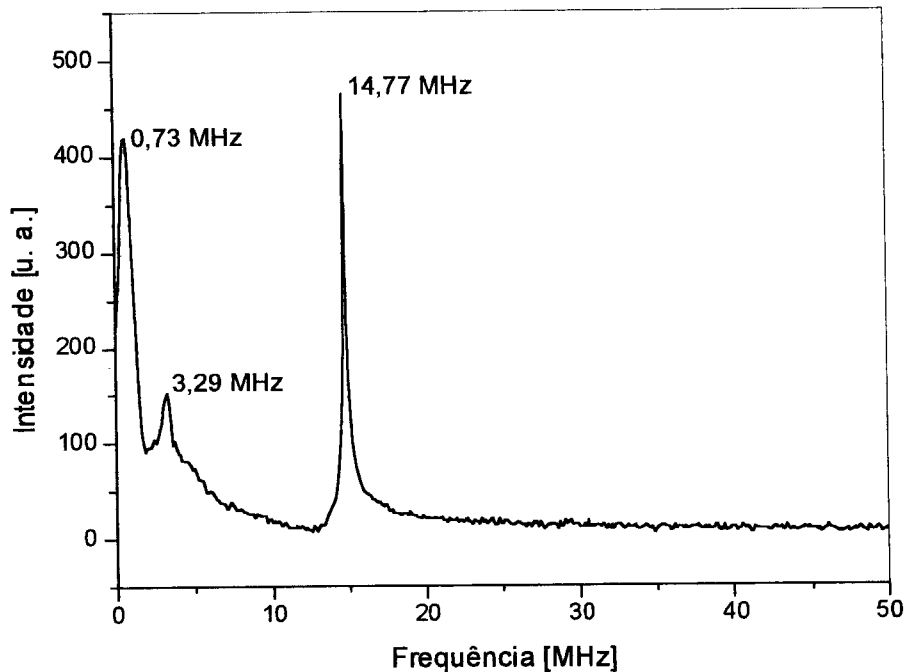


Figura 53 - Espectro de frequências de alta resolução POMA-EB (ESEEM-3p). Este espectro foi obtido da transformada de Fourier da modulação presente no decaimento do eco estimulado no experimento de três pulsos mostrado na Figura 52. Pode-se ver claramente a presença dos núcleos ^{14}N (0,73 MHz), ^{13}C (3,29 MHz) e ^1H (14,77 MHz).

	τ_1 [μs]	τ_2 [μs]	A_1 [u. a.]	A_2 [u. a.]	A_2/A_1
ESEEM 2p	0,26	1,29	29,5	42,0	1,4
ESEEM 3p	9,07	-	16,7	0	0

Tabela 2 – Parâmetros de ajuste dos decaimentos do eco primário e estimulado nos experimentos de ESEEM de dois e três pulsos de acordo com a expressão: $A_1 \exp[-2t/\tau_1] + A_2 \exp[-2t/\tau_2]$.

4.5.3 – Simulação do experimento de ESEEM 2 pulsos

A modulação presente no decaimento do eco, tanto no experimento de dois pulsos quanto no de três, é proporcional ao número de núcleos interagentes e à intensidade da interação hiperfina que acopla os spins eletrônicos e nucleares.

Consideremos a equação 14, apresentada no Cap. 2, em simetria axial:

$$B^2 = A_{zx}^2 + A_{zy}^2 = 9A_L^2 [\text{sen}(\theta) \cos(\theta)]^2 \quad 29$$

Consideremos a equação 20, que é a expressão para a modulação por um e vários núcleos equivalentes:

$$E_{\text{mod}}(2\tau) = 1 - \frac{nk}{4} [2 - 4 \cos(\omega\tau) + \cos(2\omega\tau)]$$

Através do ajuste dos dados experimentais do item 4.5.1, podemos determinar o número de átomos de hidrogênio interagentes.

Para constantes de acoplamento hiperfinas pequenas, k pode ser aproximado:

$$k = \left(\frac{\omega_I B}{\omega_\alpha \omega_\beta} \right)^2 \cong \left(\frac{B}{\omega_I} \right)^2 \quad 30$$

Reescrevendo a equação 20, e promediando em todas as orientações de campo magnético²⁵, obtemos:

$$E_{\text{mod}}(2\tau) = 1 - \frac{3nA_L^2}{10\nu_I^2} [3 - 4 \cos(2\pi\nu_I\tau) + \cos(4\pi\nu_I\tau)], \quad 31$$

onde $\omega_I = 2\pi\nu_I$.

Ajustando-se os dados experimentais à equação 31 obtidos no item 4.5.1, obtemos, para o ^1H , o produto nA_L^2 , que é igual ao parâmetro k na legenda da Figura 54.

O parâmetro de acoplamento hiperfino A_L pode ser medido através da separação entre as linhas espectrais associadas às frequências ω_α e ω_β . Quando os parâmetros hiperfinos, A_L e B , são pequenos comparados com a frequência de Larmor nuclear ω , a equação 13 pode ser escrita como:

$$\omega_{\alpha,\beta} = \omega_I \mp \frac{A}{2},$$

onde A é a constante de acoplamento hiperfino isotrópico.

Portanto, espera-se neste caso o aparecimento de um espectro constituído por duas linhas espectrais separadas por A , cujo centro de gravidade coincide com ω_I . Quando A for muito pequeno comparado com ω_I , as duas linhas colapsam e a estrutura hiperfina fica não resolvida. Este é o caso dos espectros obtidos nos experimentos que utilizam seqüências de 2 e 3 pulsos, mostrados nas figuras 51 e 53, respectivamente. Nesta situação, a baixa resolução dos espectros não permite determinar A , já que a amplitude do desdobramento das linhas ω_α e ω_β é menor que suas larguras intrínsecas, determinadas pelo inverso dos tempos de relaxação T_m e T_s , respectivamente. Assim, a largura da linha, Δ , do hidrogênio no espectro de freqüência de mais alta resolução (ESEEM3p, Figura 53), nos permite estimar o limite superior de A_L , uma vez que $\Delta \geq A_L$ no caso de linhas não resolvidas. Para $\Delta = 0,23$ MHz e $nA_L^2 = 8,29 \cdot 10^{-6}$ GHz², obtemos:

$$n \geq 150 \text{ núcleos}$$

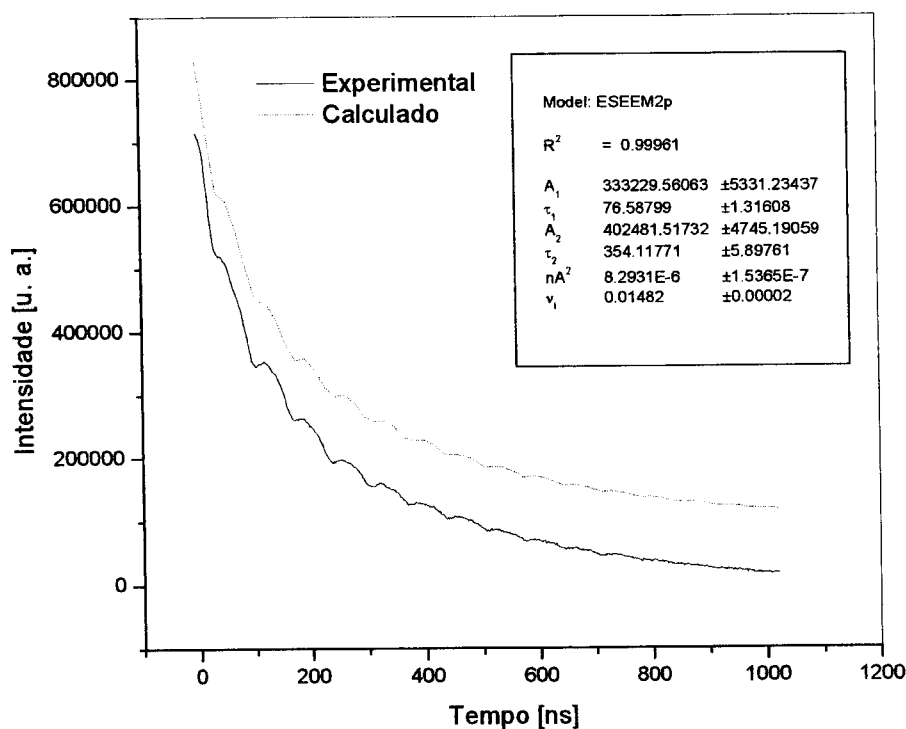


Figura 54 – Simulação do decaimento do eco e modulação no experimento de ESEEM dois pulsos, em POMA-EB. A função decaimento é uma função biexponencial, com intensidades A_1 e A_2 e tempos característicos τ_1 e τ_2 , respectivamente. Os parâmetros nA_L^2 e ν_1 são parâmetros da modulação. Os decaimentos experimental e teórico estão deslocados para facilitar a visualização.

4.5.4 – ESEEM2D e HYSCORE

Realizamos um experimento de ESEEM2D na amostra POMA-EB, através do qual determinamos a presença de Hidrogênio (Figura 55). Embora não tenhamos obtido resultados além do esperado (presença de hidrogênio), o experimento ilustra a versatilidade da técnica de espectroscopia de RPE pulsada.

O interesse na técnica de HYSCORE é voltado ao estudo de correlações entre subníveis hiperfinos de um mesmo spin eletrônico. Embora não tenhamos observado tal fenômeno (através de picos cruzados no gráfico de contorno), o resultado ilustra a aplicação da técnica (Figura 56).

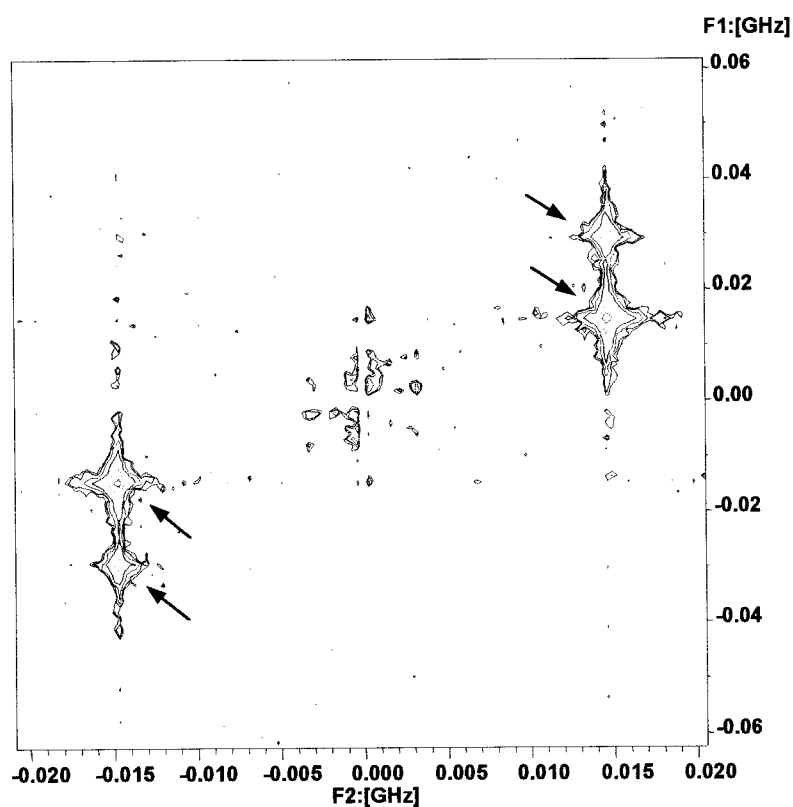


Figura 55 – ESEEM2D em POMA-EB. As cores quentes representam cortes superiores. As setas marcam a presença de ^1H .

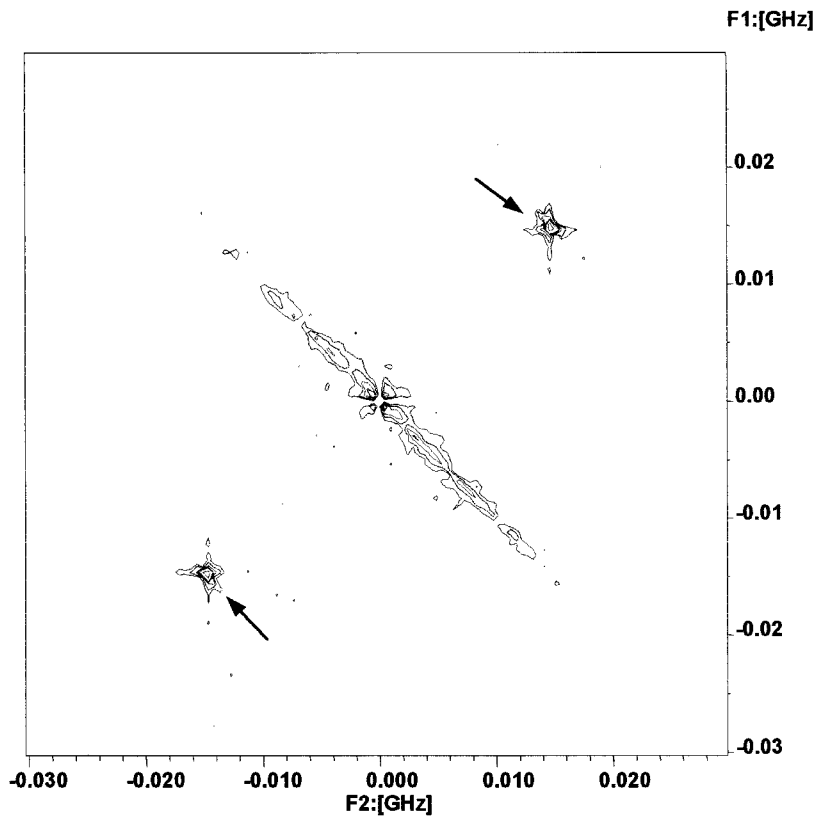


Figura 56 – HSCORE em POMA-EB. As cores quentes representam cortes superiores. As setas indicam a presença de ^1H .

5 – Discussão

Estudos revelam que a estrutura microscópica da polianilina é composta por duas regiões diferentes: regiões amorfas, constituídas em sua maior parte por oligômeros, e regiões cristalinas, formadas por cadeias mais longas e organizadas⁸. De acordo com modelos recentes, os pólarons podem difundir mais rapidamente nas regiões cristalinas do que nas amorfas, criando assim uma separação entre regiões condutoras, denominadas “ilhas metálicas”, inseridas numa matriz isolante. Entretanto, este é um aspecto a ser ainda explorado, visto que se tem observado que a condutividade elétrica de algumas amostras é quase independente do seu grau de cristalinidade e, para outras amostras, a condutividade diminui com o aumento da cristalinidade^{17,18}.

Um estudo realizado recentemente pelo nosso grupo²⁶ concluiu que os espectros de RPE obtidos em baixas temperaturas ($T < 100\text{K}$) são devidos principalmente à presença de pólarons isolados, nas regiões amorfas do polímero. Entretanto, as ilhas metálicas exercem um papel fundamental na interpretação dos resultados obtidos por RPE. A conclusão é que os pólarons isolados são responsáveis pela existência do sinal de RPE, porém, podem sentir as flutuações de spin dos pólarons nas ilhas metálicas através de interações magnéticas dipolares. Este estudo sugere que a dinâmica de spins nas regiões cristalinas é dominada por interações de troca magnética, e o estreitamento do espectro dos polarons isolados, observado com o aumento da temperatura, é consistente com este modelo. Os resultados lá apresentados para a dependência da largura de linha com a temperatura mostram um comportamento monotônico do tipo $\Delta H \propto 1/T$, com ΔH tendendo a algumas dezenas de Gauss nas temperaturas mais baixas ($\approx 6\text{K}$) e alguns Gauss em temperatura ambiente. Este resultado reproduz as principais características dos dados obtidos aqui, com as amostras mais envelhecidas, porém não apresenta o máximo observado em $\approx 200\text{K}$ nas amostras novas. De fato, os experimentos do trabalho citado foram efetuados com amostras com cerca de 2 anos de idade e, portanto, já bastante envelhecidas. Neste aspecto, os resultados

apresentados aqui vêm complementar os estudos anteriores, mostrando novas feições da física envolvida nos processos de dinâmica de spin destes materiais.

Um aspecto notório, observado em todas as medidas efetuadas com as amostras sintetizadas e dopadas recentemente, é a existência de um máximo na curva ΔH versus T , cuja forma é complexa e fortemente dependente da história térmica a qual foi submetida a amostra (ver Capítulo 4). Este máximo foi observado pela primeira vez em 1995, pelo nosso grupo²¹, e foi atribuído ao espalhamento do pólaron móvel pelo oxigênio molecular O_2 , que ocupa sítios fixos na cadeia polimérica. A interpretação dada ao efeito foi baseada em resultados experimentais e teóricos publicados por outros autores, que demonstravam o efeito causado por atmosfera de oxigênio em alta pressão sobre o espectro de RPE da polianilina em temperatura ambiente. A teoria que explica o mecanismo de interação entre o pólaron e o O_2 foi elaborada por Houzé et al. em 1995¹⁴. Recentemente, resultados similares aos obtidos pelo nosso grupo foram publicados por Kulikov et al., os quais também se utilizaram da teoria de Houzé et al. para a interpretação de seus próprios resultados. Todos estes aspectos estão discutidos com maiores detalhes no Capítulo 3.

Susceptibilidade magnética

Um experimento que é freqüentemente utilizado para caracterizar a natureza dos centros paramagnéticos presentes em polímeros é o da medida da sua susceptibilidade magnética, a qual pode ser obtida através da quantificação dos espectros de RPE (ver Capítulo 2). Teoricamente, assume-se que a área do espectro de absorção é proporcional ao número de spins e à susceptibilidade magnética, ambos associados ao centro paramagnético observado. Um resultado típico²⁴ mostra que em baixas temperaturas o inverso da área do espectro aumenta linearmente com a temperatura, indicando que o pólaron pode ser tratado como um spin localizado (comportamento de Curie). Ainda dentro deste contexto, o aumento da temperatura para valores acima de 100K propicia um regime no qual o pólaron adquire mobilidade, podendo ser então tratado como um spin não localizado, para o qual a susceptibilidade é independente da temperatura (comportamento de Pauli).

O resultado experimental apresentado na Figura 40 (Cap. 4) mostra claramente um comportamento anômalo, distinto daquele exemplificado acima. De fato, é possível, e compatível com as idéias expostas, identificar as duas regiões onde se evidenciam os comportamentos de Curie e Pauli, especificamente nas faixas abaixo de 150K e acima de 220K, respectivamente. Entretanto, na faixa 150-220K ocorre uma diminuição drástica no

valor da área integrada, incompatível com as idéias propostas. Observamos também que este efeito é mais notável nas amostras mais intensamente dopadas. De fato, a dependência com a temperatura da largura de linha de uma amostra menos dopada, mostrada na Figura 49, registra o mesmo efeito porém com uma intensidade bem menor.

Em seus trabalhos, Kulikov et al. verificaram que o aumento da largura de linha dos espectros na região $T < 230\text{K}$ é acompanhado por uma diminuição da sua amplitude A , de tal forma que o produto $A\Delta H^2$, que para uma linha lorentziana é proporcional à área do espectro, é constante. Entretanto, para temperaturas na faixa 220-230K ele observou que o produto $A\Delta H^2$ diminui com o decréscimo da temperatura. Eles associaram este último efeito com o fato de que uma certa parcela dos pólarons (que argumentam ser da ordem de 50%) possui tempos de relaxação spin-rede muito curtos nesta região de temperaturas, fazendo com que o seu espectro CW seja tão alargado a ponto de não ser observado. Por isso, ocorre uma diminuição “aparente” no número de spins, medidos através desta técnica.

Referente às nossas medidas, mostradas na Figura 40, constatamos que a forma da linha de RPE na região 150-220K é bastante complexa, não podendo ser ajustada razoavelmente por linhas gaussianas e/ou lorentzianas. A impossibilidade de descrever o espectro por uma expressão analítica integrável, forçou-nos a recorrer ao método de integração aproximada que consiste no cálculo do produto $A\Delta H^2$. Este método, entretanto, não permite integrar corretamente as componentes mais intensamente alargadas, as quais contribuem mais para a formação de uma linha de base do que para o corpo central do espectro. O resultado obtido mostra uma redução no sinal para 60% do valor esperado, o que significa que cerca de 40% dos pólarons se tornaram “invisíveis” nesta medida por estarem abaixo do limite do ruído. Para simplificar a situação e possibilitar uma análise quantitativa, vamos assumir que existam somente duas espécies paramagnéticas: uma moderadamente alargada, observável experimentalmente, e outra muito mais larga, “oculta” sob o ruído do espectrômetro. A largura da linha observada é de cerca de 15 G (Figura 39), enquanto que a largura da linha oculta, denotaremos por δH . Considerando que o ruído típico nestas medidas é menor que 5%, podemos estimar $\delta H > 50$ G. Se, para esta espécie, $T_1 = T_m$, devemos ter $\delta H = 3/(2\gamma T_1)$, resultando num tempo de relaxação da espécie não observada $T_1 < 2$ ns.

Concluindo, a explicação mais plausível para o comportamento anômalo da susceptibilidade medida por RPE, mostrada na Figura 40, consiste no fato de que uma quantidade apreciável de spins relaxa muito rapidamente tornando-os não observáveis. Esta explicação é compatível com os resultados de Kulikov et al. Ademais, ela também é

compatível com o fato de que amostras com menor concentração de dopante não apresentam redução apreciável da intensidade da linha na faixa 150-220K (Figura 49).

Efeito do bombeamento das amostras

O experimento mostrado na Figura 44 demonstrou que o bombeamento primário de uma amostra envelhecida 5 meses não afeta as características principais dos espectros de RPE. Entretanto, após bombeamento secundário e posterior exposição da amostra a oxigênio gasoso, verificou-se um aumento da intensidade do máximo na curva ΔH versus T . Além disso, um experimento posterior mostrou que o mesmo não ocorre se a amostra é submetida a uma atmosfera de N_2 após o bombeamento secundário. A partir do resultado deste experimento fica claro que (1) "alguma coisa" foi removida da matriz polimérica sob a ação de vácuo extremo e (2) a remoção desta "coisa" facilita a posterior ocupação por moléculas de oxigênio (e nitrogênio) no espaço deixado. É sabido que estes polímeros são ávidos por água e que ela pode ser removida através de bombeamento drástico. Assim, a diferença observada na aplicação de vácuo primário e secundário nas amostras de POMA-TFA-24h pode ser explicada em termos da competição entre O_2 e as moléculas de água, mais estáveis na estrutura da POMA, provavelmente devido a ligações do tipo ponte de hidrogênio. Com a aplicação de vácuo secundário a remoção de moléculas de H_2O é mais efetiva do que com vácuo primário. Uma vez que parte da água é removida, uma maior quantidade de sítios ativos pode ser ocupada por oxigênio e, portanto, a competição com as moléculas de O_2 por sítios de ligação é eliminada¹⁴. Isso também explica a diminuição dos máximos nas amostras expostas à atmosfera ambiente em função do tempo de envelhecimento, uma vez que a ocupação dos sítios ativos pela água prevalece.

Forma do máximo observado na curva ΔH versus T

A existência do máximo na largura de linha em função da temperatura é independente do sentido de variação da temperatura. Entretanto, observa-se que sua posição se desloca, assim como a sua forma se altera no decorrer do ciclo térmico. Este deslocamento se deve provavelmente a potenciais de ativação ligados a transições conformacionais, uma vez que o deslocamento, observado na variação decrescente da temperatura, se dá sempre em direção a baixas temperaturas, apresentando-se como um

atraso na resposta ao decréscimo da temperatura. Esta energia de ativação foi, deveras, medida por Kulikov et al. e situa-se, para a polianilina, em torno de 3,3 kcal/mol.

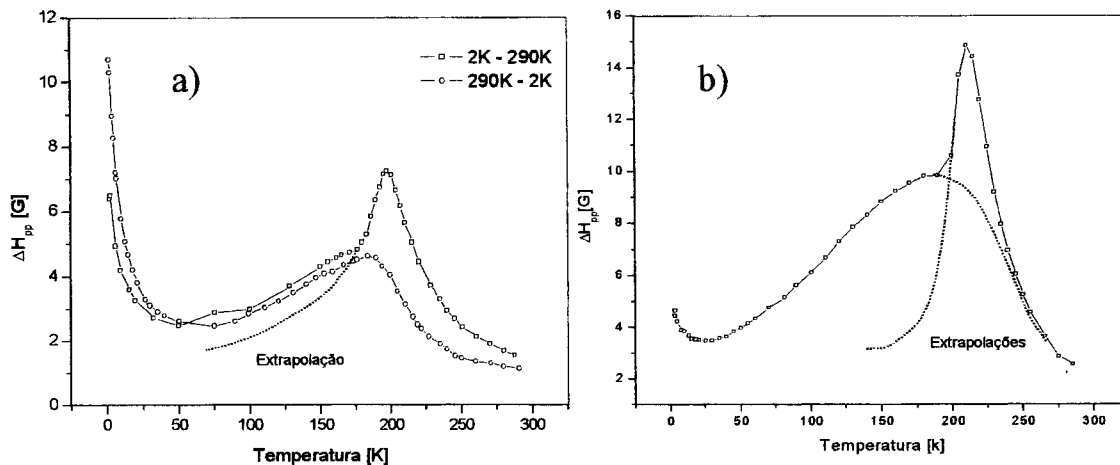


Figura 57 – Extrapolações dos resultados experimentais da largura de linha em função da temperatura para POMA-TFA-24h. As linhas tracejadas perfilam superposições hipotéticas de curvas de largura de linha em função da temperatura. Em a), amostra de POMA com 25 dias de idade, com variação crescente e decrescente da temperatura; em b), 5 dias, variação crescente.

Os perfis dos máximos observados, compostos aparentemente por duas curvas superpostas (veja Figura 57), sugerem que o mecanismo de relaxação que afeta a largura de linha é mais complexo que o esperado pelas teorias propostas. A existência de mecanismos de relaxação adicionais, envolvidos no alargamento das linhas, também poderia explicar as formas complexas dos máximos observados. A coexistência de regiões amorfas, com pólarons isolados, e cristalinas, com pólarons não localizados, também pode explicar tal comportamento através de mecanismos de relaxação diferentes para as duas espécies. As moléculas de O_2 difundem para ambas regiões cristalina e amorfa, mantendo em cada região uma concentração em equilíbrio que não podemos estimar a partir dos nossos dados. Entretanto, vários autores afirmam que ambas as fases ocupam volumes comparáveis e que o oxigênio difunde mais facilmente na região amorfa. Além disso, a mobilidade do polaron é muito maior na região cristalina. Portanto, é provável que os pólarons isolados na região amorfa, longe das ilhas metálicas, sofram um alargamento mais intenso devido a maior abundância de O_2 nestas regiões. Por outro lado, os pólarons localizados mais próximos das ilhas (na interface amorfo-cristalina) deverão possuir um alargamento menos intenso, porém, por possuírem maior mobilidade apresentam um máximo posicionado em temperatura mais baixa. Concluindo, acreditamos que a estrutura

observada na Figura 57(b) pode ser explicada com base nesses argumentos, entretanto, se faz necessária uma melhor quantificação dos resultados e o estabelecimento de uma metodologia experimental envolvendo o estudo de novas amostras com grau de cristalinidade conhecido.

Em todos os resultados obtidos para a largura de linha versus temperatura, observamos diferenças entre as curvas ascendentes e descendentes: as curvas ascendentes apresentam variações mais agudas na região do máximo que as respectivas de variação descendente. Quando uma terceira curva é medida, acrescentando-se a temperatura, como no caso da Figura 41, os resultados obtidos não mostram uma diferença acentuada com relação à medida descendente anterior. Isto parece indicar que as alterações dos resultados obtidos nas diferentes medidas devem-se a acomodações estruturais nas cadeias poliméricas, que se estabilizam após a execução de um único ciclo térmico. Estudos espectroscópicos, utilizando espectroscopia de infravermelho em função da temperatura, embora não realizados aqui, seriam convenientes uma vez que poderiam auxiliar a observação destas alterações estruturais e sua correlação com as medidas de RPE.

Em algumas curvas de largura de linha versus temperatura, um pequeno máximo na largura de linha pode ser observado em torno de 75 K. Kulikov et al. explicam este máximo através de transições de fase gás-líquido-sólido de O_2 nos poros da polianilina.

As alterações agudas no valor do fator- g , nas quais se baseia a hipótese de transições de fase e mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas, relatadas por Kulikov et al., não são aqui observadas. O que observamos é uma diminuição do fator- g com o decréscimo da temperatura nas amostras submetidas à atmosfera de O_2 . A diminuição do fator- g , em geral, é explicada como uma promediação entre os fatores- g do pólaron e do O_2 , o que foi observado por Kulikov et al. e é previsto na teoria de interação de troca com intervalos de colisão muito curtos entre espécies paramagnéticas com fatores- g diferentes. Embora a quantidade de O_2 adsorvida seja pequena para permitir tais transições (uma molécula de O_2 para 200 anéis de POMA) as temperaturas em que se observa o máximo concordam com as temperaturas de congelamento (54 K) e liquefação (90 K) de O_2 . Podemos perceber que embora a quantidade de O_2 na amostra afete a amplitude do máximo em torno de 200 K, não se nota nenhum efeito aparente sobre a amplitude do máximo em torno de 65 K, o que contraria a explicação de que sua origem tenha lugar nas transições de fase do O_2 nas cadeias poliméricas.

Interação magnética pólaron-oxigênio

Consideremos as equações 27 e 28, apresentadas no Cap. 3:

$$\delta(\Delta\omega) = p\omega_{hop}C, \quad p = \frac{16 \left(\frac{3Jt}{2\hbar}\right)^2}{27 \left(\frac{3Jt}{2\hbar}\right)^2 + 1}$$

onde $\delta(\Delta\omega)$ é a variação da largura de linha em rad/s, p é a probabilidade de transição entre os estados de spin do pólaron, ω_{hop} é a frequência de salto do pólaron e C é a concentração de moléculas de O_2 por anel de anilina. A probabilidade p é dada em função do valor da integral de troca J , com $t = L^2/\omega_{hop}$, sendo o tempo de duração da colisão entre o spin do pólaron e do O_2 e L é o número de anéis ocupados pelo pólaron.

Uma vez que $3Jt/2\hbar \approx 1$ no máximo (Veja Figura 58), e a partir dos resultados de Houzé et al. mostrados no Cap. 3 ($p\omega_{hop} = \delta(\Delta\omega)/C = 4.10^{11}$ rad/s, $L = 4$), podemos estimar o valor da frequência de salto do pólaron ω_{hop} e da integral de troca J :

$$\omega_{hop} = 1,35.10^{12} \text{ rad/s}$$

e

$$J/k = 0,43 \text{ K},$$

onde k é a constante de Boltzmann.

O resultado obtido para ω_{hop} está em conformidade com aquele obtido para os coeficientes de difusão de pólarons em estudos prévios de dinâmica de spins em polianilina¹⁵, assim como J , que se encontra na faixa estimada por Houzé et al. para polianilina.

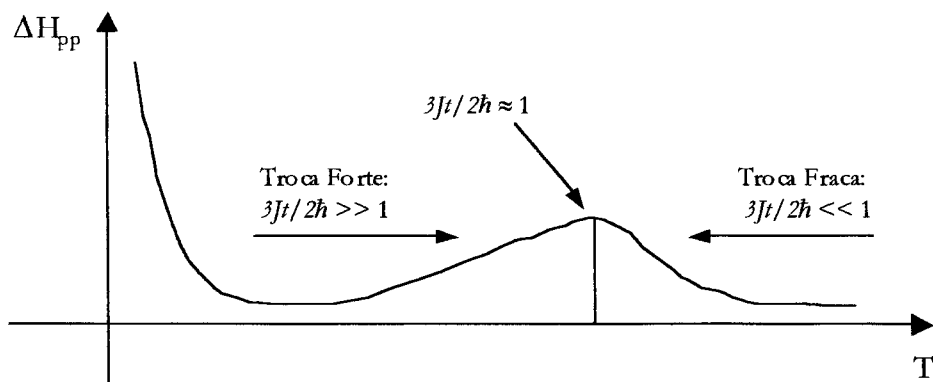


Figura 58 – Tipos de interação de troca observados no mecanismo de alargamento da largura de linha de RPE: a Troca Forte, $3Jt/2\hbar \gg 1$, toma lugar quando a largura de linha aumenta com o aumento da temperatura; a Troca Fraca, $3Jt/2\hbar \ll 1$, toma lugar quando a largura de linha diminui com o aumento da temperatura.

RPE pulsado

Foi relatado no Capítulo 4 que todas as amostras sintetizadas e dopadas neste último ano não apresentam sinais de FID ou eco, mesmo em baixa temperatura, 6K. O motivo é que todas elas, mesmo as envelhecidas durante 7 meses, assim como as que foram bombeadas e expostas em atmosfera de N_2 , possuem tempos de relaxação T_1 e T_m muito curtos, inferiores ao tempo morto do espectrômetro utilizado. Assim, não foi possível estudar o efeito da absorção de O_2 , no comportamento dinâmico do pólaron através das técnicas pulsadas.

Em uma próxima etapa pretendemos testar três procedimentos alternativos. Primeiro, sintetizar e dopar amostras em ambiente livre de oxigênio para verificar se o máximo na curva ΔH versus T desaparece e se os tempos de relaxação se tornam suficientemente longos a fim de permitir suas medidas diretas através das técnicas pulsadas. O segundo consiste em preparar as amostras em atmosfera ambiente, como as utilizadas aqui, e através de bombeamento eliminar o efeito do oxigênio na diminuição dos tempos de relaxação. Se algum dos procedimentos for bem sucedido, será possível estudar através das técnicas pulsadas outros problemas de interesse na física da dinâmica de spins destes materiais. Em terceiro lugar, pretendemos preparar amostras com o mínimo de dopagem, que seja suficiente para obter sinais de intensidades razoáveis, livres do efeito de relaxação causado pela presença do oxigênio.

Considerando que as novas amostras não são úteis para estudos através das técnicas pulsadas, utilizamos para este fim uma amostra bastante envelhecida, com cerca de 6 anos

de idade. Esta amostra foi originalmente sintetizada e dopada e posteriormente submetida a um processo de desdopagem, tornando-se base esmeraldina, com uma concentração residual de pólarons bastante baixa. Esta amostra possui tempos de relaxação longos (T_1 é da ordem de milisegundos em 6K), provavelmente devido à saturação por H_2O o que impede a adsorção de O_2 . Ela também apresenta modulações no decaimento do eco, a 2 e 3 pulsos, associadas a núcleos vizinhos de 1H , ^{14}N e ^{13}C . O tempo de memória destes compostos está na faixa de microssegundos, também factível de estudos através das técnicas pulsadas. Entretanto, o tempo de relaxação spin-spin é muito curto, o que impossibilita a observação do FID.

A técnica de ESEEM possibilitou determinar o número de núcleos que interagem com o polaron através de interações hiperfinas fracas. O resultado obtido mostra que a função de onda do polaron é extremamente não localizada, uma vez que se estende por centenas de núcleos de 1H vizinhos. Dados da literatura mostram que, em amostras em solução, os pólarons encontram-se não localizados ao longo de uma cadeia solitária, enquanto que na forma de filmes ou pó, eles também se encontram não localizados sobre cadeias adjacentes. A forma de não localização pode ser estática ou dinâmica, sendo a última causada pelo rápido movimento de saltos do polaron. Além disso, a interpretação do decaimento do eco na presença de interações dipolares é um problema complexo. A razão é que a seqüência básica de 2 pulsos não refocaliza as interações dipolares não homogêneas, especialmente porque todos os spins eletrônicos estão sendo irradiados pelos pulsos. Estas interações não refocalizadas levam a decaimento extra em T_m denominado de "difusão instantânea"²⁷ A contribuição da difusão instantânea em T_m é estimada pela fórmula de Klauder-Anderson²⁷ e uma análise detalhada mostra que a cinética do decaimento do eco pode depender da concentração de centros paramagnéticos, da amplitude dos pulsos de microonda e do tempo de relaxação spin-rede. Portanto, para explorar este assunto mais profundamente necessitamos mais resultados experimentais e mais embasamento teórico.

O resultado obtido para nA_I^2 na simulação anterior pode ser comparado com a largura da linha medida, à mesma temperatura, pela técnica CW. Como já foi detalhadamente mostrado, a linha CW possui uma forma complexa e não mostra estruturas resolvidas das interações hiperfinas do polaron com núcleos vizinhos. Estas estruturas, como já discutido, também não são resolvidas nos experimentos de ESEEM. Entretanto, sabe-se que a linha CW observada em baixas temperaturas, $T < 10K$, é não homogeneamente alargada devido a interações hiperfinas do spin eletrônico com núcleos

de nitrogênio e hidrogênio vizinhos. Uma estimativa grosseira do alargamento pode ser efetuada em um caso simples, considerando-se apenas núcleos equivalentes com $I = 1/2$ e constante de acoplamento A . Se n é o número de núcleos, então, o número total de transições permitidas é $(n+1)$ e suas energias se estendem por um intervalo nA , resultando numa distribuição aproximadamente gaussiana de meia largura $\sqrt{nA^2}$. O valor da meia largura, em 10K, estimado dos dados da Figura 54, vale ≈ 3 G (ou seja, ≈ 9 MHz), resultando $nA^2 \approx 81$ MHz², em contraste com o valor $nA^2 = 8.3$ MHz² estimado a partir da linha do hidrogênio no espectro de alta resolução de ESEEM3p. Esta discrepância pode significar que a linha CW é alargada principalmente pela interação do pólaron com o núcleo do nitrogênio, cujo acoplamento hiperfino deve ser mais intenso. Além disso, trabalhos anteriores mostram que a linha CW em baixas temperaturas, associada ao pólaron isolado, sofre um estreitamento provocado pela interação de troca entre os pólarons pertencentes às ilhas metálicas²⁶. Neste trabalho, o valor estimado para a largura de linha na temperatura mais baixa (6K) é de cerca de 20 G, e diminui proporcionalmente ao inverso da temperatura. Portanto, a medida da largura de linha CW em 10K não é um bom parâmetro a ser utilizado na determinação do valor do acoplamento hiperfino elétron-nitrogênio, porém demonstra que a interação hiperfina elétron-hidrogênio não é suficiente para explicar a largura da linha CW medida em baixas temperaturas.

6 – Conclusão

Os experimentos de RPE de onda contínua e pulsada se mostraram muito eficientes quando aplicados ao estudo de dinâmica de spins em polímeros e, por extensão, em muitos outros sistemas, uma vez que, através de técnicas pulsadas, por exemplo, pode-se obter informações diretas a respeito da interação entre os centros paramagnéticos em estudo e seu ambiente, e mesmo da interação mútua entre centros.

As técnicas de alta sensibilidade, demonstradas através de experimentos como ESEEM, permitiram um estudo da vizinhança dos pólarons através do qual concluiu-se que sua função de onda encontra-se relativamente dispersa numa região de centenas de núcleos de hidrogênio, da mesma cadeia e de cadeias adjacentes, o que, deveras, encontra-se em pleno acordo com estudos prévios que indicam que as distorções na cadeia provocadas pela presença do polaron, se estendem por cerca de 4 anéis benzênicos, e que os mesmos podem, inclusive, saltar para as cadeias adjacentes. Observamos que as interações com nitrogênio não são de maneira alguma desprezíveis, indicando que os alargamentos provocados em baixas temperaturas são devidos a interações hiperfinas anisotrópicas não resolvidas complexas, no sentido de envolverem a presença de vários núcleos distintos.

Outro fato importante observado nas experiências é a dependência marcante das propriedades magnéticas dos polímeros em função do grau de dopagem das amostras. Estudos futuros em que este parâmetro será tratado com especial atenção são apontados pelos resultados atuais como escopo promissor na obtenção de informações a respeito da dinâmica de spin nesses materiais. Uma vez conhecidas as diferenças entre coeficientes de difusão de O_2 nas regiões cristalinas e amorfas da POMA, que podem permitir estudar isoladamente pólarons nestas diferentes regiões, uma vez que, a priori, possuem diferentes tempos de relaxação, faz-se necessária a preparação de amostras com

concentrações definidas de fase amorfa e cristalina, aliadas à exposição controlada à atmosfera de O_2 .

O estudo do efeito da presença de O_2 na dinâmica de spins na POMA, concluímos, é possível somente através do uso das técnicas de onda contínua, uma vez que a relaxação da magnetização longitudinal introduzida pela presença de O_2 impede a observação de eco e FID. Não obstante, o estudo de dinâmica de spins em amostras de POMA isentas de O_2 é possível através de técnicas pulsadas. Tais condições podem ser obtidas através do bombeamento secundário das amostras e os experimentos realizados em tubos de quartzo selados sob atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio.

A respeito do domínio das técnicas envolvidas, os experimentos de RPE de onda contínua e pulsada, discutidos no Cap. 2, foram de fundamental importância, fornecendo critérios indispensáveis na escolha de parâmetros experimentais adequados para sua execução e interpretação. O uso versátil do espectrômetro, seja através de programações de experimentos corriqueiros na tabela de eventos ou mesmo da implementação e uso de seqüências mais sofisticadas através do *PulseSpec*, foi indiscutivelmente beneficiado pelos experimentos realizados com as amostras-padrão estudadas no referido capítulo.

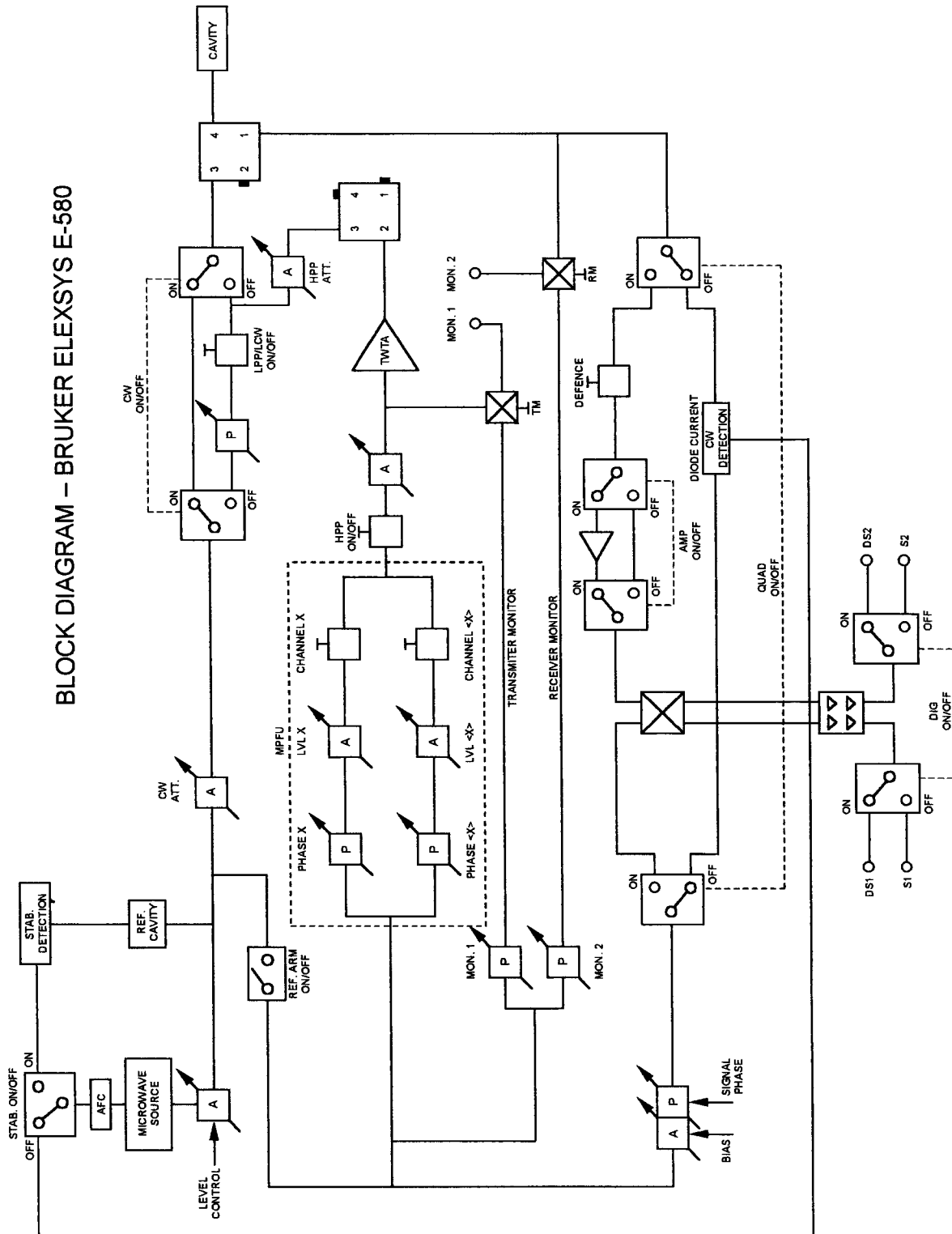
As técnicas bidimensionais apresentadas neste trabalho carecem, obviamente, de mais embasamento teórico, que permitirá seu uso adicional na determinação das interações entre os centros paramagnéticos estudados e sua vizinhança, todavia os experimentos apresentados mostram factível a aplicação de tais técnicas, no tocante ao preparo, aquisição e tratamento dos diagramas bidimensionais.

Referências

- 1 C. P. Keijers, E. J. Reijerse, J. Schmidt (editores), Pulsed EPR: A new field of applications, North Holland (1989)
- 2 POOLE JR, C.P. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. New York, Interscience, 1977, p 452.
- 3 POOLE JR, C.P. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. New York, Interscience, 1977, p 394.
- 5 POOLE JR, C.P. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. New York, Interscience, 1977, p 474.
- 6 WHITE, R. M., Quantum Theory of Magnetism, Mc Graw-Hill (1970).
- 7 KEVAN, L; SCHWARTZ, R.N.; Time domain electron spin resonance, Wiley-Interscience (1979)
- 8 KEVAN, L.; BOWMAN, M. K. Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance. John Wiley & Sons, 1990.
- 9 HÖFER, P.; GRUPP, A.; NEBENFÜHR, H.; MEHRING, M., Chem. Phys. Lett. 132, 279 (1987).
- 10 Langer, J.J.; Krzymiński, R; Kruczyński, Z; Gibinki, T; Czajkowski, I; Franski, G; Synth. Met. 122 (2001) 359-352
- 11 Ginder, J.M.; Richter A.F.; MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. Solid State Commun. 63, 97 (1987)
- 12 Geon D.; Kim, J.; Gallagher M.C.; Willis, R.F. Science 256, 1662 (1992)
- 13 Brédas J.L.; Chance, R.R.; Silbey, R. Phys. Rev. B 26, 10, 5843 (1982)
- 14 MACDIARMID, A. G.; CHIANG J. C.; RICHTER A. F.; SOMSIRI N. L. D.; EPSTEIN A. J. *Conducting Polymers*, Holland, Luis Alcacer ed., 1987, p. 105.
- 15 AASMUNDTVEIT, K.; GENOUD, F.; HOUZE, E.; NECHTSCHHEIN, M.; SYNTHETIC MET 69: (1-3) 193-196 MAR 1 1995
- 16 HOUZE, E.; NECHTSCHHEIN, M.; (ESR in conducting polymers: Oxygen-induced contribution to the linewidth) PHYS REV B 53: (21) 14309-14318 JUN 1 1996
- 17 Rebattet, L.; Escoubes, M.; Pineri, M.; Genies, E.M., Synth. Met. 71, 2133 (1995)
- 18 Mizoguchi, K.; Nechtschein, N.; Travers, J.-P.; Menardo, C., Phys. Rev. Lett. 63, 66 (1989)
- 19 KULIKOV, A.V.; BOGATYRENKO, V.R.; BELONOGOVA, O.V.; FOKEEVA, L.S.; (Effect of dioxygen on ESR spectra of polyaniline) RUSS CHEM B+ 48: (12) 2267-2272 DEC 1999

- 20 KULIKOV, A.V.; BOGATYRENKO, V.R.; BELONOGOVA, O.V.; FOKEEVA, L.S.; (A new mechanism of the dioxygen effect on ESR spectra of polyaniline) RUSS CHEM B+ 49: (10) 1742-1744 OCT 2000
- 21 Feher, G; Kip, A.F. Phys. Rev. 98, 337 (1955)
- 22 Dyson, F.J. Phys. Rev. 98, 349 (1955)
- 23 De Souza, R.R. Construção De Um Susceptômetro Autobalanceado E Estudos De Polímeros Condutores Por Susceptibilidade Magnética E Ressonância Magnética, São Carlos, 1998. Tese (Doutorado), Instituto De Física De São Carlos
- 24 Nechtschein, M.; Genoud, F. (On The Broadening Of The Esr Line In Presence Of Air Or Oxygen In Conducting Polymers) Solid State Commun 91: (6) 471-473 Aug 1994
- 25 Dikanov, S. A.; Tsvetkov, Y. D., Electron Spin Echo Envelope Modulation (Esem) Spectroscopy, 91, Crc Press (1992).
- 26 Magon, C. J.; De Souza, R. R.; Costa-Filho, A. J.; Vidoto, E. A.; Faria, R. M.; Nascimento, O. R.; J. Chem. Phys. 112 (6) 2958-2966
- 27 Salikhov, K. M.; Semenov, A. G.; Tsvetkov, Y. D., Electron Spin Echos and Their Applications. Nauka, Novosibirsk (1976).

Apêndice A – Diagrama de Blocos do Espectrômetro Bruker Elexsys E-580



Apêndice B – Programação de pulsos.

Os programas em *PulseSpel* são divididos em duas partes, programa e variáveis, sendo o primeiro dividido em três seções: definições (*defs*), listas (*lists*) e experimento (*exp*), e o segundo compõe-se de apenas uma seção: definições (*defs*). Cada seção se inicia com o comando *begin*, seguido do comando de identificação da seção, e termina com comando *end*, igualmente seguido do comando de identificação correspondente.

```
Ex.:
begin defs
    dim s[256,1]
end defs
```

Os valores das variáveis (pulsos e atrasos) são definidos na parte de variáveis.

A seção *defs* introduz os vetores ou matrizes que dimensionam o experimento através do comando *dim[x,y]*. No exemplo anterior, define-se um experimento unidimensional de 256 pontos.

A seção *lists* introduz as seqüências de ciclagem de fase através dos comandos *ph* seguido do número da seqüência, assim como os comandos *asg1* e *asg2* que designam os canais real e imaginário, respectivamente.

```
Ex.:
begin lists
    ph1  +x    +<x>  +<x>  +<x>
    ph2  +x    +x    +x    +<x>
    asg1 +a    -a    +a    -a
    asg2 +b    -b    +b    -b
end lists
```

Os pulsos nas seqüências são indicados pelos comandos *+x*, *+<x>*, *-x*, *-<x>*, *+y*, *+<y>*, *-y* e *-<y>*. As fases reais são designadas pelo comando *a* antecedido do respectivo sinal de operação; as fases imaginárias são designadas pelo comando *b*, da mesma maneira.

A tabela no exemplo anterior é lida da seguinte maneira: o programador de pulsos recebe os pulsos programados na ordem das colunas dentro da seção *lists*: executa os pulsos na ordem em que aparecem e o digitalizador opera as fases real e imaginária segundo os sinais nos comandos *asg*.

A seção *exp* introduz o experimento propriamente dito, seguida da opção de aquisição entre colchetes (*QUAD*, *SDI*, *EXT*...). As variáveis *dx* e *dy* designam incrementos nas dimensões *x* e *y*; as variáveis *dn*, onde *n* é um número inteiro entre 0 e 31, designam atrasos temporais; as variáveis *pn*, com *n* inteiro entre 0 e 31, designam pulsos. O comando *shot* dimensiona as repetições das seqüências de pulsos. O comando *acq* determina a aquisição do sinal.

Para maiores detalhes, consulte o manual.

Abaixo seguem os programas utilizados nos experimentos deste trabalho.

Aquisição de fid's com cancelamento da linha de base

```
; =====
; Aquisição e fid's (com o SpecJet)
; Para o cancelamento da linha de base
; ponha +<x> em 180 graus
; =====
;
begin defs
```

```

    dim s[256,1]
end defs
;
;
begin lists
    ph1 +x +<x>
    asg1 +a -a
    bsg1 +b -b
end lists
;
;
begin exp [TRANS QUAD]
;
shot i=1 to h
    p1 [U1]           ;pulso de trigger no osciloscópio
    p0 [ph1]          ;pulso de pi/2
    dig [sg1]         ;aquisição
    d0                ;atraso
next i
;
end exp

```

Experimento de dois pulsos (ESEEM2p ou T_m)

```

; =====
; Two pulse experiment (Echo)
; Tm measurement with integrated echo acquisition
; phase cycling
; =====
begin defs
    dim s[1024,1]
end defs
;
begin lists           ; phase cycling sequence
    ph1 +x +<x> +x +<x>
    ph2 +x +x +<x> +<x>
    asg1 +a -a +a -a
    bsg1 +b -b +b -b
end lists
;
;
begin exp [QUAD SDI INTG] ; INTeGrated QUADrature detection with
SDI
;
    sweep x = 1 to s           ; x sweep loop
        shot i=1 to 100       ; accumulation loop
            p1 [U1]           ; scope trigger pulse
            p0 [ph1]          ; 1st pulse
            d1                ; delay time
            dx                ; constant x displacement
            p0 [ph2]          ; 2nd pulse
            dx                ; constant x displacement
            d1                ; delay time
            d0                ; delay time
            acq [sg1]         ; acquisition trigger pulse
        next i
        dx = dx + 8           ; increment of displacement
    next x
end exp

```

Experimento de três pulsos (ESEEM3p ou T_s)

```

; =====
; Three pulse experiment
; Ts measurement with integrated Echo detection
; phase cycling
; =====
begin defs
  dim s[1024,1]
end defs
;
begin lists          ; phase cycling sequence
  ph1  +x +<x> +x +<x>
  ph2  +x +x +<x> +<x>
  ph3  +x +x +x +x
  asg1 +a -a -a +a
  bsg1 +b -b -b +b
end lists
;
;
begin exp [QUAD SDI INTG]      ; INTeGrated QUADrature detection with
SDI
;
  sweep x = 1 to s              ; x sweep loop
  shot i=1 to 100              ; accumulation loop
  p1 [U1]                      ; scope trigger pulse
  p0 [ph1]                    ; 1st pulse
  d1                          ; delay time
  p0 [ph2]                    ; 2nd pulse
  d2                          ; delay time
  dx                          ; constant x displacement
  p0 [ph3]                    ; 3rd pulse
  d1                          ; delay time
  d0                          ; delay time
  acq [sg1]                   ; acquisition trigger pulse
  next i
  dx = dx + 160                ; increment of displacement
  next x
end exp

```

Experimento bidimensional de três pulsos (2DESEEM)

```

; =====
; Three pulse ESEEM experiment (Stimulated echo)
; Single point acquisition
; Phase cycling
; =====
begin defs
  dim s[256,256]
end defs
;
begin lists          ; phase cycling sequence
  ph1  +x +<x> +x +<x>
  ph2  +x +x +<x> +<x>
  ph3  +x +x +x +x
  asg1 +a -a -a +a
  bsg1 +b -b -b +b
end lists
;
;

```

```

begin exp [SPT QUAD] ; QUADrature detection
;
for y = 1 to sy
  sweep x = 1 to sx
    shot i=1 to 10 ; accumulation loop
      p1 [U1] ; scope trigger pulse
      p0 [ph1] ; 1st pulse
      d1 ; delay
      dy
      p0 [ph2] ; 2nd pulse
      d2 ; delay time
      dx ; x displacement
      p0 [ph3] ; 3rd pulse
      p1 [U1] ; scope trigger pulse
      d0 ; delay time
      dy
      acq [sg1]
    next i
    dx = dx + 16
  next x
dx = 0
dy = dy + 16
next y
end exp

```

Experimento Bidimensional de quatro pulsos (HYSCORE)

```

;
;
; HYSCORE with 4 element phase rotation
;
;
;
begin defs
  dim s[128,128]
end defs
;
;
begin lists

ph1 +x +<x> +<x> +<x>
ph2 +x +x +x +<x>
asg1 +a -a +a -a
bsg1 +b -b +b -b

end lists
;
;
begin exp [SPT Quad]
;
dx=0
dy=0
for y=1 to sy
  sweep x=1 to sx
    shot i=1 to 4
      p0 [+x]
      d1
      p0 [+x]
      d2
      dy
      p2 [ph1]

```

```

    d3
    dx
    p0 [ph2]
    d0
    acq [sg1]
  next i
  dx=dx+d30
next x
dx=0
dy=dy+d30
next y
;
end exp

```

HYSOREsetup

```

;
;
; HYSORE with 4 element phase rotation
;
;
;
begin defs
  dim s[256,1]
end defs
;
;
begin lists

ph1 +x +<x> +<x> +<x>
ph2 +x +x +x +<x>
asg1 +a -a +a -a
bsg1 +b -b +b -b

end lists
;
;
begin exp [SPT Quad]
;
  dx=0
  sweep x=1 to sx
  shot i=1 to 10
    p0 [+x]
    ·d1
    p0 [+x]
    d2
    dx
    p2 [ph1]
    d3
    p0 [ph2]
    d0
    dx
    acq [sg1]
  next i
  dx=dx+8
next x
dx=0
;
end exp

```

Programação por Tabela de Eventos

Na modalidade de programação por tabela de eventos, cada canal tem sua própria tabela, onde parâmetros dos eventos, como posição, duração e deslocamento, são programados individualmente. A tabela abaixo ilustra um experimento de inversão-recuperação; por simplicidade, esta tabela apresenta todos os canais.

Os canais $-x$ e $+x$ são canais de pulsos de microondas; os canais Acq. Trigger e U1 são canais de disparo de aquisição e disparo definido pelo usuário, respectivamente. No nosso caso, U1 é definido como osciloscópio.

<i>Channel</i> →	<i>Acq. Trigger [ns]</i>	$-x$ [ns]	$+x$ [ns]	$+x$ [ns]	<i>U1 (Scope Trigger) [ns]</i>
<i>Position</i>	2050	0	1000	1500	0
<i>Width</i>	500	48	24	24	80
<i>Displacement</i>	1500	0	1500	1500	0

O parâmetro *Position* designa a posição temporal dos eventos, que podem ser pulsos de microondas, disparos de aquisição e osciloscópio; o parâmetro *Width* designa duração dos eventos; e o parâmetro *Displacement* designa os passos dos deslocamentos temporais dos eventos.

Por exemplo, no experimento da tabela acima, primeiramente, um pulso microondas de 48 ns é disparado no canal $-x$, e um pulso de 80 ns dispara o osciloscópio no canal U1; 1000 ns depois, um pulso de 24 ns é disparado no canal $+x$, e assim por diante até que termine toda a seqüência, que é então repetida com os respectivos deslocamentos nos pulsos dos canais correspondentes. A taxa de repetição e o número de repetições são definidos pelo usuário.

Apêndice C – Cavity MD5Cryo

Os gráficos abaixo mostram o espectro da cavity cilíndrica MD5Cryo; o sinal mais intenso encontra-se em $g = 3,94262$, o que pode prejudicar medidas em CW de amostras paramagnéticas com sinais provenientes de ferro (campo baixo). Para medidas em $g = 2,00$, recomenda-se adquirir uma linha de base, sobretudo na medida de amostras com sinais pouco intensos.

