**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Igor d'Anciães Almeida Silva

**Estudos de ressonância paramagnética eletrônica em
vidros e nanocompósitos**

São Carlos

2018

Igor d'Anciães Almeida Silva

**Estudos de ressonância paramagnética eletrônica em
vidros e nanocompósitos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso

Coorientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

Versão corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Silva, Igor d'Anciães Almeida

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica em vidros e nanocompósitos / Igor d'Anciães Almeida Silva; orientador José Pedro Donoso; co-orientador Cláudio José Magon - versão corrigida -- São Carlos, 2018.

115 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2018.

1. Ressonância paramagnética eletrônica. 2. ESEEM. 3. HYSORE. 4. Vidros. 5. Nanocompósitos. I. Donoso, José Pedro, orient. II. Magon, Cláudio José, co-orient. III. Título.

À minha esposa Larissa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pois sem ele nada é possível, e a Seu filho Jesus Cristo, pelo qual temos vida eterna;

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso, pela orientação deste trabalho e pela amizade;

Ao Prof. Dr. Cláudio José Magon, pela co-orientação e amizade;

A minha esposa Larissa Amurov Korsokovas, pelo amor, carinho e apoio;

A minha família, pelo apoio;

Ao Prof. Mario Chiesa, da *Università degli studi di Torino*, por me receber durante três meses em seu laboratório;

Aos técnicos do grupo de ressonância do IFSC Odir Canevarollo e João Gomes da Silva Filho e aos técnicos da Criogenia do IFSC José Celso Camikado e Luciano Lopes Fellipe, pelo apoio técnico;

Aos funcionários da secretaria do grupo de ressonância do IFSC, pela ajuda com as burocracias;

Aos funcionários da secretaria de Pós-Graduação Ricardo Vital do Prado e Sílvio César Athayde, pela ajuda;

Aos funcionários da biblioteca do IFSC, pela ajuda na revisão deste texto;

Aos criadores do pacote USPSC, pelo fornecimento de *templates* para a produção de textos em Latex;

Aos professores Elio Giamello e Maria Cristina Paganini, aos doutores Stefano Livraghi, Chiara Gionco e Elena Morra, e a doutoranda Valéria Polliotto, da *Università degli studi di Torino*, pela amizade e ajuda durante meu período em Torino;

Aos membros da Igreja Presbiteriana Filadélfia, pelas orações e amizade;

A você, que se dispôs a ler este texto, por dar a ele alguma utilidade.

*“You’ve got questions, you need directions
Arms to hold you for all eternity
Look no further ’cause there’s no other
He’s a lover and an understander
He’s an anchor, He’s God’s right-hander
Jesus is the answer”*

The Answer por Joshua O. Turner e Mark B. Narmore

RESUMO

D'ANCIÃES, I. **Estudos de ressonância paramagnética eletrônica em vidros e nanocompósitos**. 2018. 115p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Nesta tese, apresentamos três estudos envolvendo técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua e pulsada nas bandas X e Q em vidros e nanocompósitos dopados com íons de metais de transição. O objetivo geral deste texto é evidenciar a complementariedade destas técnicas no estudo destes materiais. Os dois primeiros estudos focam-se em vidros e vitro-cerâmicas dopados com íons de metais de transição. O objetivo destes estudos é analisar o efeito dos tratamentos térmicos no espectro de RPE das amostras. O primeiro estudo trata de vidros fosfo-germanato dopados com íons de vanádio e os resultados de RPE de onda contínua mostram que, para a amostra sem tratamento térmico e para a amostra tratada em temperaturas menores do que 470 °C, apenas um sítio de vanádio é observado enquanto que, para as amostras tratadas com temperaturas acima de 470 °C, um segundo sítio de vanádio, mais distorcido do que anterior, aparece. Experimentos de ESEEM e HYSCORE observaram a interação entre os íons de vanádio e núcleos ^{31}P próximos e pudemos estimar a máxima densidade de spin transferida pelo mecanismo *through-bond* e máxima distância média entre o íon paramagnético e os núcleos ^{31}P . O segundo estudo trata de um vidro fluorossilicato dopado com íons Cu^{2+} e os resultados de RPE de onda contínua não mostram alterações relevantes no sítio paramagnético devido ao tratamento térmico. Experimentos de ESEEM e HYSCORE mostraram picos devido a interação desse íon com núcleos ^{19}F , ^{207}Pb , ^{111}Cd e ^{113}Cd . O terceiro estudo foca-se numa argila natural laminar contendo íons Cu^{2+} e moléculas de polioxietileno (PEO). O objetivo deste estudo é analisar a complexação do íon Cu^{2+} com as moléculas de PEO e moléculas de água no espaço interlaminar da argila. Os resultados de RPE de onda contínua não evidenciaram alterações na coordenação do íon Cu^{2+} através dos dois métodos de preparação propostos. Os experimentos de ESEEM E HYSCORE mostraram que, para o método onde o complexo PEO-Cu é inserido no espaço interlaminar da argila, o íon Cu^{2+} interage apenas com prótons em, pelo menos, duas conformações diferentes. Nossa hipótese é que observamos prótons tanto da molécula de PEO quanto de moléculas de água. No método onde moléculas de PEO são inseridas no espaço interlaminar da argila previamente preenchido com íons Cu^{2+} , tal hipótese não pode ser feita. Ainda, observamos outro centro paramagnético nas amostras oriundo de vacâncias de oxigênio nas lâminas da argila.

Palavras-chave: Ressonância paramagnética eletrônica. Vidros. Nanocompósitos.

ABSTRACT

D'ANCIÃES, I. **Electron paramagnetic resonance studies on glasses and nanocomposite materials**. 2018. 115p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

This thesis contains three studies where X- and Q-Band continuous-wave electron paramagnetic resonance (CW-EPR) and pulsed EPR techniques were applied in glasses and nanocomposites doped with transition metal ions. Our general goal is to show the complementarity of these techniques for the study of these materials. The first two studies focus on glasses and glass-ceramics doped with transition metal ions and the main goal is to analyse the effect of sample heat treatments on the EPR spectra. The first study focuses on phospho-germanate glasses and the CW-EPR results show that, for non-treated samples or for heat-treated samples at temperatures below 470°C, only one vanadium site is observed, while for samples heat-treated at higher temperatures a second, more distorted site is produced. ESEEM and HYSCORE experiments observe the interaction between vanadium ions and near ^{31}P nuclei. The maximum spin density transfer by the through-bond mechanism and maximum average distance between the two species could be estimated. The second study focuses on fluorosilicate glasses doped with Cu^{2+} and the CW-EPR results show no relevant changes in the paramagnetic site upon heat treatment. ESEEM and HYSCORE experiments display peaks due to the interaction between Cu^{2+} ions and ^{19}F , ^{207}Pb , ^{111}Cd e ^{113}Cd nuclei. The third study focuses on a natural bentonite clay containing copper ions and polyoxyethylene (PEO) molecules. The main goal of this study is to analyze the complexation of the Cu^{2+} ions with the PEO and water molecules in the interlaminar space of the clays. CW-EPR results do not show any changes in the Cu^{2+} coordination caused by the two preparation methods proposed. ESEEM and HYSCORE experiments, however, showed that, for the method where the PEO-Cu complex is inserted in the interlaminar space, the paramagnetic ion interacts only with protons in at least two different conformations. Our hypothesis is that both protons from the PEO chain and water molecules are being observed. In the method where PEO molecules are inserted in the material, which was previously filled with Cu^{2+} ions, no such assignment could be made. In addition, another paramagnetic center is observed and associated with oxygen vacancies in the sheets of the clay.

Keywords: Electron paramagnetic resonance. Glasses. Nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema das regiões de atuação de diferentes experimentos de RPE em materiais isolantes: (a) RPE de onda contínua, (b) ENDOR, (c) ESEEM.	24
Figura 2 – Diagrama dos níveis de energia do íon Mn^{2+} .	30
Figura 3 – Espectro ruidoso gerado pelo pacote Easy-Spin (linha preta) e três tentativas de simulação deste espectro (linhas vermelhas) considerando apenas um sítio paramagnético, s1, (a) e dois sítios (b e c). A diferença entre as simulações exibidas em b e c é de 6 MHz no parâmetro $A_{\perp}$ do sítio s1.	33
Figura 4 – Representação de um espectrômetro comercial de RPE.	34
Figura 5 – Representação da distribuição espacial dos campos magnético (esquerda) e elétrico (direita) no interior de uma cavidade retangular. Este modo é conhecido como modo TE_{102} .	35
Figura 6 – Representação do acoplamento entre cavidade e guia de onda pelo parafuso da íris.	37
Figura 7 – Efeito da modulação de campo magnético utilizada em espectrômetros comerciais no sinal observado.	38
Figura 8 – Diagrama de um espectrômetro para RPE pulsada.	40
Figura 9 – Representação pictórica do comportamento temporal da magnetização supondo que um sólido possa ser expresso em pacotes de spins em três tempos distintos: $t = 0$, isto é, durante a aplicação do pulso de $\pi/2$ (1) e em dois momentos posteriores. Em (3), a magnetização total do sólido é nula.	42
Figura 10 – Representação pictórica da sequência de pulsos proposta por E. Hahn em seu artigo de 1950.	43
Figura 11 – Representação do comportamento da magnetização (esquerda) durante a sequência proposta com Carr e Purcell (direita).	44
Figura 12 – Representação da sequência de pulsos utilizada para uma medida de T_m , onde a distância τ entre os pulsos é variada.	44
Figura 13 – Representação pictórica da sequência de pulso mais simples para a obtenção de ecos estimulados. Para a explicação que se segue no texto, consideraremos que estes pulsos são aplicados no eixo y.	44
Figura 14 – a) Magnetização inicial M_z no espaço de frequências. b) Situação dos pacotes de spin em observação após um tempo τ do primeiro pulso. c) Magnetização M_z após o segundo pulso.	45
Figura 15 – Representação pictórica do experimento de ESEEM com dois pulsos.	46

Figura 16 – Posição temporal de todos os ecos gerados pela sequência de pulsos do experimento de ESEEM de 3 pulsos. Os ecos PE_{12} , PE_{13} e PE_{23} são os ecos primários formados pelos pares de pulsos da sequência. SE denota o eco estimulado e RE o eco refocalizado.	48
Figura 17 – Representação pictórica da sequência de pulso utilizada nos experimentos de HYSCORE.	49
Figura 18 – Posição dos possíveis picos observados num espectro de HYSCORE. Os círculos pretos representam os <i>cross-peaks</i> , os círculos brancos representam os picos axiais e os quadrados brancos representam os picos diagonais.	50
Figura 19 – Representação pictórica da sequência de pulso utilizada nos experimentos de <i>remote detection</i>	52
Figura 20 – Exemplo do efeito dos valores principais de $\mathbf{T}$ (a) e de a_{iso} (b) num espectro de HYSCORE que exhibe a interação de um spin 1/2 com um núcleo 1H . Os parâmetros aumentam na sequência preto, vermelho, azul e verde.	53
Figura 21 – Diagrama dos níveis de energia do íon $(VO)^{2+}$ como íon livre (esquerda), em simetria octaédrica (centro) e em simetria axial (direita).	56
Figura 22 – Espectro de RPE de onda contínua do vidro $Na_{4,5}Ti_{0,5}V_{0,5}(PO_4)_3$. Os números de 1 a 8 marcam a posição das linhas hiperfinas paralelas enquanto os números de 1' a 8' marcam a posição das linhas hiperfinas perpendiculares.	56
Figura 23 – Espectros de RPE de onda contínua nas bandas X (esquerda) e Q (direita) da amostra sem tratamento térmico (a) e das amostras tratadas em 440 °C (b), 470 °C (c) e 500 °C (d). As linhas pretas representam o espectro experimental enquanto que as linhas vermelhas representam as simulações numéricas dos espectros experimentais.	57
Figura 24 – Espectros de <i>Echo-Detected Field Swept</i> (EDFS) nas bandas X (esquerda) e Q (direita) para a amostra de vidro $SbPO_4 - GeO_2$ dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500 °C por uma hora. As setas representam as posições <i>crystal-like line</i> (290,4 mT em banda X e 1179,5 mT em banda Q) e <i>powder-like line</i> (333,7 mT em banda X e 1196,0 mT em banda Q). Estas duas posições foram escolhidas observando-se a simulação da variação angular da componente g_{zz} do tensor g do íon de vanádio com o campo magnético aplicado, que encontra-se logo abaixo aos espectros.	61

Figura 25 – Espectros no espaço de frequências dos experimentos de <i>Electron Spin Echo Envelope Modulation</i> (ESEEM) da amostra de vidro SbPO_4 - GEO_2 dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500 °C por uma hora. Os valores de τ utilizados encontram-se na legenda da figura.	62
Figura 26 – Espectros experimentais de <i>Hyperfine Sublevel Correlation</i> (HYSCORE) em banda X da amostra de vidro SbPO_4 - GEO_2 dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500 °C por uma hora (contornos em azul) e suas simulações numéricas (contornos em verde) para os valores de campo magnético 333,7 mT (a) e 290,4 mT(b) em 20 K. . .	62
Figura 27 – Espectros experimentais de <i>Hyperfine Sublevel Correlation</i> (HYSCORE) em banda Q utilizando-se a técnica de detecção remota (<i>remote detection</i>) da amostra de vidro SbPO_4 - GEO_2 dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500 °C por uma hora (contornos em azul) e suas simulações numéricas (contornos em verde) para os valores de campo magnético 1196 mT (a) e 1179,5 (b) em 20 K.	63
Figura 28 – Diagrama dos níveis de energia do íon Cu^{2+} como íon livre (<i>free Cu^{2+}</i>), em simetria octaédrica (<i>Octahedral coordination</i>), em simetria axial (<i>Tetragonal distortion</i>) e em simetria rômbrica (<i>Rhombic distortion</i>). . .	68
Figura 29 – Espectro de RPE de onta contínua em banda X do complexo PEO:Cu.	68
Figura 30 – Espectros experimentais de RPE em banda X das amostras de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO sem tratamento térmico(a) e do vidro tratado em 330 °C por trinta minutos (b) obtidas em 50 K (linhas cinzas) e suas respectivas simulações numéricas (linhas vermelhas).	69
Figura 31 – Espectros experimentais, obtidos em 10 K, de <i>Echo Detected Field Sweep</i> (EDFS) em banda X da amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO e para a amostra de vidro com tratamento térmico em 330 °C por trinta minutos.	71
Figura 32 – Espectros experimentais de <i>Electron Spin Echo Envelope Modulation</i> (ESEEM) obtidos em 330,8 mT e 320,4 mT na temperatura de 10 K para a amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO e para a amostra do vidro com tratamento térmico em 330 °C por trinta minutos. Os valores de τ utilizados encontram-se nas legendas. .	72
Figura 33 – Espectros experimentais de <i>Hyperfine Sublevel Correlation</i> (HYSCORE) obtidos em 10 K para a amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO em 330,8 mT (esquerda) e para a amostra do vidro tratamento termicamente em 330 °C por trinta minutos em 320,4 mT (direita) e suas respectivas simulações numéricas (contornos verdes). .	73

Figura 34 – Espectro de RPE de onda contínua em banda X da amostra Bent1 em 50 K. As marcações indicam a posição das quatro linhas hiperfinas juntamente com o estado m_I correspondente.	78
Figura 35 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X das amostras Bent1 (a), Bent2 (b), Bent3 (c) e Bent4 (d) em 50 K (linhas cinzas) e suas respectivas simulações numéricas (linhas vermelhas).	79
Figura 36 – Espectro de RPE de onda contínua em banda X da amostra de bentonita sem dopante (Bent-Na) em 50 K.	79
Figura 37 – Espectro de RPE de onda contínua em banda X da amostra Bent4 em 50 K (linha preta) e sua simulação numérica (linha vermelha) composta por dois sinais: um sinal típico do íon Cu^{2+} (linha verde) e um sinal isotrópico largo (linha azul).	81
Figura 38 – Espectro de EDFS das amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na (bentonita pura) em 10 K. As setas marcam as posições de campo utilizadas nos experimentos de ESEEM e HYSCORE.	82
Figura 39 – Espectros de ESEEM das amostras Bent1 em 323,6 mT e $\tau = 100$ ns (a); Bent1 em 336,0 mT e $\tau = 120$ ns (b); Bent3 em 334,0 mT e $\tau = 100$ ns (c); Bent3 em 338,0 mT e $\tau = 100$ ns (d).	83
Figura 40 – Espectros experimentais de HYSCORE (contornos azuis) da amostra Bent1 em 323,6 mT (a) e em 336,0 mT (b). Os espectros exibidos são a soma dos espectros obtidos para $\tau = 100$ ns e 140 ns em 323,6 mT e $\tau = 140$ ns e 270 ns em 336,0 mT. Os contornos verdes representam as simulações numéricas dos espectros experimentais.	83
Figura 41 – Espectros experimentais de HYSCORE (contornos azuis) da amostra Bent3 em 334,0 mT (a) e em 338,0 mT (b). Os espectros exibidos são a soma dos espectros obtidos para $\tau = 100$ ns e 140 ns para as duas posições de campo magnético. Os contornos verdes representam as simulações numéricas dos espectros experimentais.	84
Figura 42 – Espectro experimental de HYSCORE (contornos azuis) da amostra Bent-Na em 336,0 mT. O espectro exibido é a soma dos espectros obtidos para $\tau = 134$ ns e 268 ns. Os contornos verdes representam a simulação numérica do espectro experimental.	84
Figura 43 – Representação pictórica da estrutura da bentonita estudada. As esferas laranjas representam átomos de alumínio, as esferas azuis representam átomos de silício, as esferas verdes representam átomos de magnésio e as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.	87
Figura 44 – Espectro temporal de ESEEM da amostra de vidro $SiO_2 - CdF_2 - PbF_2$ dopado com íons Cu^{2+} (cinza), seu ajuste por um decaimento bi-exponencial (vermelho) e a função de modulação obtida (preto). . .	101

Figura 45 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K das amostras de d-PCL ₈ Cu(ClO ₄) ₂ (A), d-PCL ₁₀ Cu(ClO ₄) ₂ (B) e d-PCL ₂₀ Cu(ClO ₄) ₂ (C). As simulações numéricas encontram-se nas linhas pontilhadas. As inserções D e E exibem, respectivamente, o espectro de ESEEM no espaço de frequências e temporal da amostra d-PCL ₈ Cu(ClO ₄) ₂	105
Figura 46 – (a) Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K das amostras de vidros SbPO ₄ -ZnO-PbO dopados com diferentes concentrações de MnO. (b) Dependência da intensidade do sinal em $g \approx 2,0$ com a concentração de MnO da amostra.	106
Figura 47 – A esquerda, os espectros de RPE de onda contínua em banda X da amostra do vidro PbGeO ₃ - SbPO ₄ e da vitrocerâmica dopados com MnO (linha preta) e a derivada dos espectros experimentais (linha vermelha). A direita, a simulação numérica do espectro experimental da vitrocerâmica.	107
Figura 48 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 15 K das amostras de quitosana _n Eu(trif) ₃ para $n = 33,88\%$, $42,99\%$ e $50,04\%$	108
Figura 49 – (a) Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K das amostras de d-PCL dopadas com Mn(ClO ₄) ₂ e suas simulações numéricas. (b) Componentes da simulação numérica da amostra menos concentrada ($n = 100$).	109
Figura 50 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X em diferentes temperaturas para as amostras de MnPS ₃ (esquerda), KMnPS ₃ (centro), K[Zn ₂ L]MnPS ₃ e K[Cu ₂ L]MnPS ₃ (direita).	110
Figura 51 – Comportamento da largura de linha e do fator-g das amostras analisadas (esquerda) e derivada do produto $I_{DIN} \times T$ com respeito a temperatura (direita).	111
Figura 52 – (A) Processo de deconvolução do espectro temporal de ESEEM da amostra GN2-100h, (B) função de decaimento do eco para as amostras estudadas em escala logarítmica, (C) variação da amplitude do eco, tempo de relaxação spin-rede T_M e parâmetro k com respeito ao tempo de tratamento térmico de cada amostra. A direita, o espectro de ESEEM no espaço de frequências obtido para a amostra GN2-100h para diferentes valores de campo magnético. A inserção mostra o comportamento da frequência dos picos com o campo magnético utilizado no experimento.	112
Figura 53 – A esquerda, os espectros de RPE de onda contínua em banda X em diferentes temperaturas para a amostra quitosana _{0,5} [C ₂ min][Eu(SCN) ₄]. A direita, o espectro desta amostra em 10 K na região $g \approx 2,0$ (a), o espectro sem a linha de base (b) e sua simulação numérica (c).	113

Figura 54 – Espectro em banda X de EDFs (a), ESEEM (b) e HYSCORE (c) da amostra quitosana: $\text{Ce}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ em 6 K com campo magnético em 4500 G.	114
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados para gerarmos os espectros exibidos na figura 3.	32
Tabela 2 – Frequências comumente utilizadas em RPE e algumas de suas características. Os valores de campo magnético são referentes a uma ressonância com $g = 2.0023$	33
Tabela 3 – Ciclagem de fase para a eliminação de todos os ecos primários em um experimento de ESEEM com 3 pulsos.	48
Tabela 4 – Ciclagem de fase usualmente empregada nos experimentos de HYS-CORE para a eliminação dos ecos primários formados pela sequência de pulsos.	51
Tabela 5 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin (equação 4.1) obtidos através da simulação numérica dos espectros experimentais das amostras de vidro $\text{SbPO}_4 - \text{GeO}_2$ dopados com 0,1% de V_2O_5 sem tratamento térmico (a) e com tratamento térmico em 440 °C (b), 470 °C (c) e 500 °C (d). Os erros foram estimados em $\pm 0,0003$ para os valores de g e ± 2 MHz para os valores de A	58
Tabela 6 – Valores de g_{iso} e A_{iso} calculados a partir dos dados contidos na Tabela 5. Os erros são $\pm 0,0009$ e ± 6 MHz, respectivamente.	58
Tabela 7 – Valores calculados dos parâmetros P , que representa uma medida da distribuição radial da função de onda do elétron desemparelhado do íon de vanádio, K , que representa a "quantidade" de densidade eletrônica desemparelhada no núcleo ^{51}V , e da razão $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp}$, que é uma medida da distorção tetragonal do sítio dos íons $(\text{VO})^{2+}$, e seus respectivos erros.	59
Tabela 8 – Valores dos parâmetros T_{ii} e a_{iso} utilizados nas simulações numéricas dos espectros experimentais de HYS-CORE.	64
Tabela 9 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados para a geração das simulações numéricas para os espectros experimentais do vidro $\text{SiO}_2 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ dopado com 0,1 mol% de CuO sem tratamento térmico (a) e do vidro tratado em 330 °C por trinta minutos (b). Os erros são $\Delta g \pm 0,002$, $\Delta A_{xx} = \Delta A_{yy} \pm 20$ MHz e $\Delta A_{zz} \pm 10$ MHz.	70
Tabela 10 – Parâmetros de <i>strain</i> utilizados para a geração das simulações numéricas para os espectros experimentais do vidro $\text{SiO}_2 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ dopado com 0,1 mol% de CuO sem tratamento térmico (a) e do vidro tratado em 330 °C por trinta minutos (b). Os erros são $\Delta g \pm 0,002$ e $\Delta A \pm 10$ MHz.	70

Tabela 11 – Parâmetros do tensor de acoplamento hiperfino obtidos através da simulação numérica dos espectros experimentais de HYSCORE obtidos em 10 K para a amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO (A) e para a amostra de vidro com tratamento térmico em 330 °C por trinta minutos (B).	74
Tabela 12 – Diferenciação entre as amostras dopadas.	77
Tabela 13 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin do íon Cu^{2+} obtidos para as amostras estudadas através de simulações numéricas. Os erros em g e A são $\pm 0,002$ e ± 2 MHz, respectivamente. O erro na largura de linha é de 0,01 mT.	80
Tabela 14 – Parâmetros de <i>strain</i> utilizados nas simulações numéricas dos espectros das amostras estudadas. Os erros são: $\Delta g \pm 0,002$, $\Delta A \pm 2$ MHz. . . .	80
Tabela 15 – Parâmetros utilizados nas simulações numéricas dos espectros de HYSCORE das amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na. O parâmetro $(\alpha, \beta, \gamma)_{hip}$ indica os ângulos de Euler que rotacionam o tensor de acoplamento hiperfino com relação ao tensor-g. Analogamente, o parâmetro $(\alpha, \beta, \gamma)_Q$ indica os ângulos de Euler responsáveis pela rotação do tensor de acoplamento quadrupolar com relação ao tensor-g. Os erros são: $\Delta T_{ii} = \Delta a_{iso} = \Delta Q = \pm 0,05$ MHz e $\Delta \theta = \pm 5^\circ$	86
Tabela 16 – Ângulos de Euler utilizados nas simulações numéricas dos espectros de HYSCORE das amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na. $(\alpha, \beta, \gamma)_{hip}$ indica os ângulos de Euler que rotacionam o tensor de acoplamento hiperfino com relação ao tensor-g. Analogamente, o parâmetro $(\alpha, \beta, \gamma)_Q$ indica os ângulos de Euler responsáveis pela rotação do tensor de acoplamento quadrupolar com relação ao tensor-g. Os erros são $\Delta \theta = \pm 5^\circ$	86
Tabela 17 – Distâncias estimadas através da equação 6.5 entre o spin eletrônico e os núcleos observados nas amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na. O erro nos valores apresentados é de $\pm 0,01$ nm.	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE ONDA CONTÍNUA	27
2.1	Aspectos Teóricos	27
2.1.1	Interações	27
2.1.1.1	Interação Zeeman	27
2.1.1.2	Interação Hiperfina	28
2.1.1.3	Interação de Campo Nulo	29
2.1.1.4	Interação Quadrupolar Nuclear	30
2.1.2	Simulações Numéricas de Espectros de RPE de Onda Contínua	31
2.2	Espectrômetro para RPE em Onda Contínua	32
2.2.1	Cavidade	35
2.2.2	Magneto	37
2.2.3	Deteção	37
3	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA PULSADA	39
3.1	Aspectos experimentais	39
3.1.1	Espectrômetro para RPE pulsado	39
3.2	Aspectos Teóricos	40
3.2.1	Equações de Bloch	40
3.2.2	Eco de spins	43
3.2.3	Experimentos em RPE pulsada	45
3.2.3.1	ESEEM com dois pulsos	45
3.2.3.2	ESEEM com três pulsos	47
3.2.3.3	HSCORE	49
3.2.3.4	Técnica de detecção remota	51
3.3	Simulações numéricas	51
4	ESTUDOS DE RPE EM VIDROS FOSFO-GERMANATOS DOPADOS COM ÍONS DE VANÁDIO	55
4.1	RPE de onda contínua	55
4.2	RPE pulsada	60
4.3	Conclusão	64
5	ESTUDOS DE RPE EM VIDROS FLUOR-SILICATOS DOPADOS COM ÍONS DE COBRE	67

5.1	RPE de onda contínua	67
5.2	RPE pulsada	71
5.3	Conclusão	73
6	ESTUDOS DE RPE EM BENTONITAS DOPADAS COM ÍONS DE COBRE	77
6.1	RPE de onda contínua	78
6.2	RPE pulsada	81
6.3	Conclusão	88
7	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICES	99
	APÊNDICE A – PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS DE ESEEM E HYSCORE	101
	APÊNDICE B – LISTA DE PUBLICAÇÕES	103
	APÊNDICE C – RESUMO DOS TRABALHOS PUBLICADOS QUE NÃO SE ENCONTRAM NO TEXTO	105

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica foi observado pela primeira vez por E. Zavoisky em 1945, quando este observou máximos de absorção em amostras de cloreto de cromo e sulfatos de manganês e cobre.¹ A partir da interpretação destes resultados por J. Frenkel e do fácil acesso a sistemas de micro-ondas após a segunda guerra mundial, experimentos de onda contínua foram realizados nos Estados Unidos e Reino Unido, onde espectrômetros e técnicas foram desenvolvidos.² Em paralelo ao desenvolvimento das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua, Richard J. Blume fez a primeira observação de um eco de spin eletrônico* em 1958.⁴ Em meados dos anos 50, G. Feher descreveu o fenômeno de *Electron-Nuclear Double Resonance* (ENDOR) e, nos anos 60, W. B. Mims fez trabalhos pioneiros em ressonância paramagnética eletrônica pulsada e desenvolveu uma sequência de pulsos para experimentos de ENDOR.^{5,6} A partir dos anos 70, com o advento das técnicas de transformada de Fourier, foram desenvolvidas técnicas mais avançadas, que serão discutidas mais a frente no capítulo 3.

Durante o desenvolvimento das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua, alguns íons de metais de transição, como Cu^{2+} e V^{4+} se destacaram como sondas paramagnéticas que são usualmente adicionadas a amostras em concentrações de dopante para estudarmos suas interações com o campo cristalino ao seu redor. Alterações neste campo são visíveis através de mudanças nos valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin. A espectroscopia por RPE de onda contínua, por sua alta sensibilidade, tem sido amplamente utilizada no estudo do ambiente de coordenação em membranas e biomembranas, proteínas e sistemas de estado sólido, como vidros.⁷

Com as técnicas de RPE pulsada, como *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) e *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE), podemos estudar a interação hiperfina e entre centros paramagnéticos e núcleos com spin nuclear $I \neq 0$ próximos e, se $I > 1/2$, podemos obter informações acerca da interação quadrupolar nuclear. A técnica de ESEEM é uma técnica de spin-eco onde registramos o decaimento do eco do spin eletrônico como função do tempo de separação entre os pulsos de micro-ondas. Este decaimento é, muitas vezes, modulado pelas interações entre este spin eletrônico e os spins nucleares próximos. Desta forma, a frequência desta modulação é característica de cada espécie nuclear. Através da análise de Fourier desta modulação, podemos identificar estes núcleos comparando a frequência da modulação com a frequência de Larmor do spin nuclear no campo magnético utilizado no experimento. Já a técnica de HYSCORE é uma técnica bidimensional que permite maior resolução do que a técnica de ESEEM, que só consegue observar acoplamentos hiperfinos mais fracos (menores do que 5 MHz). Com o HYSCORE,

* Ecos de spin nuclear já haviam sido observados em 1950 por Erwin L. Hahn.³

Figura 1 – Esquema das regiões de atuação de diferentes experimentos de RPE em materiais isolantes: (a) RPE de onda contínua, (b) ENDOR, (c) ESEEM.

Fonte: SCHWEIGER (8).

os espectros são tipicamente apresentados como um mapa topográfico da intensidade dos sinais obtida através da Transformada de Fourier do espectro temporal. Assim, um espectro é composto por dois quadrantes: o quadrante $(+,+)$, onde as duas frequências são positivas e quadrante $(-,+)$, onde uma delas é negativa. Existem outros dois quadrantes, $(+,-)$ e $(-,-)$, mas os sinais presentes nestes quadrantes são espelhos dos sinais encontrados nos quadrantes $(-,+)$ e $(+,+)$ respectivamente. A identificação dos núcleos interagentes também é realizada pela comparação entre a frequência de Larmor nuclear no campo magnético utilizado no experimento e as frequências da reta $\nu_1 = \nu_2$, onde ν_1 e ν_2 são os eixos do espectro. Os sinais observados no espectro de HYSCORE são governados por interações hiperfinas (isotrópica e anisotrópica), acoplamentos quadrupolares e frequências Zeeman nuclear e eletrônica. Os parâmetros destas interações podem ser obtidos por simulações numéricas e, sob certas condições, é possível estimarmos a distância entre o centro paramagnético e os núcleos interagentes na amostra.

Estas técnicas podem ser aplicadas nas mesmas amostras que foram submetidas à experimentos de RPE de onda contínua, uma vez que são experimentos complementares e não destrutivos. A figura 1 mostra, de forma esquemática, a área na qual cada uma das técnicas - RPE de onda contínua, ENDOR e ESEEM - observam interações hiperfinas em uma amostra isolante. Experimentos em RPE de onda contínua (figura 1a) observam interações hiperfinas entre o spin eletrônico e o spin nuclear do próprio íon e/ou interações com outros núcleos com spin nuclear não nulo na primeira esfera de coordenação, enquanto experimentos de ESEEM (figura 1c) detectam interações a partir da segunda esfera de coordenação. Experimentos de ENDOR (figura 1b) detectam núcleos até a terceira esfera de coordenação enquanto experimentos de HYSCORE podem detectar núcleos na mesma região que os experimentos de ENDOR e ESEEM. Assim, apesar de termos uma superposição das resoluções de cada experimento, eles devem trabalhar de forma complementar para obtermos uma análise completa das interações magnéticas referentes a um centro paramagnético em uma amostra.

No capítulo 2 deste texto apresentamos os aspectos teóricos e experimentais acerca da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua. Nele, discutimos as interações de maior relevância que podem ser caracterizadas, o funcionamento de um espectrômetro para RPE de onda contínua e aspectos das técnicas de simulação numérica.

O capítulo 3 apresenta os aspectos teórico e experimental sobre RPE pulsada. Aqui, discutimos o funcionamento de um espectrômetro para RPE pulsada, teorias para a descrição dos experimentos e alguns aspectos sobre a simulação numérica de espectros de HYSCORE.

Visando evidenciar a complementaridade das duas técnicas, os capítulos que seguem apresentam estudos realizados em nosso laboratório onde as duas técnicas foram utilizadas para a análise das amostras. No capítulo 4 apresentamos o estudo realizado em vidros e vitro-cerâmicas de matriz SbPO_4 - GeO_2 dopados com íons de vanádio. O objetivo deste estudo é investigar o ambiente de coordenação do íon de vanádio, observar suas possíveis alterações devido aos tratamentos térmicos propostos e analisar como o íon paramagnético é integrado ao vidro. Vidros baseados em antimônio (Sb) e germânio (Ge) possuem, graças as suas propriedades físico-químicas, aplicações em dispositivos ópticos integrados como interruptores ópticos,⁹ amplificadores ópticos¹⁰ e fibras de infra-vermelho.¹¹ Ainda, o crescimento de nanopartículas de metais de transição está sendo considerado para melhorar as propriedades ópticas não lineares do vidro.^{12,13} Experimentos de RPE de onda contínua nas bandas X e Q foram realizados na amostra do vidro sem tratamento térmico e em amostras do vidro com tratamento térmico em 440 °C, 470 °C e 500 °C visando observar a simetria de coordenação do sítio paramagnético. Os parâmetros do Hamiltoniano de Spin foram obtidos através de simulações numéricas dos espectros experimentais que evidenciaram a presença de um segundo sítio de vanádio nas amostras tratadas nas temperaturas mais altas. Através da análise destes parâmetros, obtivemos informações relevantes acerca do de distorção do sítio e da distribuição da densidade eletrônica do íon paramagnético. Com os experimentos de ESEEM e HYSCORE nas duas bandas, observamos os núcleos magnéticos próximos e a intensidade da interação hiperfina entre o íon paramagnético e estes núcleos. Com isso, é possível determinar como esse íon é inserido na estrutura do vidro. Além disso, com a simulação numérica dos espectros de HYSCORE e se determinadas condições são observadas, podemos estimar a distância máxima média entre o ion paramagnético e as espécies nucleares e a porcentagem de transferência de densidade eletrônica entre ambos. Os experimentos de RPE de onda contínua em banda Q e os experimentos de ESEEM e HYSCORE nas duas bandas foram realizados no laboratório do Prof. Mario Chiesa na *Università degli studi di Torino*, Turin, uma vez que não existe, na América Latina, espectrômetros de RPE capazes de realizar experimentos de ESEEM e HYSCORE em banda Q. Desta maneira, buscamos financiamento para a realização destes experimentos através do Programa de Mobilidade USP-Santander (Edital USP-PRPG 04/2016).

O capítulo 5 apresenta o estudo realizado em vidros e vitro-cerâmicas de matriz SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopados com íons de cobre. O objetivo deste estudo é analisar alterações na simetria de coordenação do íon paramagnético devido a tratamentos térmicos por técnicas de RPE de onda contínua e experimentos de ESEEM e HYSCORE. Assim, optamos por dopar o vidro com íons Cu^{2+} uma vez que este íon é bastante sensível a alterações na simetria e intensidade do campo cristalino.¹⁴ Vidros oxifluoretos possuem diversas aplicações em fotônica¹⁵⁻²⁰ e, como possuem íon F^- , também são bons condutores iônicos. Uma amostra do vidro sem tratamento e uma amostra do vidro com tratamento térmico em 330 °C por meia hora foram submetidas a experimentos de RPE de onda contínua em banda X para observarmos a simetria de coordenação do íon Cu^{2+} e os parâmetros do Hamiltoniano de spin foram encontrados através da simulação numérica dos espectros experimentais. Neste caso, precisamos recorrer a parâmetros de *strain* (que serão discutidos no capítulo 2) para gerarmos um espectro numérico que reproduza os dados experimentais. Experimentos de ESEEM e HYSCORE em banda X foram realizados para observarmos a coordenação do íon paramagnético a partir da segunda esfera de coordenação.

O capítulo 6 apresenta o estudo realizado em argilas do tipo bentonita contendo moléculas de polioxietileno (PEO) e íons de cobre. Este estudo tem como objetivo investigar a simetria e o ambiente de coordenação do íon paramagnético na amostra para o estudo da conformação da cadeia polimérica num espaço confinado em escala nanométrica. O íon Cu^{2+} foi escolhido por se tratar de um íon sensível as alterações locais do campo cristalino no qual se encontra inserido.. Além disso, investigamos possíveis diferenças nestas características quando alterarmos o método de preparação das amostras. No caso, dois métodos distintos foram propostos: no primeiro, os íons Cu^{2+} foram complexados no polímero e o sistema Cu-PEO foi inserido no espaço interlaminar da argila; no segundo, os íons Cu^{2+} foram complexados no espaço interlaminar da argila e depois o polímero foi inserido no mesmo espaço. Duas amostras preparadas pelos dois métodos propostos, variando-se a concentração do sal de cobre, e uma amostra da argila pura foram analisadas por RPE de onda contínua em banda X. Os parâmetros do Hamiltoniano de spin foram obtidos pela simulação numérica dos espectros experimentais e comparados com o que se encontra na literatura. Experimentos de ESEEM e HYSCORE foram realizados a fim de investigar os arredores do íon Cu^{2+} e os parâmetros de interação hiperfina foram encontrados através da simulação numérica dos espectros de HYSCORE.

O capítulo 7 apresenta as conclusões gerais destes estudos e perspectivas futuras.

2 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE ONDA CONTÍNUA

Neste capítulo discutiremos aspectos teóricos e experimentais da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua. Nos aspectos teóricos, discutiremos as interações magnéticas pertinentes aos estudos apresentados nos capítulos posteriores e o procedimento empregado para a obtenção das simulações numéricas de espectros de RPE de onda contínua. Nos aspectos experimentais, veremos o funcionamento de um espectrômetro para RPE de onda contínua e os parâmetros importantes que devem ser observados durante uma medida.

2.1 Aspectos Teóricos

2.1.1 Interações

Para condensar as interações pertinentes a um sistema em estudo, utilizamos, em RPE, um Hamiltoniano de Spin. Este Hamiltoniano é o que será utilizado nas simulações numéricas para a obtenção dos parâmetros desejados. A seguir, listaremos as interações pertinentes aos estudos que serão apresentados no decorrer deste texto.

2.1.1.1 Interação Zeeman

Interação entre um momento magnético $\vec{\mu}$ e um campo magnético $\vec{B}_0$ descoberta por Pieter Zeeman.²¹ O Hamiltoniano de Spin que descreve esta interação é:^{2,7,22-24}

$$\mathcal{H}_z = \beta \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.1)$$

onde β_e é o magneton de Bohr eletrônico, $\beta_e = eh/4\pi m_e c$, $\vec{S}$ o spin eletrônico e $\mathbf{g}$ o tensor $\mathbf{g}$, que é um tensor simétrico de ordem 2 dado por:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ & g_{yy} & g_{yz} \\ & & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Para este tensor, sempre é possível escolhermos um sistema de coordenadas chamado eixos principais, onde o tensor é diagonal. Neste sistema de coordenadas, podemos reescrever a equação 2.2 como

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

onde os termos diagonais são chamados valores principais. Para casos de alta simetria*, $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ e dizemos que $\mathbf{g}$ é isotrópico. No caso de simetria axial, $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ e fazemos

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} \quad \text{e} \quad g_{zz} = g_{\parallel} \quad (2.4)$$

Assim, podemos reescrever a equação 2.1 para centros paramagnéticos em simetria axial como:^{2,7,22-24}

$$\mathcal{H}_z = \beta g_{\parallel} B_{0,z} S_z + \beta g_{\perp} (B_{0,x} S_x + B_{0,y} S_y) \quad (2.5)$$

onde $B_{0,i}$, com $i = x, y, z$, representa a componente i do campo magnético externo.

2.1.1.2 Interação Hiperfina

Da mesma forma que os elétrons, prótons e nêutrons também possuem spin. Consequentemente, o núcleo atômico pode possuir spin diferente de zero. Nestes caso, a interação entre o spin nuclear I e o spin eletrônico S em um mesmo íon é chamada interação hiperfina. Se a interação ocorrer entre o spin eletrônico de um íon e o spin nuclear de um átomo ligado a este íon, a interação é chamada interação super-hiperfina. Nos dois casos, a interação é descrita pelo seguinte Hamiltoniano de Spin:^{2,7,22-24}

$$\mathcal{H}_{hf} = \vec{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{S} \quad (2.6)$$

onde $\mathbf{A}$ é chamado de tensor de acoplamento hiperfino. Este também é um tensor simétrico de ordem 2 que, assim como o tensor $\mathbf{g}$, possui um sistema de eixos principais. Nos casos de alta simetria, $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$ e dizemos que o tensor $\mathbf{A}$ é isotrópico. No caso de simetria axial, $A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$ e, assim como fizemos para o tensor $\mathbf{g}$,

$$A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} \quad \text{e} \quad A_{zz} = A_{\parallel} \quad (2.7)$$

de modo que podemos reescrever a equação 2.6 para o caso de simetria axial como:^{2,7,22-24}

$$\mathcal{H}_{hf} = A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (2.8)$$

O tensor de acoplamento hiperfino $\mathbf{A}$ pode, também, ser escrito como:^{23,25}

$$\mathbf{A} = a_{iso} \mathbf{1} + \mathbf{T} \quad (2.9)$$

* Nos referimos a alta simetria como sendo as simetrias cúbica e tetragonal.

onde $\mathbf{1}$ é uma matriz identidade, $\mathbf{T}$ é uma tensor de ordem 2 com traço nulo que contem apenas termos de interação puramente dipolar cujas componentes são dadas por

$$T_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \Psi_0 \left| \frac{3r_i r_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.10)$$

e

$$a_{iso} = \frac{2\mu_0}{3\hbar} g_e \beta_e g_N \beta_N |\Psi_0(0)|^2 \quad (2.11)$$

onde $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ N/A² é a permeabilidade magnética do vácuo, g_N é o fator-g nuclear, β_N é o magneton de Bohr nuclear e $\Psi_0(0)$ é a função de onda do estado fundamental do elétron na região do núcleo.

2.1.1.3 Interação de Campo Nulo

Ocorre em espécies paramagnéticas que possuem spin $S > 1/2$ (por exemplo, os íons Fe^{3+} e Mn^{2+} , ambos com estrutura eletrônica $3d^5$ e spin $S = 5/2$ nas formas de alto spin). Em baixa simetria, a degenerescência do estado fundamental destas espécies é quebrada por interações que não dependem do campo magnético externo. Desta forma, estas interações são conhecidas como interações de campo nulo.

O Hamiltoniano de Spin desta interação é dado por:^{2,7,22-24}

$$\mathcal{H}_{zf} = \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} \quad (2.12)$$

onde $\mathbf{D}$ é o tensor de interação de campo zero. Assim como os demais tensores tratados até aqui, ele também possui um sistema de eixos principais. Assim, neste sistema de coordenadas, o tensor é dado por:²⁶

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(D+E)/3 & 0 & 0 \\ 0 & -(D+E)/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2D/3 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Na segunda igualdade da equação 2.13 estão os parâmetros D e E , comumente utilizados quando tratamos desta interação. Por convenção, $|D_{zz}| > |D_{yy}| > |D_{xx}|$ e, então, a razão E/D é sempre positiva e toma valores entre 0 e 1/3.

Com estes parâmetros D e E , podemos reescrever o Hamiltoniano de Spin dado na equação 2.12 como:^{2,7,22-24}

$$\mathcal{H}_{zf} = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 + S_y^2) \quad (2.14)$$

Figura 2 – Diagrama dos níveis de energia do íon Mn^{2+} .

Fonte: DRAGO (24)

A figura 2 exibe o diagrama de níveis de energia do íon Mn^{2+} como íon livre (esquerda), o efeito da interação de campo zero neste nível de energia (centro) e o efeito da aplicação de um campo magnético externo e da interação hiperfina, que aparece pois o isótopo ^{55}Mn , 100% abundante, possui spin nuclear $I = 5/2$ (direita).

2.1.1.4 Interação Quadrupolar Nuclear

De maneira análoga a interação de campo zero, a interação quadrupolar nuclear ocorre em núcleos com spin nuclear $I > 1/2$ (por exemplo, ^{27}Al ($I = 5/2$), ^{11}B ($I = 3/2$) e ^{10}B ($I = 3$)). Esta interação ocorre entre o quadrupolo nuclear e o gradiente de campo elétrico formado pela distribuição de cargas ao redor da espécie paramagnética.

O Hamiltoniano de Spin desta interação é dado por:²⁶

$$\mathcal{H}_{NQI} = \vec{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \vec{I} \quad (2.15)$$

onde $\mathbf{Q}$ é um tensor simétrico chamado tensor de acoplamento quadrupolar.

Assim como os demais tensores, o tensor $\mathbf{Q}$ possui um sistema de eixos principais onde ele é dado por:²⁶

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{zz} \end{pmatrix} = \frac{e^2 Q q}{4Ih(2I-1)} \begin{pmatrix} -(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

onde e^2Qq/h e η são os parâmetros usuais ao se trabalhar com esta interação. Como, por convenção, $|Q_{zz}| > |Q_{yy}| \geq |Q_{xx}|$, o parâmetro e^2Qq/h pode ser negativo ou positivo enquanto η toma valores entre 0 e 1. Aqui, Q é o momento quadrupolar do núcleo.

2.1.2 Simulações Numéricas de Espectros de RPE de Onda Contínua

A simulação numérica de espectros de RPE de onda contínua é importante pois, somente através dela, é possível obter com boa precisão os parâmetros do Hamiltoniano de Spin que descreve o espectro experimental observado. Através da posterior análise destes parâmetros, podemos obter informações relevantes acerca da simetria de coordenação do centro paramagnético, da natureza das ligações entre o centro paramagnético e seus primeiros vizinhos, do grau de distorção do sítio paramagnético e da existência de interações de troca entre centros paramagnéticos. Atualmente, a maioria dos pesquisadores utiliza, para a simulação numérica de espectros de RPE, o pacote EasySpin para o software Matlab.²⁷ Este pacote pode ser baixado sem custo pelo site easyspin.org, é atualizado periodicamente e possui uma boa coleção de exemplos para auxiliar aqueles que não possuem muita experiência com o pacote.

Para a simulação de espectros em onda contínua de amostras no estado sólido, utilizamos a função *pepper*. Esta função, dados os parâmetros do experimento (frequência de micro-ondas, intervalo de campo magnético utilizado, etc.) e os parâmetros do sistema de spin (valor do spin, núcleos que interagem com este spin, valores principais de $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$, largura de linha, etc.), calcula as transições possíveis, tanto permitidas como proibidas, a intensidade relativa de cada transição e os valores dos campos ressonantes de cada linha gerando, assim, o espectro numérico. A princípio, os parâmetros do Hamiltoniano de Spin são alterados pelo usuário mas o pacote inclui algoritmos que utilizam o método dos mínimos quadrados para minimizar o erro de uma simulação. Os algoritmos presentes no pacote são: *simplex*, Monte Carlo, Levenberg-Marquardt, genético, pesquisa de grade (*grid search*) e enxame de partículas (*particle swarm*), sendo que cada um destes algoritmos possui parâmetros a serem observados. No algoritmo genético, por exemplo, podemos definir o tamanho da população e o número máximo de gerações utilizadas na simulação. Como a descrição destes algoritmos foge do escopo deste texto, os interessados podem buscar a referência 28 para mais detalhes.

Além dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin e da largura de linha, podemos especificar parâmetros de alargamento anisotrópico para simulações de espectros de RPE em estado sólido. Estes alargamentos podem ser de dois tipos: estruturas hiperfinas não resolvidas ou distribuição dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin. Para o primeiro caso, utilizamos o parâmetro *HStrain* enquanto que, para o segundo caso, os parâmetros possíveis são *gStrain*, *AStrain* e *DStrain*. Estes parâmetros supõem uma distribuição gaussiana para os parâmetros g , A e D sendo que o valor utilizado na simulação reflete a largura de

Tabela 1 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados para gerarmos os espectros exibidos na figura 3.

		$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$ (MHz)	$A_{\parallel}$ (MHz)
exp	s1	1,9737	1,9245	217	548
	s2	1.9851	1.9151	236	530
s'	s1'	1,9737	1,9245	223	548
	s2	1.9851	1.9151	236	530

Fonte: Elaborada pelo autor.

linha a meia altura desta distribuição e são de extrema importância para a simulação de espectros em materiais amorfos, como vidros.²⁹

Outra funcionalidade presente é a utilização de ângulos de Euler, para os casos em que os tensores considerados para a simulação não são simultaneamente diagonais em um único sistema de eixos principais.³⁰

Por fim, o pacote permite simulações de espectros de cristais (*single-crystal*), onde podemos definir, por exemplo, o grupo de simetria e a orientação do cristal com relação ao campo magnético aplicado.³¹

Para exemplificar o quão precisa é uma simulação numérica, a figura 3 mostra um espectro típico do íon de vanádio gerado pelo pacote Easy-Spin (linhas pretas na figura) e três simulações numéricas (linhas vermelhas). A tabela 1 exibe os parâmetros utilizados para a geração de cada uma das linhas. Como podemos observar, o espectro ruidoso (denominado exp) foi criado a partir de dois sítios axiais do íon de vanádio. A primeira simulação (figura 3a) foi feita com apenas um sítio de vanádio (sítio s1). As outras duas (figura 3b e c, denominados s' e s respectivamente) foram feitas com dois sítios de vanádio e a diferença entre elas, conforme mostra a tabela 1 é de 6 MHz no parâmetro $A_{\perp}$ do sítio denominado s1' em comparação com o mesmo parâmetro do sítio s1. Aqui, utilizamos os mesmos parâmetros para gerar os dois espectros na figura 3c. Desta forma, podemos observar que as simulações exibidas nas figuras 3a e 3b não são boas simulações do espectro em preto.

No próximo capítulo discorreremos sobre simulações numéricas de experimentos de RPE pulsada. É válido ressaltar que o pacote também permite simulações de ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*), magnetização em função de campo e temperatura.

2.2 Espectrômetro para RPE em Onda Contínua

Um espectrômetro usual de RPE pode ser dividido em três partes: fonte de micro-ondas, cavidade ressonante e detector, de acordo com a figura 4. A comunicação entre as partes é feita através de guias de onda e cabos coaxiais cujas especificações dependem da

Figura 3 – Espectro ruidoso gerado pelo pacote Easy-Spin (linha preta) e três tentativas de simulação deste espectro (linhas vermelhas) considerando apenas um sítio paramagnético, s1, (a) e dois sítios (b e c). A diferença entre as simulações exibidas em b e c é de 6 MHz no parâmetro $A_{\perp}$ do sítio s1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2 – Frequências comumente utilizadas em RPE e algumas de suas características. Os valores de campo magnético são referentes a uma ressonância com $g = 2.0023$.

Banda	Frequência Típica (GHz)	Campo Magnético (T)	Dimensão do guia de onda (mm)
L	1	0,036	196x98
S	3.5	0,13	72x34
X	9.5	0,34	23x10
Q	35	1,21	5,7x2,8
W	95	3,4	2,5x1,3

Fonte: BRUSCOLON; GIAMELLO (23).

frequência (ou banda) utilizada.

A fonte de micro-ondas (*Microwave Source System* na figura 4) é responsável por produzir radiação na faixa de micro-ondas nas diferentes bandas (vide tabela 2). Na figura, esta fonte é um dispositivo a vácuo, chamado klystron mas, em espectrômetros mais atuais, o klystron foi substituído por um dispositivo de estado sólido chamado diodo Gunn, que necessita de menos tensão para operar.³² Outra parte importante da fonte de micro-ondas é o Controle Automático de Frequência (*Automatic Frequency Control* na figura 4), que estabiliza a frequência de operação da fonte de microondas na frequência de ressonância

Figura 4 – Representação de um espectrômetro comercial de RPE.

Fonte: WEIL; BOLTON (2).

da cavidade e garante uma detecção correta do espectro de absorção sem mistura com a dispersão, além de aumento da sensibilidade.²³

Após ser produzida, a radiação passa por um atenuador, que nos permite controlar a potência da radiação, e por um circulador. Este último componente garante que toda a radiação proveniente da fonte siga para a cavidade e que toda a radiação proveniente da cavidade siga para o sistema de detecção, sem reflexão. Conforme mostra a figura 4, parte da radiação produzida na fonte é direcionada para o diodo de detecção pelo braço de referência (*Reference Arm*), que é constituído de um atenuador e um deslocador de fase (*phase shifter*). Esta radiação polariza o diodo de detecção garantindo que ele opere no regime linear, o que resulta na correta detecção de amplitudes.²³

Seria interessante que se pudesse medir a resposta do espectrômetro (ou o sinal de RPE) em função da frequência da microonda em uma vasta faixa, mantendo-se constante o campo magnético aplicado. Entretanto, limitações técnicas impedem que este procedimento seja realizável porque é muito difícil (senão impossível) construírem-se cavidades de microonda de alto desempenho com frequência de ressonância variável, assim como, circuitos elétricos *broadband* de alta frequência (DC a GHz). Por estes motivos, o espectro

Figura 5 – Representação da distribuição espacial dos campos magnético (esquerda) e elétrico (direita) no interior de uma cavidade retangular. Este modo é conhecido como modo TE_{102} .

Fonte: EATON; EATON; SALIKHOV (33).

de RPE é tradicionalmente registrado em função da intensidade do campo magnético aplicado, mantendo-se fixa a frequência da microonda.

2.2.1 Cavidade

A cavidade pode ser entendida, de forma rudimentar, como uma caixa metálica onde inserimos a amostra. Suas principais características são: prover um bom posicionamento da amostra numa região onde o campo magnético da radiação de micro-ondas seja máximo e o campo elétrico seja mínimo e converter a resposta da amostra à radiação de microondas num sinal detectável.

O projeto da cavidade determina o melhor posicionamento para a amostra. A figura 5 exibe um esquema da distribuição espacial das amplitudes dos campos elétrico (a direita na figura) e magnético (a esquerda na figura) no interior de uma cavidade retangular. A distribuição exibida na figura 5 é conhecida como modo TE_{102} , que é usualmente utilizado pois promove um alto valor de Q , fácil acesso à amostra, uma vez que ela é inserida na região central da cavidade, e baixo ruído de fundo.² Para outras geometrias de cavidades, o posicionamento da amostra é outro e depende do modo utilizado.

A cavidade de microonda é equivalente a um circuito elétrico ressonante (do tipo RLC, no caso de frequência de áudio) capaz de operar em alta frequência. Sendo assim, o parâmetro que mais influencia a sensibilidade é o seu fator de qualidade, $Q = f/\Delta f$, que é uma medida que faixa de penetração da microonda, Δf na frequência de operação, f . O fator de qualidade da cavidade vazia constitui um limite superior para Q , uma vez que as perdas dielétricas provocadas pela amostra diminuem o valor de Q . A teoria mostra que, sob certos vínculos, a amplitude do sinal de EPR detectado aumenta com o quadrado do fator Q . Outro parâmetro importante é o “fator de preenchimento”, $\eta = V_s/V$, que é

uma medida do volume ocupado pela amostra, V_s pelo volume total da cavidade V . É óbvio que quanto maior o volume da amostra, maior o fator de preenchimento e maior o sinal detectado. Infelizmente, com as cavidades comuns, não é possível aumentar o volume da amostra sendo que ela deve ocupar apenas a região em que o campo elétrico é nulo (ou quase nulo) sob a pena de que as perdas dielétricas provocadas na amostra venham a deteriorar o fator Q .

A cavidade deve possuir um sistema de acoplamento eletromagnético que permite igualar a sua impedância com a impedância característica da linha de transmissão (do guia de onda) e cancelar a microonda refletida. Este acoplamento é alcançado graças a um componente chamado íris, que consiste em um orifício e um parafuso (conforme figura 6), onde o parafuso pode ser movido verticalmente para se obter o acoplamento desejado (sem reflexão). Na situação de acoplamento crítico e fora da condição de ressonância do spin eletrônico, toda a microonda que provem do gerador através do circulador penetra na cavidade e o sinal detectado pelo detetor, que corresponde à onda refletida pela cavidade, é nulo. A teoria diz que maior sensibilidade é alcançada na situação de acoplamento crítico. Quando ocorre o fenômeno da ressonância do spin eletrônico, a impedância da cavidade é alterada e parte da microonda é refletida incidindo no detetor. É desta forma que se obtém o que denominamos de “sinal de RPE”.

O sinal detectado desta maneira é um sinal DC que varia lentamente com a intensidade do campo magnético aplicado. Entretanto, sabe-se que o ruído intrínseco gerado pelos componentes eletrônicos - resistores, semicondutores e dispositivos a vácuo, como as válvulas e o klystron - é essencialmente constituído do ruído térmico (branco ou Johnson) e do ruído em excesso (rosa). Enquanto que a densidade espectral do ruído branco é independente da frequência, a do ruído rosa decai linearmente com o aumento da frequência (por isso o ruído rosa é também chamado de “ruído $1/f$ ”). Nos semicondutores, como o diodo detector no espectrômetro de RPE, o ruído $1/f$ é dominante. Portanto, realizar a medida de RPE no modo DC é a pior situação possível, no que diz respeito à relação sinal a ruído. Por este motivo utiliza-se uma técnica especial que permite “transferir” toda a informação contida no sinal DC para altas frequências, onde o ruído é menos intenso. Esta técnica é a chamada “detecção sensível à fase”, implementada pelo conhecido instrumento denominado “amplificador lock-in”. A alta frequência escolhida normalmente nos espectrômetros de RPE é de 100 kHz, porque até poucos anos atrás é a mais alta frequência disponível comercialmente nos lock-ins analógicos comerciais.

Anexa à cavidade encontram-se as bobinas de modulação, responsáveis por gerar o campo magnético alternado de frequência fixa (100 kHz), denominado $\vec{B}_1$, como mostra a figura 4. Normalmente, este campo é paralelo ao campo estático e a sua amplitude é de apenas alguns poucos Gauss (enquanto que a amplitude do campo estático pode chegar a alguns milhares de Gauss).

Figura 6 – Representação do acoplamento entre cavidade e guia de onda pelo parafuso da íris.

Fonte: EATON; EATON; SALIKHOV (33).

2.2.2 Magneto

Como dissemos anteriormente, um experimento de RPE de onda contínua usual ocorre numa frequência fixa e com o campo magnético variável. Assim, o magneto (normalmente um eletroímã) deve prover um campo magnético variável de alta resolução e uniforme na região da amostra. A estabilidade é atingida através do uso de uma sonda Hall, que produz uma voltagem proporcional ao campo magnético. Assim, com o uso de um sistema de realimentação que compara esta voltagem com uma referência, é possível corrigir a corrente no eletroímã para mantê-lo estável no campo desejado. A homogeneidade do campo é medida pelo fabricante através de uma sonda de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de prótons e os fabricantes estimam que, para magnetos com peças polares de 30 cm, a homogeneidade do campo na ordem de $1 \mu T$ num volume de aproximadamente 1 mL.

Com este magneto resistivo, pode-se realizar experimentos nas bandas X e Q, que são as mais comuns por possuírem espectrômetros comerciais que operam nessas duas bandas. Contudo, hoje em dia estão se popularizando experimentos em alto campo, que normalmente utilizam magnetos supercondutores.

2.2.3 Detecção

A detecção do sinal vindo da cavidade ocorre num diodo de detecção (*detector crystal* na figura 4) que, normalmente, é um diodo Schottky. Este diodo retifica a microonda incidente. O sinal retificado é AC devido a modulação de campo magnético utilizada (*Field Modulation System* na figura 4). Após, o sinal AC de 100 kHz é amplificado e, para melhorar ainda mais a relação sinal-ruído utiliza-se um detector sensível a fase (mencionado anteriormente e indicado na figura 4 como *100 kHz signal detector*).

Por conta deste sistema de detecção, normalmente um espectro de RPE mostra a primeira derivada do sinal de absorção.

Figura 7 – Efeito da modulação de campo magnético utilizada em espectrômetros comerciais no sinal observado.

Fonte: WEIL; BOLTON (2).

3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA PULSADA

Neste capítulo discutiremos aspectos teóricos e experimentais sobre ressonância paramagnética eletrônica (RPE) pulsada. Dentre os aspectos teóricos, discorreremos sobre os formalismos, que são análogos aos empregados em ressonância magnética nuclear (RMN) pulsada, e as sequências de pulsos. Nos aspectos experimentais, apresentaremos o funcionamento de um espectrômetro para RPE pulsada dando enfoque nos parâmetros importantes para a obtenção de bons espectros.

O espectro de RPE de onda contínua reflete, em muitos casos, a simetria local em torno do centro paramagnético e é pouco sensível a vizinhos distantes além da segunda camada. Este fato tem exceções, é claro, principalmente quando a função de onda do elétron é deslocalizada. Entretanto, várias técnicas pulsadas focam-se em revelar informações sobre vizinhos distantes da espécie paramagnética. Em RPE pulsada, pode-se estudar a interação hiperfina entre uma espécie paramagnética e núcleos magnéticos próximos e distantes com as técnicas de *Electron Nuclear Double Resonance* (ENDOR), *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) e *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE), e a interação dipolar entre duas espécies paramagnéticas, com as técnicas de *Double Electron Electron Resonance* (DEER)³⁴ e *Double Quantum Coherence* (DQC).³⁵

Em vista deste fato, as técnicas de onda contínua e pulsada devem ser consideradas complementares.

3.1 Aspectos experimentais

3.1.1 Espectrômetro para RPE pulsado

A figura 8 mostra um diagrama de um espectrômetro de RPE pulsada. O gerador de micro-ondas é um Klystron ou diodo Gunn, assim como num espectrômetro de RPE convencional (onda contínua) e sua função é fornecer micro-ondas para a unidade geradora de pulsos e para o sistema de detecção em fase e quadratura. A unidade geradora de pulsos consiste de quatro canais equipados com um atenuador, um defasador e uma chave, que pode ter tempos de chaveamento com resolução de fração de nanosegundos. Assim, cada canal permite o controle individual de amplitude, fase e duração dos pulsos. Os pulsos gerados aqui passam pelo amplificador TWT (do inglês *Travelling Wave Tube*), que os amplifica até aproximadamente 1 kW de potência. Antes de chegar na cavidade, os pulsos passam por um atenuador variável para ajuste de potência e por um circulador, cujo funcionamento é o mesmo do que num espectrômetro de RPE convencional. O sinal proveniente da cavidade passa por uma chave de defesa, que protege o sistema de detecção durante a aplicação dos pulsos. O sinal ainda passa por um pré-amplificador antes de ser

Figura 8 – Diagrama de um espectrômetro para RPE pulsada.

Fonte: LIMA (36).

misturado com o sinal da fonte para que a detecção em fase e quadratura seja realizada. Os detectores são feitos de modo a medir as componentes transversais da magnetização no referencial girante, que será discutido mais adiante.

A chave de defesa também define um parâmetro a ser lembrado ao se realizar um experimento: o tempo-morto (do inglês *dead-time*). Este é o tempo em que o sistema de detecção fica bloqueado após a aplicação de um pulso e vale cerca de 130 ns no caso do nosso espectrômetro. Isso é necessário pois os pulsos têm potências da ordem de 1 kW enquanto a máxima potência para operação dos detectores é da ordem de 1 Watt.

3.2 Aspectos Teóricos

Nesta seção, serão apresentados alguns aspectos teóricos importantes para a compreensão dos experimentos de RPE pulsada, como os formalismos para descrição dos experimentos e sequências de pulsos.

3.2.1 Equações de Bloch

As equações de Bloch, propostas por Felix Bloch em 1946, representam um formalismo semiclássico que descreve a evolução da magnetização de um sistema de spins na presença de um campo magnético $\vec{B}(t)$.³⁷ A equação de movimento, neste caso, é

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{-g_e\beta_e}{\hbar}\vec{M} \times \vec{B}(t) \quad (3.1)$$

onde, para simplificar a notação, faremos $-g_e\beta_e/\hbar = \gamma_e$.

Assim, a evolução temporal de cada componente de $\vec{M}$ é, já considerando efeitos de relaxação, dada por:³⁷

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma_e[M_y B_z - M_z B_y] - \frac{M_x}{T_m} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma_e[M_z B_x - M_x B_z] - \frac{M_y}{T_m}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma_e[M_x B_y - M_y B_x] - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde T_1 representa a relaxação longitudinal (relaxação spin-rede) e T_m representa a relaxação transversal (relaxação spin-spin)*. O conjunto de equações 3.2 é chamado Equações de Bloch.

O equilíbrio termodinâmico é dado por $M_z = M_0$ e $M_x = M_y = 0$. Assim, apenas um campo magnético transversal pode tirar o sistema deste equilíbrio. Por isso, os experimentos de RPE pulsada utilizam

$$\vec{B}(t) = (B_1 \cos(\omega_{mw}t), B_1 \sin(\omega_{mw}t), B_0) \quad (3.3)$$

Na presença de $\vec{B}_1(t) = B_1(\cos(\omega_{mw}t), \sin(\omega_{mw}t), 0)$, a solução natural das equações de Bloch se escreve no formalismo do Referencial Girante (*Rotating Frame*). Este referencial consiste em um sistema de coordenadas que gira ao redor do eixo z do referencial do laboratório com frequência ω_{mw} . Neste referencial, $\vec{B}_1(t)$ perde sua dependência temporal e é paralelo ao eixo x do referencial girante. Assim, podemos reescrever a equação 3.3 neste referencial como:

$$\vec{B}(t) = (B_1, 0, B_0) \quad (3.4)$$

Substituindo a equação 3.4 na equação 3.1, temos:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times (\omega_1, 0, (\omega_s - \omega_{mw})) \quad (3.5)$$

onde $\omega_1 = g_e\beta_e B_1/\hbar$ é a frequência de Rabi e $\omega_s - \omega_{mw} = \Omega_s$ é o *offset* na frequência de ressonância, sendo $\omega_s = -\gamma_e B_0/\hbar$ a frequência de Larmor eletrônica. Deste modo, as Equações de Bloch (sistema de equações 3.2) ficam:

* Este fator é usualmente referido como tempo de memória (*memory time*), por isso a notação T_m

Figura 9 – Representação pictórica do comportamento temporal da magnetização supondo que um sólido possa ser expresso em pacotes de spins em três tempos distintos: $t = 0$, isto é, durante a aplicação do pulso de $\pi/2$ (1) e em dois momentos posteriores. Em (3), a magnetização total do sólido é nula.

Fonte: LIMA (36).

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_x}{dt} &= -\Omega_s M_y - \frac{M_x}{T_2} \\
 \frac{dM_y}{dt} &= \Omega_s M_x - \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \\
 \frac{dM_z}{dt} &= \omega_1 M_y - \frac{M_z - M_0}{T_1}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

As Equações de Bloch preveem um alargamento homogêneo das linhas de ressonância pois utilizam relaxações exponenciais. Num sólido, por exemplo, os alargamentos são comumente não-homogêneos pois o campo magnético estático pode não ser homogêneo em todo o sólido e/ou há interações hiperfinas não resolvidas. Para resolver este problema, poderíamos pensar em dividir o sólido em pacotes de spin, cada um com uma frequência de ressonância distinta. Assim, o sistema de interesse não é mais caracterizado por uma única frequência de ressonância mas por uma distribuição de frequências, e podemos assumir que cada pacote evolua no tempo de acordo com as Equações de Bloch. Considerando estas aproximações e desprezando efeitos de relaxação, a magnetização $\vec{M}$, após um pulso de $\pi/2$, tenderia a zero no plano transversal uma vez que cada pacote de spin precessa de acordo com as equações 3.6. A figura 9 exemplifica, pictoricamente, este comportamento.

Aqui, se conhecemos a distribuição de frequências de Larmor $P(\Omega_s)$, a magnetização transversal, passado um tempo t muito curto após pulso de $\pi/2$, é, no limite contínuo,

$$M_{\perp} = M_x(t) + iM_y(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} P(\Omega_s) e^{i\Omega_s t} d\Omega_s \tag{3.7}$$

ou seja, é a transformada de Fourier de $P(\Omega_s)$. Assim, se $P(\Omega_s)$ é uma distribuição lorentziana, a magnetização transversal resultante após um pulso de $\pi/2$ é um FID (*Free Induction Decay*) Contudo, este raciocínio indica que a relaxação da magnetização

transversal pode ocorrer, em casos reais, em tempos menores do que o previsto pelas Equações de Bloch. Para ver isso, seja T_2 o tempo de relaxação da magnetização transversal (como é utilizado na nomenclatura da área) dado por

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_m} + \frac{1}{T'_2} \quad (3.8)$$

onde T_m é o tempo de relaxação de interesse físico pois parametriza propriedades estruturais e dinâmicas do sistema de spin e T'_2 contempla as relaxações que não são de interesse. Assim, como normalmente ocorre, podemos ter $T_m \gg T'_2$ e então $T_2 \approx T'_2$. Desta forma, seria impossível uma medida de T_m mas, como veremos mais a frente, esta medida é possível.

3.2.2 Eco de spins

Concluimos na seção anterior que o tempo morto do espectrômetro dificulta a medida do FID. Para contornar esta dificuldade e possibilitar a medida de T_m , podemos utilizar ecos de spin, que foram propostos por Erwin Hahn em 1950.³ A situação proposta por Hahn consiste em refocalizarmos a magnetização após um pulso de $\pi/2$ com outro pulso de $\pi/2$. A sequência de pulsos proposta por Hahn é exibida na figura 10.

Figura 10 – Representação pictórica da sequência de pulsos proposta por E. Hahn em seu artigo de 1950.

Fonte: HAHN (3).

Esta sequência de pulsos foi modificada, em 1954, por H. Y. Carr e E. M. Purcel, que substituíram o segundo pulso de $\pi/2$ por um pulso de π ³⁸ e será esta a sequência que discutiremos a seguir. A figura 11 mostra, a esquerda, uma representação do comportamento da magnetização: após o pulso de $\pi/2$ (1), cada pacote de spins evolui no tempo de acordo com a solução das Equações de Bloch dadas anteriormente (2). Com o pulso de π , a magnetização de cada pacote é invertida (3) e, durante um curto intervalo de tempo, é refocalizada (4) e, depois, decai a zero. Ainda na figura vemos, a direita, uma representação da sequência de pulsos utilizada. Neste caso, podemos medir T_m variando a distância entre os pulsos, como mostra a figura 12. Como vemos, o decaimento da intensidade do eco é dado por $e^{-\tau/T_m}$.

Um problema que pode aparecer em experimentos que utilizam ecos primários é que a observação do eco fica limitada por T_m . Assim, podemos ter problemas se este

Figura 11 – Representação do comportamento da magnetização (esquerda) durante a sequência proposta com Carr e Purcell (direita).

Fonte: LIMA (36).

Figura 12 – Representação da sequência de pulsos utilizada para uma medida de T_m , onde a distância τ entre os pulsos é variada.

Fonte: LIMA (36).

tempo for igual ou menor que o tempo morto do espectrômetro. Para contornarmos este problema, podemos trabalhar com ecos estimulados. A figura 13 exibe a sequência de pulsos mais simples para obtermos ecos estimulados.

Figura 13 – Representação pictórica da sequência de pulso mais simples para a obtenção de ecos estimulados. Para a explicação que se segue no texto, consideraremos que estes pulsos são aplicados no eixo y .

Fonte: SCHWEIGER; JESCHKE (25).

Para visualizarmos a formação do eco estimulado com esta sequência de pulsos, imaginemos que a magnetização inicial M_z seja dada por uma distribuição lorentziana $M_z(\Omega_s)$ conforme a figura 14a e que todos os pulsos sejam aplicados no eixo y . Aqui, 0 representa o pacote de spin na ressonância ($\Omega_s = 0$); 1 e 1* representam pacotes de spin cujo *offset* de frequência é $\Omega_s = \pm\pi/2\tau$; 2 e 2* representam pacotes de spin cujo *offset*

de frequência é $\Omega_s = \pm\pi/\tau$. Após o primeiro pulso, a magnetização inicial é transferida para o plano xy e, após um tempo τ , os pontos acima citados estarão de acordo com o que mostra a figura 14b: 0 sobre o eixo x e sentido positivo, 1 e 1* sobre o eixo y com sentidos opostos, 2 e 2* sobre o eixo x com sentido negativo. Após o segundo pulso, os pontos 1 e 1* manterão suas posições mas os pontos 0, 3 e 3* retornarão ao eixo z, sendo que 0 terá sentido negativo enquanto que 3 e 3* terão sentido positivo. A figura 14c ilustra como será esta nova magnetização $M_z(\Omega_s)$, cuja forma se assemelha a forma de um FID. Como esperamos um tempo $T > T_m$ para aplicarmos o último pulso, toda a magnetização transversal restante, representada em nosso exemplo pelos pontos 1 e 1*, já terá decaído. O último pulso tem a função de realizar a transformada de Fourier da distribuição $P(\Omega_s)$ mostrada na figura 14c, de acordo com a equação 3.7. Portanto, o que se observa como eco estimulado é o sinal de FID de $P(\Omega_s)$, que corresponde a um pico separado de uma distância τ do terceiro pulso.

Figura 14 – a) Magnetização inicial M_z no espaço de frequências. b) Situação dos pacotes de spin em observação após um tempo τ do primeiro pulso. c) Magnetização M_z após o segundo pulso.

Fonte: Adaptada de RIBEIRO (39)

3.2.3 Experimentos em RPE pulsada

Discorreremos aqui, de maneira breve, sobre as sequências de pulsos mais utilizadas em RPE pulsada, a saber, *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) de 2 ou 3 pulsos e *Hyperfine Sublevel Correlation*. Para mais informações sobre estas sequências e para obter informações sobre outros possíveis experimentos, sugerimos ao leitor a referencia 25.

3.2.3.1 ESEEM com dois pulsos

A sequência de pulso utilizada em experimentos de ESEEM com dois pulsos encontra-se exposta, em suas duas variações, nas figuras 10 e 11, onde um pulso de $\pi/2$

Figura 15 – Representação pictórica do experimento de ESEEM com dois pulsos.

Fonte: LIMA (36).

é aplicado na amostra e, após um tempo τ , um outro pulso de $\pi/2$ ou um pulso de π é aplicado, fazendo com que a magnetização, por um curto período de tempo, seja refocalizada. Se existem núcleos com spin nuclear não nulo próximos ao spin eletrônico e que interajam fracamente com este, o decaimento do eco mostrado na figura 12 fica modulado por esta interação, conforme exhibe a figura 15.

A primeira observação da modulação no decaimento do eco foi realizada por Rowan, Hahn e Mims em 1965⁴⁰ enquanto que a descrição geral deste fenômeno foi feita por Mims e publicada em 1972.⁴¹

Um experimento de ESEEM com dois pulsos pode ser entendido com base num sistema simples $S = I = 1/2$ sujeito ao seguinte Hamiltoniano de Spin:

$$\mathcal{H}_0 = \Omega_s S_z - \omega_I I_z + A S_z I_z + B S_z I_x \quad (3.9)$$

onde $A = A_{zz}$ e $B = \sqrt{A_{zx}^2 + A_{zy}^2}$. Utilizando o formalismo de matriz densidade, a modulação detectada é:²⁵

$$V_{2p} = -\langle S_y \rangle = 1 - \frac{\kappa}{4} [2 - 2 \cos(\omega_\alpha \tau) - 2 \cos(\omega_\beta \tau) + \cos(\omega_+ \tau) + \cos(\omega_- \tau)] \quad (3.10)$$

onde ω_α e ω_β são as frequências de transição nucleares dadas por

$$\omega_\alpha = \sqrt{\left(\omega_I + \frac{A}{2}\right)^2 + \frac{B^2}{4}} \quad \text{e} \quad \omega_\beta = \sqrt{\left(\omega_I - \frac{A}{2}\right)^2 + \frac{B^2}{4}} \quad (3.11)$$

e κ , chamado de parâmetro profundidade da modulação, é dado por

$$\kappa = \left(\frac{B\omega_I}{\omega_\alpha \omega_\beta} \right)^2 \quad (3.12)$$

onde vemos que κ depende, de acordo com a equação 3.9, dos termos não diagonais do tensor de interação hiperfina. Portanto, só podemos observar modulações se existe anisotropia na interação hiperfina.

Generalizando para vários núcleos distintos interagindo fracamente com o spin eletrônico em observação, podemos escrever:²⁵

$$\mathcal{V}_{2p}^N = \prod_{i=1}^N V_{2p,i} \quad (3.13)$$

onde $V_{2p,i}$ possui a mesma forma de V_{2p} dada na equação 3.10. Assim, a modulação é dada pela multiplicação das modulações individuais de cada núcleo. Este procedimento é conhecido como Regra do Produto.

O uso da equação 3.13 facilita o tratamento de problemas mais complexos. Contudo, ela baseia-se no pressuposto de que o eixo de quantização do spin eletrônico não se altera pela interação hiperfina com os núcleos próximos. Uma alteração neste eixo produzida pela interação com spin nuclear I_j alteraria ainda mais o eixo de quantização do spin nuclear I_k . Deste modo, não podemos diagonalizar os termos de interação hiperfina do Hamiltoniano de Spin em separado.

Outros problemas que podemos ter ao realizar experimentos de ESEEM com dois pulsos são o aparecimento de picos em frequências $\omega_\alpha + \omega_\beta$ e $\omega_\alpha - \omega_\beta$, que prejudicam a análise dos espectros se modulações de diferentes núcleos estão presentes, e o fato de que o eco decai rapidamente, uma vez que seu decaimento depende de T_m .

3.2.3.2 ESEEM com três pulsos

Para contornarmos os problemas acima citados em experimentos de ESEEM com dois pulsos podemos recorrer a técnica de ESEEM com três pulsos, que utiliza a sequência de pulsos mostrada na figura 13. Nesta sequência, o primeiro pulso gera coerência eletrônica que, após evolução durante o tempo τ , é transformada em coerência nuclear pelo segundo pulso. Após a evolução durante o tempo T , a coerência nuclear retorna à coerência eletrônica pelo terceiro pulso, que é detectada. Neste caso, como utilizamos ecos estimulados, o decaimento do eco depende de T_1 , que é mais longo do que T_m . Assim, as linhas espectrais observadas são mais estreitas, melhorando a resolução do espectro.

A modulação detectada é dada por:²⁵

$$V(\tau, T) = 1 - \kappa([1 - \cos \omega_\alpha \tau][1 - \cos \omega_\beta (\tau + T)] + [1 - \cos \omega_\beta \tau][1 - \cos \omega_\alpha (\tau + T)]) \quad (3.14)$$

onde κ é dado pela equação 3.12. Novamente, só observamos modulações no decaimento do eco se o tensor de acoplamento hiperfino apresentar anisotropia.

Dois problemas ocorrem nestes experimentos: O primeiro é a ocorrência de 'pontos cegos' (do inglês *blind spots*), isto é, valores de τ nos quais $1 - \cos \omega_{\alpha,\beta} \tau = 0$ e então a modulação com frequência $\omega_{\alpha,\beta}$ desaparece. Para solucioná-lo, precisamos realizar experi-

mentos sucessivos com valores de τ diferentes para garantir que estamos observando todas as modulações.

O segundo problema diz respeito aos ecos primários gerados por cada par de pulsos na sequência. A figura 16 exhibe estes ecos e suas posições temporais que, para valores específicos de τ e T , podem se superpor ao eco estimulado, dificultando sua observação. Para eliminarmos estes ecos, precisamos utilizar a ciclagem de fase, que consiste na realização sucessiva do experimento variando-se a fase dos pulsos. A tabela 3 exhibe a ciclagem de fase que elimina todos os ecos, com exceção do estimulado.

Figura 16 – Posição temporal de todos os ecos gerados pela sequência de pulsos do experimento de ESEEM de 3 pulsos. Os ecos PE_{12} , PE_{13} e PE_{23} são os ecos primários formados pelos pares de pulsos da sequência. SE denota o eco estimulado e RE o eco refocalizado.

Fonte: SCHWIEGER; JESCHKE (25).

Tabela 3 – Ciclagem de fase para a eliminação de todos os ecos primários em um experimento de ESEEM com 3 pulsos.

P1	P2	P3	Detector
x	x	x	y
-x	x	x	-y
x	-x	x	-y
-x	-x	x	y

Fonte: SCHWIEGER; JESCHKE (25).

Apesar dos espectros obtidos por experimentos de ESEEM com três pulsos possuírem maior resolução do que os espectros obtidos por experimentos de ESEEM com

dois pulsos, a análise desses espectros pode ser difícil se o número de núcleos distintos que interagem com o spin eletrônico for muito grande e se ocorrer superposição de picos devido a núcleos com frequências de Larmor próximas (e, consequentemente, os "pontos cegos" também ocorrem em valores de τ próximos). Além disso, com essas duas técnicas, só é possível observarmos núcleos que interagem fracamente com o spin eletrônico.

3.2.3.3 HYSCORE

Para desviar-se dos problemas encontrados nas técnicas de ESEEM citadas acima, pode-se recorrer à técnica bidimensional chamada HYSCORE (do inglês *Hyperfine Sublevel Correlation*), proposta por P. Höfer e seus colaboradores em 1986 e descrita através da teoria por Gemperle e seus colaboradores em 1990.^{42,43} A sequência de pulsos utilizada encontra-se na figura 17.

Figura 17 – Representação pictórica da sequência de pulso utilizada nos experimentos de HYSCORE.

Fonte: SCHWEIGER; JESCHKE (25).

A função de modulação observada nos experimentos de HYSCORE é dada por:

$$V(\omega_\alpha, \omega_\beta, t_1, t_2, \tau) = 1 - \frac{\kappa}{2} \left[\frac{C_0}{2} + f(\omega_\alpha, t_1, t_2, \tau) + g(\omega_\beta, t_1, t_2, \tau) + h(\omega_\alpha, \omega_\beta, t_1, t_2, \tau) \right] \quad (3.15)$$

onde $C_0 = 3 - \cos(\omega_\alpha \tau) - \cos(\omega_\beta \tau) - \sin^2 \eta \cos(\omega_+ \tau) - \cos^2 \eta \cos(\omega_- \tau)$ é um termo que não contribui para o ESEEM.

As duas primeiras funções dentro da chave na equação 3.15, $f(\omega_\alpha, t_1, t_2, \tau)$ e $g(\omega_\beta, t_1, t_2, \tau)$ são dados por

$$f(\omega_{\alpha,\beta}, t_1, t_2) = C_{\alpha,\beta} [\cos(\omega_{\alpha,\beta} t_1 + \omega_{\alpha,\beta} \tau / 2) + \cos(\omega_{\alpha,\beta} t_2 + \omega_{\alpha,\beta} \tau / 2)] \quad (3.16)$$

onde $C_{\alpha,\beta} = \cos^2 \eta \cos(\omega_{\beta,\alpha} \tau - \omega_{\alpha,\beta} \tau / 2) + \sin^2 \eta \cos(\omega_{\beta,\alpha} \tau + \omega_{\alpha,\beta} \tau / 2) - \cos(\omega_{\alpha,\beta} \tau / 2)$. Estes termos são responsáveis pelos chamados picos em $(\omega_\alpha, 0)$, $(0, \omega_\alpha)$, $(\omega_\beta, 0)$ e $(0, \omega_\beta)$, chamados

de picos axiais, e são referentes a transferência de coerência nuclear para polarização e vice-versa.

A última função dentro da chave na equação 3.15, $h(\omega_\alpha, \omega_\beta, t_1, t_2)$, é dada por

$$h(\omega_\alpha, \omega_\beta, t_1, t_2) = C_c \left[\cos^2 \eta \cos(\omega_\alpha t_1 + \omega_\beta t_2 + \omega_+ \tau/2) + \cos^2 \eta \cos(\omega_\beta t_1 + \omega_\alpha t_2 + \omega_+ \tau/2) \right. \\ \left. + \cos^2 \eta \cos(\omega_\alpha t_1 - \omega_\beta t_2 + \omega_- \tau/2) + \sin^2 \eta \cos(\omega_\beta t_1 - \omega_\alpha t_2 + \omega_- \tau/2) \right] \quad (3.17)$$

onde $C_c = -2 \sin(\omega_\alpha \tau/2) \sin(\omega_\beta \tau/2)$. Este termo é responsável pelos picos em $(\omega_\alpha, \omega_\beta)$ e $(\omega_\beta, \omega_\alpha)$, conhecidos como *cross-peaks*. Estes picos são referentes a troca coerências nucleares entre os estados de spin eletrônico $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ realizada pelo pulso de π . Contudo, pode acontecer que este pulso não atinja um ângulo efetivo de π para todos os pacotes de spin e, então, parte da coerência nuclear não é afetada pelo pulso em questão, originando os picos diagonais em $(\omega_\alpha, \omega_\alpha)$ e $(\omega_\beta, \omega_\beta)$.

A figura 18 mostra a posição de cada um destes picos no espectro e HYSCORE nas condições de interação hiperfina fraca, $|A| < 2|\omega_I|$, e forte, $|A| > 2|\omega_I|$. Como vemos, quando a interação hiperfina é fraca, todos os picos ficam restritos ao quadrante onde os eixos ω_1 e ω_2 possuem valores positivos, chamado de quadrante $(+, +)$. Para interações fortes, os *cross-peaks* passam para o quadrante onde o eixo ω_2 tem valores negativos, chamado de quadrante $(+, -)$, enquanto os outros picos continuam no quadrante $(+, +)$. No caso de interações de magnitude intermediária (não mostrado na figura), os *cross-peaks* podem aparecer nos dois quadrantes.

Figura 18 – Posição dos possíveis picos observados num espectro de HYSCORE. Os círculos pretos representam os *cross-peaks*, os círculos brancos representam os picos axiais e os quadrados brancos representam os picos diagonais.

Fonte: SCHWEIGER; JESCHKE (25).

Assim como no caso dos experimentos de ESEEM com 3 pulsos, experimentos de HYSCORE também possuem 'pontos cegos' e a sequência de pulso também gera, além do eco estimulado, ecos primários para cada conjunto de dois pulsos e um eco estimulado devido aos três pulsos de $\pi/2$. Podemos observar até treze ecos distintos e a eliminação

Tabela 4 – Ciclagem de fase usualmente empregada nos experimentos de HYSCORE para a eliminação dos ecos primários formados pela sequência de pulsos.

P1	P2	P3	P4	Detector
x	x	x	x	y
x	x	x	-x	-y
x	x	-x	x	-y
x	x	-x	-x	y

Fonte: SCHWEIGER; JESCHKE (25).

total dos ecos que não são de interesse requer uma ciclagem de fase com 16 passos mas, na maioria dos casos, uma ciclagem de fase com 4 passos (dada na tabela 4) é suficiente.

Quanto aos "pontos cegos, podemos eliminá-los realizando experimentos sucessivos com distintos valores de τ . Contudo, é interessante adquirirmos um espectro nos "pontos cegos dos núcleos observados para podermos observar possíveis *cross-peaks* que estejam superpostos aos picos diagonais.

3.2.3.4 Técnica de detecção remota

Outra possibilidade para lidarmos com os 'pontos cegos' de um experimento é recorrermos a técnica de detecção remota (do inglês *remote detection*).⁴⁴ Esta técnica permite realizarmos experimentos onde τ pode ser menor do que o tempo morto do equipamento e resulta em espectros sem 'pontos cegos'. Para isso, conforme mostra a figura 19, inserimos um pulso de $\pi/2$ na posição do eco para transferir a magnetização para o eixo z, onde ela evolui com o tempo t_s (que pode ser da ordem de T_1). A magnetização é transferida de volta para o plano xy pela sequência $\pi/2 - \tau - \pi$ para podermos detectar o eco. Como adicionamos pulsos à sequência, criamos mais ecos primários indesejados, que são eliminados por ciclagem de fase (com 4 passos para $t_s \gg T_M$ ou 8 passos para $t_s \approx T_M$).

A técnica de detecção remota pode ser utilizada em associação com qualquer um dos experimentos mencionados anteriormente. Contudo, como os pulsos não são ideais, o pulso de $\pi/2$ na posição do eco pode não transferir toda a magnetização para o eixo z, ocasionando diminuição da intensidade do eco detectado. Desta forma, se o eco detectado pelo experimento sem a detecção remota for pequeno, podemos ter muita dificuldade em observá-lo se utilizarmos a técnica de detecção remota.

3.3 Simulações numéricas

O pacote Easy-Spin, mencionado no capítulo anterior, também possibilita a simulação do experimentos de RPE pulsada. A simulação de espectros de RPE pulsada, principalmente espectros de HYSCORE, possibilitam a obtenção, de maneira bastante

Figura 19 – Representação pictórica da sequência de pulso utilizada nos experimentos de *remote detection*.

Fonte: SCHWEIGER; JESCHKE (25).

precisa, dos parâmetros relacionados às interações hiperfinas e quadrupolares que podem estar presentes num espectro. A posterior análise destes parâmetros nos permite quantificar a intensidade das interações, principalmente a hiperfina, e estimarmos, por exemplo, a porcentagem de densidade de spin que está sendo transferida entre as espécies interagentes e a distância entre estas espécies. Para as simulações de RPE pulsada, o pacote possui a função *safron*, que comporta todos os parâmetros para a construção do Hamiltoniano de Spin mas não reconhece parâmetros de largura de linha. Ainda, as simulações são restritas a pulsos retangulares.

Esta função reconhece facilmente as sequências de pulsos mais empregadas (como ESEEM com 2 ou 3 pulsos e HYSCORE). Para outras sequências mais complexas (como ESEEM com 5 pulsos ou HYSCORE com 6 pulsos, por exemplo), é necessário que o usuário defina a sequência de pulsos definindo o ângulo, duração e fase dos pulsos. Contudo, este procedimento torna os cálculos bastante lentos.

É também possível especificar o grupo de simetria para experimentos com cristais e selecionar uma orientação específica para o experimento para o caso em que apenas uma das orientações possíveis do espectro de onda contínua é excitado. Por exemplo, podemos indicar se o experimento foi realizado na região de $g_{\parallel}$ ou $g_{\perp}$ num espectro de Cu^{2+} axial.

Ao contrário da função *pepper*, ainda não é possível utilizarmos métodos de minimização de erro nas simulações de RPE pulsada.

Para a interação hiperfina, usualmente utilizamos o tensor de acoplamento hiperfino $\mathbf{A}$ escrito na forma $a_{iso}\mathbf{1} + \mathbf{T}$ (equação 2.9) pois, nesta forma, temos melhor controle sobre o efeito de a_{iso} e dos valores principais de $\mathbf{T}$ no espectro. A figura 20 exhibe um exemplo, produzido com o pacote Easy-Spin, do efeito de aumentarmos a magnitude dos valores principais de $\mathbf{T}$ (figura 20a). Neste caso, utilizamos um spin 1/2 interagindo com um núcleo ^1H e vemos que o espectro distancia-se da linha que marca a frequência de Larmor

do núcleo em questão, formando um padrão em forma de X. Se aumentarmos o valor de a_{iso} (figura 20b) por outro lado, o espectro resultante continua ao longo desta linha, mas se afasta do ponto em que ela cruza a diagonal do quadrante. Num espectro real que mostra apenas espécies interagindo via acoplamento hiperfino, precisamos combinar estes dois efeitos para gerarmos a simulação deste espectro real.

Figura 20 – Exemplo do efeito dos valores principais de $\mathbf{T}$ (a) e de a_{iso} (b) num espectro de HYSCORE que exibe a interação de um spin $1/2$ com um núcleo ^1H . Os parâmetros aumentam na sequência preto, vermelho, azul e verde.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4 ESTUDOS DE RPE EM VIDROS FOSFO-GERMANATOS DOPADOS COM ÍONS DE VANÁDIO

Neste capítulo apresentamos o estudo realizado em vidros de matriz SbPO_4 - GeO_2 dopados com íons de vanádio e suas vitro-cerâmicas realizado em colaboração com o Prof.Dr. Marcelo Nalin, do Departamento de Química da UNESP-Araraquara. Estes vidros possuem aplicações em fotônica e na fabricação de dispositivos como fibras ópticas, circuitos ópticos integrados, amplificadores ópticos e lasers de estado sólido.⁴⁵⁻⁴⁸ A adição de vanádio no vidro foi feita para que se possa estudar as mudanças estruturais causadas pelos tratamentos térmicos empregados, necessários para produzir materiais com as propriedades desejadas. Além disso, como a presença de nanopartículas de metais de transição melhoram as propriedades ópticas não lineares de vidros,^{12,13} nossos colaboradores consideram o crescimento de nanopartículas de vanádio nesta matriz vítrea. Desta forma, é de interesse observarmos como e onde os íons de vanádio se acomodam na matriz do vidro.

Três amostras de vidros SbPO_4 - GeO_2 dopados com 0,1 mol% de V_2O_5 com diferentes temperaturas de tratamento térmico e uma do vidro sem tratamento térmico foram estudadas. As temperaturas para os tratamentos térmicos escolhidas foram 440 °C, 470 °C, 500 °C, todas entre a temperatura de transição vítrea ($T_g = 412$ °C) e a temperatura de início da cristalização ($T_x = 617$ °C). As amostras foram submetidas a este tratamento térmico por uma hora.

As medidas de RPE de onda contínua em banda X (≈ 9.5 GHz) em temperatura ambiente foram realizadas em nosso laboratório enquanto que as medidas de RPE de onda contínua em banda Q (≈ 35 GHz) em temperatura ambiente de RPE pulsada nas duas bandas em 20 K, foram realizadas no Departamento de Química da *Università degli Studi di Torino*, Turim (ITA), sob a supervisão do prof. Mario Chiesa. A escolha das temperaturas foi feita para a obtenção de uma boa relação sinal/ruído.

4.1 RPE de onda contínua

As valências mais comuns do vanádio vão de +2 a +5. O íon V^{5+} ($3d^0$, $S = 0$) não produz resposta por ser diamagnético. Das valências restantes, todas paramagnéticas, a $3+$ ($3d^2$) é muito difícil de ser observada por RPE por conta de efeitos de campo elétrico internos e a $2+$ ($3d^3$) é instável. Portanto, a valência mais observada é a $4+(3d^1, S = 1/2)$. Nesta valência, podemos ter tanto o íon V^{4+} quanto o íon $(\text{VO})^{2+}$.⁴⁹ Para vidros óxidos, a forma mais encontrada é o íon $(\text{VO})^{2+}$.⁵⁰ Quando complexado numa amostra, o íon $(\text{VO})^{2+}$ assume, pelo Teorema de Jahn-Teller, simetrias axiais, cujo estado fundamental é o orbital d_{xy} (B_2g), conforme mostra a figura 21.

Com relação ao espectro de RPE do íon $(\text{VO})^{2+}$, o isótopo ^{51}V , de abundância

Figura 21 – Diagrama dos níveis de energia do íon $(VO)^{2+}$ como íon livre (esquerda), em simetria octaédrica (centro) e em simetria axial (direita).

Fonte: OPHARDT (51).

Figura 22 – Espectro de RPE de onda contínua do vidro $Na_{4,5}Ti_{0,5}V_{0,5}(PO_4)_3$. Os números de 1 a 8 marcam a posição das linhas hiperfinas paralelas enquanto os números de 1' a 8' marcam a posição das linhas hiperfinas perpendiculares.

Fonte: KAOUA et.al. (52).

100%, possui spin nuclear $I = 7/2$. Assim, o espectro de RPE deste íon contém $2I+1 = 8$ linhas hiperfinas. Contudo, como simetrias axiais implicam em anisotropias nos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$, conforme discutido no capítulo 2, algumas das linhas hiperfinas da parte paralela do espectro se superpõem às linhas hiperfinas da parte perpendicular do espectro*. A figura 22 exibe o espectro típico do íon $(VO)^{2+}$ com marcações das posições das linhas hiperfinas paralelas (marcadas de 1 a 8) e perpendiculares (marcadas de 1' a 8').

A figura 23 exibe os espectros experimentais de RPE (linhas pretas) nas bandas X

* A parte paralela do espectro é a parte caracterizada por $g_{\parallel}$ enquanto que a parte perpendicular é caracterizada por $g_{\perp}$

Figura 23 – Espectros de RPE de onda contínua nas bandas X (esquerda) e Q (direita) da amostra sem tratamento térmico (a) e das amostras tratadas em 440 °C (b), 470 °C (c) e 500 °C (d). As linhas pretas representam o espectro experimental enquanto que as linhas vermelhas representam as simulações numéricas dos espectros experimentais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

(esquerda) e Q (direita) das amostras estudadas. Os espectros exibem a estrutura hiperfina típica de íons de vanádio isolados. Espectros deste tipo são encontrados na literatura para vidros dopados com vanádio e são típicos de íons de vanádio na forma $(VO)^{2+}$.⁵³⁻⁵⁵ A descrição destes espectros é usualmente feita usando-se um Hamiltoniano de Spin para um íon d^1 em simetria axial

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\mu_B H_z S_z + g_{\perp}\mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (4.1)$$

Para se determinar os parâmetros deste Hamiltoniano, realizamos simulações numéricas com o pacote Easy-Spin, exibidas nas linhas vermelhas da figura 22. As simulações referentes a amostra sem tratamento térmico e a amostra tratada em 440 °C foram realizadas com o Hamiltoniano de Spin dado pela equação 4.1 assumindo um único sítio axial do íon $(VO)^{2+}$. Para as outras duas amostras, tratadas em 470 °C e 500 °C, as simulações com um ou dois sítios axiais do íon $(VO)^{2+}$ não estavam compatíveis com o espectro experimental. Assim, foram necessários dois sítios desse íon em simetria rômica ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$, $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$) para obtermos simulações compatíveis com os espectros experimentais das duas amostras em questão. A tabela 5 contém os parâmetros utilizados para gerarmos os espectros teóricos presentes na figura 22.

Através da tabela 5, podemos observar que as relações $g_e = 2.0023 > g_{\perp} > g_{\parallel}$ e $A_{\parallel} > A_{\perp}$ são válidas, indicando que o íon paramagnético encontra-se em simetria axial.^{56,57} Estes sítios são comumente encontrados na literatura de vidros fosfatos e boratos dopados com íons de vanádio.^{58,59} Com estes parâmetros, podemos calcular os valores de g_{iso} e A_{iso}

Tabela 5 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin (equação 4.1) obtidos através da simulação numérica dos espectros experimentais das amostras de vidro $\text{SbPO}_4 - \text{GeO}_2$ dopados com 0,1% de V_2O_5 sem tratamento térmico (a) e com tratamento térmico em 440 °C (b), 470 °C (c) e 500 °C (d). Os erros foram estimados em $\pm 0,0003$ para os valores de g e ± 2 MHz para os valores de A .

Amostra		g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} (MHz)	A_{yy} (MHz)	A_{zz} (MHz)	Área (%)
a		1,9770	1,9770	1,9245	205	205	545	100
b		1,9771	1,9771	1,9243	208	208	545	100
c	sítio 1	1,9740	1,9798	1,9249	195	218	548	66,14
	sítio 2	1,9854	1,9766	1,9154	236	207	532	33,86
d	sítio 1	1,9764	1,9784	1,9247	208	213	548	50,00
	sítio 2	1,9831	1,9762	1,9157	243	204	543	50,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 – Valores de g_{iso} e A_{iso} calculados a partir dos dados contidos na Tabela 5. Os erros são $\pm 0,0009$ e ± 6 MHz, respectivamente.

Amostra		g_{iso}	A_{iso} (10^{-4} cm^{-1})
a		1.9595	106
b		1.9595	107
c	sítio 1	1.9596	107
	sítio 2	1.9591	108
d	sítio 1	1.9598	108
	sítio 2	1.9583	110

Fonte: Elaborada pelo autor.

através das relações abaixo.

$$g_{iso} = \frac{g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}}{3} \quad \text{e} \quad A_{iso} = \frac{A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}}{3} \quad (4.2)$$

Como se observa na tabela 6, os valores de g_{iso} e A_{iso} não se alteram muito e são compatíveis com a forma $(\text{VO})^{2+}$ para os íons de vanádio em detrimento da forma V^{4+} .⁵⁶

Ainda utilizando os parâmetros da tabela 5, podemos calcular os parâmetros P , referente ao acoplamento hiperfino dipolar, e K , referente à interação de contato de Fermi, através das seguintes equações:⁶⁰

$$A_{\parallel} = P \left(-\frac{4}{7} - K + \Delta g_{\parallel} + \frac{3}{7} \Delta g_{\perp} \right) \quad \text{e} \quad A_{\perp} = P \left(\frac{2}{7} - K + \frac{11}{147} \Delta g_{\perp} \right) \quad (4.3)$$

O parâmetro P é uma medida da distribuição radial da função de onda do elétron desemparelhado do íon de vanádio enquanto que o parâmetro K representa a "quantidade"

Tabela 7 – Valores calculados dos parâmetros P , que representa uma medida da distribuição radial da função de onda do elétron desemparelhado do íon de vanádio, K , que representa a "quantidade" de densidade eletrônica desemparelhada no núcleo ^{51}V , e da razão $\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp}$, que é uma medida da distorção tetragonal do sítio dos íons $(\text{VO})^{2+}$, e seus respectivos erros.

Amostra		P (10^{-4} cm^{-1})	K	$\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp}$
a		$120,3 \pm 0,3$	$0,85 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,1$
b		$119,7 \pm 0,3$	$0,86 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,1$
c	sítio 1	$121,5 \pm 0,3$	$0,85 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,1$
	sítio 2	$108,0 \pm 0,3$	$0,97 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,1$
d	sítio 1	$119,0 \pm 0,3$	$0,88 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,1$
	sítio 2	$111,0 \pm 0,3$	$0,96 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,1$

Fonte: Elaborada pelo autor.

de densidade eletrônica desemparelhada no núcleo ^{51}V . Os valores calculados destes parâmetros para as amostras estudadas estão expostos na tabela 7, que também possui os valores calculados da razão

$$\frac{\Delta g_{\parallel}}{\Delta g_{\perp}} = \frac{g_{\parallel} - g_e}{g_{\perp} - g_e} \quad (4.4)$$

que é uma medida da distorção tetragonal dos sítios do íon $(\text{VO})^{2+}$.^{61,62}

Os valores reportados na tabela 7 são consistentes com os reportados por Andronache *et.al.*⁶³ para vidros de composição $x(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5)\text{-(100-x)(P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O)}$ ($K \approx 0.86$), por Ravikumar *et.al.*⁶⁴ para vidros de composição $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ ($P = 127 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, por Hosono *et.al.*⁶⁵ para vários vidros fosfatos de composições $\text{R}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ e $\text{RO-P}_2\text{O}_5$ (K entre 0.82 e 0.95) e por Kerkouri *et.al.*⁶⁶ para vidros de composição $x(\text{V}_2\text{O}_5)\text{-(50-x)CdO-50P}_2\text{O}_5$ ($K \approx 0.93$ e $P \approx 121 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). É interessante notar que os valores obtidos para as amostras de vidro sem tratamento térmico (a) e do vidro tratado em 440°C (b) são semelhantes aos parâmetros obtidos para o sítio 1 das outras duas amostras. Isto sugere que os tratamentos térmicos empregados, que ocorrem entre a temperatura de transição vítrea ($T_g = 412^\circ\text{C}$) e a temperatura de cristalização ($T_x = 617^\circ\text{C}$), não alteram a coordenação deste sítio uma vez que não há alteração significativa nos parâmetros do Hamiltoniano de Spin. Contudo, os tratamentos térmicos em 470°C e 500°C criam um segundo sítio do íon $(\text{VO})^{2+}$, nomeado sítio 2, que possui distorção tetragonal maior do que o sítio 1. A criação de um segundo sítio de vanádio em vidros alumino-silicatos com tratamentos térmicos entre T_g e T_x é consistente com dados reportados na literatura⁶⁷ e pode estar relacionada com a cristalização de alguma fase do vidro nos arredores do sítio 1, causando distorções tetragonais maiores.

4.2 RPE pulsada

Para obtermos mais informações acerca dos ligantes do íon $(VO)^{2+}$ nos vidros estudados, utilizamos técnicas de RPE pulsada, *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) e *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE). Estas medidas fornecem informações quantitativas a respeito dos núcleos magnéticos que interagem com a espécie paramagnética até uma distância de ≈ 8 Å. Os espectros de ESEEM mostram os núcleos mais distantes do centro paramagnético. Nos espectros de HYSCORE, o sinal proveniente destes núcleos encontra-se na diagonal do quadrante $(+,+)$ do espectro. Além disso, os espectros de HYSCORE também exibem núcleos mais próximos, que geram os sinais fora da diagonal deste quadrante. Através da análise desses espectros, podemos estimar a máxima distância entre as espécies interagentes e a porcentagem de densidade de spins transferida na interação dessas espécies.

A figura 24 exibe os espectros de *Echo-Detected Feild Sweep* (EDFS) nas bandas X (esquerda) e Q (direita) para a amostra tratada em 500 °C. As setas indicam os valores de campo magnético escolhidos para as medidas de ESEEM e HYSCORE. A escolha foi realizada levando-se em conta uma simulação da variação angular entre a componente g_{zz} do tensor g do íon $(VO)^{2+}$ e o campo magnético aplicado. Esta simulação utiliza-se dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin estabelecidos na tabela 5 para a amostra em questão e encontra-se logo abaixo dos espectros na figura. Aqui, procuramos por duas posições específicas chamadas de *powder-like line* e *crystal-like line* que representam posições de campo nas quais excitamos aproximadamente todas as orientações do espectro e apenas algumas orientações, respectivamente. A primeira refere-se a um valor de campo magnético no qual a variação angular de g_{zz} seja pequena ou inexistente enquanto que a segunda refere-se a um valor de campo magnético onde esta variação angular seja apreciável. Para a amostra estudada, a *crystal-like line* encontra-se em 290,4 mT para banda X e 1179,5 mT para banda Q enquanto a *powder-like line* encontra-se em 333,7 mT para banda X e 1196,0 mT para banda Q.

Os experimentos de ESEEM foram realizados seguindo a sequência de pulso indicada na figura 13. Foram feitos vinte experimentos variando-se a distância temporal τ de 96 ns até 384 ns com um passo de 16 ns. Os espectros temporais foram processados seguindo a metodologia usual para a obtenção dos espectros no espaço de frequências. A figura 25 exibe o espectro no espaço de frequências para os seguintes valores de τ : 96 ns (linha preta), 128 ns (linha vermelha), 160 ns (linha azul), 192 ns (linha laranja), 224 ns (linha verde) e 256 ns (linha magenta). Em todos os experimentos utilizamos $T = 96$ ns e 16 ns como sendo a duração dos pulsos de $\pi/2$. Na figura, os picos localizados em $\nu \approx 5,76$ MHz são oriundos da interação hiperfina entre o spin eletrônico desemparelhado do íon $(VO)^{2+}$ e núcleos ^{31}P ($I = 1/2$, abundância de 100%, frequência de Larmor $\nu_L^{31P} = 5,75684$ MHz) enquanto que os picos localizados em mais baixa frequência são artefatos gerados

Figura 24 – Espectros de *Echo-Detected Field Swepp* (EDFS) nas bandas X (esquerda) e Q (direita) para a amostra de vidro $\text{SbPO}_4 - \text{GeO}_2$ dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500°C por uma hora. As setas representam as posições *crystal-like line* (290,4 mT em banda X e 1179,5 mT em banda Q) e *powder-like line* (333,7 mT em banda X e 1196,0 mT em banda Q). Estas duas posições foram escolhidas observando-se a simulação da variação angular da componente g_{zz} do tensor g do íon de vanádio com o campo magnético aplicado, que encontra-se logo abaixo aos espectros.

Fonte: Elaborada pelo autor.

no processamento dos dados.

Experimentos de *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE) foram realizados em banda X seguem a sequência de pulsos mostrada na figura 17, utilizando 16 ns como sendo a duração dos pulsos de $\pi/2$ e, conseqüentemente, 32 ns como sendo a duração do pulso de π , $t_1 = t_2 = 96$ ns. Os dois valores de campo magnético utilizados foram 333,7 mT e 290,4 mT. Para o primeiro, os valores de τ utilizados foram 104 ns e 174 ns enquanto que, para o segundo valor de campo magnético, utilizamos 104 ns e 160 ns. Estes valores condizem com os valores de τ no qual o sinal proveniente da interação entre spin desemparelhado do íon $(\text{VO})^{2+}$ e o núcleo ^{31}P é máximo e mínimo na diagonal do espectro de HYSCORE, respectivamente, conforme discutido no capítulo anterior. Desta forma, para exibir um espectro sem "pontos cegos" (*blind spots*), os espectros obtidos em 20 K para os dois valores de τ no mesmo valor de campo magnético foram somados antes de serem normalizados e são expostos nos contornos azuis da figura 26.

Conforme vemos pela figura 25, os sinais observados no espectro de HYSCORE da amostra são todos provenientes da interação hiperfina entre o spin desemparelhado do íon $(\text{VO})^{2+}$ e o núcleo ^{31}P . Dado que o espectro experimental é composto por um contínuo de contornos, podemos concluir que existe uma distribuição nos parâmetros $\mathbf{T}$ e a_{iso} , que refletem uma distribuição de distâncias e ângulos nas ligações V-O-P, como se espera de uma amostra amorfa. Ainda, como temos sinais nos quadrantes $(+,+)$ e $(-,+)$ a interpretação dos espectros não é direta. Para contornar isso, foram realizados experimentos de HYSCORE em banda Q. Aqui, para obtermos um espectro experimental sem "pontos cegos", utilizamos a técnica de detecção remota (*remote detection*), que foi

Figura 25 – Espectros no espaço de frequências dos experimentos de *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) da amostra de vidro $\text{SbPO}_4 - \text{GeO}_2$ dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500 °C por uma hora. Os valores de τ utilizados encontram-se na legenda da figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26 – Espectros experimentais de *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE) em banda X da amostra de vidro $\text{SbPO}_4 - \text{GeO}_2$ dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500 °C por uma hora (contornos em azul) e suas simulações numéricas (contornos em verde) para os valores de campo magnético 333,7 mT (a) e 290,4 mT(b) em 20 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27 – Espectros experimentais de *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE) em banda Q utilizando-se a técnica de detecção remota (*remote detection*) da amostra de vidro SbPO_4 - GeO_2 dopada com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratada termicamente em 500 °C por uma hora (contornos em azul) e suas simulações numéricas (contornos em verde) para os valores de campo magnético 1196 mT (a) e 1179,5 (b) em 20 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

discutida no capítulo anterior e utiliza a sequência de pulsos dada na figura 18 na posição do eco da sequência de HYSCORE (figura 17). Os espectros experimentais obtidos em 20 K são mostrados na figura 27.

Os espectros experimentais foram simulados de acordo com o discutido no capítulo 3. Aqui, para contornar as dificuldades de uma simulação envolvendo uma distribuição contínua dos parâmetros $\mathbf{T}$ e a_{iso} , selecionamos alguns valores que conseguem cobrir o espectro experimental. As melhores simulações estão representadas nos contornos verdes das figuras 25 e 26 e os parâmetros utilizados para gerar estas simulações encontram-se na tabela 8. Como os pulsos não conseguem excitar apenas uma das componentes do espectro de onda contínua, uma média dos parâmetros dados na tabela 5 foi utilizada nestas simulações. Além disso, interações com núcleos ^{31}P distantes foram incluídos nas simulações (P_r na tabela 8) por questão de completeza.

Os valores apresentados na tabela 8 são consistentes com os reportados para materiais meso-porosos contendo íons de vanádio e titânio,^{68,69} vidros sódio vanado-fosfatos⁷⁰ e vidros boro-fosfatos contendo íons de molibdênio.⁷¹ Da tabela em questão, podemos observar que o parâmetro a_{iso} determina a forma do espectro, indicando que ocorre transferência de densidade de spin do íon $(\text{VO})^{2+}$ para o orbital 3s dos átomos de fósforo através dos átomos de oxigênio das ligações V-O-P. Esta transferência se dá pela superposição dos orbitais envolvidos e este mecanismo é conhecido como mecanismo *through-bond*. Com os parâmetros da interação denominada P_7 na tabela 8, podemos estimar a máxima densidade de spins que é transferida para o orbital 3s do fósforo através de

Tabela 8 – Valores dos parâmetros T_{ii} e a_{iso} utilizados nas simulações numéricas dos espectros experimentais de HYSCORE.

	T_{xx}	T_{yy}	T_{zz}	a_{iso}
P_r	$(-0,30 \pm 0,05)$	$(-0,30 \pm 0,05)$	$(0,60 \pm 0,05)$	$(0,00 \pm 0,05)$
P_1	$(-2,0 \pm 0,5)$	$(-2,0 \pm 0,5)$	$(4,0 \pm 0,5)$	$(1,00 \pm 0,05)$
P_2	$(-2,5 \pm 0,5)$	$(-2,5 \pm 0,5)$	$(5,0 \pm 0,5)$	$(4,0 \pm 0,5)$
P_3	$(-2,7 \pm 0,5)$	$(-2,7 \pm 0,5)$	$(5,4 \pm 0,5)$	$(6,5 \pm 0,5)$
P_4	$(-2,7 \pm 0,5)$	$(-2,7 \pm 0,5)$	$(5,4 \pm 0,5)$	$(9,5 \pm 0,5)$
P_5	$(-3,3 \pm 0,5)$	$(-3,3 \pm 0,5)$	$(6,6 \pm 0,5)$	$(11,5 \pm 0,5)$
P_6	$(-3,0 \pm 0,5)$	$(-3,0 \pm 0,5)$	$(6,0 \pm 0,5)$	$(14,0 \pm 0,5)$
P_7	$(-3,3 \pm 0,5)$	$(-3,3 \pm 0,5)$	$(6,6 \pm 0,5)$	$(17,0 \pm 0,5)$

Fonte: Elaborada pelo autor.

$$\rho_{P(3s)} = \frac{a_{iso}}{a_0} \frac{g_e}{g_{iso}} \quad (4.5)$$

onde $a_0 = 10201,44$ MHz é a densidade de spins unitária no orbital 3s do fósforo, g_{iso} é a média dos valores encontrados na tabela 6 e $g_e = 2,0023$ é o fator-g para um elétron livre. Para a amostra analisada, obtemos que a máxima densidade de spins transferida para o orbital 3s do fósforo é da ordem de 0,17%. Maurelli *et.al.*⁶⁸ obtiveram $\rho_{P(3s)} = 0,18\%$ para a interação entre o íon $(VO)^{2+}$ e o núcleo ^{31}P ($a_{iso} = (18,0 \pm 1,5)$ MHz) para uma cerâmica de composição $Al_{16,1}P_{16,9}V_{0,2}O_{66,3}$. Este resultado significa que a função de onda eletrônica está localizada nas proximidades do íon $(VO)^{2+}$, uma vez que apenas 0,17% encontra-se no orbital 3s do fósforo.

Por fim, podemos estimar a máxima distância entre o íon $(VO)^{2+}$ e o núcleo $^{31}P_r$ assumindo uma interação de dipolos pontuais através de:⁷²

$$T_{\perp} = \frac{g_e g_n \mu_B^e \mu_B^n}{h} \frac{1}{r^3} \quad (4.6)$$

onde $g_n = \hbar \gamma_n / \mu_B^n = 2,25$ é o fator-g nuclear do núcleo ^{31}P , μ_B^n é o magneton de Bohr nuclear e μ_B^e é o magneton de Bohr eletrônico. Neste caso, a máxima distância V-P encontrada foi $(0,47 \pm 0,03)$ nm. Este valor é um pouco maior do que o obtido para ligações Al-O-P em vidros fluoro-fosfatos através de técnicas de RMN de estado sólido (0,33 nm).⁷³

4.3 Conclusão

Os espectros de RPE de onda contínua nas amostras de vidro $SbPO_4 - GeO_2$ dopadas com 0,1 mol% de V_2O_5 e tratadas termicamente entre a temperatura de transição vítrea ($T_g = 412$ °C) e a temperatura de cristalização ($T_x = 617$ °C) exibiram o típico padrão de oito linhas hiperfinas esperado para íons de vanádio isolados na matriz

vítrea. Espectros deste tipo são normalmente descritos pelo Hamiltoniano de Spin para um íon d^1 em simetria axial (equação 4.1). Os parâmetros deste Hamiltoniano de Spin, obtidos por simulações numéricas dos espectros experimentais, indicaram a presença de íons de vanádio na forma $(VO)^{2+}$ em sítios octaédricos com distorções tetragonais. Para as amostras tratadas nas temperaturas 470 °C e 500 °C, um segundo sítio do íon $(VO)^{2+}$ (chamado sítio 2) aparece e, pela análise dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin, este sítio possui maior distorção tetragonal do que o sítio observado na amostra sem tratamento e na amostra tratada em 440 °C (chamado sítio 1). Experimentos de ESEEM e HYSCORE foram realizados na amostra tratada em 500 °C para elucidar a coordenação dos íons $(VO)^{2+}$ na amostra. Os experimentos de ESEEM indicaram a presença de interações hiperfinas entre o íon $(VO)^{2+}$ e núcleos ^{31}P próximos enquanto que os experimentos de HYSCORE apontaram uma distribuição de parâmetros a_{iso} nestas interações. Através da simulação numérica dos experimentos de HYSCORE, foi possível determinar um máximo valor de $(17,0 \pm 0,5)$ MHz para a_{iso} . Com este valor, estimamos a máxima densidade eletrônica transferida para o orbital 3s do átomo de fósforo pelo mecanismo *through-bound* em 0,17%, que indica que a função de onda eletrônica encontra-se localizada no íon $(VO)^{2+}$. Ainda, a máxima distância entre o íon $(VO)^{2+}$ e os núcleos ^{31}P foi estimada em $(0,47 \pm 0,03)$ nm. A análise apresentada, principalmente dos dados de HYSCORE, não é comumente utilizada na literatura dado que artigos recentes na área limitam-se a apenas descrever os espectros de HYSCORE, sem apresentar nenhuma simulação numérica.^{74,75}

5 ESTUDOS DE RPE EM VIDROS FLUOR-SILICATOS DOPADOS COM ÍONS DE COBRE

Neste capítulo, apresentamos o estudo realizado em vidros e vitrocerâmicas de matriz SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopados com íons de cobre (Cu^{2+}). Estes vidros possuem aplicações em amplificadores ópticos,¹⁵ LEDs,¹⁸ sensores de temperatura¹⁹ e materiais magneto-ópticos.²⁰ Além disso, favorecem o fenômeno de *up-conversion*¹⁶ e, por possuírem íons F^- , são bons condutores iônicos.⁷⁶ O objetivo deste estudo é analisar alterações na simetria de coordenação do íon paramagnético causada pelo tratamento térmico do vidro utilizando técnicas de RPE de onda contínua e experimentos de ESEEM e HYSCORE. Assim, optamos por dopar o vidro com íons Cu^{2+} uma vez que este íon é bastante sensível a alterações na simetria e intensidade do campo cristalino.¹⁴ Os experimentos em RPE de onda contínua em 50K foram realizados em nosso laboratório mas, ao contrário do estudo anterior, parte dos experimentos de RPE pulsada em 10 K foram realizados em Turin e parte em nosso laboratório. A escolha das temperaturas dos experimentos foi feita para termos uma boa relação sinal/ruído. Este estudo foi realizado em colaboração com o Prof.Dr. Sidney J. L. Ribeiro, do Departamento de Química da UNESP-Araraquara, o Prof.Dr. Caio E. Tambelli, da FZEA-USP e a Profa.Dra. Ana Cândida M. Rodrigues, do DEMa-UFSCar.

Duas amostras foram analisadas: uma amostra do vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO e uma amostra deste vidro dopado tratado termicamente em 330 °C por trinta minutos.

5.1 RPE de onda contínua

O íon Cu^{2+} ($3d^9$, $S = 1/2$) é amplamente usado como sonda paramagnética em vidros pois seu espectro é bastante característico.⁵³ Este íon, assim como os íons de vanádio, assume sítios com simetria axial para obedecer o Teorema de Jahn-Teller. Assim, o estado fundamental é o orbital $d_{x^2-y^2}$ (B_{1g}), conforme observamos na figura 28.

Como ocorre anisotropia nos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$, o espectro pode ser dividido numa parte paralela e numa parte perpendicular. Ainda, como os isótopos ^{63}Cu (abundância 69,15%) e ^{65}Cu (abundância 30,85%) possuem spin nuclear $I = 3/2$, cada parte do espectro apresenta um padrão de $2I+1 = 4$ linhas hiperfinas. Contudo, em vidros, é comum termos $A_{\parallel} \gg A_{\perp}$ e, então, as linhas hiperfinas da parte perpendicular do espectro acabam colapsadas em uma única linha. Desta forma, o erro ao determinarmos $A_{\perp}$ é maior do que o erro de $A_{\parallel}$. A figura 29 exhibe um exemplo do espectro do íon Cu^{2+} onde podemos visualizar com boa resolução as linhas hiperfinas usualmente observadas.

A figura 30 exhibe os espectros de RPE em banda X das amostras de vidro sem

Figura 28 – Diagrama dos níveis de energia do íon Cu^{2+} como íon livre (*free Cu^{2+}*), em simetria octaédrica (*Octahedral coordination*), em simetria axial (*Tetragonal distortion*) e em simetria rômbrica (*Rhombic distortion*).

Fonte: VEDEANU; MAGDAS; STEFAN (77).

Figura 29 – Espectro de RPE de onda contínua em banda X do complexo PEO:Cu.

Fonte: DONOSO et.al. (78).

Figura 30 – Espectros experimentais de RPE em banda X das amostras de vidro $\text{SiO}_2 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ dopado com 0,1 mol% de CuO sem tratamento térmico(a) e do vidro tratado em 330 °C por trinta minutos (b) obtidas em 50 K (linhas cinzas) e suas respectivas simulações numéricas (linhas vermelhas).

Fonte: Elaborada pelo autor.

tratamento térmico (a) e do vidro tratado em 330 °C por trinta minutos (b) obtidas em 50 K. Como se observa, os espectros apresentam estrutura hiperfina parcialmente resolvida na região paralela do espectro, o que é comumente observado em vidros flúor-silicatos dopados com íons Cu^{2+} .^{77,79,80} Além disso, podemos observar um pequeno sinal próximo a 340 mT, oriundo de outros centros paramagnéticos (impurezas e/ou defeitos).

Usualmente, espectros como os exibidos na figura 29 são bem descritos por um Hamiltoniano de Spin de um íon d^1 em simetria axial*, como o da equação 4.1. Contudo, devido a complexidade dos espectros aqui analisados, utilizamos um Hamiltoniano de Spin mais geral, isto é, assumimos um íon d^1 em simetria rômica, dado por:

$$\mathcal{H} = \mu_B (g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z) + (A_{xx}I_xS_x + A_{yy}I_yS_y + A_{zz}I_zS_z) \quad (5.1)$$

onde o primeiro parênteses refere-se a interação Zeeman e o segundo à interação hiperfina.

Simulações numéricas dos espectros experimentais foram realizadas e as simulações que mais se aproximam aos espectros experimentais encontram-se expostas na figura 29 (linhas vermelhas). Aqui, utilizamos os parâmetros $gStrain$ e $AStrain$, que consideram uma distribuição gaussiana centrada nos valores principais dos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$ e os valores destes parâmetros de $Strain$ são as larguras de linha a meia altura das distribuições. Os

* Apesar de sabermos que, na verdade o íon Cu^{2+} tem estrutura eletrônica $3d^9$, podemos tratar o problema dos 9 elétrons como se fosse um problema de um buraco, isto é, uma ausência de elétrons.

Tabela 9 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados para a geração das simulações numéricas para os espectros experimentais do vidro SiO₂ - CdF₂ - PbF₂ dopado com 0,1 mol% de CuO sem tratamento térmico (a) e do vidro tratado em 330 °C por trinta minutos (b). Os erros são $\Delta g \pm 0,002$, $\Delta A_{xx} = \Delta A_{yy} \pm 20$ MHz e $\Delta A_{zz} \pm 10$ MHz.

Amostra	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} (MHz)	A_{yy} (MHz)	A_{zz} (MHz)
a	2,052	2,093	2,365	70	90	420
b	2,050	2,090	2,365	30	80	415

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – Parâmetros de *strain* utilizados para a geração das simulações numéricas para os espectros experimentais do vidro SiO₂ - CdF₂ - PbF₂ dopado com 0,1 mol% de CuO sem tratamento térmico (a) e do vidro tratado em 330 °C por trinta minutos (b). Os erros são $\Delta g \pm 0,002$ e $\Delta A \pm 10$ MHz.

Amostra	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} (MHz)	A_{yy} (MHz)	A_{zz} (MHz)
a	0	0	0,08	20	0	110
b	0	0	0,07	20	0	110

Fonte: Elaborada pelo autor.

parâmetros do Hamiltoniano de Spin utilizados para gerarmos as simulações numéricas dos espectros experimentais encontram-se na tabela 9 enquanto que os valores dos parâmetros g_{Strain} e A_{Strain} utilizados encontram-se na tabela 10. Os parâmetros exibidos na tabela 9 estão em concordância com os encontrados na literatura para vidros flúor-silicatos.^{80,81}

Das tabelas 9 e 10, vemos que os parâmetros encontrados são consistentes com íons de Cu²⁺ em simetrias rômbricas próximas a axial, com estado fundamental sendo o orbital $d_{x^2-y^2}$. Ainda, vemos que, com excessão do parâmetro A_{xx} , os parâmetros do Hamiltoniano de Spin não são alterados de maneira significativa pelo tratamento térmico ao qual o vidro foi submetido. Contudo, como o erro associado ao parâmetro A_{xx} é de ± 20 MHz e ainda consideramos uma distribuição gaussiana centrada neste valor de A_{xx} com largura de linha a meia altura de 20 MHz, podemos observar que o erro real para este parâmetro é de ± 30 MHz, de modo que não há resolução para afirmarmos que este parâmetro foi alterado pelo tratamento térmico. Com os valores dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin encontrados na tabela 9, podemos calcular o parâmetro de covalência α^2 , que é uma medida da deslocalização da densidade eletrônica do íon Cu²⁺ com relação aos ligantes equatoriais, dado por:⁸²⁻⁸⁴

$$\alpha^2 = \frac{A_{\parallel}}{P} + (g_{\parallel} - 2) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2) + 0.04 \quad (5.2)$$

onde $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ é a constante de acoplamento hiperfino dipolar para o íon Cu²⁺

isolado. Aqui, utilizamos $g_{\perp}$ como sendo a média entre g_{xx} e g_{yy} . Os valores de α^2 ficam entre 0,5 e 1, sendo 0,5 uma indicação de que o caráter da ligação é mais covalente (isto é, a função de onda eletrônica é mais deslocalizada) e 1 uma indicação de que o caráter da ligação é mais iônica (isto é, a função de onda é mais localizada). Os valores de α^2 encontrados para as duas amostras encontradas ficam em torno de 0,78, o que é compatível com os valores encontrados na literatura.^{80,81} Este valor indica que as ligações equatoriais, nas amostras estudadas, não são tão covalentes nem tão iônicas. Ou seja, a deslocalização da função de onda eletrônica no plano equatorial não é muito acentuada.

5.2 RPE pulsada

Para estudarmos de maneira mais detalhada o ambiente no qual encontra-se o íon Cu^{2+} nos vidros estudados, realizamos medidas de RPE pulsada, a saber: *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) e *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE). A figura 31 exibe os espectros de *Echo Detected Field Sweep* (EDFS) em banda X da amostras estudadas. O sinal observado próximo a 150,0 mT ($g \approx 4,3$) é típico do íon Fe^{3+} , que aparece como impureza.⁸⁵ As flechas na figura indicam os valores de campo magnético utilizados para os experimentos de ESEEM e HYSCORE: 330,8 mT para o vidro e 320,4 mT para a vitrocerâmica.

Figura 31 – Espectros experimentais, obtidos em 10 K, de *Echo Detected Field Sweep* (EDFS) em banda X da amostra de vidro $\text{SiO}_2 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ dopado com 0,1 mol% de CuO e para a amostra de vidro com tratamento térmico em 330 °C por trinta minutos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os experimentos de ESEEM foram realizados utilizando-se a sequência de pulsos exibida na figura 13 para diferentes valores de τ . A duração do pulso de $\pi/2$ utilizado

Figura 32 – Espectros experimentais de *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) obtidos em 330,8 mT e 320,4 mT na temperatura de 10 K para a amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO e para a amostra do vidro com tratamento térmico em 330 °C por trinta minutos. Os valores de τ utilizados encontram-se nas legendas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

foi de 16 ns com $T_{\text{inicial}} = \tau$. Os espectros temporais foram processados de acordo com o procedimento usual para a obtenção de espectros no espaço de frequências, que encontram-se na figura 32. Nestes espectros, os sinais observados em $\nu \approx 13,0$ MHz são devido a interação hiperfina entre o íon Cu^{2+} e núcleos de ^{19}F (abundância 100%) enquanto que os sinais observados em $\nu \approx 3,0$ MHz são devido a superposição das interações desse íon com núcleos ^{207}Pb (abundância 22,1%), ^{111}Cd (abundância 12,8%) e ^{113}Cd (abundância 12,22%), dada a composição do vidro. Os sinais localizados entre 0 e 2 MHz são artefatos gerados pelo processamento dos dados.

Para os experimentos de HYSORE, utilizamos a sequência de pulsos mostrada na figura 17 com duração do pulso de $\pi/2$ de 16 ns e $t_1 = t_2 = \tau$ inicialmente. Os valores de τ utilizados foram: 112 ns e 150 ns para a amostra do vidro; 116 ns e 156 ns para a amostra de vitrocerâmica. Os espectros no espaço de frequências, exibidos na figura 33, foram obtidos através do processamento usual. Na figura, exibimos a soma dos espectros obtidos para cada valor de τ a fim de termos um espectro sem pontos cegos. Desta figura, observamos dois sinais: um centrado em $\nu_1 = \nu_2 \approx 13$ MHz e outro centrado em $\nu_1 = \nu_2 \approx 3$ MHz. Ainda que a associação dos sinais seja a mesma que no experimento de ESEEM, vemos que os sinais referente a interação do íon Cu^{2+} com os núcleos indicados contempla acoplamentos mais fortes entre as espécies (≥ 5 MHz), o que gera os contornos não-diagonais. Os espectros experimentais foram simulados numericamente conforme discutido no capítulo 3 e os parâmetros utilizados encontram-se a tabela 11. As componentes utilizadas nas simulações

Figura 33 – Espectros experimentais de *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE) obtidos em 10 K para a amostra de vidro SiO₂ - CdF₂ - PbF₂ dopado com 0,1 mol% de CuO em 330.8 mT (esquerda) e para a amostra do vidro tratamento termicamente em 330 °C por trinta minutos em 320.4 mT (direita) e suas respectivas simulações numéricas (contornos verdes).

Fonte: Elaborada pelo autor.

numéricas foram somadas antes da normalização.

Através dos parâmetros encontrados na tabela 11, podemos calcular a máxima distância entre os íons Cu²⁺ e os núcleos ¹⁹F, ²⁰⁷Pb e ¹¹³Cd através da expressão:⁷²

$$T_{\perp} = \frac{g_e g_n \mu_B^e \mu_B^n}{h} \frac{1}{r^3} \quad (5.3)$$

As distâncias foram estimadas em (0,26±0,02) para a distância Cu-¹¹³Cd, (0,21±0,02) para a distância Cu-Pb e (0,40±0,02) nm para a distância Cu-F, esta última sendo consistente com a distância entre segundos-vizinhos obtida por ENDOR em cristais de fluoretos alcalino-terrosos.⁸⁶

5.3 Conclusão

Os espectros de RPE de onda contínua em banda X da amostra de vidro SiO₂ - CdF₂ - PbF₂ dopado com 0,1 mol% de CuO sem tratamento térmico e da amostra tratada termicamente em 300 °C por meia hora mostram, em 50 K, espectros típicos do íon Cu²⁺ com resolução parcial da estrutura hiperfina. Esta estrutura vem da interação entre o spin eletrônico desemparelhado e os núcleos ⁶³Cu e ⁶⁵Cu, ambos com spin nuclear I = 3/2 e sua resolução parcial é comumente observado em vidros flúor-silicatos.^{77,79,80} Os espectros experimentais foram simulados numericamente para a obtenção dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin, que encontram-se de acordo com os reportados na literatura.^{80,81} Como se observa, os valores obtidos não se alteram com o tratamento térmico no qual a amostra foi submetida. Com esses valores, podemos calcular o parâmetro α², que é

Tabela 11 – Parâmetros do tensor de acoplamento hiperfino obtidos através da simulação numérica dos espectros experimentais de HYSCORE obtidos em 10 K para a amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com 0,1 mol% de CuO (A) e para a amostra de vidro com tratamento térmico em 330 °C por trinta minutos (B).

Amostra		$T_{\perp}$ (MHz)	T_{zz} (MHz)	a_{iso} (MHz)
A	^{19}F	-3,5	7,0	8,5
		-2,5	5,0	6,0
		-2,5	5,0	4,5
		-1,0	2,0	0,5
	^{207}Pb	-1,5	3,0	3,0
		-1,0	2,0	2,0
		-2,0	4,0	0,8
	^{111}Cd	-1,0	2,0	3,3
		-1,0	2,0	1,5
	^{113}Cd	-1,0	2,0	2,3
		-1,0	2,0	1,5
		-1,0	2,0	0,7
B	^{19}F	-2,9	5,8	8,3
		-2,5	5,0	6,0
		-2,5	5,0	4,5
		-1,0	2,0	0,5
	^{207}Pb	-1,0	2,0	3,1
		-1,0	2,0	2,0
		-1,3	2,6	0,7
	^{111}Cd	-1,0	2,0	3,3
		-1,0	2,0	1,5
	^{113}Cd	-1,0	2,0	2,3
		-1,0	2,0	1,5
		-1,0	2,0	0,7

Fonte: Elaborada pelo autor.

uma medida da deslocalização da densidade eletrônica do íon de cobre com respeito a seus ligantes equatoriais. Como os valores encontrados para as duas amostras em questão ficam próximos a 0,78, as ligações equatoriais do íon Cu^{2+} não tem um caráter mais covalente nem mais iônico, indicando que a deslocalização da função de onda eletrônica não é muito acentuada no plano equatorial. Os experimentos de *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) mostram dois picos. Um deles, em alta frequência (≈ 13 MHz), é oriundo da interação entre o íon Cu^{2+} e núcleos ^{19}F . O outro, em baixa frequência (≈ 3 MHz), pode ser atribuído a superposição das interações deste íon com os núcleos ^{207}Pb , ^{111}Cd e ^{113}Cd dada a composição da matriz do vidro. Os mesmos sinais foram observados nos experimentos de HYSCORE, que também mostrou que existem acoplamentos mais fortes entre o íon de cobre e os núcleos citados. Os espectros de HYSCORE foram simulados para a correta obtenção do parâmetro a_{iso} e dos valores principais do tensor $\mathbf{T}$. Com estes

parâmetros, foi possível estimar a máxima distância entre o íon Cu^{2+} e os núcleos ^{19}F , ^{113}Cd e ^{207}Pb .

6 ESTUDOS DE RPE EM BENTONITAS DOPADAS COM ÍONS DE COBRE

Neste capítulo, apresentaremos o estudo realizado em bentonitas dopadas com íons Cu^{2+} utilizando técnicas de RPE de onda contínua e pulsada, ambas em banda X. Bentonitas são argilas laminares constituídas de duas camadas de sílica tetragonal e uma camada central de alumina octaédrica.⁸⁷ Suas propriedades físico-químicas, principalmente porosidade e área superficial, a tornam atrativas para catálise e tratamento de poluição ambiental.⁸⁷⁻⁸⁹ Para o tratamento de poluição ambiental, as argilas se destacam por serem naturais, ou seja, de baixo custo e alta abundância, e por possuírem alta capacidade de absorver moléculas e íons.^{90,91} Além disso, são também utilizadas como agentes estabilizantes, de suspensão, e clarificante.⁹¹ Assim, é de interesse conhecer como se dá a complexação de moléculas no interior do espaço interlaminar. Este estudo é realizado em colaboração com a Profa.Dra. Eglantina Benavente, da Universidade Tecnológica Metropolitana (Chile), e o Prof.Dr. Guillermo Gonzalez, da Universidade do Chile e tem como objetivo estudar a complexação do íon Cu^{2+} com moléculas de polioxietileno (PEO) e moléculas de água no espaço interlaminar da argila.

Cinco amostras foram analisadas: uma amostra de bentonita pura e quatro amostras dopadas. Das amostras dopadas, duas foram preparadas inserindo-se o complexo PEO:Cu no espaço interlaminar da bentonita enquanto outras duas amostras foram preparadas inserindo-se os íons de Cu^{2+} e as moléculas de PEO separadamente na bentonita. A tabela 12 exhibe resumidamente o método de preparação das amostras e a nomenclatura utilizada neste texto para referenciarmos cada amostra.

Os experimentos de RPE de onda contínua em banda X foram realizados em 50 K enquanto que os experimentos de ESEEM e HYSCORE foram realizados em 10 K. A escolha destas temperaturas foi feita para termos uma boa relação sinal/ruído.

Tabela 12 – Diferenciação entre as amostras dopadas.

Etapa 1	Etapa 2	Nome
(PEO 0,25g + Cu $1,8 \times 10^{-4}$ moles)	+ 1,0g Bentonita	Bent1
(PEO 0,25g + Cu $3,6 \times 10^{-5}$ moles)	+ 1,0g Bentonita	Bent2
(Bentonita 1g + Cu $1,8 \times 10^{-4}$ moles)	+ 0,25g PEO	Bent3
(Bentonita 1g + Cu $3,6 \times 10^{-5}$ moles)	+ 0,25g PEO	Bent4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 34 – Espectro de RPE de onda contínua em banda X da amostra Bent1 em 50 K. As marcações indicam a posição das quatro linhas hiperfinas juntamente com o estado m_I correspondente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1 RPE de onda contínua

A figura 34 mostra o espectro de RPE de onda contínua em banda X da amostra Bent1 em 50 K. Na figura, foram adicionadas marcações que indicam a posição das quatro linhas hiperfinas e o estado m_I correspondente a cada uma das linhas. O espectro mostra uma boa resolução das linhas hiperfinas apesar de observarmos que, para $m_I = -1/2$ e $-3/2$, as linhas tornam-se mais alargadas. A figura 35 exhibe os espectros de RPE de onda contínua em banda X das quatro amostras dopadas com Cu^{2+} em 50 K. Todos os espectros apresentam boa resolução das linhas hiperfinas e são semelhantes ao observado para a amostra Bent1, com exceção do espectro da amostra Bent4, que aparenta possuir uma linha larga superposta ao espectro do íon Cu^{2+} . Por fim, a figura 36 exhibe o espectro da amostra de bentonita sem dopagem, que é composto por um sinal bem estreito próximo a 340 mT, referente a algum defeito paramagnético presente na estrutura da bentonita, e um sinal mais intenso centrado próximo a 150 mT, que é usualmente atribuído a íons Fe^{3+} na argila em sítios tetraédricos ou octaédrica com distorção rômica.⁸⁷ Este íon possui configuração eletrônica $3d^5$ e spin $S = 5/2$. O Hamiltoniano de Spin que descreve o espectro deste íon é:⁸⁵

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 + S_y^2) \quad (6.1)$$

onde os parâmetros D e E foram discutidos previamente no capítulo 2.

Figura 35 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X das amostras Bent1 (a), Bent2 (b), Bent3 (c) e Bent4 (d) em 50 K (linhas cinzas) e suas respectivas simulações numéricas (linhas vermelhas).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36 – Espectro de RPE de onda contínua em banda X da amostra de bentonita sem dopante (Bent-Na) em 50 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 – Parâmetros do Hamiltoniano de Spin do íon Cu^{2+} obtidos para as amostras estudadas através de simulações numéricas. Os erros em g e A são $\pm 0,002$ e ± 2 MHz, respectivamente. O erro na largura de linha é de 0,01 mT.

Amostra	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (MHz)	$A_{\perp}$ (MHz)	ΔH_{pp} (mT)
Bent1	2,404	2,082	415	60	3,95
Bent2	2,396	2,082	404	49	4,98
Bent3	2,404	2,084	415	61	3,95
Bent4	2,391	2,082	430	30	6,69

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 14 – Parâmetros de *strain* utilizados nas simulações numéricas dos espectros das amostras estudadas. Os erros são: $\Delta g \pm 0,002$, $\Delta A \pm 2$ MHz.

Amostra	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (MHz)	$A_{\perp}$ (MHz)
Bent1	0,077	0	62	45
Bent2	0,048	0	0	43
Bent3	0,077	0	62	43
Bent4	0,030	0	100	0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Espectros do íon Cu^{2+} como os obtidos para as amostras de bentonitas dopadas são bem descritos com o seguinte Hamiltoniano de Spin:

$$\mathcal{H} = \beta g_{\parallel} H_z S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (6.2)$$

Simulações numéricas foram realizadas e os parâmetros do Hamiltoniano de Spin do íon Cu^{2+} que geram as simulações expostas na figura 34 encontram-se na tabelas 13 enquanto que os parâmetros de *Strain*, discutidos no capítulo anterior, encontram-se na tabela 14. Para a simulação da amostra Bent4, foi necessário incluir uma linha isotrópica com $g = 2,169$ com 25 mT de largura de linha pico-a-pico (figura 37). Os parâmetros expostos na tabela 13 são consistentes com os reportados na literatura para várias argilas dopadas com Cu^{2+} .^{87,92-94}

Da tabela 13 vemos que $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e = 2,0023$, o que indica que o estado fundamental do íon Cu^{2+} é o orbital $d_{x^2-y^2}$ (${}^2B_{1g}$). Os parâmetros $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ podem ser correlacionados através do modelo empírico proposto por Peisach e Blumberg para obtermos informações qualitativas acerca da natureza dos ligantes equatoriais do íon Cu^{2+} .⁹⁵ Este modelo é bastante aplicado no estudo proteínas, zeólitas, polímeros e argilas contendo íons de cobre.^{82,87,96} Os parâmetros da tabela 13 ($g_{\parallel} \approx 2,40$ e $A_{\parallel} \approx 139 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$) são consistentes com a complexação equatorial do íon Cu^{2+} com oxigênio apenas, assim

Figura 37 – Espectro de RPE de onda contínua em banda X da amostra Bent4 em 50 K (linha preta) e sua simulação numérica (linha vermelha) composta por dois sinais: um sinal típico do íon Cu^{2+} (linha verde) e um sinal isotrópico largo (linha azul).

Fonte: Elaborada pelo autor.

como foi observado na referência 87 para amostras de bentonita dopadas com Cu^{2+} e Zn^{2+} . Ainda, podemos calcular o parâmetro de covalência α^2 como fizemos no capítulo anterior pela expressão

$$\alpha^2 = \frac{A_{\parallel}}{0,036} + (g_{\parallel} - 2) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2) + 0.04 \quad (6.3)$$

Os valores obtidos para este parâmetro ficam em torno de 0,85 para as amostras estudadas. Na referência 78, onde os autores estudaram o complexo PEO-Cu, podemos calcular $\alpha^2 = 0,89$ para este complexo. Assim, a inserção do complexo PEO-Cu na bentonita ou a inserção do PEO no complexo Cu:bentonita torna as ligações equatoriais do íon Cu^{2+} menos iônicas. O mesmo efeito foi observado na referência 87 quando o complexo $\text{Cu}(\text{en})_2$ (cobre complexado em etilenodiamina) foi intercalado em bentonita.

6.2 RPE pulsada

Para um estudo mais aprofundado do ambiente de coordenação do íon Cu^{2+} nas amostras, experimentos de RPE pulsada foram realizados. A figura 38 exibe o espectro de EDFS das amostras Bent1, Bent3 e da amostra de bentonita pura (Bent-Na) em 10 K. As flechas na figura indicam as posições de campo a serem utilizadas nos experimentos de ESEEM e de HYSCORE (323,6 mT e 336,0 mT para a amostra Bent1, 334,0 mT e 338,0 mT para a amostra Bent3 e 336,0 mT para a amostra Bent-Na).

Figura 38 – Espectro de EDFS das amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na (bentonita pura) em 10 K. As setas marcam as posições de campo utilizadas nos experimentos de ESEEM e HYSCORE.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de ESEEM em 10 K, expostos na figura 39, foram obtidos com a sequência de pulso exibida na figura 13 utilizando os seguintes valores de τ : 100 ns (amostra Bent1 em 323,6 mT - figura 38a); 120 ns (amostra Bent1 em 336,0 mT - figura 38b); 100 ns (amostra Bent3 em 334,0 mT - figura 38c); 100 ns (amostra Bent3 em 338,0 mT - figura 38d). Da figura, vemos que a amostra Bent1 apresenta um pico próximo a 15 MHz em 323,6 mT e um próximo a 4 MHz em 338,0 mT enquanto a amostra Bent3 apresenta dois picos próximos a estas frequências para as duas posições de campo magnético. Os picos próximos a 15 MHz são atribuídos a interação hiperfina entre o íon Cu^{2+} e prótons (núcleos ^1H , $\gamma = 42,5774 \text{ MHz/T}$) enquanto os picos próximos a 4 MHz são atribuídos a interação deste íon com núcleos ^{27}Al ($I = 5/2$, $\gamma = 11,094 \text{ MHz/T}$). Os picos observados abaixo de 1 MHz nos espectros da amostra Bent3 são decorrentes do processamento dos respectivos espectros temporais.

Nas figuras 39 e 40 são mostrados os espectros de HYSCORE das amostras Bent1 e Bent3, respectivamente, nas duas posições de campo magnético escolhidas anteriormente. Como nos capítulos anteriores, os espectros apresentados são a soma dos espectros obtidos para $\tau = 100 \text{ ns}$ e 140 ns em 323,6 mT e $\tau = 140 \text{ ns}$ e 270 ns em 336,0 mT para a amostra Bent1 e $\tau = 100 \text{ ns}$ e 140 ns tanto em 334,0 mT quanto em 338,0 mT para a amostra Bent3. Este procedimento é adotado para a visualização de um espectro livre de pontos cegos. Os demais parâmetros dos experimentos foram: $T_1 = T_2 = 100 \text{ ns}$ com variação de 16 ns cada e pulsos de $\pi/2$ de 16 ns. Assim como nos experimentos de ESEEM, aqui também observamos que a amostra Bent1 apresenta apenas o pico atribuído a prótons em

Figura 39 – Espectros de ESEEM das amostras Bent1 em 323,6 mT e $\tau = 100$ ns (a); Bent1 em 336,0 mT e $\tau = 120$ ns (b); Bent3 em 334,0 mT e $\tau = 100$ ns (c); Bent3 em 338,0 mT e $\tau = 100$ ns (d).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40 – Espectros experimentais de HSCORE (contornos azuis) da amostra Bent1 em 323,6 mT (a) e em 336,0 mT (b). Os espectros exibidos são a soma dos espectros obtidos para $\tau = 100$ ns e 140 ns em 323,6 mT e $\tau = 140$ ns e 270 ns em 336,0 mT. Os contornos verdes representam as simulações numéricas dos espectros experimentais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 41 – Espectros experimentais de HSCORE (contornos azuis) da amostra Bent3 em 334,0 mT (a) e em 338,0 mT (b). Os espectros exibidos são a soma dos espectros obtidos para $\tau = 100$ ns e 140 ns para as duas posições de campo magnético. Os contornos verdes representam as simulações numéricas dos espectros experimentais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42 – Espectro experimental de HSCORE (contornos azuis) da amostra Bent-Na em 336,0 mT. O espectro exibido é a soma dos espectros obtidos para $\tau = 134$ ns e 268 ns. Os contornos verdes representam a simulação numérica do espectro experimental.

Fonte: Elaborada pelo autor.

323,6 mT (figura 40a) e apenas o pico atribuído ao núcleo ^{27}Al em 338,0 mT (figura 40b) enquanto que a amostra Bent3 apresenta ambos os picos tanto em 334,0 mT (figura 41a) quanto em 338,0 mT (figura 41b).

Experimentos de HYSORE também foram realizados na amostra Bent-Na (figura 42) com o intuito de observarmos se o sinal proveniente do alumínio é devido um defeito paramagnético nas lâminas da bentonita. Aqui, a posição de campo utilizada foi 336,0 mT e os valores de τ foram 134 ns e 268 ns. Como se observa para a amostra Bent-Na, só foi observado interação entre a impureza paramagnética presente na bentonita com núcleos ^{27}Al . Assim, podemos concluir que, para a amostra Bent1, o sinal proveniente dos núcleos ^{27}Al vem da bentonita enquanto o sinal proveniente dos prótons vêm do ambiente onde o íon Cu^{2+} encontra-se complexado, que pode ser tanto a molécula de POE quanto moléculas de água. Para a amostra Bent3 não podemos afirmar isto uma vez que as duas posições de campo, 334,0 mT e 338,0 mT, são muito próximas, de modo que os pulsos acabam excitando as duas componentes do espectro.

Os espectros experimentais foram simulados numericamente com a função *saffron* do pacote *Easyspin*, conforme discutido no capítulo 3. As melhores simulações encontram-se nos contornos verdes das figuras 39, 40 e 41 e os parâmetros utilizados para gerar estas simulações encontram-se nas tabelas 15 e 16. Aqui, por conta do núcleo ^{27}Al , incluímos nas simulações interações quadrupolares, de modo que o Hamiltoniano de Spin utilizado é

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CW} + \vec{S}^t \cdot (a_{iso}\mathbf{1} + \mathbf{T}) \cdot \vec{I} + \vec{I}^t \cdot \mathbf{Q} \cdot \vec{I} \quad (6.4)$$

Como a maioria dos sítios utilizados nas simulações são dominados por interações dipolares (parâmetros $T_{\perp}$ e $T_{\parallel}$), podemos estimar a distância entre o spin eletrônico e o núcleo em questão através de

$$T_{\perp} = \frac{g_e g_n \mu_B^e \mu_B^n}{h} \frac{1}{r^3} \quad (6.5)$$

Os valores de r estimados pela equação 6.5 encontram-se na tabela 17. Observando os valores das distâncias entre o núcleo ^{27}Al e o defeito paramagnético nas amostras estudadas, podemos concluir, baseados na distância média entre as duas espécies, que este defeito encontra-se na camada de sílica da bentonita. A figura 43 exibe um esquema pictórico da estrutura da bentonita. A distância entre a camada de sílica (esferas azuis) e alumina (esferas laranjas), calculada pelo software Mercury, é de aproximadamente 0,323 nm nesta estrutura. Além disso, podemos observar que o valor encontrado para a distância Cu-H_b (0,24 nm), é consistente com a distância determinada via RMN entre íons Li^+ e prótons da molécula de PEO em eletrólitos poliméricos.⁷⁸

Tabela 15 – Parâmetros utilizados nas simulações numéricas dos espectros de HYSORE das amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na. O parâmetro $(\alpha, \beta, \gamma)_{hip}$ indica os ângulos de Euler que rotacionam o tensor de acoplamento hiperfino com relação ao tensor-g. Analogamente, o parâmetro $(\alpha, \beta, \gamma)_Q$ indica os ângulos de Euler responsáveis pela rotação do tensor de acoplamento quadrupolar com relação ao tensor-g. Os erros são: $\Delta T_{ii} = \Delta a_{iso} = \Delta Q = \pm 0,05$ MHz e $\Delta \theta = \pm 5^\circ$.

Amostra		$T_{\perp}$ (MHz)	$T_{\parallel}$ (MHz)	a_{iso} (MHz)	$Q_{\perp}$ (MHz)	$Q_{\parallel}$ (MHz)
Bent1 (323,6 mT)	1H_a	-1,35	2,70	0,15	-	-
	1H_b	-5,40	10,80	1,00	-	-
Bent1 (336,0 mT)	^{27}Al	-1,30	2,60	0,00	-0,03	0,06
Bent3 (334,0 mT)	1H	-1,00	2,00	1,00	-	-
	^{27}Al	-2,50	5,00	2,00	-0,03	0,06
Bent3 (338,0 mT)	1H	-2,50	5,00	1,00	-	-
	^{27}Al	-1,25	2,50	0,00	0,00	0,00
Bent-Na (336,0 mT)	$^{27}Al_a$	-0,30	0,60	0,00	-0,30	0,60
	$^{27}Al_b$	-0,45	0,90	0,40	-0,30	0,60
	$^{27}Al_c$	-1,40	2,80	0,00	-0,20	0,40
	$^{27}Al_d$	-0,30	0,60	0,00	-0,15	0,30

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16 – Ângulos de Euler utilizados nas simulações numéricas dos espectros de HYSORE das amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na. $(\alpha, \beta, \gamma)_{hip}$ indica os ângulos de Euler que rotacionam o tensor de acoplamento hiperfino com relação ao tensor-g. Analogamente, o parâmetro $(\alpha, \beta, \gamma)_Q$ indica os ângulos de Euler responsáveis pela rotação do tensor de acoplamento quadrupolar com relação ao tensor-g. Os erros são $\Delta \theta = \pm 5^\circ$.

Amostra		$(\alpha, \beta, \gamma)_{hip}$ ($^\circ$)	$(\alpha, \beta, \gamma)_Q$ ($^\circ$)
Bent1 (323,6 mT)	1H_a	(0,0,0)	-
	1H_b	(0,82,0)	-
Bent1 (336,0 mT)	^{27}Al	(0,0,0)	(0,90,0)
Bent3 (334,0 mT)	1H	(0,0,0)	-
	^{27}Al	(0,10,0)	(0,15,0)
Bent3 (338,0 mT)	1H	(0,0,0)	-
	^{27}Al	(0,00,0)	(0,0,0)
Bent-Na (336,0 mT)	$^{27}Al_a$	(0,0,0)	(0,0,0)
	$^{27}Al_b$	(0,0,0)	(0,0,0)
	$^{27}Al_c$	(0,90,0)	(0,0,0)
	$^{27}Al_d$	(0,0,0)	(0,40,0)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 43 – Representação pictórica da estrutura da bentonita estudada. As esferas laranjas representam átomos de alumínio, as esferas azuis representam átomos de silício, as esferas verdes representam átomos de magnésio e as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 17 – Distâncias estimadas através da equação 6.5 entre o spin eletrônico e os núcleos observados nas amostras Bent1, Bent3 e Bent-Na. O erro nos valores apresentados é de $\pm 0,01$ nm.

Amostra	Campo Magnético (mT)		r (nm)
Bent1	323,6	$^1\text{H}_a$	0,39
		$^1\text{H}_b$	0,24
Bent3	336,0	^{27}Al	0,25
	334,0	^1H	0,43
		^{27}Al	0,20
	338,0	^1H	0,32
Bent-Na	336,0	^{27}Al	0,25
		$^{27}\text{Al}_a$	0,41
		$^{27}\text{Al}_b$	0,36
		$^{27}\text{Al}_c$	0,25
		$^{27}\text{Al}_d$	0,41

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3 Conclusão

Os espectros de RPE de onda contínua das amostras de bentonita contendo íons Cu^{2+} em 50 K exibem um espectro típico com quatro linhas hiperfinas na região paralela do espectro, oriundas da interação entre o elétron desemparelhado deste íon (configuração eletrônica $3d^9$, $S = 1/2$) e os núcleos ^{63}Cu e ^{65}Cu (ambos com spin nuclear $I = 3/2$). Contudo, assim como observa-se na literatura, temos uma resolução parcial dessas linhas. Os parâmetros do Hamiltoniano de Spin foram obtidos através de simulações numéricas e concordam com os parâmetros observados na literatura para argilas dopadas com Cu^{2+} .^{87,92-94} Para gerarmos boas simulações numéricas, os parâmetros $g\text{Strain}$ e $A\text{Strain}$ foram incluídos nas simulações. Ainda, foi necessário incluir uma linha mais larga ($g = 2,169$ com 25 mT de largura de linha pico-a-pico) para simularmos o espectro da amostra Bent4. Com os parâmetros dados na tabela 13, podemos calcular o parâmetro α^2 para as amostras estudadas. Os valores obtidos encontram-se próximos de 0,85, o que indica que a inserção do complexo PEO-Cu na bentonita diminui a ionicidade das ligações equatoriais do íon Cu^{2+} com seus ligantes (de 0,89 para 0,85). O mesmo efeito foi observado para amostras de bentonita intercaladas com o complexo $\text{Cu}(\text{en})_2$.⁸⁷ Os experimentos de EDFS nas amostras Bent1 e Bent3 mostraram que existem dois sinais de interesse nas amostras, sendo um o sinal do íon Cu^{2+} enquanto o outro pode ser atribuído a um defeito paramagnético na bentonita (figura 37). Experimentos de ESEEM conduzidos em 10 K nos dois sinais mostraram a presença de prótons e núcleos de alumínio (^{27}Al) sendo que, para a amostra Bent1, observamos prótons em 323,6 mT (sinal do cobre) e ^{27}Al em 338,0 mT (sinal do defeito) enquanto que estes dois núcleos podem ser observados para os dois valores de campo magnético escolhidos para a amostra Bent3. Os experimentos de HYSCORE corroboram estes resultados e mostraram que, para a amostra Bent-Na, observamos apenas a interação do núcleo ^{27}Al com o defeito paramagnético da bentonita. Assim, fica claro que os prótons observados para a amostra Bent1 podem ser tanto das moléculas de POE quanto das moléculas de água. Nossa hipótese é que o sinal denominado $^1\text{H}_b$ seja referente aos prótons da molécula de PEO enquanto que o sinal $^1\text{H}_a$ seja referente aos prótons de moléculas de água. Para a amostra Bent3 não podemos concluir o mesmo pois os dois valores de campo magnético escolhidos são próximos o suficiente para que os pulsos excitem os dois sinais simultaneamente. Para conseguirmos identificar corretamente quais são as interações realizadas pelo íon Cu^{2+} e o defeito paramagnético na amostra Bent3, estamos considerando nova colaboração com o Prof. Mario Chiesa para a realização de experimentos de HYSCORE em banda Q. Além disso, estamos considerando experimentos em amostras onde os prótons das moléculas de água sejam substituídos por deutério para verificar se nossa hipótese para a atribuição dos sinais observados nos espectros de HYSCORE da amostra Bent1 está correta.

7 CONCLUSÕES

Técnicas de RPE de onda contínua e pulsada foram utilizadas de modo complementar para o estudo do ambiente de coordenação de centros paramagnéticos em vidros e cerâmicas dopados com íons de metais de transição.

Para o vidro de matriz SbPO_4 - GeO_2 dopados com íons de vanádio e suas vitrocerâmicas, obtidas a partir do tratamento térmico do vidro em questão em 440°C , 470°C e 500°C , os experimentos de RPE de onda contínua em temperatura ambiente nas bandas X e Q resultaram em espectros típicos do centro paramagnético $(\text{VO})^{2+}$ com o padrão de oito linhas hiperfinas normalmente observado para íons de vanádio isolados. Os espectros foram descritos utilizando-se um Hamiltoniano de Spin para íons d^1 em simetria axial e os parâmetros deste Hamiltoniano de Spin foram obtidos através da simulação numérica dos espectros experimentais. Estas simulações confirmaram a presença de centros paramagnéticos do tipo $(\text{VO})^{2+}$ e mostraram que dois sítios distintos deste centro paramagnético coexistem nas amostras tratadas em 470°C e 500°C nomeados Sítio 1 e Sítio 2. O Sítio 2 é o que aparece apenas nas amostras citadas anteriormente e, através da análise dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin, podemos concluir que este sítio é mais distorcido que o Sítio 1. Experimentos de ESEEM e HYSCORE nas bandas X e Q foram realizados em 20 K na amostra tratada em 500°C e os espectros obtidos indicam a interação do centro paramagnético com núcleos ^{31}P próximos. Os espectros de HYSCORE mostram uma distribuição nos valores do parâmetro a_{iso} . Simulações numéricas dos espectros experimentais foram realizadas e, com os parâmetros obtidos, pudemos estimar a máxima população do orbital 3s do fósforo em 0,17% e que a transferência de densidade de spins entre o íon $(\text{VO})^{2+}$ e os núcleos ^{31}P se dá pelo mecanismo *through-bound*. Ainda, foi possível estimarmos a máxima distância média entre o íon $(\text{VO})^{2+}$ e os núcleos ^{31}P em 0,47 nm. Este resultado é interessante na medida que não encontramos análise similar na literatura, com exceção dos artigos publicados por nosso grupo, uma vez que muitos autores não apresentam simulações numéricas para os espectros de HYSCORE.

No caso do vidro de matriz SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com íons de cobre sem tratamento térmico e do vidro tratado em 300°C por meia hora, os espectros de RPE de onda contínua obtidos em 50 K e em banda X exibem o espectro típico do íon Cu^{2+} isolado em simetria axial com resolução parcial das linhas hiperfinas na região paralela do espectro. As simulações numéricas dos espectros experimentais mostram que os parâmetros do Hamiltoniano de Spin não são alterados pelo tratamento térmico imposto à amostra. Ainda, através da análise destes parâmetros, concluímos que as ligações equatoriais do íon Cu^{2+} nas amostras não possui um caráter mais iônico nem mais covalente. Experimentos de ESEEM e HYSCORE foram realizados nas duas amostras em banda X e 10 K mostram

a interação hiperfina do íon Cu^{2+} com os núcleos ^{19}F , ^{207}Pb , ^{111}Cd e ^{113}Cd . Com as simulações numéricas dos espectros de HYSCORE, pudemos estimar a distância entre o centro paramagnético e os núcleos ^{19}F , ^{207}Pb e ^{113}Cd . Aqui, assim como no estudo anterior, chamamos a atenção para o fato de que a maioria dos autores não se utilizam de simulações numéricas dos espectros de HYSCORE de vidros e vitro-cerâmicas.

Finalmente, para o estudo de bentonitas dopadas com íons de cobre, os espectros de RPE de onda contínua obtidos em 50 K mostram, também, o espectro típico do íon Cu^{2+} isolado em simetria axial com resolução parcial das linhas hiperfinas na parte paralela do espectro. Com a análise dos parâmetros do Hamiltoniano de Spin obtidos através da simulação numérica dos espectros experimentais, foi possível observarmos que as ligações equatoriais do íon Cu^{2+} tornam-se menos iônicas tanto com a inserção do complexo PEO: Cu^{2+} na bentonita quanto com a inserção de moléculas de PEO no complexo Cu:bentonita. Experimentos de EDFS realizados nas amostras nomeadas Bent1, Bent3 e Bent-Na (amostra de bentonita sem o dopante) mostraram a existência de dois centros paramagnéticos nas amostras Bent1 e Bent3: o íon Cu^{2+} e um defeito paramagnético, também presente na amostra Bent-Na como único centro paramagnético. Para a amostra Bent-Na, os experimentos de ESEEM e HYSCORE exibiram sinais provenientes da interação hiperfina entre a impureza paramagnética com núcleos ^{27}Al . Com a simulação numérica dos espectros de HYSCORE desta amostra, foi possível estimarmos a distância entre o defeito paramagnético e o núcleo observado e concluir que este defeito encontra-se na camada de sílica da bentonita. Para as amostras Bent1 e Bent3, os experimentos de ESEEM e HYSCORE exibiram sinais devido a interação dos centros paramagnéticos com núcleos ^{27}Al e ^1H . Para a amostra Bent1, foi possível observar que apenas o íon Cu^{2+} interage com núcleos ^1H e apenas o defeito paramagnético interage com núcleos ^{27}Al . Aqui, nossa hipótese é que o sinal denominado $^1\text{H}_b$ seja relativo a complexação do íon com moléculas de POE enquanto que o sinal $^1\text{H}_a$ seja relativo a complexação do íon com moléculas de água. Para a amostra Bent3 não é possível chegarmos a esta conclusão uma vez que os dois sinais são excitados pelos pulsos durante os experimentos. Para resolvermos este problema, estamos considerando nova colaboração com Prof. Mario Chiesa para a realização de experimentos de HYSCORE em banda Q. Além disso, consideramos realizar experimentos com amostras onde os prótons das moléculas de água sejam substituídas por deutério para testar nossa hipótese.

Estes estudos mostram a quantidade de informações que podem ser extraídas através do uso complementar das técnicas de RPE de onda contínua e pulsada, que serão utilizadas nos próximos estudos realizados em nosso laboratório, em especial nos estudos dentro do âmbito do Centro para Pesquisa, Tecnologia e Educação em Materiais Vítreos (*Center for Research, Technology, and Education on Vitreous Materials*, CeRTEV - FAPESP 2013/00793-6).

REFERÊNCIAS

- 1 ZAVOISKY, E. Paramagnetic relaxation of liquid solution for perpendicular fields. **Journal of Physics USSR**, v. 9, p. 211p, 1945.
- 2 WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. **Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- 3 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580, 1950.
- 4 BLUME, R. J. Electron spin relaxation times in sodium-ammonia solutions. **Physical Review**, v. 109, n. 6, p. 1867, 1958.
- 5 FEHER, G. Method of polarizing nuclei in paramagnetic substances. **Physical Review**, v. 103, n. 2, p. 500, 1956.
- 6 MIMS, W. Pulsed endor experiments. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 283, n. 1395, p. 452–457, 1965.
- 7 PILBROW, J. R. **Transition ion electron paramagnetic resonance**. Oxford: Oxford University Press, USA, 1990.
- 8 SCHWEIGER, A. Concepts for the measurement of hyperfine structure in epr spectroscopy. **Applied Magnetic Resonance**, v. 5, n. 3, p. 229–264, 1993.
- 9 FRIBERG, S.; SILBERBERG, Y.; OLIVER, M.; ANDREJCO, M.; SAIFI, M.; SMITH, P. Ultrafast all-optical switching in a dual-core fiber nonlinear coupler. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 15, p. 1135–1137, 1987.
- 10 VALLE, G. D.; OSELLAME, R.; CHIODO, N.; TACCHEO, S.; CERULLO, G.; LAPORTA, P.; KILLI, A.; MORGNER, U.; LEDERER, M.; KOPF, D. C-band waveguide amplifier produced by femtosecond laser writing. **Optics Express**, v. 13, n. 16, p. 5976–5982, 2005.
- 11 MUNASINGHE, H. T.; WINTERSTEIN-BECKMANN, A.; SCHIELE, C.; MANZANI, D.; WONDRAKZEK, L.; AFSHAR, S.; MONRO, T. M.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications. **Optical Materials Express**, v. 3, n. 9, p. 1488–1503, 2013.
- 12 KARMAKAR, B.; RADEMANN, K.; STEPANOV, A. L. **Glass Nanocomposites: Synthesis, properties and applications**. Oxford: Elsevier, 2016.
- 13 ISMAIL, S.; SAHAR, M.; GHOSHAL, S. Physical and absorption properties of titanium nanoparticles incorporated into zinc magnesium phosphate glass. **Materials Characterization**, v. 111, p. 177–182, 2016.
- 14 STÖSSER, R.; SEBASTIAN, S.; SCHOLZ, G.; WILLER, M.; JESCHKE, G.; SCHWEIGER, A.; NOFZ, M. Pulse epr spectroscopy of cu 2+-doped inorganic glasses. **Applied magnetic resonance**, v. 16, n. 4, p. 507–528, 1999.

- 15 XU, S.; YANG, Z.; DAI, S.; YANG, J.; HU, L.; JIANG, Z. Spectral properties and thermal stability of Er^{3+} -doped oxyfluoride silicate glasses for broadband optical amplifier. **Journal of alloys and compounds**, v. 361, n. 1-2, p. 313–319, 2003.
- 16 FEDOTOVS, A.; ANTUZEVICS, A.; ROGULIS, U.; KEMERE, M.; IGNATANS, R. Electron paramagnetic resonance and magnetic circular dichroism of Gd^{3+} ions in oxyfluoride glass–ceramics containing CaF_2 nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 429, p. 118–121, 2015.
- 17 GUINHOS, F.; NOBREGA, P.; SANTA-CRUZ, P. Compositional dependence of up-conversion process in TM^{3+} – Yb^{3+} codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323, p. 358–361, 2001.
- 18 LAKSHMINARAYANA, G.; YANG, H.; QIU, J. White light emission from $\text{TM}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride germanate glasses under uv light excitation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 4, p. 669–676, 2009.
- 19 XU, W.; GAO, X.; ZHENG, L.; ZHANG, Z.; CAO, W. An optical temperature sensor based on the upconversion luminescence from $\text{TM}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass ceramic. **Sensors and Actuators B**, v. 173, p. 250–253, 2012.
- 20 IGNATIEVA, L. N.; SAVCHENKO, N. N.; SUROVTSEV, N. V.; ADICHTCHEV, S. V.; MARCHENKO, Y. B.; BOUZNİK, V. M. The study of short-and medium-range order in oxyfluoroniobate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 401, p. 197–201, 2014.
- 21 ZEEMAN, P. The effect of magnetization on the nature of light emitted by a substance. **Nature**, v. 55, p. 347–347, 1897.
- 22 ORTON, J. W. **Electron paramagnetic resonance**. New York: Gordon and Breach, 1969.
- 23 BRUSTOLON, M.; GIAMELLO, E. **Electron paramagnetic resonance: a practitioner's toolkit**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- 24 DRAGO, R. S. **Physical methods in chemistry**. Florida: Saunders: Philadelphia, 1977.
- 25 SCHWEIGER, A.; JESCHKE, G. **Principles of pulse electron paramagnetic resonance**. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- 26 STOLL, S. **The Spin Hamiltonian**. 2017. Disponível em: <<http://easyspin.org/easyspin/documentation/hamiltonian.html>>. Acesso em: 08 nov. 2017.
- 27 STOLL, S.; SCHWEIGER, A. Easyspin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in epr. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 1, p. 42–55, 2006.
- 28 PRESS, W. H. **Numerical recipes: the art of scientific computing**. 3rd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- 29 STOLL, S. **Spectral broadenings**. 2017. Disponível em: <<http://easyspin.org/easyspin/documentation/broadenings.html>>. Acesso em: 25 set 2017.

- 30 _____. **Rotations and Euler angles**. 2017. Disponível em: <<http://easyspin.org/easyspin/documentation/eulerangles.html>>. Acesso em: 25 set 2017.
- 31 _____. **Simulation of crystal spectra**. 2017. Disponível em: <<http://easyspin.org/easyspin/documentation/crystalsim.html>>. Acesso em: 25 set 2017.
- 32 POOLE, C. P. **Electron spin resonance**: a comprehensive treatise on experimental techniques. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- 33 EATON, G. R.; EATON, S. S.; SALIKHOV, K. M. **Foundations of modern EPR**. New Jersey: World Scientific, 1998.
- 34 MILOV, A.; SALIKHOV, K.; SHIROV, M. Application of the double resonance method to electron spin echo in a study of the spatial distribution of paramagnetic centers in solids. **Sov. Phys. Solid State**, v. 23, p. 565–569, 1981.
- 35 SAXENA, S.; FREED, J. H. Double quantum two-dimensional fourier transform electron spin resonance: distance measurements. **Chemical physics letters**, v. 251, n. 1-2, p. 102–110, 1996.
- 36 LIMA, J. F. d. **Ressonância paramagnética eletrônica pulsada em sistemas vítreos e amorfos**. 2006. 145 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 37 BLOCH, F. Nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 460, 1946.
- 38 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630, 1954.
- 39 RIBEIRO, R. R. **Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua e pulsada em poli(o-metoxianilina)**. 2002. 90 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 40 ROWAN, L.; HAHN, E.; MIMS, W. Electron-spin-echo envelope modulation. **Physical Review**, v. 137, n. 1A, p. A61, 1965.
- 41 MIMS, W. Envelope modulation in spin-echo experiments. **Physical Review B**, v. 5, n. 7, p. 2409, 1972.
- 42 HÖFER, P.; GRUPP, A.; NEBENFÜHR, H.; MEHRING, M. Hyperfine sublevel correlation (hyscore) spectroscopy: a 2d esr investigation of the squaric acid radical. **Chemical physics letters**, v. 132, n. 3, p. 279–282, 1986.
- 43 GEMPERLE, C.; AEBLI, G.; SCHWEIGER, A.; ERNST, R. Phase cycling in pulse epr. **Journal of Magnetic Resonance (1969)**, v. 88, n. 2, p. 241–256, 1990.
- 44 CHO, H.; PFENNINGER, S.; GEMPERLE, C.; SCHWEIGER, A.; ERNST, R. Zero deadtime pulsed esr by remote echo detection. **Chemical Physics Letters**, v. 160, n. 4, p. 391–395, 1989.
- 45 MONRO, T. M.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. Progress in microstructured optical fibers. **Annual Review Materials Research**, v. 36, p. 467–495, 2006.
- 46 DAVIS, K. M.; MIURA, K.; SUGIMOTO, N.; HIRAO, K. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. **Optics Letters**, v. 21, n. 21, p. 1729–1731, 1996.

- 47 OSELLAME, R.; CHIODO, N.; VALLE, G. D.; CERULLO, G.; RAMPONI, R.; LAPORTA, P.; KILLI, A.; MORGNER, U.; SVELTO, O. Waveguide lasers in the c-band fabricated by laser inscription with a compact femtosecond oscillator. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 12, n. 2, p. 277–285, 2006.
- 48 VALLE, G. D.; TACCHEO, S.; OSELLAME, R.; FESTA, A.; CERULLO, G.; LAPORTA, P. 1.5 μm single longitudinal mode waveguide laser fabricated by femtosecond laser writing. **Optics Express**, v. 15, n. 6, p. 3190–3194, 2007.
- 49 LJ TYNAN EC, Y. T. B. **ESR of metal complexes**. New York: Plenum, 1969.
- 50 BOGOMOLOVA, L.; ZHACHKIN, V.; PAVLUSHKINA, T. Use of electron paramagnetic resonance for investigating glasses and raw materials. **Glass and Ceramics**, v. 72, n. 3-4, p. 117–122, 2015.
- 51 OPHARDT, C. E. Synthesis and spectra of vanadium complexes. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 12, p. 1102, 1984.
- 52 KAOUA, S.; KRIMI, S.; JAZOULI, A. E.; HLIL, E.; WAAL, D. de. Preparation and characterization of phosphate glasses containing titanium and vanadium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 429, n. 1, p. 276–279, 2007.
- 53 GRISCOM, D. L. Electron spin resonance in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 40, n. 1, p. 211–272, 1980.
- 54 HONNAVAR, G. V.; RAMESH, K.; BHAT, S. Role of crystal field in mixed alkali metal effect: Electron paramagnetic resonance study of mixed alkali metal oxyfluoro vanadate glasses. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 3, p. 573–578, 2014.
- 55 KIVELSON, D.; LEE, S.-K. ESR studies and the electronic structure of vanadyl ion complexes. **Journal of Chemical Physics**, v. 41, n. 7, p. 1896–1903, 1964.
- 56 JAKES, P.; EICHEL, R.-A. Characterization of tetravalent vanadium functional centres in metal oxides derived from a spin-hamiltonian analysis. **Molecular Physics**, v. 110, n. 5, p. 277–282, 2012.
- 57 DAVIDSON, A.; CHE, M. Temperature-induced diffusion of probe vanadium (iv) ions into the matrix of titanium dioxide as investigated by ESR techniques. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 24, p. 9909–9915, 1992.
- 58 KUMAR, J. S.; MADHURI, V.; KUMARI, J. L.; COLE, S. Spectral studies of vanadyl-doped cadmium–strontium borosilicate glass system. **Applied Magnetic Resonance**, v. 44, n. 4, p. 479–494, 2013.
- 59 AGARWAL, A.; KHASA, S.; SETH, V.; ARORA, M. Study of EPR, optical properties and DC conductivity of VO^{2+} ion doped TiO_2 – BaO – B_2O_3 ($r = \text{Li}$ and K) glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 568, p. 112–117, 2013.
- 60 KIVELSON, D.; LEE, S.-K. ESR studies and the electronic structure of vanadyl ion complexes. **Journal of Chemical Physics**, v. 41, n. 7, p. 1896–1903, 1964.
- 61 FARAH, H. An EPR characterization of vanadium in CaO and Na_2O based Al_2O_3 – SiO_2 glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1, p. 288–291, 2008.

- 62 PRAKASH, D.; SETH, V.; CHAND, I.; CHAND, P. Epr study of vanadyl ion in coo· bpo· b2o3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 204, n. 1, p. 46–52, 1996.
- 63 ANDRONACHE, C. I. The local structure and magnetic interactions between fe 3+ and v 4+ ions in lithium–phosphate glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2, p. 281–285, 2012.
- 64 RAVIKUMAR, R.; REDDY, V. R.; CHANDRASEKHAR, A.; REDDY, B.; REDDY, Y.; RAO, P. S. Tetragonal site of transition metal ions doped sodium phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 337, n. 1, p. 272–276, 2002.
- 65 HOSONO, H.; KAWAZOE, H.; KANAZAWA, T. Esr of vanadyl ions in phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 37, n. 3, p. 427–432, 1980.
- 66 KERKOURI, N.; HADDAD, M.; ET-TABIROU, M.; CHAHINE, A.; LAANAB, L. Ftir, raman, epr and optical absorption spectral studies on v 2 o 5-doped cadmium phosphate glasses. **Physica B**, v. 406, n. 17, p. 3142–3148, 2011.
- 67 GRUNIN, V.; IOFFE, V.; YANCHEVSKAYA, I.; ZONN, Z. Epr study of crystalline and vitreous forms of the li2o al2o3 sio2 system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 13, n. 2, p. 243–250, 1974.
- 68 MAURELLI, S.; BERLIER, G.; CHIESA, M.; MUSSO, F.; CORÀ, F. Structure of the catalytic active sites in vanadium-doped aluminophosphate microporous materials. new evidence from spin density studies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 34, p. 19879–19888, 2014.
- 69 MAURELLI, S.; VISHNUVARTHAN, M.; CHIESA, M.; BERLIER, G.; DOORSLAER, S. V. Elucidating the nature and reactivity of ti ions incorporated in the framework of alpo-5 molecular sieves. new evidence from 31p hyscore spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 19, p. 7340–7343, 2011.
- 70 TRICOT, G.; VEZIN, H. Description of the intermediate length scale structural motifs in sodium vanado-phosphate glasses by magnetic resonance spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 3, p. 1421–1427, 2013.
- 71 TRICOT, G.; TAYEB, K. B.; KOUDELKA, L.; MOSNER, P.; VEZIN, H. Insertion of moo3 in borophosphate glasses investigated by magnetic resonance spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 17, p. 9443–9452, 2016.
- 72 PÖPPL, A.; KEVAN, L. A practical strategy for determination of proton hyperfine interaction parameters in paramagnetic transition metal ion complexes by two-dimensional hyscore electron spin resonance spectroscopy in disordered systems. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3387–3394, 1996.
- 73 GALLEANI, G.; SANTAGNELI, S. H.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQ, Y.; JANKA, O.; POTTGEN, R.; ECKERT, H. Ultraviolet upconversion luminescence in a highly transparent triply-doped gd3+–tm3+–yb3+ fluoride–phosphate glasses. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 4, p. 2275–2284, 2018.
- 74 CAO, Y.; SHAO, C.; WANG, F.; XU, W.; WANG, S.; HU, L.; YU, C. Local environment regulation and performance analysis in nd3+-doped sio2-al (po3) 3 binary composite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 481, p. 164–169, 2018.

- 75 SHAO, C.; REN, J.; WANG, F.; OLLIER, N.; XIE, F.; ZHANG, X.; ZHANG, L.; YU, C.; HU, L. Origin of radiation-induced darkening in $\text{yb}^{3+}/\text{al}^{3+}/\text{p}^{5+}$ doped silica glasses: Effect of p/al ratio. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2018.
- 76 BUENO, L.; DONOSO, J. P.; MAGON, C. J.; KOSACKI, I.; FILHO, F. D.; TAMBELLI, C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. Conductivity and ^{19}F nmr in $\text{pbgeo} 3\text{--pbf} 2\text{--cdf} 2$ glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 8, p. 766–770, 2005.
- 77 VEDEANU, N.; MAGDAS, D.; STEFAN, R. Structural modifications induced by addition of copper oxide to lead–phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 23, p. 3170–3174, 2012.
- 78 DONOSO, J.; CAVALCANTE, M.; BONAGAMBA, T.; NASCIMENTO, O.; PANEPUCCI, H. Magnetic resonance study of water absorption in some peo-lithium salt polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13, p. 2357–2360, 1995.
- 79 SRINIVAS, G.; KUMAR, J. S.; SHAREEFUDDIN, M.; CHARY, M.; SAYANNA, R. Epr and optical studies on binary mixed alkali-alkaline earth oxide borate glasses doped with cu^{2+} ions. **Glass Physics and Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 141–148, 2016.
- 80 RAO, T.; KUMAR, A. R.; CHAKRAVARTHI, C. K.; REDDY, M. R.; VEERAAIAH, N. Spectroscopical splitting of cu ion energy levels in magnesium lead fluoro silicate glasses. **Physica B**, v. 407, n. 4, p. 593–597, 2012.
- 81 DING, C.-C.; WU, S.-Y.; HU, X.-F.; LI, G.-L.; XU, Y.-Q. An investigation of the local distortions and the epr parameters for cu^{2+} in $40\text{mgo}-(10-x)\text{pbf} 2\text{--}50\text{sio} 2\text{--}x\text{cuo}$ glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 250–255, 2016.
- 82 LEONES, R.; DONOSO, J.; MAGON, C.; SILVA, I.; CAMARGO, A. de; PAWLICKA, A.; SILVA, M. M. Ionic, paramagnetic and photophysical properties of a new biohybrid material incorporating copper perchlorate. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 76–81, 2015.
- 83 MATTOS, R.; TAMBELLI, C.; RAPHAEL, E.; SILVA, I.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; PAWLICKA, A. Proton mobility and copper coordination in polysaccharide-and gelatin-based bioblends and polyblends. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2247–2259, 2014.
- 84 PAWLICKA, A.; MATTOS, R.; TAMBELLI, C.; SILVA, I.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance study of chitosan bio-membranes with proton conductivity properties. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 190–196, 2013.
- 85 JR, T. C.; NEWELL, G. S.; HOLTON, W.; SLICHTER, C. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. **Journal of Chemical Physics**, v. 32, n. 3, p. 668–673, 1960.
- 86 BAKER, J.; BLUCK, L. ^{19}F endor for gd^{3+} and eu^{2+} in alkaline earth fluorides. **Journal of Physics**, v. 2, n. 36, p. 7537, 1990.
- 87 DONOSO, J. P.; MAGON, C. J.; LIMA, J. F.; NASCIMENTO, O. R.; BENAVENTE, E.; MORENO, M.; GONZALEZ, G. Electron paramagnetic resonance study of copper–ethylenediamine complex ion intercalated in bentonite. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 45, p. 24042–24055, 2013.

- 88 VERMA, P.; PATHAK, P.; MOHAPATRA, P.; GODBOLE, S.; KADAM, R.; VELIGZHANIN, A.; ZUBAVICHUS, Y.; KALMYKOV, S. Influences of different environmental parameters on the sorption of trivalent metal ions on bentonite: batch sorption, fluorescence, exafs and epr studies. **Environmental Science**, v. 16, n. 4, p. 904–915, 2014.
- 89 NWOSU, U. G.; ROY, A.; CRUZ, A. L. N. dela; DELLINGER, B.; COOK, R. Formation of environmentally persistent free radical (epfr) in iron (iii) cation-exchanged smectite clay. **Environmental Science**, v. 18, n. 1, p. 42–50, 2016.
- 90 GUPTA, V.; CARROTT, P.; CARROTT, M. R.; SUHAS. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 783–842, 2009.
- 91 MONTES-HERNANDEZ, G.; DUPLAY, J.; GÉRAUD, Y.; MARTINEZ, L. Several textural properties of compacted and cation-exchanged bentonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 8, p. 1769–1774, 2006.
- 92 BROWN, D. R.; KEVAN, L. Aqueous coordination and location of exchangeable copper (2+) cations in montmorillonite clay studied by electron spin resonance and electron spin echo modulation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 9, p. 2743–2748, 1988.
- 93 ALONSO, P. J.; FRAILE, J. M.; GARCÍA, J.; GARCÍA, J. I.; MARTÍNEZ, J. I.; MAYORAL, J. A.; SÁNCHEZ, M. C. Spectroscopic study of the structure of bis (oxazoline) copper complexes in solution and immobilized on laponite clay. influence of the structure on the catalytic performance. **Langmuir**, v. 16, n. 13, p. 5607–5612, 2000.
- 94 HYUN, S. P.; CHO, Y. H.; HAHN, P. S. An electron paramagnetic resonance study of cu (ii) sorbed on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 69–78, 2005.
- 95 PEISACH, J.; BLUMBERG, W. Structural implications derived from the analysis of electron paramagnetic resonance spectra of natural and artificial copper proteins. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 165, n. 2, p. 691–708, 1974.
- 96 CARL, P. J.; LARSEN, S. C. Epr study of copper-exchanged zeolites: effects of correlated g-and a-strain, si/al ratio, and parent zeolite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 28, p. 6568–6575, 2000.
- 97 MANZAN, R. S.; DONOSO, J. P.; MAGON, C. J.; SILVA, I. d. A.; RÜSSEL, C.; NALIN, M. Optical and structural studies of mn²⁺ doped sbpo₄-zno-pbo glasses. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2607–2614, 2015.
- 98 VOLPI, V.; MONTESSO, M.; RIBEIRO, S.; VIALI, W.; MAGON, C.; SILVA, I.; DONOSO, J.; NALIN, M. Optical and structural properties of mn²⁺ doped pbgeo 3-sbpo 4 glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 431, p. 135–139, 2016.
- 99 ALVES, R.; DONOSO, J.; MAGON, C.; SILVA, I.; PAWLICKA, A.; SILVA, M. M. Solid polymer electrolytes based on chitosan and europium triflate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 307–312, 2016.

- 100 PEREIRA, R.; DONOSO, J.; MAGON, C.; SILVA, I.; CARDOSO, M.; GONÇALVES, M.; SABADINI, R.; PAWLICKA, A.; BERMUDEZ, V. de Z.; SILVA, M. Ion conducting and paramagnetic d-pcl (530)/siloxane-based biohybrids doped with mn 2+ ions. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 804–813, 2016.
- 101 FUENTEALBA, P.; PAREDES-GARCIA, V.; VENEGAS-YAZIGI, D.; SILVA, I.; MAGON, C.; SANTANA, R. C. D.; AUDEBRAND, N.; MANZUR, J.; SPODINE, E. Magnetic properties of composites based on the intercalation of zn ii and cu ii bimetallic macrocyclic complexes in the mnps 3 phase. **RSC Advances**, v. 7, n. 53, p. 33305–33313, 2017.
- 102 FUENTEALBA, P.; CORTES, C.; MANZUR, J.; PAREDES-GARCÍA, V.; VENEGAS-YAZIGI, D.; SILVA, I.; SANTANA, R. de; MAGON, C.; SPODINE, E. Magnetic behaviour of bimetallic layered phases m 0.2 mn 0.8 ps 3· 0.25 h 2 o (m= zn ii, cu ii, ni ii, co ii). **Dalton Transactions**, v. 46, n. 41, p. 14373–14381, 2017.
- 103 MOLLA, A. R.; RODRIGUES, A. M.; SINGH, S. P.; LANCELOTTI, R. F.; ZANOTTO, E. D.; RODRIGUES, A.; DOUSTI, M. R.; CAMARGO, A. S.; MAGON, C. J.; SILVA, I. D. et al. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 1963–1975, 2017.
- 104 LEONES, R.; REIS, P.; SABADINI, R.; RAVARO, L.; SILVA, I.; CAMARGO, A. de; DONOSO, J.; MAGON, C.; ESPERANÇA, J.; PAWLICKA, A. et al. A luminescent europium ionic liquid to improve the performance of chitosan polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 474–485, 2017.
- 105 ALVES, R.; SABADINI, R.; SILVA, I.; DONOSO, J.; MAGON, C.; PAWLICKA, A.; SILVA, M. Binary ce (iii) and li (i) triflate salt composition for solid polymer electrolytes. **Ionics**, p. 1–14, 2017.

Apêndices

APÊNDICE A – PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS DE ESEEM E HYSCORE

Os espectros experimentais de *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM) e *Hyperfine Sublevel Correlation* (HYSCORE) obtidos no espectrômetro são espectros temporais. Assim, é necessário um processamento adequado para obtermos espectros no espaço de frequências, onde podemos comparar as frequências dos sinais observados com as frequências de Larmor de possíveis núcleos que interajam com o centro paramagnético de uma amostra.

A figura 44 exibe o espectro temporal de ESEEM da amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com íons Cu^{2+} . Este espectro temporal é ajustado por um decaimento exponencial (em vermelho na figura) dado por

$$y = C_1 + C_2 e^{-k_1 t} + C_3 e^{-k_2 t}$$

A função de modulação (em preto na figura 44) é, então, obtida a partir da subtração entre o espectro temporal e o decaimento exponencial. À função de modulação é aplicado uma função Hamming para suavizar o final da função de modulação e um *zero-filling* (acrécimo de zeros ao final da função). Só então aplicamos uma Transformada de Fourier

Figura 44 – Espectro temporal de ESEEM da amostra de vidro SiO_2 - CdF_2 - PbF_2 dopado com íons Cu^{2+} (cinza), seu ajuste por um decaimento bi-exponencial (vermelho) e a função de modulação obtida (preto).

para obtermos o espectro no espaço de frequências, como os apresentados nos capítulos 4, 5 e 6.

O processamento do espectro de HYSCORE possui algumas diferenças com relação ao apresentado para espectros de ESEEM. Aqui, ao invés de ajustarmos o espectro temporal por decaimentos exponenciais, fazemos uma correção de linha de base. Após esta correção, aplicamos a função Hamming, o *zero-filling* e a Transformada de Fourier.

APÊNDICE B – LISTA DE PUBLICAÇÕES

A lista que se segue contém as publicações no período referente ao meu doutorado (2014 a 2018).

1 - R. Leones, J. P. Donoso, C. J. Magon, I. D. A. Silva, A. S. S. de Camargo, A. Pawlicka, M. M. Silva. Ionic, paramagnetic and photophysical properties of a new biohybrid material incorporating copper perchlorate. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 76-81, 2015.

2 - Renata S Manzan, José P Donoso, Claudio J Magon, Igor d'Anciães A Silva, Christian Rüssel, Marcelo Nalin. Optical and Structural Studies of Mn^{2+} Doped $SbPO_4$ -ZnO-PbO Glasses. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 2607 - 2614, 2015.

3 - V. Volpi, M. Montesso, S. L. J. Ribeiro, W. R. Viali, C. J. Magon, I. D. A. Silva, J. P. Donoso, M. Nalin. Optical and structural properties of Mn^{2+} doped $PbGeO_3$ - $SbPO_4$ glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 431, p. 135-139, 2016.

4 - R. Alves, J. P. Donoso, C. J. Magon, I. D. A. Silva, A. Pawlicka, M. M. Silva. Solid polymer electrolytes based on chitosan and europium triflate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 307-312, 2016.

5 - R. F. P. Pereira, J. P. Donoso, C. J. Magon, I. D. A. Silva, M. A. Cardoso, M. C. Gonçalves, R. C. Sabadini, A. Pawlicka, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva. Ion conducting and paramagnetic d-PCL (530)/siloxane-based biohybrids doped with Mn^{2+} ions. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 804-813, 2016.

6 - P. Fuentealba, V. Paredes-Garcia, D. Venegas-Yazigi, I. D. A. Silva, C. J. Magon, R. C. de Santana, N. Audebrand, J. Manzur, E. Spodine. Magnetic properties of composites based on the intercalation of Zn(II) and Cu(II) bimetallic macrocyclic complexes in the $MnPS_3$ phase. **RSC Advances**, v. 7, p. 33305 - 33313, 2017.

7 - P. Fuentealba, C. Cortes, J. Manzur, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, I. D. A. Silva, R. C. de Santana, C. J. Magon, E. Spodine. Magnetic behaviour of bimetallic layered phases $M'_{0.2}Mn_{0.8}PS_3 \cdot 0.25 H_2O$ ($M' = Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)$). **Dalton Transactions**, v. 46, p. 14373 - 14381, 2017.

8 - A. R. Molla, A. M. Rodrigues, S. P. Singh, R. F. Lancelotti, E. D. Zanotto, A. Rodrigues, M. R. Dousti, A. S. S. de Camargo, C. J. Magon, I. D. A. Silva. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, p. 1963 - 1975, 2017.

9 - R. Leones, P. M. Reis, R. C. Sabadini, L. P. Ravaro, I. D. A. Silva, A. S. S. de

Camargo, J. P. Donoso, C. J. Magon, J. M. S. S. Esperança, A. Pawlicka, M. M. Silva. A luminescent europium ionic liquid to improve the performance of chitosan polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 474 - 485, 2017.

10 - R. Alves, R. C. Sabadini, I. D. A. Silva, J. P. Donoso, C. J. Magon, A. Pawlicka, M. M. Silva. Binary Ce(III) and Li(I) triflate salt composition for solid polymer electrolytes. **Ionics**, 2017. DOI: 10.1007/s11581-017-2355-8.

11 - I. D. A. Silva, J. P. Donoso, C. J. Magon, M. Chiesa, C. E. Tambelli, S. H. Santagneli, S. J. L. Ribeiro, M. A. P. Silva, A. C. M. Rodrigues. Magnetic Resonance and conductivity study of lead-cadmium fluorosilicate glasses and glass-ceramics. Submetido para publicação na revista Journal of Physical Chemistry C.

12 - M. Montesso, D. Manzani, I. D. A. Silva, J. P. Donoso, C. J. Magon, M. Chiesa, M. Nalin. Synthesis and Characterization of a new SbPO_4 - GeO_2 glass system. Texto em produção.

13 - E. Benavente, I. D. A. Silva, J. P. Donoso, C. J. Magon, G. Gonzalez. IR, UV-Vis and EPR characterization of copper-doped bentonite clays. Texto em produção.

APÊNDICE C – RESUMO DOS TRABALHOS PUBLICADOS QUE NÃO SE ENCONTRAM NO TEXTO

1 - *Ionic, paramagnetic and photophysical properties of a new biohybrid material incorporating copper perchlorate*

Figura 45 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K das amostras de d-PCL₈Cu(ClO₄)₂ (A), d-PCL₁₀Cu(ClO₄)₂ (B) e d-PCL₂₀Cu(ClO₄)₂ (C). As simulações numéricas encontram-se nas linhas pontilhadas. As inserções D e E exibem, respectivamente, o espectro de ESEEM no espaço de frequências e temporal da amostra d-PCL₈Cu(ClO₄)₂.

Fonte: LEONES et.al. (82).

Este estudo envolveu a investigação do ambiente químico dos íons Cu²⁺ em eletrólitos poliméricos d-PCL (di-uretano poli(ϵ -caprolactona)) dopados com perclorato de cobre (Cu(ClO₄)₂). Estes eletrólitos possuem aplicações em instrumentos eletroquímicos com a vantagem de produzirem baixo impacto ambiental. As amostras foram sintetizadas por nossos colaboradores da Universidade do Minho, Portugal, e, além das análises feitas por técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), foram realizados experimentos de condutividade e fotoluminescência. Os espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K, mostrados na figura 45 exibem espectros típicos do íon Cu²⁺ isolado em simetria axial. Através da simulação numérica destes espectros, os parâmetros do Hamiltoniano de Spin foram obtidos e, com eles, pudemos calcular os parâmetros de covalência α^2 e β^2 . Os valores obtidos para estes parâmetros, em torno de 0,94 e 0,92 respectivamente, indicam que tanto as ligações σ quanto as ligações π entre o íon Cu²⁺ e seus ligantes são moderadamente iônicas. Além disso, coo modelo empírico de Blumberg e Peisach, que correlaciona os valores de $g_{\parallel}$ e $A_{\parallel}$ com o envolvimento de átomos de oxigênio e nitrogênio na complexação do íon Cu²⁺, observamos que apenas átomos de oxigênio atuam na complexação dos íons Cu²⁺ nas amostras estudadas. Este resultado foi corroborado

pelos experimentos de ESEEM realizados na amostra $\text{d-PCL}_8\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Os espectros de ESEEM obtido em 3300 G, exibidos nas inserções D e E da figura 44, mostram apenas a interação hiperfina entre os íon Cu^{2+} e prótons (^1H), indicando que os átomos de nitrogênio presentes na amostra não participam da complexação dos íons Cu^{2+} .

2 - Optical and Structural Studies of Mn^{2+} Doped $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ Glasses

Figura 46 – (a) Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K das amostras de vidros $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ dopados com diferentes concentrações de MnO. (b) Dependência da intensidade do sinal em $g \approx 2,0$ com a concentração de MnO da amostra.

Fonte: MANZAN et.al. (97).

Neste estudo, investigamos possíveis mudanças estruturais ocorridas na amostra devido a variação da concentração de íons Mn^{2+} em vidros de matriz $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$. Estes vidros são luminescentes e emitem entre o verde e o vermelho dependendo da vizinhança do íon Mn^{2+} e da composição do vidro. As amostras, com concentrações de MnO variando de 0,5 mol% a 10 mol%, foram sintetizadas por nossos colaboradores da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, e, além das análises realizadas por RPE, as amostras foram analisadas por Raman, UV-Vis e luminescência. Os espectros de RPE de onda contínua e em 50 K encontram-se expostos na figura 46a. Para todas as amostras, observamos dois sinais: um deles em $g \approx 2,0$ e outro em $g \approx 4,3$. O primeiro é usualmente atribuído a íons Mn^{2+} isolados na matriz do vidro em sítios de simetrias próximas a octaédrica ou cúbica enquanto que o segundo pode ser atribuído a íons Mn^{2+} em sítios de simetria rômica sujeitos a intensos campos cristalinos. A figura 46b exibe o aumento, praticamente linear, da intensidade do sinal em $g \approx 2,0$ com o aumento da concentração de MnO no vidro. Analisando os espectros da figura 46a, observamos que, para as amostras menos concentradas (0,5 mol% e 3 mol%), o valor do fator-g ($g = 2,005$) encontra-se próximo ao do elétron livre ($g = 2,0023$). Para concentrações de MnO maiores, o valor do fator-g muda para 2,022 (5 mol%) e 2,037 (10 mol%). Esta mudança no valor do fator-g para valores maiores do que 2,0023 indica um caráter mais covalente no ambiente do íon

Mn^{2+} nos vidros estudados.

3 - Optical and structural properties of Mn^{2+} doped $PbGeO_3 - SbPO_4$ glasses and glass-ceramics

Figura 47 – A esquerda, os espectros de RPE de onda contínua em banda X da amostra do vidro $PbGeO_3 - SbPO_4$ e da vitrocerâmica dopados com MnO (linha preta) e a derivada dos espectros experimentais (linha vermelha). A direita, a simulação numérica do espectro experimental da vitrocerâmica.

Fonte: VOLPI et.al. (98).

Neste estudo, investigamos o ambiente de coordenação de íons Mn^{2+} em vidros e vitrocerâmicas de matriz $PbGeO_3 - SbPO_4$ dopados com $MnCl_2$. Estes vidros possuem várias aplicações em fotônica por combinarem os efeitos magneto-ópticos de vidros dopados com íons Mn^{2+} com as propriedades ópticas de vidros que contém metais pesados em sua composição. As amostras estudadas foram sintetizadas por nossos colaboradores da Universidade Federal de São Carlos. A figura 47 exhibe os espectros de RPE de onda contínua em banda X do vidro e da vitrocerâmica estudados. Como se observa, dois sinais estão presentes: um em $g \approx 2,0$ e um em $g \approx 4,0$. O sinal em $g \approx 2,0$ é usualmente atribuído a íons Mn^{2+} isolados na matriz do vidro em sítios de simetrias próximas a octaédrica ou cúbica enquanto que o sinal em $g \approx 4,0$ pode ser atribuído a íons Mn^{2+} em sítios de simetria rômbrica sujeitos a intensos campos cristalinos. A derivada dos espectros observados foi calculada para melhorar a resolução das linhas hiperfinas típicas do espectro do íon Mn^{2+} . Simulações numéricas foram realizadas para o sinal em $g \approx 4,0$ observado no espectro da vitrocerâmica e foram necessários três sítios do íon Mn^{2+} com ambas interações Zeeman e hiperfina isotrópicas para a correta simulação deste sinal (linhas D, E e F na figura 47). Superposto ao sinal destes três sítios, aparece um sinal largo centrado em $g = 4,269$ (linha C na figura 47). Os valores da constante de acoplamento hiperfino A obtidos através da simulação numérica ficaram entre 80 e $97 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e indicam que as ligações entre o íon Mn^{2+} e seus ligantes são moderadamente iônicas.

Figura 48 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 15 K das amostras de quitosana_nEu(trif)₃ para $n = 33,88\%$, $42,99\%$ e $50,04\%$.

Fonte: ALVES et.al. (99).

4 - Solid polymer electrolytes based on chitosan and europium triflate

Este estudo envolveu a investigação do ambiente de coordenação e estado de oxidação de íons de Európio em polímeros eletrolíticos baseados em quitosana. Estes materiais possuem uma vasta aplicabilidade pois combinam a condução iônica da quitosana, que é um polímero biodegradável que está sendo bastante utilizado para substituir eletrólitos poliméricos a base de petróleo, como o PEO, e íons Eu^{3+} , que possuem boas propriedades ópticas. As amostras foram sintetizadas por nossos colaboradores na Universidade do Minho, Portugal, e, além das análises de RPE, foram realizadas análises de condutividade, TGA e DSC. Dos dois possíveis estados de oxidação dos íons de európio, $2+$ e $3+$, o íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica $4f^6$, o que o torna diamagnético. Assim, apenas o íon Eu^{2+} (configuração eletrônica $4f^7$ e estado fundamental $^8S_{7/2}$) pode ser detectado por RPE. A figura 48 exhibe os espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 15 K para amostras de quitosana_nEu(trif)₃ ($n = 33,88\%$, $42,99\%$ e $50,04\%$). Os espectros mostram sinais mais intensos em $g \approx 2,0$ e $g \approx 4,3$ e sinais menos intensos em $g \approx 2,5$ e $g \approx 3,4$. Estes espectros, chamados espectros em U, são usualmente observados para íons de terras raras com estado fundamental S (como Gd^{3+} e Eu^{2+}) em sítios de baixa simetria em materiais amorfos, como vidros. Para $n = 33,88\%$, os íons Eu^{2+} encontram-se isolados enquanto que, ao aumentarmos a concentração de európio nas amostras, o espectro exhibe alargamento das linhas e há perda de resolução, o que é geralmente causado por acoplamentos magnéticos dipolares e interação de troca entre íons Eu^{2+} próximos.

Figura 49 – (a) Espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K das amostras de d-PCL dopadas com $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ e suas simulações numéricas. (b) Componentes da simulação numérica da amostra menos concentrada ($n = 100$).

Fonte: PEREIRA et.al. (100).

5 - Ion conducting and paramagnetic d-PCL (530)/siloxane-based bi-hybrids doped with Mn^{2+} ions

Este estudo foca-se na investigação de propriedades paramagnéticas de íons Mn^{2+} em membranas d-PCL. Neste caso, a incorporação de íons de manganês no eletrólito foi realizada para que as membranas possuíssem condutividade iônica e propriedades paramagnéticas. As amostras foram sintetizadas por nossos colaboradores na Universidade do Minho, Portugal, e, além da análise por RPE, análises de DSC, TGA, XRD, POM, condutividade iônica e FT-IR foram realizadas. A figura 49 exhibe os espectros de RPE de onda contínua em banda X e em 50 K das amostras de membranas d-PCL dopadas com $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$. O valor de n representa o número de repetições do polímero por íon Mn^{2+} . Assim, $n = 100$ representa a amostra com menor concentração de Mn^{2+} e $n = 20$ representa a amostra com maior concentração de Mn^{2+} . O único sinal observado, em $g \approx 2,0$, é típico do íon Mn^{2+} isolado em simetrias próximas a octaédrica ou cúbica. Simulações numéricas foram realizadas e mostraram a presença de dois sítios do íon Mn^{2+} , espécies I e II. Para a espécie I, os parâmetros do Hamiltoniano de Spin obtidos através das simulações indicam a complexação de íons Mn^{2+} no polímero em sítios axiais enquanto que, para a espécie II, os parâmetros do Hamiltoniano de Spin indicam que existem íons Mn^{2+} não complexados no polímero. Ainda, a constante de acoplamento hiperfino A possui valores próximos a $90 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ para as amostras estudadas, indicando que as ligações do íon Mn^{2+} com seus ligantes é moderadamente iônica.

Figura 50 – Espectros de RPE de onda contínua em banda X em diferentes temperaturas para as amostras de MnPS_3 (esquerda), KMnPS_3 (centro), $\text{K}[\text{Zn}_2\text{L}]\text{MnPS}_3$ e $\text{K}[\text{Cu}_2\text{L}]\text{MnPS}_3$ (direita).

Fonte: FUENTEALBA et.al. (101).

6 - Magnetic properties of composites based on the intercalation of Zn(II) and Cu(II) bimetallic macrocyclic complexes in the MnPS_3 phase

Neste estudo, investigamos as propriedades magnéticas de compósitos obtidos pela intercalação de íons Zn^{2+} e Cu^{2+} na fase MnPS_3 . Estes compostos são laminares e possuem aplicação em reações de intercalação. As amostras foram sintetizadas por nossos colaboradores na Universidade do Chile e, além das análises de RPE, experimentos de difração de raios X e susceptibilidade magnética foram realizados. Inicialmente, analisamos apenas a fase MnPS_3 , cujos espectros de RPE de onda contínua em banda X para diferentes temperaturas encontra-se a esquerda na figura 50. Estes espectros exibem apenas uma linha loretziana que, a medida que a temperatura diminui, torna-se menos intensa e mais alargada. A presença deste sinal isotrópico em todas as temperaturas indica que os íons Mn^{2+} são todos magneticamente equivalentes e estão acoplados por interações de troca no regime de *exchange narrowing*. Aqui, a interação de troca é responsável por não observarmos a estrutura hiperfina típica do íon Mn^{2+} em todas as temperaturas. Para o compósito KMnPS_3 , os espectros de RPE de onda contínua em banda X, exibidos ao centro na figura 50, mostram um comportamento diferente. Acima de 20 K temos apenas uma linha loretziana isotrópica como na fase MnPS_3 . Abaixo de 20 K, contudo, o espectro torna-se alargado e com alguma estrutura. Todavia, não observamos a estrutura hiperfina típica do íon Mn^{2+} em nenhuma temperatura. Assim, podemos concluir que estes espectros também são dominados pela interação de troca, que colapsa o espectro acima de 20 K. Os espectros de RPE de onda contínua em banda X dos compósitos $\text{K}[\text{Zn}_2\text{L}]\text{MnPS}_3$ e $\text{K}[\text{Cu}_2\text{L}]\text{MnPS}_3$, mostrados a direita na figura 50, são bastante similares ao do compósito KMnPS_3 , sendo interpretado da mesma forma. Aqui, contudo, o espectro entre 6 K e 20 K expande-se por uma região de campo magnético grande, sendo possível observarmos mudanças de posição dos picos. Ainda, para os compósitos $\text{K}[\text{Zn}_2\text{L}]\text{MnPS}_3$ e $\text{K}[\text{Cu}_2\text{L}]\text{MnPS}_3$, o colapso das linhas ocorre a partir de 30 K. Isto pode ser devido ao fato

de que a curva de magnetização destes compósitos é muito alargada.

7 - Magnetic behaviour of bimetallic layered phases $M'_{0.2}Mn_{0.8}PS_3 \cdot 0.25 H_2O$ ($M' = Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)$)

Figura 51 – Comportamento da largura de linha e do fator-g das amostras analisadas (esquerda) e derivada do produto $I_{DIN} \times T$ com respeito a temperatura (direita).

Fonte: FUENTEALBA et.al. (102).

Este estudo fica-se nas propriedades magnéticas de compósitos do tipo $M'MnPS_3$ ($M' = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$ e Co^{2+}). As amostras foram sintetizadas por nossos colaboradores na Universidade do Chile e, além das análises de RPE, experimentos de susceptibilidade magnética e magnetização foram realizados. Os espectros de RPE de onda contínua em algumas temperaturas para os compósitos estudados não apresenta resolução de estrutura hiperfina para nenhuma das amostras e são similares ao do compósito $MnPS_3$, o que evidencia a importância do *exchange narrowing* nestas amostras como fenômeno dominante. Contudo, para os compósitos $CuMnPS_3$, $ZnMnPS_3$ e $NiMnPS_3$, o início do alargamento das linhas ocorre em temperaturas diferentes e, para o compósito $CoMnPS_3$, não há diminuição na intensidade do sinal, que continua crescendo conforme diminuimos a temperatura. Analisando o comportamento da largura de linha e do fator-g com respeito a temperatura (a esquerda na figura 51, observamos que os parâmetros apresentam um comportamento semelhante sendo que, para os compósitos com Co^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , este comportamento apresenta um degrau próximo a 100 K, similar ao observado para a fase $MnPS_3$ pura. Para o compósito com Cu^{2+} , entrem tando, o comportamento desses

parâmetros com a temperatura apresenta um crescimento tipo hipérbole. Analisando a variação da intensidade integrada dos sinais de RPE (I_{DIN}) com respeito a temperatura, todas as amostras apresentam um comportamento similar, com um degrau entre 70 K e 100 K. Contudo, para a amostra com Co^{2+} , o comportamento em questão é diferente das demais pois, após o degrau, a intensidade integrada do sinal de RPE diminui um pouco e se mantém praticamente constante. Por fim, ao analisarmos a derivada do produto $I_{DIN} \times T$ com relação a temperatura, exibido a direita na figura 51, vemos, para todas as amostras, duas temperaturas críticas, isto é, existem duas temperaturas nas quais ocorre uma transição de fase magnética. A exceção, novamente, é o composto CoMnPS_3 , que não apresenta máximos observáveis na derivada de $I_{DIN} \times T$ com relação a temperatura. Comparando os dados de RPE com os dados de susceptibilidade, vemos que são coerentes e que as temperaturas de transição de fase são observadas com mais clareza pela análise dos espectros de RPE.

8 - Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics

Figura 52 – (A) Processo de deconvolução do espectro temporal de ESEEM da amostra GN2-100h, (B) função de decaimento do eco para as amostras estudadas em escala logarítmica, (C) variação da amplitude do eco, tempo de relaxação spin-rede T_M e parâmetro k com respeito ao tempo de tratamento térmico de cada amostra. A direita, o espectro de ESEEM no espaço de frequências obtido para a amostra GN2-100h para diferentes valores de campo magnético. A inserção mostra o comportamento da frequência dos picos com o campo magnético utilizado no experimento.

Fonte: MOLLA et.al. (103).

Neste estudo, investigamos o estado de oxidação e o ambiente de coordenação em vidros e vitrocerâmicas de matriz $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dopados com íons de Cério. Estas vitrocerâmicas possuem potencial de aplicação como substrato fotovoltaico, pois possuem baixo coeficiente de expansão térmica, aplicações estruturais e balísticas, pois possuem propriedades mecânicas apropriadas. As amostras foram preparadas por nossos colaboradores da Universidade Federal de São Carlos. Além das análises de RPE, experimentos de DSC, difração de raios X, TEM, FT-IR, UV-VIs e experimentos para avaliação das propriedades mecânicas das amostras foram realizados. Como os espectros de

RPE de onda contínua em banda X não evidenciaram a presença de íons Ce^{3+} em nenhuma das amostras, utilizamos técnicas de RPE pulsada para obtermos informações acerca do ambiente de coordenação dos íons de Cério. Os espectros de EDFS das amostras estudadas mostram um sinal largo com oscilações causadas por efeitos de modulação nuclear, uma vez que utilizamos um valor de τ relativamente baixo (800 ns) para aumentarmos a relação sinal-ruído. Para valores maiores de τ , estas oscilações desaparecem. Estes espectros são similares aos reportados na literatura para vidros contendo íons Ce^{3+} . Experimentos de ESEEM 2 pulsos foram realizados nas amostras dopadas com Cério e foram analisados pelo método KBDM. Através desta análise, observamos que o decaimento do eco para as amostras GN2 e GN2-2h não segue um decaimento exponencial (figura 52B). Como o tratamento térmico não altera a distribuição espacial dos íons Ce^{3+} nas amostras, uma vez que o tempo de relaxação spin-spin calculado encontra-se entre 350 ns e 400 ns (figura 52C, uma possível explicação para esse resultado é a influência da relaxação spin-rede. Analisando a variação do parâmetro k , exibido na inserção da figura 52C, vemos que ele é maior para as amostras GN2 e GN2-2h, evidenciando que estas amostras possuem maior anisotropia na interação hiperfina, o que ocorre em materiais amorfos. A figura 52 exibe, a direita, o espectro de ESEEM no espaço de frequências para a amostra GN2-100h para diferentes valores de campo magnético. Através do gráfico de frequência do pico vs campo magnético (inserção na figura), obtemos o fator giromagnético $\gamma = 1,11 \text{ kG/MHz}$, que corresponde ao valor de γ para o núcleo ^{27}Al . Assim, fica claro que os íons Ce^{3+} na amostra interagem via interação hiperfina com núcleos ^{27}Al apenas.

9 - A luminescent europium ionic liquid to improve the performance of chitosan polymer electrolytes

Figura 53 – A esquerda, os espectros de RPE de onda contínua em banda X em diferentes temperaturas para a amostra quitosana_{0,5}[C₂min][Eu(SCN)₄]. A direita, o espectro desta amostra em 10 K na região $g \approx 2,0$ (a), o espectro sem a linha de base (b) e sua simulação numérica (c).

Fonte: LEONES et.al. (104).

Este estudo foca-se na investigação do estado de oxidação e no ambiente de coordenação de íons de Európio em eletrólitos poliméricos a base de quitosana. Estes materiais possuem aplicações em dispositivos emissores de luz, displays, sensores, dispositivos médicos e de análise biológica. As amostras foram preparadas por nossos colaboradores da

Universidade do Minho, Portugal. Além das análises de RPE, experimentos de TGA, DSC, XRD, SEM, AFM e condutividade iônica foram realizados. Os espectros de RPE de onda contínua em banda X das amostras quitosana_n[C₂min][Eu(SCN)₄] (n = 0,5, 1, 2 e 4) mostram dois sinais. Um deles, em $g \approx 4,4$, aumenta de intensidade quando aumentamos a concentração de európio (diminuição de n). Para altas concentrações, n = 0,5, este sinal diminui e um sinal largo aparece, evidenciando que os íons de európio interagem por acoplamentos dipolo-dipolo (sinais em $g \approx 4,8$ foram reportados como devido a íons 4f⁷, como Gd³⁺ e Eu²⁺ em sítios de baixa simetria e intensos campos cristalinos). O outro sinal, em $g \approx 2,0$, permanece inalterado conforme variou-se n. Para n = 0,5, este sinal apresenta estrutura (a esquerda na figura 53). Aqui, utilizamos o método KBDM para remover esta linha de base larga e conseguirmos simular numericamente os espectros. A figura 53 mostra, a direita, o resultado do método KBDM para a remoção da linha de base larga e a simulação numérica obtida. Esta simulação foi realizada considerando-se um spin eletrônico $S = 5/2$ interagindo com um spin nuclear $I = 5/2$. Contudo, o espectro observado e o valor da constante de acoplamento hiperfino A são similares aos reportados para íons Mn²⁺ em polímeros e vidros. No caso, a constante de acoplamento hiperfino obtida pela simulação numérica, $A \approx 90$ G, é muito maior do que as reportadas para os isótopos ¹⁵¹Eu e ¹⁵³Eu, entre 33 G e 35 G e entre 14 G e 15 G respectivamente.

10 - Binary Ce(III) and Li(I) triflate salt composition for solid polymer electrolytes

Figura 54 – Espectro em banda X de EDPS (a), ESEEM (b) e HYSCORE (c) da amostra quitosana:Ce(CF₃SO₃)₃ em 6 K com campo magnético em 4500 G.

Fonte: ALVES et.al. (105).

Neste estudo, investigamos o ambiente de coordenação de íons Ce³⁺ em polímeros eletrolíticos de composição quitosana:Ce(CF₃SO₃)₃ utilizando técnicas de RPE. Estes polímeros possuem aplicações em eletroquímica. As amostras, sintetizadas por nossos colaboradores na Universidade do Minho, Portugal, também foram analisadas por TGA, DSC, condutividade iônica, difração de raios X, SEM e AFM. Como não obtivemos sinal de RPE de onda contínua para as amostras, utilizamos técnicas de RPE pulsado para a

investigação. O espectro de EDFS (figura 54a) exibe um sinal largo, com, aproximadamente, 10^4 G de extensão, que pode ser atribuído a íons Ce^{3+} e os valores $g_{\parallel} = 0,3$ e $g_{\perp} = 1,61$, encontram-se próximos aos calculados para o duplete $M_J = \pm 1/2$. O desvio pode ser devido a mistura do estado fundamental $^2F_{5/2}$ com o primeiro estado excitado $^2F_{7/2}$. No espectro de ESEEM (figura 54b), observamos um pico intenso próximo de 19 MHz e um pico de baixa intensidade próximo a 5 MHz. Estes picos foram atribuídos a interação hiperfina entre o íon Ce^{3+} e núcleos ^1H e ^{13}C , respectivamente. É interessante salientar que nenhum pico próximo a 18 MHz, que seria indicação da interação entre o íon Ce^{3+} com núcleos ^{19}F , foi observado. O espectro de HYSCORE (figura 54c) exibe apenas um sinal oriundo da interação do íon paramagnético com núcleos ^1H . Novamente, nenhum sinal que possa ser atribuído a interação do centro paramagnético com núcleos ^{19}F foi observado. Através da simulação numérica do espectro de HYSCORE, foi possível estimarmos a distância Ce-H em 0,28 nm. Esta distância é consistente com a distância entre cátions e prótons em macromoléculas encontrada na literatura.