

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

JOSÉ FERNANDO LIMA

**Ressonância paramagnética eletrônica pulsada em materiais vítreos e
amorfos**

v.1

São Carlos

2006

JOSÉ FERNANDO DE LIMA

Ressonância paramagnética eletrônica pulsada em materiais vítreos e amorfos

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

v.1

São Carlos

2006

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

Lima, José Fernando de

Ressonância paramagnética eletrônica pulsada em materiais vítreos e amorfos / José Fernando de Lima; orientador Cláudio José Magon. -- São Carlos, 2006.
145 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física.
Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

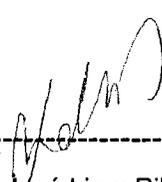
1. Ressonância paramagnética eletrônica. 2. Materiais amorfos. 3. Vidros. I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ FERNANDO DE LIMA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06/10/2006.

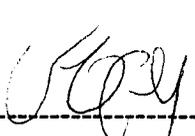
COMISSÃO JULGADORA:



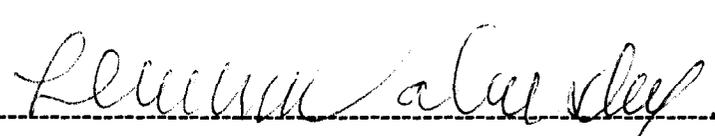
Prof. Dr. Cláudio José Magon (Orientador e Presidente) – IFSC/USP



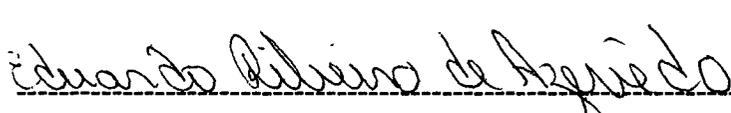
Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro – UNESP



Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff – UNESP



Profa. Dra. Ligya Christina de Moura Walmsley – UNESP



Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo – IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador, Prof. Cláudio José Magon, pela oportunidade de realizar este trabalho, amizade, confiança, paciência, boa vontade e pelos conselhos sempre válidos.

Ao Prof. Otaciro Rangel Nascimento pelas discussões, ajuda nas simulações e nas medidas.

Ao Prof. Pedro Donoso pela ajuda e discussões.

Ao Prof. Antonio José da Costa Filho pelo apoio.

Aos amigos do Laboratório de Ressonância Magnética: Isabel, Ronny, Renata e Leandro.

Aos amigos do Grupo de Biofísica “Sérgio Mascarenhas”: Bel, Possato, Beto, Ester, Lia, Alessandra, Sheila e Fernando.

À Wladerez, do Serviço de Pós-Graduação, pela ajuda, boa vontade, empenho e paciência comigo.

Às bibliotecárias do IFSC pela simpatia e atenção.

À Andressa pelo amor, carinho, paciência, compreensão, ajuda e “puxões de orelha”.

Aos meus pais e irmãos pelo amor, ajuda e apoio incondicionais.

À Capes, Fapesp e CNPq.

Índice

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
1 Introdução.....	5
2 Conceitos teóricos.....	8
2.1 Fundamentos de RPE Pulsada.....	8
2.1.1 O Espectrômetro de RPE Pulsada.....	8
2.1.2 Hamiltoniano de Spin.....	9
2.1.2.1 Interação Zeeman eletrônica.....	10
2.1.2.2 Interação de campo zero.....	10
2.1.2.3 Interação elétron-núcleo.....	11
2.1.2.4 Interação Zeeman nuclear.....	12
2.1.2.5 Interação quadrupolar nuclear.....	13
2.1.2.6 Hamiltoniana efetiva.....	13
2.1.3 Equações de Bloch.....	14
2.1.4 O eco de spins.....	24
2.1.5 Técnicas especiais da RPE pulsada.....	34
2.1.5.1 Eco estimulado.....	34
2.1.5.2 Ciclagem de fase.....	37
2.1.5.3 Tempo de relaxação longitudinal (T_1).....	40
2.1.5.4 Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM).....	42
2.1.5.5 ESEEM dois pulsos.....	45
2.1.5.6 ESEEM três pulsos.....	48
2.1.5.7 Echo Detected Field Sweep (EDFS).....	49
3 Estudo da Cristalização Nanofásica em Vidros Foto-Termo-Refrativos por Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	51
3.1 Introdução.....	51
3.2 Experimental.....	54
3.3 Resultados e Discussões.....	56
3.3.1 RPE CW.....	56
3.3.2 EDFs.....	57
3.3.3 ESEEM dois pulsos.....	61
3.4 Conclusões.....	67
4 Estudo do Gel Pentóxido de Vanádio por RPE.....	69
4.1 Introdução.....	69
4.2 Experimental.....	71
4.3 Resultados e discussões.....	72
4.3.1 Resultados prévios de EPR CW.....	72
4.3.2 RPE pulsada.....	78
4.4 Conclusões.....	92
5 Estudo da mudança estrutural foto-induzida em filmes de vidros a base de polifosfato de antimônio.....	94
5.1 Introdução.....	94

5.2	<i>Experimental</i>	95
5.3	<i>Resultados e Discussões</i>	97
5.3.1	RPE CW	98
5.3.2	RPE pulsada	101
5.4	<i>Conclusões</i>	110
6	Simulação computacional de espectros de RPE de onda contínua	112
7	Apêndice - The harmonic inversion of the field-swept fixed-frequency resonance spectrum	115
7.1	ABSTRACT	115
7.2	<i>Introduction</i>	115
7.3	<i>Theory, results and discussion</i>	118
7.3.1	Example 1: the diagonal case.	125
7.3.2	The filter diagonalization method (FDM)	128
7.3.3	Example 2: the non-diagonal case.	131
7.3.4	Example 3: the singular case	133
7.3.5	Limitations of the proposed method.	135
7.4	<i>Conclusions</i>	136
7.5	<i>Acknowledgements</i>	137
8	Referências	138

Índice de Figuras

Figura 2-1: Diagrama esquemático de um espectrômetro de RPE pulsada.....	8
Figura 2-2: Amplitude aproximada das diversas interações do Hamiltoniano de spin.....	14
Figura 2-3: Diagrama que mostra o referencial girante (x',y',z') com relação ao referencial do laboratório (x,y,z). Esse referencial rotaciona na frequência angular ω_{mw} e tem o mesmo sentido de rotação do vetor \mathbf{B}_1	16
Figura 2-4: Rotação da magnetização \mathbf{M} devido à aplicação de um pulso de $\pi/2$ (a) e um pulso de π (b).	18
Figura 2-5: Evolução da magnetização \mathbf{M} com o tempo após a aplicação de um pulso de $\pi/2$, alinhado ao longo do eixo x do referencial girante, para (a) componente da magnetização ao longo do eixo x do referencial girante e para (b) ao longo do eixo z	21
Figura 2-6: Evolução da magnetização \mathbf{M} no plano transversal para ω_{mw} fora da condição de ressonância (isto é, $\Omega \neq 0$). (a) o eixo x do referencial girante e para (b) o eixo y	23
Figura 2-7: Descrição fenomenológica do FID.	25
Figura 2-8: (a) Um pulso de radiação monocromática de duração τp . (b) O espectro de frequências do pulso, descrito pela eq.2-22.....	29
Figura 2-9: Situação experimental na qual o tempo morto (correspondente à área demarcada em azul) impede a observação parte inicial do sinal de FID.	31
Figura 2-10: Evolução da magnetização em um experimento típico para observar o eco de spins através de uma seqüência de dois pulsos.	32
Figura 2-11: Diagrama simplificado mostrando a seqüência de pulsos utilizada para medir o tempo de memória T_m . A amplitude do eco como função do intervalo entre os pulsos, τ , é parametrizada pelo tempo de memória de fase T_m	33
Figura 2-12: Seqüência de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).	33
Figura 2-13: Formação do eco estimulado. (a) seqüência de pulsos; (b) magnetização no plano xy depois do primeiro período de evolução τ ; (c) situação após o segundo pulso de $\pi/2$ e o decaimento da magnetização transversal; (d) situação imediatamente após o terceiro pulso de $\pi/2$ e (e) formação do eco depois do segundo período de evolução τ	35
Figura 2-14: Diagrama ilustrando o mecanismo na geração do eco estimulado. (a) Componente longitudinal da magnetização logo após o segundo pulso. (b) Transformada de Fourier do espectro mostrado em (a), que corresponde ao eco estimulado.	36
Figura 2-15: Visualização de todos os ecos e FIDs induzidos por uma seqüência de 3 pulso de $\pi/2$. Na figura aparecem 3 ecos primários (EP), um eco estimulado (ES) e um eco refocalizado (ER).....	38
Figura 2-16: Ilustração do experimento de inversão-recuperação. (a) T_1 é obtido com uma seqüência de três pulsos (π)- T -($\pi/2$)- τ (π), onde a amplitude do eco é medida em função de T e o intervalo de tempo τ entre o segundo e o terceiro pulso é mantido fixo. (b) mostra a variação da intensidade do eco como função de T	41
Figura 2-17: Diagrama da seqüência de pulsos de um experimento de ESEEM.....	42

Figura 2-18: Precessão do spin nuclear para diferentes orientações do spin eletrônico.	44
Figura 2-19: a) Diagrama de níveis de energia para um sistema de spins $S = I = 1/2$. b) Espectro esperado mostrando as transições eletrônicas mais intensas (permitidas) e as mais fracas (proibidas).	45
Figura 2-20: (a) Dependência da amplitude do eco em função do tempo de separação entre os pulsos para uma seqüência de ESEEM dois pulsos. (b) Espectro de frequência obtido a partir do processamento do sinal apresentado em (a).	46
Figura 3-1: Espectros de RMN do ^{19}F (a) e ^{23}Na (b) sob rotação em ângulo mágico das amostras A1, A5 e NaF a 16.44 T. Adaptado a partir da referência [30].	53
Figura 3-2: Rede cúbica do NaF.	54
Figura 3-3: Espectros de RPE CW das amostras A5 e A1. Medidas realizadas a 10 K, frequência em 9.477634 GHz, potência de 8.0 mW, frequência modulação 100.00 kHz e amplitude de modulação 15.00 Gauss.	57
Figura 3-4: Espectros de EDFS. Medidas realizadas a 10 K, frequências em torno de 9.75 GHz e com separação entre os pulsos de 250 ns e <i>shot repetition time</i> de 4 ms.	59
Figura 3-5: Espectros de EDFS com supressão por T_1 da amostra A5. Medidas realizadas a 10 K, frequência em 9.753 GHz e com separação entre os pulsos de 250 ns.	60
Figura 3-6: Parte real da amplitude do eco em função do tempo de separação entre os pulsos, τ , para vários valores do tempo de repetição. Medidas realizadas na amostra A5, a 10K, com o campo magnético estático em 3377.00 G, frequência em 9.750 GHz ($g \approx 2.06$) e com separação inicial entre os pulso de 250 ns.	62
Figura 3-7: ESEEM 2 pulsos com supressão por T_1 da amostra A5. Medidas realizadas a 10K, com o campo magnético estático em 3377.00 G, frequência em 9.750 GHz e com separação inicial entre os pulso de 250 ns.	63
Figura 3-8: ESEEM dois pulso realizados em várias posições do espectro. (a) Mostra o espectro de EDFS da amostra A3 com indicações das posições de campo magnético onde foram realizadas as medidas de ESEEM dois pulsos. (b) Mostra as frequências dos picos encontrados nos espectros de ESEEM dois pulsos em (c) contra o campo magnético e seu respectivo ajuste linear. Medidas realizadas a 10 K, frequência em 9.753 GHz e com separação inicial entre os pulsos de 250 ns e <i>shot repetition time</i> de 4 ms.	64
Figura 3-9: ESEEM dois pulsos das amostras A1- A5 em $g \approx 2.06$. Medidas realizadas a 10K, frequência em 9.750 GHz e com separação inicial entre os pulso de 250 ns e <i>shot repetition time</i> de 4 ms.	65
Figura 4-1: Estrutura laminar do xerogel pentóxido de vanádio, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com $n = 1.8$ [42].	70
Figura 4-2: Modelo estrutural proposto para os ligantes do íon V^{4+}	72
Figura 4-3: Espectros de RPE CW do xerogel pentóxido de vanádio, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$, obtidos em função da temperatura. As linhas pontilhadas indicam a posição do campo de duas linhas laterais bem resolvidas. A separação entre essas duas linhas, $A(I)$, é uma estimativa grosseira da separação hiperfina. (figura adaptada a partir de [43])	74

Figura 4-4: Dependência da separação hiperfina com a temperatura, $A(T)$, medidas de acordo com o procedimento descrito na Figura 4-3. A partir deste gráfico uma região de transição, em torno de 287 K, ou 7°C pode ser estimada. (figura adaptada a partir de [43])	75
Figura 4-5: Espectros de RPE CW do xerogel pentóxido de vanádio, $V_2O_5:nH_2O$, e simulações. Os dados experimentais (linha sólida), que foram obtidos a 65K, e a simulação (linha pontilhada) são mostrados em (a). O espectro simulado consiste de um espectro estruturado devido a íons V^{4+} isolados (linha sólida) somado a uma linha de base lorentziana larga (linha pontilhada) como mostrado em (b). Em (b) a linha larga foi subtraída do espectro resultando (em linha cheia) o espectro correspondente aos V^{4+} isolados. Os valores dos parâmetros utilizados nas simulações estão descritos no texto. (figura adaptada a partir de [43])	76
Figura 4-6: Espectros de RPE CW do xerogel pentóxido de vanádio, $V_2O_5:nH_2O$, e simulações. Os dados experimentais (linha sólida), que foram obtidos a 308.8K, e a simulação (linha pontilhada) são mostrados em (a). O espectro simulado consiste de um espectro estruturado devido a íons V^{4+} isolados (linha sólida) somado a uma linha de base lorentziana larga (linha pontilhada) como mostrado em (b). Os valores dos parâmetros utilizados nas simulações estão descritos no texto. (figura adaptada a partir de [43])	77
Figura 4-7: Espectros de EDFS obtidos a 6K para diferentes separações (200, 300 e 400 ns) entre os dois pulsos de durações 12 ns e 14 ns , respectivamente (espectros a esquerda) e, para diferentes larguras de pulsos (0 dB : 12-16 ns , 15 dB : 36-70 ns e 18 dB : 50-70 ns) para uma separação fixa de 230 ns (espectros a direita).....	79
Figura 4-8: (a) Espectro de EDFS realizado em 6K e com separação de 250 ns entre os pulsos de $\pi/2$ e π de durações 36 ns e 62 ns, respectivamente. (b) Integral do espectro de RPE CW mostrado na Figura 4-5 (a).	80
Figura 4-9: Espectro de EDFS no qual são destacadas as posições de campo onde foram realizadas as medidas de ESEEM dois pulsos. As barras laranja indicam a região paralela de cada transição e as barras azuis indicam a região perpendicular, conforme simulação da Figura 4-14.....	81
Figura 4-10: Decaimento do logaritmo da amplitude do eco (2 pulsos) em função do tempo de separação entre os pulsos em três posições de campo magnético. Durações dos pulsos: 12 ns e 14 ns, respectivamente. Somente na medida efetuada em $g = 2.075$ estão presentes as modulações associadas ao núcleo 1H	82
Figura 4-11: Espectros de ESEEM dois pulsos obtidos em diversos campos.	84
Figura 4-12: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas de decaimento do eco em diferentes posições do espectro. A função utilizada no ajuste é uma soma de duas funções exponenciais de intensidades I_a e I_b , respectivamente, e constantes de tempo T_m^A e T_m^B , respectivamente.	86
Figura 4-13: Espectro com simetria axial típico de EDFS e seleções de orientações na esfera. As setas indicam posições em que um espectro de mono-cristal seria observado. A posição (1) corresponde às transições observadas quando o eixo de simetria axial do mono-cristal aponta na direção paralela ao campo e, em (2), perpendicular ao campo.....	88

Figura 4-14: Simulação do espectro de EDFS mostrando a contribuição de cada transição para o espectro total.	89
Figura 5-1 - Espectro de difração de raios-X do $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ produzido [59].	96
Figura 5-2: Espectro de RPE CW do vidro 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% Sb_2O_3 dopado com 2 % de CuO (em vermelho) obtido a 30K e o espectro simulado (em preto).	98
Figura 5-3 – Estrutura para os vidros de $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ - Sb_2O_3 mostrando um átomo de Sb em sítio octaédrico cercado por seis tetraedros PO_4	100
Figura 5-4 – Espectros de RPE obtidos para composição 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% Sb_2O_3 com 2 % de Cu^{2+} , (vermelho) Filme não-irradiado, (azul) Filme irradiado com UV e (preto) vidro precursor. Medidas realizadas a 30K.	100
Figura 5-5: Espectros de EDFS obtidos a 10K. Seqüência de dois pulsos com separação de 180 ns. Freqüência de operação em 9.750 GHz.	101
Figura 5-6: Primeira derivada dos espectros de EDFS mostrados na Figura 5-5.	102
Figura 5-7: Simulação do espectro de EDFS do filme irradiado.	103
Figura 5-8: Decaimento da amplitude do eco em função da separação entre os pulsos para uma seqüência de ESEEM dois pulsos. Medidas realizadas a 10K, campo magnético em 3332 Gauss e freqüência de operação em 9.750 GHz.	105
Figura 5-9 – Espectros ESEEM dois pulsos obtidos a partir das curvas mostradas na Figura 5-8.	106
Figura 5-10: Imagem produzida a partir de espectros de ESEEM dois pulsos obtidos em 64 valores de campo magnético para o vidro precursor. As cores mais escuras representam as intensidades maiores. As linhas destacam os picos referentes à freqüência de Larmor do ^{31}P e a sua segunda harmônica. Medidas realizadas a 10K.	108
Figura 5-11: Espectros ESEEM três pulsos obtidos a 10K com separação entre o primeiro e o segundo pulso de 250 ns. Campo magnético em 3332 Gauss e freqüência de operação em 9.750 GHz.	109
Figura 7-1: Matrix elements $L(i,j)$ as a function of magnetic field x (A1, A2) and corresponding energy level transition (B1, B2) for the electronic spin system $S = 1$ and $I = 1/2$ of Example 1. On the left, solid lines correspond to real component and dashed to imaginary. The x -dependence of the sum of the elements of matrix L , $C(x)$ as defined in the text, is shown in (A3) with the corresponding energy level transitions (B3).	126
Figura 7-2: Energy level transitions diagram for the electronic spin system $S = 2$ and $I = 1$ of Example 2.	132
Figura 7-3: Energy level transitions diagram for the electronic spin system $S = 1$ and $I = 1/2$ of Example 3. The zero-field transition is not shown.	134

Índice de tabelas

Tabela 3-1: Amostras utilizadas e os tratamentos pelos quais cada uma foi submetida.....	55
Tabela 5-1: Valores obtidos a partir de ajustes feitos a partir das curvas da Figura 5-8.	106
Tabela 7-1: Map of the matrix L of Example 1 showing the energy level transition corresponding to each matrix element $L_{ij} = L(i,j)$. For example, the element L(1,3) is associated to the transition between levels 3 and 4; the element L(3,1) is associated to the transition between levels 1 and 2. Energy levels are numbered in ascending order of energy. Just for a guide, the basis functions are displayed in the same sequence as used to build the Hamiltonian matrices. Blank elements means absence of associated transitions.	127
Tabela 7-2: Resonant fields and corresponding transitions calculated for the Example 1. Resonant fields calculated from the eigenvalue equation (eq.7-8) are denoted by Field-EE and those calculated from the differential equation (eq.7-18) by Field-DE. The FDM was used to fit the $C(x)$ data to eq.7-20. The indicated errors correspond to the deviation, in ppm, between the microwave energy and levels separation at each specified resonance field calculated from eq.7-18.....	128

Resumo

A investigação estrutural de materiais desordenados tem grande interesse devido ao rápido progresso de suas aplicações tecnológicas. A ressonância magnética, particularmente a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua (CW) e pulsada, tem demonstrado ser um método altamente sensível para a análise das propriedades físicas e químicas de materiais vítreos e amorfos. Neste trabalho, aplicamos essas técnicas, em particular as técnicas de RPE pulsada, *electron spin echo envelope modulation* (ESEEM) com seqüências de dois e três pulsos e a de *echo detected field sweep* (EDFS) no estudo de três materiais distintos. No primeiro trabalho é apresentado um estudo das mudanças estruturais fotoinduzidas em filmes do sistema vítreo $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dopados com Cu^{2+} . Esse material possui a propriedade de fotocontração quando exposto à luz ultravioleta. As medidas de RPE CW e de EDFs mostram que ocorre uma distorção na estrutura local quando o filme é irradiado por UV. Os espectros de ESEEM mostram a presença e uma linha de ^{31}P que diminui drasticamente quando o filme é irradiado.

O segundo trabalho descreve o estudo do xerogel pentóxido de vanádio, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com $n = 1.8$. Os espectros de RPE CW do V^{4+} na temperatura ambiente exibem uma estrutura hiperfina isotrópica tipicamente observada em líquidos. Em baixas temperaturas (65K) o espectro é anisotrópico e corresponde ao observado para amostras sólidas em pó. As simulações dos espectros CW estão em acordo com os resultados experimentais. Estudos de ESEEM em baixas temperaturas, efetuados para diversos valores do campo externo mostram que as modulações correspondentes aos núcleos ^1H existem somente para as componentes perpendiculares do espectro de

EDFS. Os resultados obtidos são consistentes com o modelo estrutural no qual quatro radicais OH estão situados em posições equivalentes no plano equatorial da estrutura do V^{4+} . Uma molécula de água pode estar localizada no sítio oposto da ligação axial $V=O$.

No terceiro trabalho são estudados vidros foto-termo-refrativos (*photo-thermo-refractive* ou PTR). Vidros PTR do sistema O-Si-Na-Zn-Al-K-F-Br dopados com Ce, Ag, Sn, Sb exibem cristalização em nano-escala, induzidas após irradiação com luz ultravioleta e subseqüentes tratamentos térmicos. Neste trabalho, conjuntos de amostras irradiadas e/ou tratadas termicamente são analisados por RPE CW, EDFS e ESEEM. RPE CW não forneceu informações confiáveis sobre a estrutura do vidro. Mudanças significativas foram observadas nos espectros de EDFS, indicando mudanças estruturais na vizinhança dos centros paramagnéticos. Medidas sistemáticas de ESEEM em várias posições de campo magnético mostram claramente a modulação característica de ^{23}Na , indicando que núcleos de Na são parte da estrutura ligante ao redor do centro observado. Para a amostra irradiada e tratada por 1 hora a 450°C e 2 horas a 520°C , o espectro de ESEEM obtido nas proximidades de $g = 2$ mostra a presença adicional de uma linha que pode ser atribuída a íons de ^{19}F . Comparando-se com resultados de RMN, pode-se concluir que domínios de NaF são formados nas proximidades desse centro paramagnético.

O quarto trabalho está relacionado com a simulação numérica de espectros de RPE CW e consiste em um estudo teórico a respeito da determinação dos auto-campos de um Hamiltoniano de spin. O algoritmo proposto pode ser resolvido pelo “Filter Diagonalization Method”, ou FDM, sugerindo uma nova metodologia capaz de resolver o problema de uma maneira mais direta do que a empregada pelos métodos usuais.

Abstract

The structural investigation of disordered materials has been of great interest due to fast progress in technological applications. Magnetic resonance, particularly the pulsed and continuous wave electron paramagnetic resonance (EPR), has demonstrated to be a high sensibility method to analyze chemical and physical properties of disordered and vitreous materials. In this work, we applied these techniques, particularly the electron spin echo envelope modulation (ESEEM) with two and three pulses and echo detected field sweep (EDFS) to investigate three different materials.

In the first investigation, we show a study of photo-induced structural changes in the $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ vitreous system films doped with Cu^{2+} ions. This material has photo-contraction properties when exposed to UV light. EPR CW and EDFS measurements show that the local structure is distorted when the film is UV irradiated. The ESEEM spectra show the presence of a ^{31}P line that vanishes for irradiated films.

The second work describes the study of vanadium pentoxide xerogel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $n = 1.8$. The CW EPR spectra of V^{4+} at room temperature exhibits the isotropic hyperfine structure typical of liquid phases. At low temperatures (65 K) the spectrum is anisotropic, as expected for solid powder samples. Numerical simulations of the EPR spectra in the two temperature limits are in good agreement with the experimental data. An ESEEM study carried out at low temperatures and for different static field values show that the nuclear modulations associated to ^1H nuclei are observable only for the perpendicular components of the EDFS spectrum. Results are consistent with the structural model in which the four OH radicals are placed in

equivalent positions of the V^{4+} structure equatorial plane. A water molecule can be placed in the opposite site of the axial V=O bond.

In the third work, CW and pulsed EPR spectroscopy techniques were applied to study the effects of the thermal treatments and UV irradiation on photo-thermorefractive (PTR) glasses. PTR glasses of the system O-Si-Na-Zn-Al-K-F-Br doped with Ce, Ag, Sn, Sb exhibit NaF crystallization at nano-scale, induced after U.V. irradiation and subsequent thermal treatments. Sets of irradiated and/or thermal treated samples were analyzed at the X-band by CW and pulsed techniques, such as EDFS and ESEEM.

The fourth work is related to the numerical simulation of CW EPR spectra and reports a new technical approach to the resonance field problem associated with a given spin hamiltonian. The proposed algorithm can be solved by the “filter diagonalization method” (FDM), suggesting a new methodology, which is capable to solve the problem in a more straightforward way when compared to existing methods.

1 Introdução

Uma das maiores tendências na física do estado sólido durante as últimas décadas tem sido uma mudança gradual da atenção dada ao cristal ideal ou “quase perfeito” para objetos desordenados. O rápido progresso em aplicações tecnológicas de materiais como policristais, cerâmicas, vidros e filmes finos amorfos, dentre outros, foi inicialmente baseado na descoberta de suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas muito promissoras. Contudo, a prospecção de futuros desenvolvimentos na área depende fortemente dos avanços no entendimento da física de materiais desordenados. Posto que seja a estrutura quem determina as propriedades fundamentais dos sólidos, a investigação estrutural de materiais desordenados é de extrema importância.

Nesse cenário, a ressonância magnética, particularmente a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua e pulsada, tem demonstrado ser um método altamente sensível para a análise de propriedades físicas e químicas de materiais amorfos [1], visto que centros paramagnéticos existentes no material ou incorporados a ele podem ser usados como sonda. Da investigação do estado de valência desses centros, juntamente com parâmetros magnéticos estáticos e dinâmicos e suas distribuições, pode-se determinar diretamente a estrutura local ou obter-se informações que ajudem no entendimento da dinâmica e estrutura local. As distribuições aleatórias das distâncias e ângulos das ligações se manifestam nos espectros de RPE de onda contínua (CW), como *g-strains* [2] e acoplamentos hiperfinos não resolvidos com núcleos vizinhos, por exemplo. Por um lado isso complica a análise do espectro, mas, por outro lado, o espectro contém informações valiosas sobre as esferas de coordenação dos centros paramagnéticos.

Técnicas de RPE pulsada também são utilizadas no estudo de materiais amorfos e vítreos. Em particular, as técnicas de *electron spin echo envelope modulation* (ESEEM) com seqüências de um e dois pulsos e a de *echo detected field sweep* (EDFS) [3, 4], tem se tornado promissoras como métodos de obtenção de informação sobre a estrutura e a dinâmica locais. Com esses métodos é possível identificar núcleos nas proximidades de íons de metais de transição ou de centros paramagnéticos, bem como utilizar os tempos de relaxação spin-spin e spin-rede como parâmetros de filtragem na deconvolução de espectros mais complexos [5]. Neste trabalho utilizaremos as técnicas da ressonância magnética, principalmente ressonância paramagnética de onda contínua e pulsada (RPE cw e RPE pulsada), na investigação da estrutura e mecanismos de mudança estrutural de alguns sistemas amorfos e vítreos.

No capítulo 2 são fornecidos conceitos teóricos básicos para o entendimento do trabalho. Serão apresentados os métodos experimentais básicos utilizados na manipulação de sistemas de spins eletrônicos e nucleares através da aplicação de microondas. Neste capítulo também serão descritas as técnicas de RPE pulsada utilizadas, como EDFS e ESEEM.

No capítulo 3 utilizamos as técnicas de RPE de onda contínua e pulsada no estudo dos efeitos da irradiação com UV e tratamentos térmicos sobre vidros foto-termo-refrativos (PTR) do sistema O-Si-Na-Zn-Al-K-F-Br dopados com Ce, Ag, Sn, Sb. A exploração das técnicas de RPE pulsada através da variação dos parâmetros utilizados nas seqüências de pulsos se mostrou muito útil na investigação da estrutura local do vidro, bem como dos efeitos da radiação UV e dos tratamentos térmicos.

No Capítulo 4 relatamos o estudo do xerogel de pentóxido de vanádio $V_2O_5:nH_2O$ ($n \approx 1.8$). As técnicas de RPE pulsada EDFS e ESEEM dois pulsos

foram utilizadas com o intuito de se conseguir informação a respeito da estrutura local dos ligantes do íon paramagnético V^{4+} .

No capítulo 5 é mostrado o estudo sobre a mudança estrutural foto-induzida em filmes produzidos a partir de vidros a base de polifosfato de antimônio. Esses filmes apresentam fotocontração quando expostos a luz ultravioleta, propriedade de grande interesse tecnológico. Para que os mecanismos que levam a esse efeito fossem investigados através das técnicas de RPE citadas anteriormente, íons de Cu^{2+} foram incorporados ao material. A partir dos resultados obtidos, são discutidos os possíveis mecanismos e um modelo para fotocontração é apresentado.

No capítulo 6 é proposto um novo formalismo para o cálculo dos campos de ressonância de um espectro de RPE CW, associados a um determinado hamiltoniano de spin. O procedimento de cálculo é inétido e utiliza como ferramenta básica o *filter diagonalization method*, FDM, recentemente popularizado.

2 Conceitos teóricos

2.1 Fundamentos de RPE Pulsada

2.1.1 O Espectrômetro de RPE Pulsada

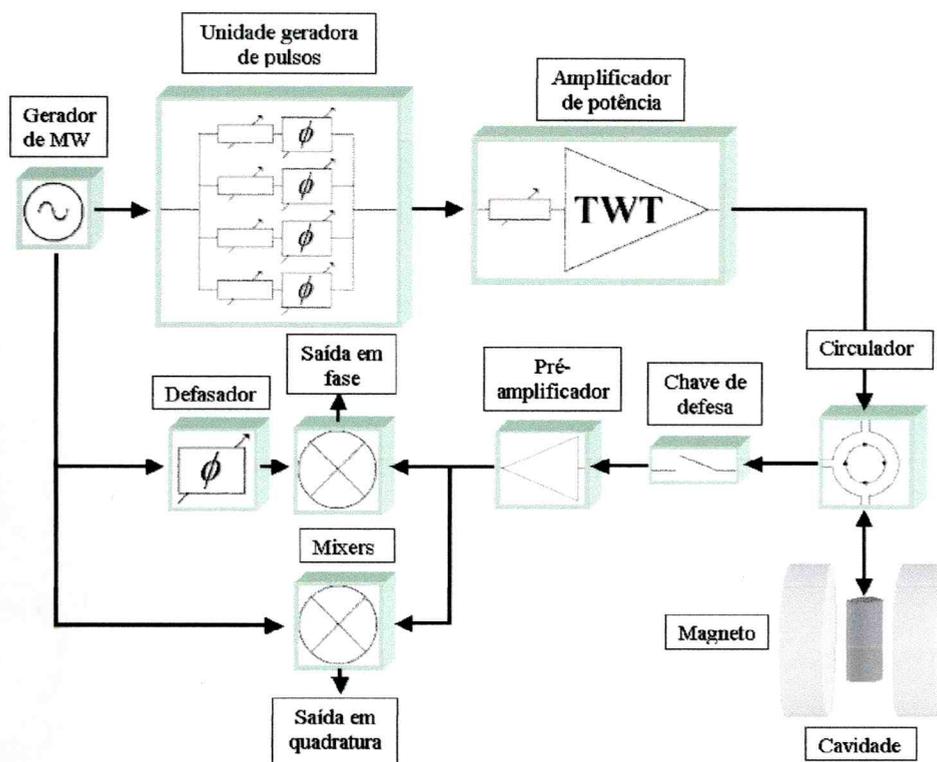


Figura 2-1: Diagrama esquemático de um espectrômetro de RPE pulsada.

O desenho de um espectrômetro de RPE pulsada é significativamente diferente de um espectrômetro de RPE CW [6]. Um diagrama esquemático ilustrando os principais componentes de um espectrômetro de RPE pulsada é mostrado na Figura 2-1. O oscilador de microondas é composto por um diodo de Gunn que gera miliwatts de radiação contínua. Esse gerador fornece microondas para a unidade

formadora de pulsos e também para os mixers do sistema de detecção em fase e quadratura.

A unidade geradora de pulsos consiste de 4 canais, cada um equipado com um atenuador, um defasador e uma chave rápida de microondas, com tempos de chaveamento da ordem de 1 ns. Cada canal permite o ajuste individual da amplitude, fase e duração dos pulsos. Embora um único canal seja suficiente para experimentos mais básicos, vários canais são necessários para experimentos mais elaborados, pois exigem mudanças rápidas de fase e amplitude.

O padrão de pulsos gerados pelos diferentes canais são combinados e direcionados a um amplificador de potência TWT (*Travelling Wave Tube*). Esse amplificador fornece microondas com aproximadamente 1kW de potência em sua saída. O sinal que é ajustado por um atenuador variável e posteriormente aplicado à amostra na cavidade através de um circulador de microondas. Esse circulador garante que as microondas provenientes da cavidade não retornem ao TWT e sejam enviados para um pré-amplificador através de uma chave de defesa. A chave de defesa protege a etapa de detecção do espectrômetro durante a aplicações dos pulsos. O sinal amplificado é então misturado com uma amostra do sinal proveniente do gerador de microondas. Os sinais resultantes, em fase e quadratura, são então digitalizados e finalmente gravados em um computador.

2.1.2 Hamiltoniano de Spin

Para obterem-se os campos ressonantes e as probabilidades de transição entre os estados do sistema de spins é necessário considerar todas as interações que conduzem às diferenças de energia entre estados com diferentes momentos angulares. As contribuições de todas estas interações levam ao estabelecimento do

Hamiltoniano de spin. As interações mais relevantes para o entendimento deste trabalho serão resumidas nesta seção.

2.1.2.1 Interação Zeeman eletrônica

A primeira contribuição a ser considerada é a interação Zeeman eletrônica, que descreve o acoplamento do momento de dipolo magnético do spin eletrônico com o campo magnético estático externo. Em geral, esta interação é anisotrópica e normalmente formulada por uma Hamiltoniana efetiva:

$$H_{ZE} = \frac{\beta_e}{\hbar} \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S}, \quad \text{eq.2-1}$$

\mathbf{B} e \mathbf{S} são as representações vetoriais do campo magnético externo do spin eletrônico, respectivamente, \mathbf{g} é uma matriz de interação de dimensão 3×3 (popularmente chamada de “matriz-g” ou “tensor-g”) e β_e é o magneton de Bohr.

2.1.2.2 Interação de campo zero

Para $S > 1/2$ e em simetrias menores que cúbicas, a degenerescência do estado fundamental pode ser levantada por interações que não dependem do campo externo e por isso denominadas de “interações de campo zero”. Neste caso, a Hamiltoniana efetiva pode ser dada por:

$$H_{ZFS} = \mathbf{D} \mathbf{S} \mathbf{S}, \quad \text{eq.2-2}$$

onde \mathbf{D} é o tensor de interação de campo zero ou tensor de estrutura fina. Em sua forma, esta Hamiltoniana é idêntica à da interação quadrupolar nuclear (ver adiante), de forma que Abragam e Bleaney [5] a chamam de estrutura fina quadrupolar eletrônica para íons de metais de transição. De fato, esses autores mostram que ela pode ser considerada como originária de uma distorção quadrupolar da densidade de

magnetização. Esta distorção é, por sua vez, causada por um efeito de segunda ordem do acoplamento spin-órbita. Pode-se mostrar que o traço de \mathbf{D} não tem significado espectroscópico, visto que ele indica apenas um deslocamento de todos os níveis por uma quantidade de energia constante. Podendo ser tratado como um tensor de traço nulo, \mathbf{D} pode ser escrito nos seus eixos principais com apenas dois parâmetros, D e E , tal que:

$$H_{ZFS}^{(0)} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2). \quad \text{eq.2-3}$$

Pode-se definir um fator de assimetria η para o tensor \mathbf{D} através de

$$\eta_D = \frac{E}{D}. \quad \text{eq.2-4}$$

O caso em que $\eta = 0$ ($E = 0$) \mathbf{D} corresponde a um tensor axial.

2.1.2.3 Interação elétron-núcleo

O acoplamento do momento de dipolo magnético do spin eletrônico com o momento de dipolo de spins nucleares é denominado de “interação hiperfina” e “interação super-hiperfina”. O primeiro nome é normalmente utilizado para designar a interação do elétron com o núcleo do próprio íon enquanto que o segundo designa a interação do elétron com os núcleos dos íons ligantes. Na maioria dos casos, a primeira interação é cerca de 10 a 100 vezes mais intensa que a segunda. De uma forma geral, ambos os casos podem ser descritos pela hamiltoniana:

$$H_{HF} = \sum_{k=1}^n \mathbf{S} \mathbf{A}_k \mathbf{I}_k. \quad \text{eq.2-5}$$

\mathbf{A}_k são as matrizes hiperfinas, \mathbf{I}_k são as representações vetoriais dos spins nucleares e n é o número de spins nucleares acoplados ao spin do elétron.

A interação elétron-núcleo é constituída por duas partes. A primeira é conhecida como “interação dipolar” ou “interação anisotrópica”, que representa o acoplamento entre o spin eletrônico e o spin nuclear na chamada aproximação dipolo-dipolo, ou seja, aproximação em que os dipolos magnéticos do elétron e do núcleo são considerados pontuais e localizados. A segunda contribuição para a interação elétron-núcleo surge do fato de que pode existir uma densidade de carga finita do elétron na posição do núcleo. Por exemplo, se o orbital s de um átomo contribui para o orbital molecular ocupado pelo spin eletrônico, a interação do elétron com o núcleo central conduz a uma interação hiperfina isotrópica chamada de “interação de contato de Fermi”. Por outro lado, quando a densidade de spin dos elétrons desemparelhados é fundamentalmente oriunda dos orbitais p , d ou f , o acoplamento é em geral do primeiro tipo, isto é, dipolar e anisotrópico, visto que estes orbitais apresentam uma densidade nula no núcleo e são de simetria não-esférica. Uma discussão mais detalhada dos mecanismos da interação elétron-núcleo pode ser encontrada em [8].

2.1.2.4 Interação Zeeman nuclear

Enquanto todas as contribuições para a Hamiltoniana de spin consideradas até agora envolviam o spin eletrônico e causavam efeitos de primeira ordem no espectro de RPE, existem também termos que envolvem apenas spins nucleares. Estes termos podem influenciar o espectro de RPE significativamente em situações nas quais os efeitos de segunda ordem passam a ser importantes. A primeira destas interações é o acoplamento do spin nuclear com o campo magnético estático externo, denominado interação Zeeman nuclear:

$$H_{ZN} = -\frac{\beta_n}{\hbar} \sum_{k=1}^n g_{n,k} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}_k \quad \text{eq.2-6}$$

β_n é o magneton nuclear, g_n é o fator-g nuclear. A frequência de precessão do spin nuclear (frequência de Larmor nuclear) na presença do campo estático \mathbf{B}_0 é dada por:

$$\omega_{Nk} = -\frac{\beta_n g_{n,k} B_0}{\hbar} \quad \text{eq.2-7}$$

O sinal negativo implica que, diferentemente dos spins eletrônicos, estados com números quânticos m_I maiores tem energia maior para valores g_n positivos.

2.1.2.5 Interação quadrupolar nuclear

No caso de spins nucleares $I_k > 1/2$ existe a interação entre o quadrupolo elétrico do núcleo com um gradiente de campo elétrico que geralmente é estabelecido pela distribuição de cargas na vizinhança do centro paramagnético. A interação quadrupolar nuclear pode ser escrita como:

$$H_Q = \sum_{k=1}^n \mathbf{I}_k \mathbf{P}_k \mathbf{I}_k \quad \text{eq.2-8}$$

Uma comparação com a eq. (2.2) mostra que a interação quadrupolar nuclear pode ser tratada formalmente de forma análoga à interação eletrônica de campo zero.

2.1.2.6 Hamiltoniana efetiva

Finalmente, a hamiltoniana efetiva completa para a descrição dos nossos experimentos de RPE CW é dada por:

$$H_0 = H_{ZE} + H_{ZFS} + H_{HF} + H_{ZN} + H_Q \quad \text{eq.2-9}$$

Esta Hamiltoniana é freqüentemente referenciada como Hamiltoniana de spin de Abragam-Pryce, visto que foi descrito pela primeira vez por estes autores [9]. Uma visão geral da amplitude destas interações é dada pela Figura 2-2.

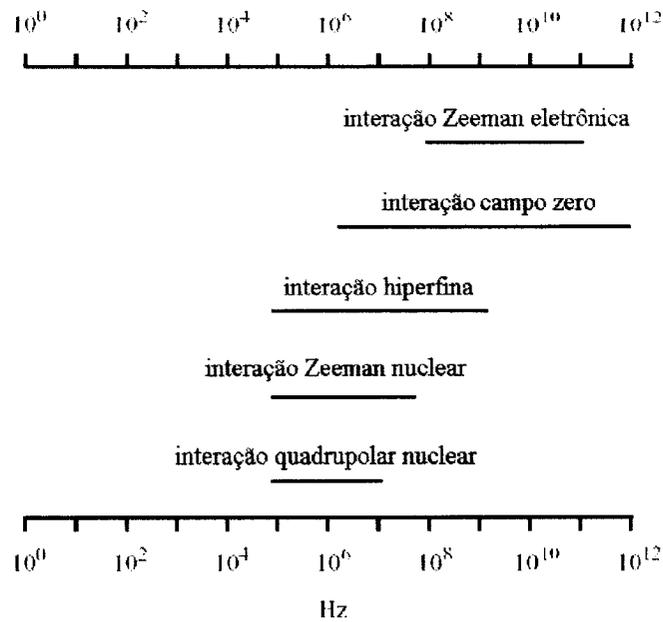


Figura 2-2: Amplitude aproximada das diversas interações do Hamiltoniano de spin.

2.1.3 Equações de Bloch

A descrição fenomenológica dos efeitos da relaxação de um sistema de spins pode ser descrita pelas equações de Bloch, as quais foram introduzidas por Felix Bloch em 1946 [10] para descrever o então novo experimento de ressonância magnética nuclear (RMN). Elas descrevem a dependência temporal do vetor magnetização \mathbf{M} na presença de campos magnéticos estáticos e dependentes do tempo. Embora estas equações representem uma descrição fenomenológica, elas são muito úteis, pois fornecem um modelo semi-clássico intuitivo do fenômeno de ressonância magnética em termos de vetores e torques. Esta característica é especialmente útil quando se procura entender os efeitos dos pulsos de microondas sobre o sistema de spins. As equações de Bloch também simplificam as complicadas interações entre os spins e seu ambiente através do seu agrupamento em termos dos tempos de relaxação fenomenológicos T_1 e T_2 e são uma preparação para a adoção do formalismo mais complexo como o de matriz densidade.

As equações de Bloch representam um sistema de equações diferenciais de primeira ordem para as componentes cartesianas do vetor magnetização $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ no referencial do laboratório. Para os casos que iremos considerar adiante, o sistema magnético de interesse está sujeito a um campo magnético estático, $\mathbf{B}_0 = B_0(0, 0, 1)$, e um campo magnético circularmente polarizado e dependente do tempo, $\mathbf{B}_1 = B_1(\cos(\omega_{mw} t), \sin(\omega_{mw} t), 0)$, de tal forma que o campo total vale $\mathbf{B} = (B_1 \cos(\omega_{mw} t), B_1 \sin(\omega_{mw} t), B_0)$. Estas definições levam em conta que, devido às regras de seleção impostas às transições de RPE, o campo magnético oscilante proveniente da radiação de microondas (\mathbf{B}_1) deve estar orientado perpendicularmente ao campo estático \mathbf{B}_0 .

É conveniente descrever o movimento da magnetização num referencial onde \mathbf{B}_1 seja independente do tempo. \mathbf{B}_1 torna-se independente do tempo em um novo referencial que gira em torno do eixo z com a frequência ω_{mw} . Neste novo referencial, denominado de “referencial girante” (vide Figura 2-3), a evolução do vetor magnetização $\mathbf{M} = (m_x, m_y, m_z)$ é descrita pelas “equações de Bloch no referencial girante”:

$$\begin{aligned} \frac{dm_x}{dt} &= -\Omega m_y - \frac{m_x}{T_m}, \\ \frac{dm_y}{dt} &= \Omega m_x - \omega_1 m_z - \frac{m_y}{T_m}, \\ \frac{dm_z}{dt} &= \omega_1 m_y - \frac{m_z - M_0}{T_1}. \end{aligned} \quad \text{eq.2-10}$$

Sendo que o eixo z se mantém inalterado pela transformação de coordenadas, $m_z = M_z$ e $m_0 = M_0$. Nestas equações utilizamos: $\omega_1 = g_e \beta_e B_1 / \hbar$, usualmente denominada de “frequência de Rabi” e $\Omega = \omega_e - \omega_{mw}$, onde $\omega_e = g_e \beta_e B_0 / \hbar$ é a

“frequência de Larmor eletrônica”. As eq.2-10 descrevem a dinâmica da magnetização sujeita a processos de relaxação que foram incluídos fenomenologicamente através do tempo de “relaxação transversal”, T_m , e do “tempo de relaxação longitudinal”, T_l .

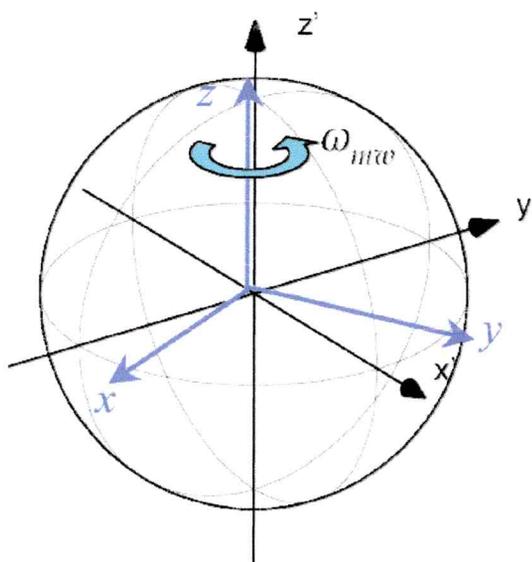


Figura 2-3: Diagrama que mostra o referencial girante (x', y', z') com relação ao referencial do laboratório (x, y, z). Esse referencial rotaciona na frequência angular ω_{mw} e tem o mesmo sentido de rotação do vetor \mathbf{B}_1 .

Discutiremos agora algumas situações particulares. A primeira situação experimental de interesse ocorre quando a frequência da excitação é ressonante com o sistema magnético. A condição de ressonância é definida quando a frequência angular ω_{mw} do campo de microondas é igual à frequência de Larmor, ω_e . Assim, em ressonância, a eq.2-10 fica da seguinte forma:

$$\frac{dm_x}{dt} = -\frac{m_x}{T_m},$$

$$\frac{dm_y}{dt} = -\omega_1 m_z - \frac{m_y}{T_m},$$

eq.2-11

$$\frac{dm_z}{dt} = \omega_1 m_y - \frac{m_z - M_0}{T_1}.$$

A segunda situação de interesse é quando o sistema magnético é observado durante intervalos de tempo muito curtos tal que seja possível desprezar os efeitos da relaxação. Neste caso, podemos assumir $T_1 = T_m = \infty$, resultando nas seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{dm_x}{dt} &= -\Omega m_y, \\ \frac{dm_y}{dt} &= \Omega m_x - \omega_1 m_z, \\ \frac{dm_z}{dt} &= \omega_1 m_y. \end{aligned} \tag{eq.2-12}$$

A terceira situação de interesse é um caso particular da eq.2-12 e ocorre quando o sistema é observado na condição de ressonância, isto é, $\Omega = 0$, resultando:

$$\begin{aligned} \frac{dm_x}{dt} &= 0, \\ \frac{dm_y}{dt} &= -\omega_1 m_z, \\ \frac{dm_z}{dt} &= \omega_1 m_y. \end{aligned} \tag{eq.2-13}$$

Dadas as condições iniciais, as eq.2-13 podem ser facilmente resolvidas. Considerando que em $t = 0$ a magnetização está em equilíbrio termodinâmico, isto é, $\mathbf{M}(0) = \mathbf{m}(0) = (0, 0, M_0)$, encontra-se:

$$\begin{aligned} m_x &= 0, \\ m_y &= -M_0 \sin \omega_1 t, \\ m_z &= M_0 \cos \omega_1 t. \end{aligned} \tag{eq.2-14}$$

Estas equações descrevem a rotação da magnetização, com a frequência de Rabi ω_1 , em torno do eixo x do referencial girante, no qual é aplicado o campo \mathbf{B}_1 . Se o tempo de aplicação da microonda for τ_p , o ângulo de rotação será dado por $\alpha = \omega_1 \tau_p$. Quando $\alpha = \omega_1 \tau_p = \pi/2$, toda a magnetização será transferida para o plano xy na direção $-y$, ou seja,

$$\begin{aligned} m_x(\tau_p) &= 0, \\ m_y(\tau_p) &= -M_0, \\ m_z(\tau_p) &= 0. \end{aligned} \quad \text{eq.2-15}$$

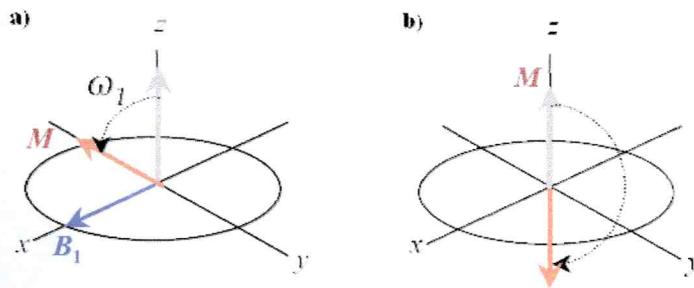


Figura 2-4: Rotação da magnetização M devido à aplicação de um pulso de $\pi/2$ (a) e um pulso de π (b).

Como os processos de relaxação foram ignorados, a magnetização deve permanecer indefinidamente alinhada ao longo do eixo $-y$ após a aplicação de um pulso cujo ângulo de rotação é $\pi/2$. Este procedimento é normalmente denominado simplesmente de “pulso de $\pi/2$ ”. Analogamente, após a aplicação de um pulso cujo ângulo de rotação vale π , a magnetização é transferida para o eixo $-z$ e o pulso é denominado de “pulso de π ” (Figura 2-4).

Agora, consideremos a situação em que se encontra o vetor magnetização logo após a aplicação de um pulso de $\pi/2$. Neste caso, a magnetização é estática no referencial girante, mas, ela precessa com frequência angular ω_e no referencial do laboratório. A projeção da magnetização no plano xy é, portanto, dependente do tempo e induz um sinal elétrico que pode ser detectado pelo espectrômetro. Normalmente, este sinal elétrico é aplicado na entrada de um misturador que opera com a referência ω_{mw} (tecnicamente, esta entrada é chamada de “oscilador local”). Sendo que a condição de ressonância implica $\omega_e = \omega_{mw}$, a saída do misturador será um sinal dc cuja polaridade depende da fase do sinal de referência.

A questão da fase do sistema de detecção é uma questão prática de fundamental importância. Lembramos aqui que o campo \mathbf{B}_1 é independente do tempo no referencial girante, mas, com relação a este mesmo referencial, sua orientação no plano xy pode ser arbitrária. Se considerarmos a situação particular em que \mathbf{B}_1 está alinhado ao longo do eixo x do referencial girante, a eq.2-15 descreveria o resultado correto após a aplicação do pulso de $\pi/2$, isto é, a magnetização aponta na direção $-y$ após o pulso. Entretanto, se tivéssemos escolhido posicionar o referencial girante de tal forma que \mathbf{B}_1 se alinhasse ao longo do eixo y , a magnetização apontaria na direção x após o mesmo pulso. Analogamente, outras situações podem ser imaginadas, mas o fato importante é que uma escolha particular do posicionamento de \mathbf{B}_1 relativo ao referencial girante permite escolher a direção da magnetização relativa aos eixos girantes (e, conseqüentemente, relativa aos eixos do laboratório) logo após a aplicação de um pulso.

Rigorosamente, o referencial girante é um argumento puramente matemático que foi utilizado com a intenção de resolver mais facilmente as equações de Bloch e, por isso, ele que não tem sentido experimental. Entretanto, este aspecto do método

matemático, especificamente o ângulo de orientação do campo \mathbf{B}_1 com relação ao referencial girante, pode ter seu análogo experimental associado à fase do sinal de referência que é aplicado ao misturador do sistema de detecção.

Deixando de lado o aspecto técnico envolvido na teoria da detecção do sinal de RPE, podemos adiantar que controlar a fase do sinal de referência é matematicamente e experimentalmente equivalente a controlar a orientação de \mathbf{B}_1 com relação ao referencial girante. Portanto, a aplicação de um pulso de microonda em qualquer direção no sistema girante pode ser simulada em um espectrômetro moderno. Além disso, o detector de um espectrômetro é do tipo “detector em fase e quadratura”, o que significa que ele possui duas saídas, cujas dependências temporais são sempre 90° defasadas. Pode-se mostrar que, na forma em que estes detectores são construídos, estas duas saídas correspondem às componentes x e y da magnetização no sistema de referencial girante.

Portanto, em vista do arranjo experimental que usualmente é praticado, é possível aplicar-se pulsos de microonda de tal forma que o campo \mathbf{B}_1 esteja orientado em qualquer direção que se desejar, relativa aos eixos x e y do referencial girante. Após a aplicação deste pulso, orientado de acordo com a necessidade do experimento, a evolução temporal da magnetização transversal **no referencial girante** pode ser medida pelo detector. Assim, é possível projetar-se experimentos com ciclagem de fases, o que será discutido logo mais adiante.

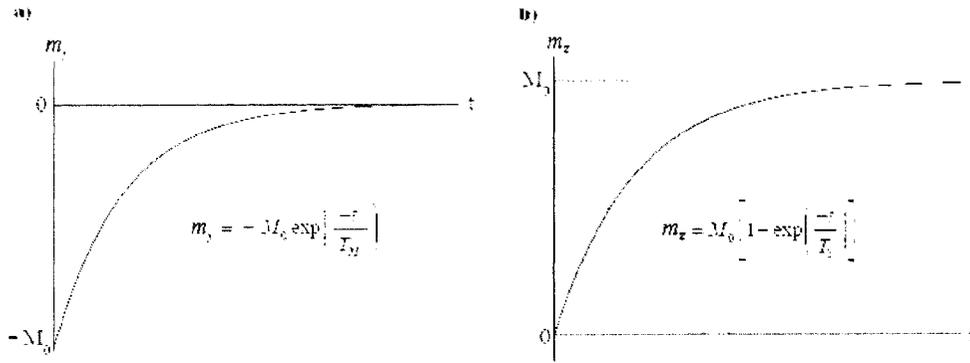


Figura 2-5: Evolução da magnetização \mathbf{M} com o tempo após a aplicação de um pulso de $\pi/2$, alinhado ao longo do eixo x do referencial girante, para (a) componente da magnetização ao longo do eixo x do referencial girante e para (b) ao longo do eixo z .

Utilizaremos agora as equações de Bloch para analisar uma quarta situação, na qual o sistema é observado na condição de ressonância, isto é, $\Omega = 0$, na ausência de radiação aplicada, $\omega_1 = 0$, e os tempos de relaxação T_1 e T_m serão considerados finitos. Evidentemente a análise dessa situação só faz sentido após o sistema ter sido retirado de seu equilíbrio termodinâmico, ou seja, após a magnetização ter sido rotacionada através da aplicação de um pulso de microondas. Neste caso, as equações que descrevem a evolução da magnetização são as seguintes:

$$\begin{aligned} \frac{dm_x}{dt} &= -\frac{m_x}{T_m}, \\ \frac{dm_y}{dt} &= -\frac{m_y}{T_m}, \\ \frac{dm_z}{dt} &= -\frac{m_z - M_0}{T_1}. \end{aligned} \quad \text{eq.2-16}$$

Estas equações denotam claramente que, dadas as condições iniciais, as componentes transversais, m_x e m_y , evoluem exponencialmente ao equilíbrio, $m_x(\infty)=0$ e $m_y(\infty)=0$, com um tempo característico T_m , enquanto que a componente longitudinal evolui exponencialmente ao equilíbrio, $m_z(\infty)=M_0$, com um tempo

característico T_1 . Se a condição inicial for aquela que se obtém logo após a aplicação de um pulso de $\pi/2$ com \mathbf{B}_1 alinhado ao longo do eixo x do referencial girante, isto é, $m_x(0)=0$, $m_y(0)=-M_0$ e $m_z(0)=0$, a evolução será: $m_x(t)=0$, $m_y(t)=-M_0\exp(-t/T_m)$ e $m_z(t)=M_0[1-\exp(-t/T_1)]$, conforme mostrado na Figura 2-5.

Dentre as diversas situações experimentais é muito comum que a evolução da magnetização após a aplicação de um pulso seja medida fora da condição de ressonância. Esta situação é um pouco mais geral que a anterior e pode ser descrita pela eq.2-10 fazendo-se $\omega_1 = 0$ e $\Omega \neq 0$:

$$\begin{aligned}\frac{dm_x}{dt} &= -\Omega m_y - \frac{m_x}{T_m}, \\ \frac{dm_y}{dt} &= \Omega m_x - \frac{m_y}{T_m}, \\ \frac{dm_z}{dt} &= -\frac{m_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\tag{eq.2-17}$$

Sendo que as equações para as componentes x e y continuam desacopladas da componente z , estas equações podem ser facilmente resolvidas e, para as mesmas condições iniciais do exemplo anterior, $m_x(0)=0$, $m_y(0)=-M_0$ e $m_z(0)=0$, o resultado que se obtém é: $m_x(t)=M_0\sin(\Omega t)\exp(-t/T_m)$, $m_y(t)=-M_0\cos(\Omega t)\exp(-t/T_m)$ e $m_z(t)=M_0[1-\exp(-t/T_1)]$. As componentes x e y estão mostradas na Figura 2-6, onde se observa que ambas oscilam com frequência Ω e decaem exponencialmente com o tempo de relaxação T_m . A frequência da oscilação, $\Omega = \omega_e - \omega_{mw}$ é denominada de “frequência de *offset*”.

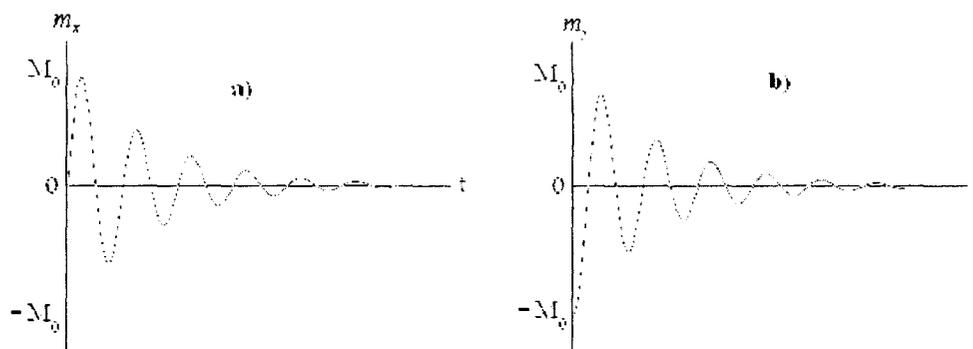


Figura 2-6: Evolução da magnetização M no plano transversal para ω_{mw} fora da condição de ressonância (isto é, $\Omega \neq 0$). (a) o eixo x do referencial girante e para (b) o eixo y .

O sentido da precessão da magnetização no referencial girante dependerá do sinal de Ω , ou seja, se ω_{mw} for maior que ω_e , a magnetização precessará num sentido, se for menor, precessará no sentido oposto.

O decaimento da magnetização transversal exemplificado nos dois exemplos anteriores é chamado de “decaimento livre da indução”, nomenclatura esta que traduzimos literalmente do inglês *Free Induction Decay* (FID). A observação e análise de um sinal de FID correspondem ao experimento mais simples e básico do arsenal de técnicas disponíveis da área da RPE pulsada. Neste caso simples, o sistema de spins eletrônicos evolui exponencialmente com um tempo característico igual a T_m , mas, como veremos adiante, os casos mais gerais tendem a apresentar decaimentos não exponenciais com constantes de tempo associadas a outros mecanismos de relaxação.

Para concluir esta seção, poderíamos dizer que as equações de Bloch introduzem dois parâmetros associados à estrutura e dinâmica do sistema físico de interesse, que são os tempos de relaxação T_1 e T_m , os quais podem ser determinados experimentalmente através da medida das componentes da magnetização no referencial girante. Embora não tenhamos explicado como se pode medir T_1 ,

deixamos implícito que T_m pode ser medido diretamente através das componentes transversais m_x e m_y , as quais são disponíveis na saída do detector em fase e quadratura.

2.1.4 O eco de spins

As equações de Bloch fornecem uma maneira prática e objetiva de equacionar a dinâmica do sistema de spins eletrônicos, mas, todavia, não pode ser generalizada para todos os materiais e em especial para materiais sólidos. Devido ao fato de que estas equações se baseiam em relaxações exponenciais elas geram formas de linha lorentzianas homoganeamente alargadas. No caso de materiais sólidos, é muito comum que as linhas de ressonância sejam não-homoganeamente alargadas, devido tanto a não-homogeneidades do campo estático externo como devido a interações hiperfinas não resolvidas. Neste caso e também em muitos outros de interesse, as equações de Bloch não podem descrever toda a complexidade do problema porque o sistema físico geral deixa de poder ser parametrizado por apenas dois parâmetros, T_1 e T_m .

Uma linha de ressonância não-homoganeamente alargada pode ser descrita pela superposição de pacotes de spin que ressoam em frequências diferentes. Este é o caso, por exemplo, em que o campo estático não é uniforme ao longo de toda a amostra, o que resulta em uma distribuição espacial de frequências de Larmor. Em uma primeira aproximação podemos assumir que a magnetização de cada pacote de spin evolui no tempo de acordo com o previsto pelas equações de Bloch e a magnetização total, a que é observável experimentalmente, corresponde simplesmente à soma das contribuições de cada um dos pacotes individuais.

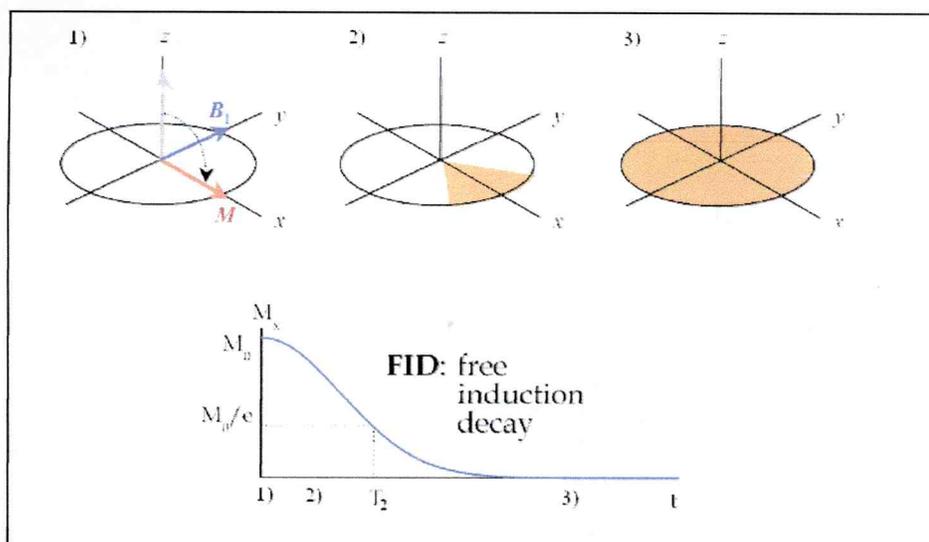


Figura 2-7: Descrição fenomenológica do FID.

Neste cenário, vamos tentar visualizar a dinâmica da magnetização após o sistema de spins ter sido removido de sua situação de equilíbrio. Para simplificar, vamos desprezar os processos de relaxação T_1 e T_m e considerar que em um dado instante, $t = 0$, todos os momentos magnéticos de todos os spins apontam na direção do eixo y do sistema de coordenadas girante. A partir deste instante, e com relação ao referencial do laboratório, cada um iniciará um movimento de precessão em torno do seu campo estático local com a sua própria frequência de Larmor. Com relação ao referencial girante, este processo significa que alguns pacotes terão sua magnetização fixa ao longo de y enquanto que outros se movimentarão no plano xy em direção ao eixo x e outros em direção a $-x$. Pode-se imaginar que com o passar do tempo, as magnetizações individuais de cada pacote vão estar distribuídas ao largo de todo o plano xy de tal forma que a resultante, isto é, a amplitude da magnetização transversal deva ser bem menor que a magnetização de equilíbrio M_0 . Portanto, neste exemplo fictício, em que a relaxação transversal foi desprezada ($T_m = \infty$), podemos

prever que a magnetização transversal relaxa, tendendo a zero, em um tempo finito. Esta situação está ilustrada na Figura 2-7.

Pela nomenclatura oficial da área, o tempo característico do decaimento da magnetização transversal é denominado de “ T_2 ”. A forma do decaimento é decorrente de cada mecanismo de alargamento de linha em particular, sendo os mais comuns a Lorentziana e a Gaussiana. Entretanto, formas de decaimento mais complexas, muitas vezes ajustadas através de uma superposição de decaimentos exponenciais, são frequentemente observadas. Em geral, a forma do decaimento, ou o FID, pode ser calculada a partir de primeiros princípios se a função $P(\Omega)$ que descreve a forma da distribuição de freqüências de Larmor dos pacotes for conhecida.

Imediatamente após a aplicação de um pulso de $\pi/2$ na direção y , as magnetizações de todos os pacotes estão alinhadas com o eixo x e iniciam o processo de precessão transversal. Passado um tempo t , muito menor que os tempos de relaxação T_1 e T_m , cada pacote terá girado no plano transversal por um ângulo $\theta_i = \Omega_i t$. A magnetização transversal total, ou a soma das contribuições individuais de cada pacote, será, no instante t , dada por:

$$M_{\perp}(t) = M_x(t) + iM_y(t) \propto \sum_{i=1}^N P(\Omega_i) e^{i\Omega_i t} \quad . \quad \text{eq.2-18}$$

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

$$M_{\perp}(t) = M_x(t) + iM_y(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Omega) e^{i\Omega t} d\Omega \quad \text{eq.2-19}$$

Portanto, o conhecimento da distribuição dos pacotes, $P(\Omega)$, permite o cálculo da magnetização transversal, M_{\perp} , e, vice-versa. Assim, (a) se a distribuição for Gaussiana, o FID decai com uma envolvente Gaussiana e (b) se a distribuição for Lorentziana, o FID decai com uma envolvente exponencial.

Através deste raciocínio simples foi possível prever que a relaxação da magnetização transversal pode ocorrer, nos casos reais, em um tempo muito mais curto do que aquele previsto pelas equações de Bloch. A questão que surge aqui é a seguinte: como é possível excitar o sistema de spins pertencentes a uma distribuição não-homogênea utilizando-se de uma fonte de microondas monocromática?

De fato, os espectrômetros de RPE utilizam-se de uma fonte de microondas que é cuidadosamente estabilizada numa determinada frequência, denotada por ω_{mw} , de tal forma que seja permitido assumi-la como sendo uma excitação monocromática. Contudo, quando um pulso de microondas é aplicado, como aquele mostrado na Figura 2-8(a), é preciso perceber que esse pulso é caracterizado por um espectro de frequências, como mostrado Figura 2-8(b). Para ver isso, considere a transformada de Fourier de um pulso de duração τ_p . Matematicamente pode-se descrever o pulso de microondas por:

$$\begin{aligned} B_1(t) &= B_1 \cos \omega_{mw} t & \text{para } 0 \leq t \leq \tau_p \\ B_1(t) &= 0 & \text{para } 0 > t > \tau_p. \end{aligned} \quad \text{eq.2-20}$$

Aplicando-se a transformada de Fourier, obtém-se:

$$G(\omega) = \int_0^{\tau_p} B_1(t) e^{-i\omega t} dt, \quad \text{eq.2-21}$$

o que conduz à densidade espectral do campo na amostra de:

$$G(\omega) = B_1 \frac{\sin[(\omega_{mw} - \omega)\tau_p]}{(\omega_{mw} - \omega)\tau_p}. \quad \text{eq.2-22}$$

Essa função está ilustrada na Figura 2-8(b) e mostra que o pulso de microondas é representado por uma larga faixa de frequências. A intensidade da distribuição de frequências é máxima em $(\omega = \omega_{mw})$ e pode-se assumir que o topo da curva é aproximadamente plano nas frequências próximas de ω_{mw} , ou seja, $|\omega - \omega_{mw}| \ll 1/\tau_p$.

Portanto, um pulso de microondas preparado a partir de uma fonte monocromática corresponde a uma banda de frequências centrada na frequência da fonte. Para resgatar o raciocínio utilizado na seção anterior, poderíamos imaginar esta banda como correspondendo a uma coleção de fontes monocromáticas de mesma intensidade atuando simultaneamente, cada uma com uma frequência igual à frequência de Larmor de cada um dos pacotes de spin que compõe a amostra. Neste contexto, cada pacote de spin enxerga o seu próprio referencial girante determinado pela frequência da sua fonte particular. Se cada uma das fontes irradiasse somente o seu pacote correspondente, o que é bastante próximo da verdade quando $T_m \gg T_2$, poderíamos considerar cada pacote como sendo excitado em ressonância. A excitação de um determinado pacote produz a rotação de sua magnetização por ângulo determinado apenas por B_1 e τ_p , parâmetros estes que são os mesmos para todos os pacotes, portanto, as magnetizações de todos os pacotes giram pelo mesmo ângulo. Como as frequências dos referenciais girantes de cada pacote não são as mesmas, eles poderão não estar alinhados entre si ao termino do pulso. Entretanto, se a largura da linha não-homogênea (ou $1/T_2$) é muito menor que ω_{mw} , podemos aceitar

que os referenciais girantes de todos os pacotes estarão aproximadamente alinhados entre si após o término do pulso.

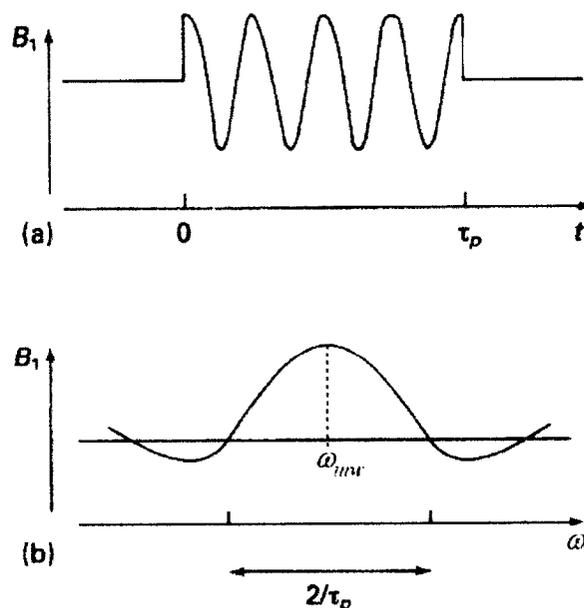


Figura 2-8: (a) Um pulso de radiação monocromática de duração τ_p . (b) O espectro de frequências do pulso, descrito pela eq.2-22.

Estas condições implicam que, se a excitação corresponde a um pulso de ângulo $\alpha = \omega_1 \tau_p$, todos os pacotes irão girar o mesmo ângulo e, portanto, apontarão na mesma direção, o que permite excitar homogênea uma larga faixa de pacotes. A vantagem é que um espectro inteiro de RPE pode ser excitado por um único pulso, desde que este pulso seja de curta duração (pulso este que recebe a denominação de “pulso não-seletivo”). Infelizmente, para a maioria dos sistemas com linhas largas, esta condição pode não ser satisfeita. Atualmente, o limite mínimo da largura de um pulso de RPE é de alguns nanosegundos.

Concluindo, podemos dizer que é possível aplicar-se pulsos de qualquer ângulo em sistemas de spins para os quais a forma da linha é dita homogênea e

também naqueles em que a forma de linha é não-homogênea. Entretanto, alguns problemas sérios ainda persistem e é a respeito deles que discutiremos a seguir.

Em primeiro lugar, temos agora dois tempos de relaxação, T_2 e T_m , associados à evolução da magnetização transversal. Normalmente, apenas T_m tem interesse físico porque é ele quem parametriza as propriedades estruturais e dinâmicas do sistema de spins, enquanto que T_2 corresponde à relaxação observada da magnetização transversal, a qual está associada a todos os processos físicos e instrumentais atuando simultaneamente. Podemos dizer que T_2 e T_m estão relacionados entre si pela seguinte equação:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_2'} \quad \text{eq.2-23}$$

Nesta equação definimos um parâmetro, T_2' , para designar todos os mecanismos de relaxação que não são de interesse no momento, por exemplo, a perda de coerência dos spins frente a não homogeneidades do campo magnético estático ou alargamento hiperfino.

Esta última equação implica que se T_2' for muito menor que T_m , o que normalmente é o caso, T_2 passa a ser praticamente independente de T_m . Assim, a determinação de T_m , nas situações reais torna-se inviável.

O segundo problema está associado a uma limitação importante de todos os espectrômetros de RPE pulsada, denominada de “tempo morto”. O tempo morto da maioria dos espectrômetros é da ordem de algumas dezenas de nanosegundos e está definido como sendo o intervalo de tempo posterior à aplicação de um pulso de microondas em que o sistema de detecção, ou o receptor, fica bloqueado. Normalmente, os pulsos envolvem radiações com potência da ordem de 1 kW enquanto que o limite máximo de operação dos detectores é da ordem de 1 mW (ou,

0 dBm) por isso, se faz necessário bloquear a entrada do sistema de detecção após a aplicação de um pulso até que a potência da radiação incidente decresça a 0 dBm.

Levando-se em conta a existência deste tempo morto, chega-se à conclusão que a evolução do FID, que ocorre imediatamente após a aplicação do pulso de microondas, não pode ser observada. Isto não representa um problema quando o tempo de decaimento do FID, ou T_2 , é longo comparado com o tempo morto, mas, representa uma séria limitação quando T_2 é comparável com o tempo morto. Esta situação está ilustrada na Figura 2-9.

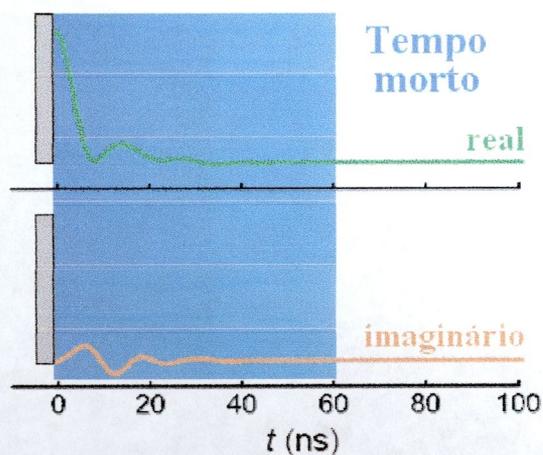


Figura 2-9: Situação experimental na qual o tempo morto (correspondente à área demarcada em azul) impede a observação parte inicial do sinal de FID.

Felizmente, estes dois problemas aqui enunciados podem ser resolvidos “com uma cajadada só” através do método denominado de “eco de spins”. Por ser uma técnica bastante conhecida dos usuários da RPE pulsada, faremos aqui uma breve descrição associada à ilustração da Figura 2-10.

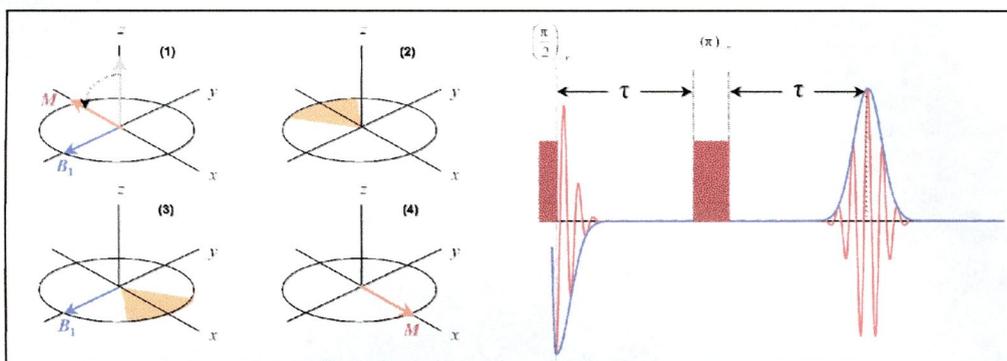


Figura 2-10: Evolução da magnetização em um experimento típico para observar o eco de spins através de uma seqüência de dois pulsos.

A perda de coerência causada por alargamentos não homogêneos, que reflete no decaimento do FID, pode ser recuperada através da técnica de spin-eco. Este fenômeno foi descrito pela primeira vez por Hahn [11] para o caso do spin nuclear e, por este motivo, denominamos o efeito de “eco de Hahn” ou “eco Hahn”. A seqüência de eventos que conduzem ao surgimento do eco de spins eletrônicos está esquematizada na Figura 2-10. Para simplificar a explicação do fenômeno de eco de spins, serão assumidos pulsos ideais, os quais fornecem uma excitação simultânea e completa de todo o espectro de RPE.

Como descrito anteriormente, a magnetização ao longo do eixo y é produzida por um pulso de $\pi/2$. Após este pulso sinal do FID decai e, após um tempo breve, já não há mais sinal detectável. Após um intervalo de tempo τ , um segundo pulso é aplicado para girar a magnetização de π ao redor do eixo x . Sendo que as direções de rotação dos componentes individuais permanecem inalteradas após este segundo pulso, após um intervalo de tempo τ , todos os vetores passam a ficar alinhados ao longo da direção $-y$. A magnetização $-y$ resultante, que cresce e decai dentro de um curto intervalo de tempo, é chamado eco de spin. São várias e importantes as aplicações práticas do eco Hahn em várias técnicas empregadas em RPE pulsada

podendo ser utilizado em seqüências de pulsos mais complexas, fazendo parte, normalmente, da etapa de detecção final.

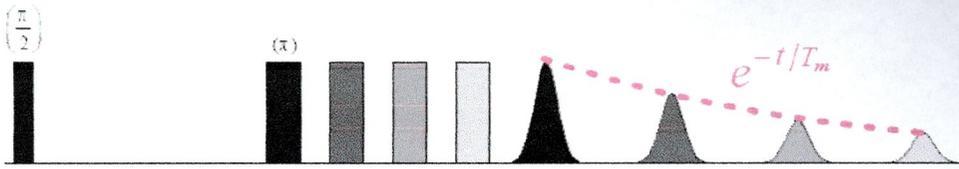


Figura 2-11: Diagrama simplificado mostrando a seqüência de pulsos utilizada para medir o tempo de memória T_m . A amplitude do eco como função do intervalo entre os pulsos, τ , é parametrizada pelo tempo de memória de fase T_m .

Em muitos casos, o eco Hahn é um método simples e confiável para medir T_m , porém, se o pulso de microondas é capaz de excitar somente uma porção do espectro de RPE, é possível que uma parte da magnetização transversal se perca através de difusão espectral, isto é, como resultado de um “escoamento” da magnetização para partes adjacentes do espectro que não foram excitados pelo pulso.

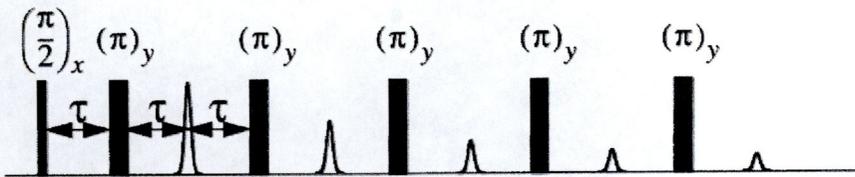


Figura 2-12: Seqüência de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).

Esta difusão espectral pode ser evitada através do uso de uma seqüência de pulsos constituída de um pulso de 90° seguido por pulsos periódicos de 180° , desenvolvida por Carr-Purcell [5]. Isto gera uma série de ecos nos tempos múltiplos de 2τ . Contudo, com esta seqüência, mesmo pequenos desvios no ângulo de rotação podem causar um amortecimento adicional do eco. Para minimizar este efeito acumulativo dos erros, é usual deslocar a fase dos pulsos de 180° de 90° com relação

ao primeiro pulso de 90° , numa seqüência conhecida como Carr-Purcell-Meiboom-Gill [13, 10] (Figura 2-12).

2.1.5 Técnicas especiais da RPE pulsada

2.1.5.1 Eco estimulado

Na maioria dos casos, o tempo de memória, T_m , é muito menor que o tempo de relaxação longitudinal, T_1 . Como o eco Hahn decai com T_m , a sua detecção fica limitada a um tempo de observação bastante curto, portanto, é desejável usar uma seqüência de pulsos que armazena a coerência dos spins por um tempo mais longo, isto é, T_1 . Isto pode ser feito com o uso do eco estimulado, através de uma seqüência de três pulsos. A geração do eco estimulado pode ser explicada através do diagrama da Figura 2-13.

A formação do eco estimulado pode ser entendida através de um modelo vetorial no referencial girante, no qual se representa o comportamento de um pequeno número de pacotes de spins que possuem freqüências apropriadamente escolhidas. Os argumentos seguintes podem ser utilizados também para uma distribuição contínua de freqüências, mas para exemplificar consideremos apenas oito pacotes de spin com freqüências dadas por:

$$\Omega_k = k \frac{\pi}{4\tau}, \quad (k = 0, \dots, 7). \quad \text{eq.2-24}$$

Depois de transcorrido um tempo igual a τ após o primeiro pulso, cada pacote de spins acumulou a fase:

$$\phi_k = k \frac{\pi}{4}. \quad \text{eq.2-25}$$

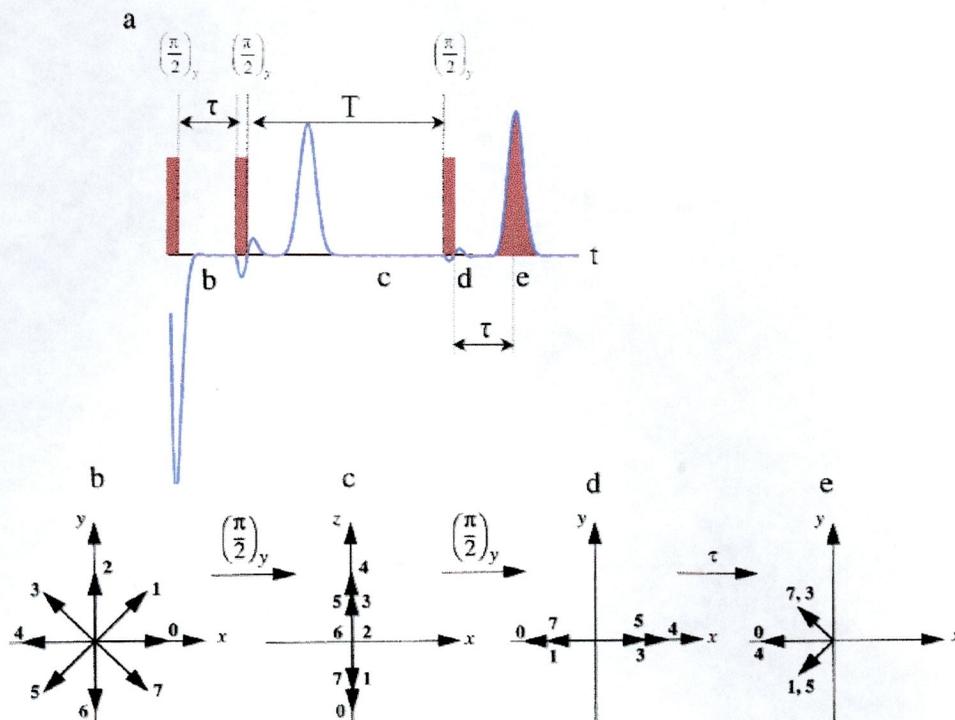


Figura 2-13: Formação do eco estimulado. (a) seqüência de pulsos; (b) magnetização no plano xy depois do primeiro período de evolução τ ; (c) situação após o segundo pulso de $\pi/2$ e o decaimento da magnetização transversal; (d) situação imediatamente após o terceiro pulso de $\pi/2$ e (e) formação do eco depois do segundo período de evolução τ .

No ponto (b) da Figura 2-13, a magnetização total cai à zero, visto que pacotes de spins apontam em direções opostas uns dos outros. Imediatamente após o ponto (b), um segundo pulso $\pi/2$ excita o espectro e é assumido como sendo aplicado novamente na direção do eixo y . Isto conduz à rotação dos vetores magnetização de cada pacote de spin sobre o eixo y por 90° , a qual traz alguns dos pacotes de spins completamente de volta ao eixo z , alguns apenas parcialmente, enquanto que outros permanecem no plano $x-y$. Os componentes que permanecem no plano $x-y$ perderão a coerência, visto que eles defasam completamente no tempo de mistura resultante T , enquanto as componentes arranjadas ao longo de z decaem com um tempo mais longo, T_1 .

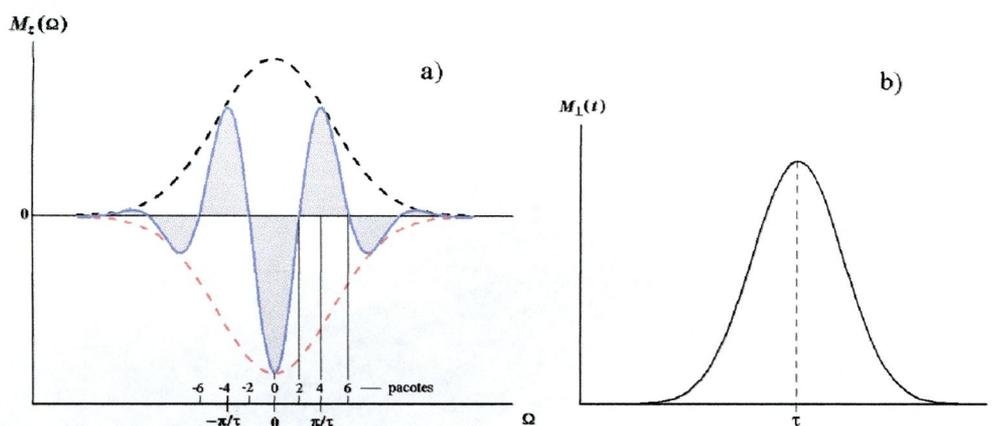


Figura 2-14: Diagrama ilustrando o mecanismo na geração do eco estimulado. (a) Componente longitudinal da magnetização logo após o segundo pulso. (b) Transformada de Fourier do espectro mostrado em (a), que corresponde ao eco estimulado.

Tendo esperado tempo suficiente, somente as componentes longitudinais permanecem (ver Figura 2-13(c)). Isto também quer dizer que, para alguns pacotes (2 e 6), a perda de coerência é total. Além disso, deve ser notado que não existe magnetização z macroscópica restante, visto que as contribuições diferentes ao longo de z se cancelam. Depois da aplicação do terceiro pulso $\pi/2$, também ao longo de y , as componentes z da magnetização são rotacionados novamente no plano xy , onde elas refocalizam para dar origem ao eco após o tempo 2τ . Pode-se considerar o segundo e terceiro pulsos equivalentes ao pulso π da seqüência do eco Hahn que foi separada em duas partes por uma distância T . Pode-se notar que a intensidade do eco estimulado é no máximo metade do eco Hahn.

É interessante visualizar a formação do eco estimulado através da Figura 2-14 na qual está esquematizada a distribuição em frequência da magnetização longitudinal dos pacotes de spins logo após o segundo pulso de $\pi/2$, assumindo a priori que a distribuição correspondente ao equilíbrio térmico é uma Gaussiana. Através desta figura observe que a função dos dois primeiros pulsos da seqüência é transformar a distribuição Gaussiana de equilíbrio em um padrão co-senoidal

amortecido, de período $2\pi/\tau$. Pela técnica descrita, este padrão é detectado através da aplicação do terceiro pulso de $\pi/2$. De acordo com a eq.2-19, o sinal medido após o terceiro pulso é um sinal de FID proporcional à transformada de Fourier da distribuição $M_z(\Omega)$ mostrada na Figura 2-14(a), o qual corresponde a um eco deslocado por um intervalo τ conforme mostrado na Figura 2-14(b). Assim, podemos concluir que o eco estimulado é simplesmente o sinal de FID produzido pelo terceiro pulso sobre a magnetização longitudinal que foi preparada pelos dois primeiros pulsos.

2.1.5.2 Ciclagem de fase

A descrição simplificada apresentada na seção anterior a respeito da origem do eco estimulado não levou em conta um aspecto importante relacionado com a seqüência de três pulsos que lá foi utilizada. Na realidade, esta seqüência produz além do eco estimulado, também sinais de FID e outros ecos primários. Os ecos primários são os ecos de Hahn decorrentes da aplicação de dois pulsos quaisquer. No caso da seqüência de três pulsos, reproduzida na Figura 2-15, existem três FIDs associados aos três pulsos, três ecos primários associados aos pares de pulsos 1-2, 2-3 e 1-3 e, adicionalmente, um eco refocalizado.

Quando existem muitos pulsos na seqüência ou quando o tempo de memória T_m é muito longo, os vários FIDs e ecos podem se sobrepor, tornando difícil a análise do sinal detectado, pois existirão regiões em que vários ecos e FIDs podem estar sobrepostos e indistinguíveis.

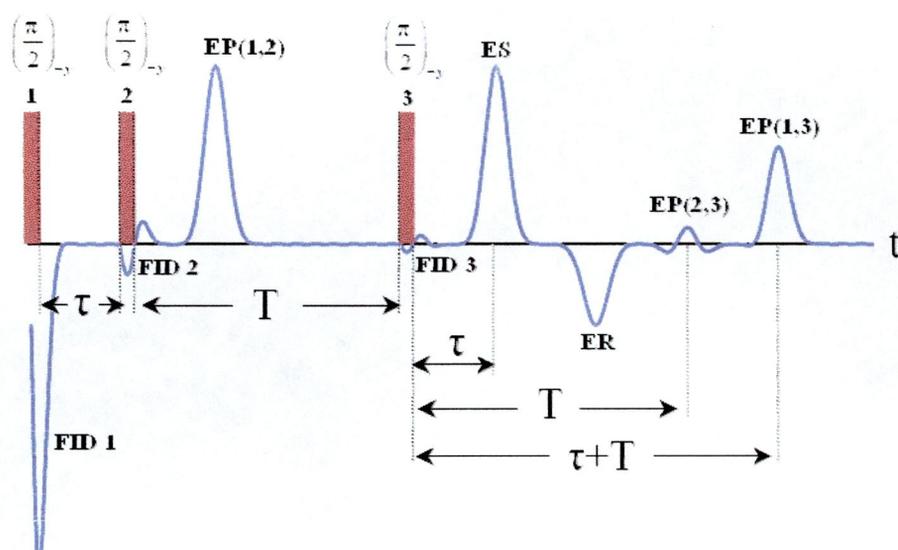


Figura 2-15: Visualização de todos os ecos e FIDs induzidos por uma seqüência de 3 pulso de $\pi/2$. Na figura aparecem 3 ecos primários (EP), um eco estimulado (ES) e um eco refocalizado (ER).

Cada eco ou FID ocorre em instantes de tempo que podem ser calculados a priori, os quais dependem do tempo de separação entre os três pulsos, bem como da duração e fase dos mesmos. Na prática, a separação entre os diferentes sinais que se somam, assim como a distinção entre os possíveis ecos e FIDs, é difícil e se torna inconveniente se este procedimento for apenas baseado em uma análise do sinal temporal.

A maneira mais prática de resolver este problema emprega métodos em que a mesma seqüência de pulsos é repetida consecutivas vezes para diferentes configurações nas quais as fases dos pulsos se alternam de forma apropriada. Uma vez que os diferentes sinais, correspondentes a cada configuração de fases, são separadamente obtidos, uma combinação linear apropriada entre eles pode resultar no cancelamento dos ecos ou FIDs indesejados e no reforço daqueles de interesse. Nos casos mais simples, a forma correta de realizar a ciclagem de fases é intuitiva e pode ser implementada com certa facilidade baseando-se simplesmente na

observação experimental das alterações dos respectivos sinais frente a mudanças discretas nas fases de cada um dos pulsos separadamente. Entretanto, nos casos mais complexos, como já é o caso da seqüência da Figura 2-15, a escolha correta das fases não é trivial e só pode ser obtida a partir de métodos matemáticos mais elaborados.

Teoricamente, a fase de um FID ou de um eco pode ser calculada através do formalismo da matriz densidade, cuja evolução temporal é ditada pela equação de Liouville-von Neumann e da aplicação dos operadores de evolução associados a cada um dos pulsos. Uma descrição detalhada da teoria pode ser encontrada no livro de Ernst, Bodenhausen, Wokaun [14] e aqui mostraremos apenas alguns resultados mais relevantes para o nosso trabalho.

Pode-se mostrar que a fase relativa do sinal depende da fase, ϕ_i , e da variação da ordem de coerência, Δp_i , do i -ésimo pulso de acordo com a equação:

$$(\Delta\phi)_i = \Delta p_i \phi_i \quad \text{Eq.2-26}$$

As fases são definidas no plano xy do referencial girante, sendo que x corresponde a 0° , y a 90° , etc. As coerências dependem dos elementos fora da diagonal da matriz densidade e são calculadas entre dois estados que diferem pelo seu número quântico m_s , sendo que em geral, coerências de múltiplos quanta entre estados que diferem por Δm_s são designadas por coerências de ordem Δm_s . Normalmente, a ordem da coerência muda via pulsos de microondas e cada experimento começa com coerência de ordem zero e termina com a coerência de ordem ± 1 , visto que o estado final representa uma magnetização transversal detectável.

Como exemplo, vamos considerar a aplicação da teoria para os casos do eco estimulado e o eco refocalizado, ambos mostrados na Figura 2-15. Se for usada a fase y para o segundo pulso, as fases dos ecos mudam 90° e 180° , respectivamente.

Se for usada a fase $-y$ para o mesmo pulso, as fases dos ecos seriam 270° e 340° , respectivamente. A diferença em fase entre os dois experimentos é de 180° e 360° , respectivamente, o que denota o fato de que $\Delta p = 1$ para o eco estimulado e $\Delta p = 2$ para o eco refocalizado.

Isto nos conduz agora a um simples procedimento de ciclagem de fase para distinguir os dois ecos um do outro. Executamos o mesmo experimento, primeiro com a fase $+y$ e o segundo com a fase $-y$ para o segundo pulso. Se quisermos selecionar o eco estimulado, basta subtrair-se os transientes detectados, o que cancelará o refocalizado (visto que, sua fase é 2π e, portanto, não muda de sinal), enquanto ocorre uma interferência positiva para o estimulado, cujo sinal muda devido à mudança de fase de π . Caso queiramos selecionar o eco refocalizado simplesmente devemos somar os dois experimentos, cancelando assim o sinal do eco estimulado.

Procedimentos de ciclagem de fases não são rotineiramente utilizados apenas com a intenção de eliminar sinais de FIDs ou ecos indesejáveis. Muitos experimentos apresentam artefatos que podem ser eliminados através do procedimento de ciclagem de fases. Este é o caso em que o sinal medido é influenciado pelo *ringing* da cavidade ressonante, por diferenças entre os ganhos e fases entre os dois canais de detecção, por tensões de *offset*, etc. Uma seqüência de ciclagem de fase capaz de eliminar várias dos artefatos provocados por estas imperfeições dos espectrômetros é a conhecida seqüência “*cyclops*”.

2.1.5.3 Tempo de relaxação longitudinal (T_1)

Para obter-se o tempo de relaxação longitudinal (spin rede) T_1 é necessário, primeiro, que uma seqüência de preparação produza uma situação de não equilíbrio

térmico na qual o valor da magnetização longitudinal difere daquela do equilíbrio. A seguir, numa segunda etapa, o retorno da magnetização ao seu valor de equilíbrio é medido através de alguma seqüência de detecção, que pode ser através de um FID ou eco.

A seqüência de preparação pode ser constituída por apenas um pulso capaz de inverter a magnetização, o que produz o máximo desvio com relação ao equilíbrio, isto é: logo após o pulso, $M_z = -M_0$. Para a etapa de detecção utiliza-se normalmente uma seqüência de eco. A seqüência assim constituída é denominada de “inversão e recuperação” e está ilustrada na Figura 2-16.

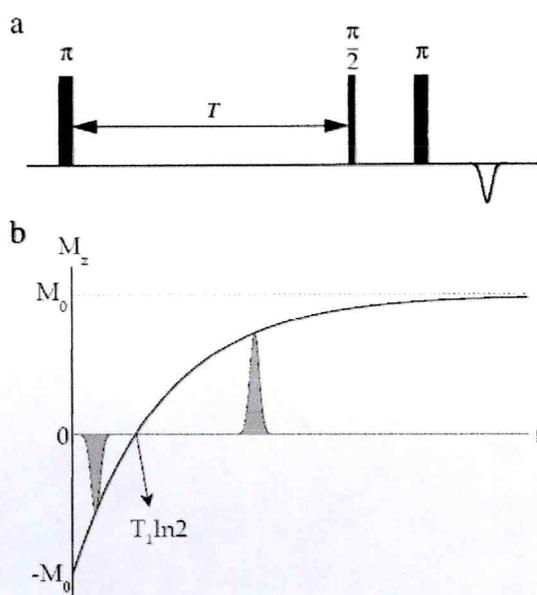


Figura 2-16: Ilustração do experimento de inversão-recuperação. (a) T_1 é obtido com uma seqüência de três pulsos (π)- T -($\pi/2$)- τ -(π), onde a amplitude do eco é medida em função de T e o intervalo de tempo τ entre o segundo e o terceiro pulso é mantido fixo. (b) mostra a variação da intensidade do eco como função de T .

Para valores pequenos do intervalo de tempo T , entre o pulso de inversão e seqüência de detecção, a intensidade do eco é negativa, pois a magnetização é

inicialmente invertida. Para tempos T longos, a magnetização volta para seu valor de equilíbrio. A função de tempo resultante pode ser descrita por:

$$I(T) = I_0 \left\{ 1 - 2 \exp\left(\frac{-T}{T_1}\right) \right\}, \quad \text{eq.2-27}$$

Através de um ajuste de dados apropriado, o valor de T_1 pode ser extraído.

Em geral, o decaimento $I(T)$ pode ser mais complexo do que o exponencial e a sua análise passa então a depender do modelo a ser adotado para cada situação particular. Diferentes espécies paramagnéticas, caracterizadas por diferentes ambientes, podem relaxar com taxas $1/T_1$ diferentes resultando em um decaimento multi-exponencial.

2.1.5.4 Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM)

Como visto anteriormente, pode-se usar o eco Hahn na determinação do tempo de memória de fase, T_m . Contudo, em muitos casos o decaimento do eco não pode ser descrito unicamente através de funções exponenciais por apresentar uma modulação sobreposta que, em geral, assume a forma de funções harmônicas. Esse fenômeno está ilustrado na Figura 2-17.

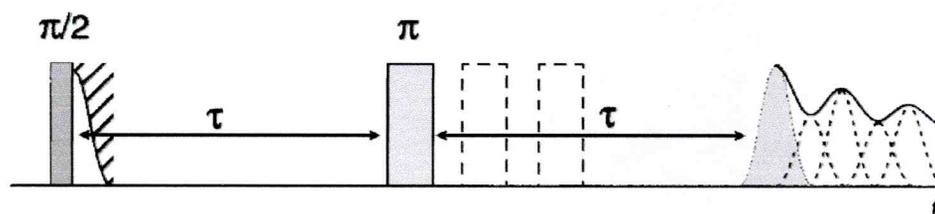


Figura 2-17: Diagrama da seqüência de pulsos de um experimento de ESEEM.

Este efeito surge da interação hiperfina do spin eletrônico com pelo menos um spin nuclear vizinho e, uma vez que um modelo para a interação entre eles é proposto, a análise das modulações presentes no decaimento do eco pode fornecer

valores para os parâmetros estruturais envolvidos. Estes parâmetros podem revelar importantes informações sobre a estrutura dos núcleos vizinhos, em particular a respeito daqueles que estão fracamente acoplados por estarem distantes ou por possuírem pequenos momentos magnéticos. Existem vários modelos qualitativos que descrevem a modulação do eco de spins. Um modelo simples será descrito a seguir.

Considere um spin eletrônico $S = 1/2$ interagindo com um núcleo $I = 1/2$ na presença de um campo magnético externo \mathbf{B}_0 . O campo local atuando no elétron é denotado por:

$$\mathbf{B}_s = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{IS}, \quad \text{eq.2-28}$$

onde \mathbf{B}_{IS} é o campo induzido pelo momento magnético nuclear na posição do elétron. Similarmente, o núcleo está no campo local:

$$\mathbf{B}_I = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{SI}, \quad \text{eq.2-29}$$

onde \mathbf{B}_{SI} é o campo induzido pelo momento magnético do elétron na posição do núcleo. É importante mencionar que \mathbf{B}_{SI} é aproximadamente três ordens de magnitude maior do que \mathbf{B}_{IS} . Neste caso, dado um campo externo de aproximadamente 3400 G (típico para banda X), o eixo de quantização do spin do elétron praticamente coincide com \mathbf{B}_0 , enquanto que o eixo de quantização do spin nuclear pode diferir apreciavelmente de \mathbf{B}_0 .

Como visto na Figura 2-18, o campo local no núcleo \mathbf{B}_{SI} depende do número quântico $m_s = \pm 1/2$. Isto significa que quando o spin do elétron muda de orientação, mudará também o eixo de quantização do momento magnético nuclear. Se essa mudança na orientação do spin do elétron acontece durante um pulso, que é curto comparado a um período de precessão de Larmor nuclear, o núcleo não tem tempo de seguir adiabaticamente a mudança no campo magnético local.

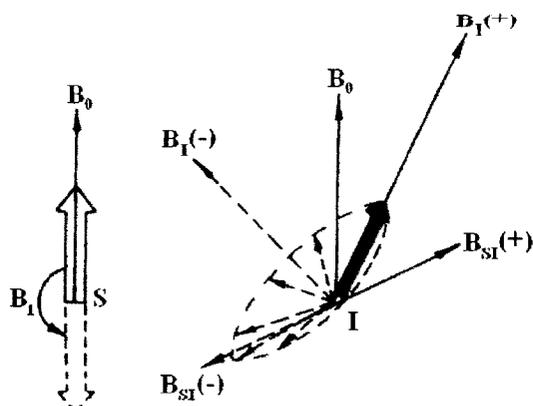


Figura 2-18: Precessão do spin nuclear para diferentes orientações do spin eletrônico.

Isto quer dizer que, depois do pulso de microondas, o núcleo não se encontra em um auto-estado, ou seja, quando o núcleo foi previamente alinhado ao longo de $\mathbf{B}_1(+)$ agora precessará em torno de $\mathbf{B}_1(-)$ (Figura 2-18). Esta precessão induz um campo local variável no tempo \mathbf{B}_{IS} , o qual pode ser dividido em componentes paralelas e perpendiculares na orientação do spin do elétron, $\mathbf{B}_{||}(t)$, paralelo a \mathbf{B}_0 , e $\mathbf{B}_{\perp}(t)$, perpendicular a \mathbf{B}_0 . Por causa da rápida precessão do momento magnético do elétron (a qual é aproximadamente 3 ordens de magnitude mais rápida do que a frequência de precessão nuclear) sua interação com o $\mathbf{B}_{\perp}(t)$ pode ser desprezada. Desse modo, depois do pulso, o elétron acha-se em um campo magnético local oscilante $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{||}(t)$. O valor de $\mathbf{B}_{||}$ pode ser positivo ou negativo dependendo do estado inicial do spin nuclear.

Portanto, uma porção dos spins dos elétrons precessa no campo $\mathbf{B}_0 + |\mathbf{B}_{||}(t)|$ e a outra porção no campo $\mathbf{B}_0 - |\mathbf{B}_{||}(t)|$. Um sinal de ESEEM surge se a defasagem dos spins nos campos magnéticos locais ocorrerem com a mesma taxa depois do primeiro e segundo pulso de microondas. Quando os campos locais contem uma componente oscilatória, esta condição é encontrada somente se os intervalos entre os pulsos, τ ,

são divisíveis pelos períodos de precessão nuclear nos campos locais. Senão, o sinal da amplitude do eco diminui devido à refocalização incompleta nos campos $\mathbf{B}_0 \pm |\mathbf{B}_{||}(t)|$, resultando numa modulação com as frequências de precessão dos núcleos vizinhos nos campos locais produzidos pelo campo magnético externo e o momento magnético do elétron desemparelhado.

2.1.5.5 ESEEM dois pulsos

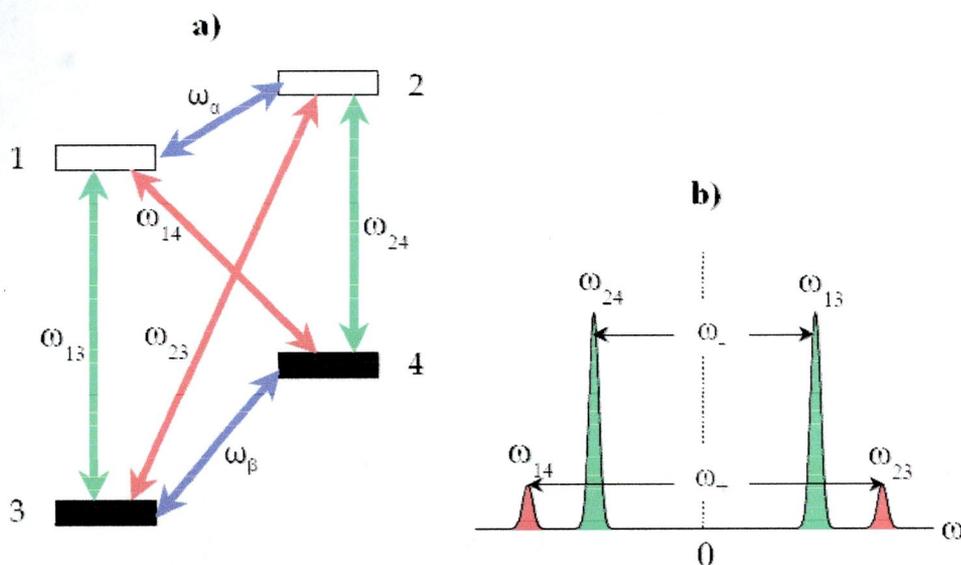


Figura 2-19: a) Diagrama de níveis de energia para um sistema de spins $S = I = 1/2$. b) Espectro esperado mostrando as transições eletrônicas mais intensas (permitidas) e as mais fracas (proibidas).

A modulação do experimento de ESEEM dois pulsos pode ser calculada analiticamente para um sistema de spins $S = I = 1/2$. Para isso, consideraremos o seguinte hamiltoniana de spin:

$$H_0 = H_{ZE} + H_{ZN} + H_{HF} = \omega_e S_z + \omega_I I_z + \mathbf{SAI}. \quad \text{eq.2-30}$$

onde ω_I é a frequência de Larmor do núcleo e \mathbf{A} é o tensor hiperfino. Desprezando os termos não-seculares, dependentes de S_x e S_y , a hamiltoniana de spin efetiva no referencial girante pode ser aproximada por:

$$H'_0 = \Omega S_z - \omega_I I_z + AS_z I_z + BS_z I_x, \quad \text{eq.2-31}$$

onde $A = A_{zx}$ e $B = \sqrt{A_{zx}^2 + A_{zy}^2}$.

Dessa forma, utilizando o formalismo de matriz densidade, obtemos o seguinte resultado para a modulação do eco:

$$V(\tau) = 1 - \frac{k}{4} [2 - 2\cos \omega_\alpha \tau - 2\cos \omega_\beta \tau + \cos \omega_+ \tau + \cos \omega_- \tau], \quad \text{eq.2-32}$$

onde ω_α e ω_β são as frequências das transições nucleares, $\omega_+ = \omega_\alpha + \omega_\beta$ e $\omega_- = \omega_\alpha - \omega_\beta$ (ver Figura 2-19), τ é o tempo de separação entre os pulsos e o parâmetro k é chamado de “parâmetro de modulação” ou “profundidade da modulação” e vale:

$$k = \left\{ \frac{\omega_I B}{\omega_\alpha \omega_\beta} \right\}^2. \quad \text{eq.2-33}$$

As frequências das transições nucleares, ω_α e ω_β , são dadas por:

$$\begin{aligned} \omega_\alpha &= \sqrt{\left(\omega_I + \frac{A}{2}\right)^2 + \frac{B^2}{4}} \\ \omega_\beta &= \sqrt{\left(\omega_I - \frac{A}{2}\right)^2 + \frac{B^2}{4}} \end{aligned} \quad \text{eq.2-34}$$

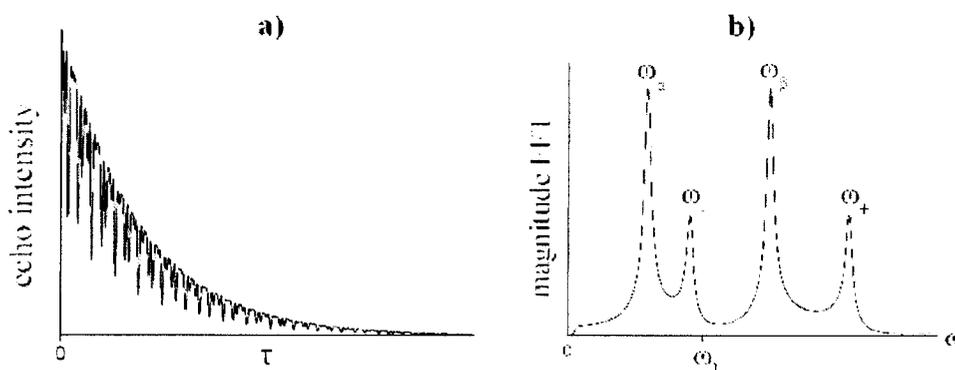


Figura 2-20: (a) Dependência da amplitude do eco em função do tempo de separação entre os pulsos para uma seqüência de ESEEM dois pulsos. (b) Espectro de frequência obtido a partir do processamento do sinal apresentado em (a).

A Figura 2-20 mostra uma simulação realizada a partir da equação para $V(\tau)$. Em (a) é mostrado o efeito da modulação sobre o decaimento da intensidade do eco como função do tempo de separação entre os pulsos, τ . Em (b) tem-se a transformada de Fourier do sinal obtido em (a) após ter sido devidamente subtraído do decaimento exponencial. Pode-se ver também que, como apontado na eq.2-32, que as frequências presentes na modulação são ω_α e ω_β bem como a soma e a diferença dessas frequências. Quando $\omega_\alpha \approx \omega_\beta$ observa-se somente uma transição em $\omega \approx \omega_\alpha$ e outra em $\omega \approx 2\omega_\alpha$.

Se mais do que um núcleo está acoplado ao spin eletrônico, a modulação total pode ser calculada de acordo com:

$$V_{total} = \prod_i V_i(\tau). \quad \text{eq.2-35}$$

Este produtório simplifica consideravelmente o tratamento de sistemas de spins mais complexos.

Com o experimento de ESEEM, é possível medir frequências nucleares (frequências de NMR) usando a sensibilidade do RPE. Esta é uma vantagem similar ao experimento de ENDOR, mas sem a necessidade de um aparato de dupla ressonância. A desvantagem do ESEEM é que a intensidade da modulação k é muitas vezes uma pequena fração da intensidade do eco e depende fortemente do acoplamento hiperfino e da anisotropia. ESEEM dois pulsos têm duas desvantagens a mais: os espectros são mais complicados quando comparados ao ENDOR devido à ocorrência dos picos soma e diferença para as frequências fundamentais. Além disso, as linhas são artificialmente alargadas, pois a intensidade do eco produzido decai com T_m , que é mais curto do que o tempo de relaxação nuclear.

2.1.5.6 ESEEM três pulsos

A modulação do eco pode ser observada no eco estimulado ilustrado na Figura 2-15 quando o tempo, T , entre os segundo e terceiro pulso é incrementado.

O decaimento dessa modulação é determinado pelo tempo de relaxação spin-rede do elétron, T_1 , que, em geral, são mais longos do que T_m . Isso dá origem a um espectro com transições nucleares mais resolvidas do que no caso do ESEEM dois pulsos.

Uma descrição quantitativa baseada no formalismo da matriz densidade fornece a seguinte expressão para a modulação:

$$V(T, \tau) = \frac{1}{2} - \frac{k}{8} \left\{ (1 - \cos \omega_\alpha \tau) [1 - \cos \omega_\beta (\tau + T)] \right\} - \frac{k}{8} \left\{ (1 - \cos \omega_\beta \tau) [1 - \cos \omega_\alpha (\tau + T)] \right\}, \quad \text{eq.2-36}$$

onde ω_α e ω_β são as frequências das transições nucleares, τ é o tempo de separação entre o primeiro e o segundo pulso, T é o tempo de separação entre o segundo e o terceiro pulso e o parâmetro k é o “parâmetro de modulação” definido pela mesma eq.2-33.

Pode-se notar que, como o eco estimulado possui no máximo a metade da intensidade do eco Hahn, a amplitude do sinal do ESEEM três pulsos também será a metade da intensidade do ESEEM dois pulsos.

A regra de produto para muitos núcleos também se aplica, porém de uma forma um pouco diferente:

$$V_{total} = \frac{1}{2} \left[\prod_i V_i^\alpha + \prod_i V_i^\beta \right], \quad \text{eq.2-37}$$

onde $V_i^{\alpha, \beta}$ correspondem aos dois termos da eq.2-36. Isto quer dizer que combinações de frequências somente ocorrem dentro dos subespaços do spin do elétron (estados com mesmo m_s).

Uma desvantagem do experimento de ESEEM três pulsos pode ser vista na eq.2-36, isto é, para certos valores de τ pode-se encontrar os chamados pontos cegos (*blind spots*), onde, por exemplo, a modulação ω_β é completamente suprimida quando $1 - \cos\omega_\alpha\tau = 0$, e o mesmo pode ocorrer para a modulação ω_α . Isto requer que o experimento seja efetuado para ao menos dois valores de τ diferentes, para ser garantido que todas as frequências estão sendo detectadas. Na prática é sempre recomendado executar o experimento de ESEEM dois pulsos como controle do experimento de ESEEM três pulsos.

2.1.5.7 Echo Detected Field Sweep (EDFS)

Se o espectro é largo para ser completamente excitado pelo espectro de frequências de pulso de microondas, o campo tem que ser varrido como num espectro normal de RPE CW e a intensidade do eco de spin é adquirida como função da posição do campo. Contudo, devido à largura finita do espectro do pulso de excitação, cuidados são necessários para não se alargar artificialmente o espectro. Os dois procedimentos descritos a seguir são comumente utilizados.

O primeiro procedimento consiste em utilizar “pulsos seletivos”, isto é, pulsos de $\pi/2$ e π de longa duração (os quais podem gerados por diferença de atenuação entre ambos) e se adquirir a máxima intensidade do eco. Nesse caso, o espectro de frequências dos pulsos permanece estreito e, portanto, somente uma estreita faixa do espectro de ressonância é excitada para cada valor do campo externo. Certamente, isto implica que a duração do pulso mais curto deve ser maior que o inverso da largura de linha mais estreita que se quer resolver.

A outra opção é integrar a intensidade do eco sobre uma janela suficientemente larga, $\Delta t > 2\pi/\Delta\omega$, sem restrições impostas ao comprimento do

pulso. Este método é frequentemente mais sensível, visto que o ruído no detector é eliminado mais eficientemente pela integração de partes do transiente do que se adquirindo apenas o ponto de máxima intensidade.

Alguns cuidados devem ser tomados com a técnica do EDFS. Como visto na seção sobre ESEEM, a modulação nuclear afeta a intensidade do eco. Uma vez que este efeito pode variar sobre a extensão do espectro, ele pode causar distorções nas formas de linha. Portanto, deve-se sempre checar um espectro de EDFS, com diferentes valores de τ ou usando seqüências de pulsos específicas.

3 Estudo da Cristalização Nanofásica em Vidros Foto-Termo-Refrativos por Ressonância Paramagnética Eletrônica

3.1 Introdução

O rápido desenvolvimento de lasers e comunicações ópticas tem estimulado uma crescente demanda por elementos ópticos difrativos, utilizados como diferentes tipos de filtros angulares e espectrais. Contudo, nenhum dos materiais foto-sensíveis holográficos disponíveis comercialmente satisfazem completamente as condições necessárias para tais aplicações [15]. Um dos novos meios mais promissores é o vidro foto-termo-refrativo (PTR), que tem apresentado alta difração em todo espaço de frequências nas geometrias de transmissão e reflexão, baixas perdas nas regiões do espectro visível e infravermelho próximo, combinado com alta tolerância a elevadas temperaturas e radiação laser [16, 17].

Vidros PTR pertencem à classe de vidros sódio-zinco-alumínio-silicato dopado com cério, prata, flúor e bromo, descoberto por S.D. Stookey [18]. O decréscimo do índice de refração após a exposição desse vidro à radiação UV seguida de um tratamento térmico está descrito em [19]. Este efeito foi utilizado na gravação de holograma volumétrico [20, 21]. O mecanismo de variação do índice de refração [19-21] foi atribuído à precipitação para fase cristalina induzida foto-termicamente numa matriz vítrea. Uma série de pesquisas [22-26] foi direcionada à elucidação do papel da precipitação da fase cristalina nas propriedades ópticas (absorção, espalhamento e refração) de vidros similares. Encontrou-se que a

exposição desse vidro à radiação UV resulta num decréscimo no período de incubação utilizado para cristalização quando comparado à precipitação espontânea da fase cristalina.

Um estudo recente de variações no índice de refração e sua correlação com a precipitação da fase cristalina [27, 28] mostrou que, com exceção da fase cristalina do NaF, nenhuma outra foi detectada em amostras de vidro PTR submetidas a crescimento de baixa temperatura em 520°C, que é tipicamente usada para desenvolvimento de hologramas. Uma correlação entre o decréscimo do índice de refração e a concentração da fase cristalina tem mostrado que este processo é responsável pela modulação do índice de refração resultante da exposição ao UV seguida por crescimento em baixa temperatura. Contudo, o mecanismo detalhado dessa modulação ainda é desconhecido. Demonstração da diferença nos volumes específicos de áreas expostas e não expostas no crescimento de vidros PTR [29] levam a conclusão que uma das principais características da foto-sensibilidade é a interação entre fases cristalinas e vítreas no processo de relaxação térmica.

Outro trabalho recente [30] foi realizado com as mesmas amostras que utilizamos neste nosso trabalho e empregou dois métodos independentes para estimar o estresse residual interno em torno dos cristais precipitados no vidro. Acredita-se que a maioria das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, químicas e ópticas destes vidros depende fortemente de alguns parâmetros microscópicos e fundamentalmente do nível e tipo (tensão ou compressão) do estresse residual. Os resultados obtidos pelos dois métodos utilizados são consistentes (tensões na faixa de 610-800 MPa), sendo o primeiro baseado nas propriedades térmicas e físicas do vidro e fases cristalinas e de um modelo teórico. O segundo método utiliza a ressonância magnética nuclear, RMN, para identificar a fase cristalina e estimar o

estresse residual nas nanopartículas. O resultado principal obtido por RMN consistiu na observação dos núcleos ^{23}Na e ^{19}F e está reproduzido na Figura 3-1. A nomenclatura utilizada para especificar as amostras será descrita na próxima seção, mas adiantamos, a amostra A1 corresponde à amostra não irradiada e não tratada termicamente enquanto que a A5 é irradiada e tratada. A amostra NaF, utilizada como referência para os deslocamentos químicos, corresponde a cristais puros.

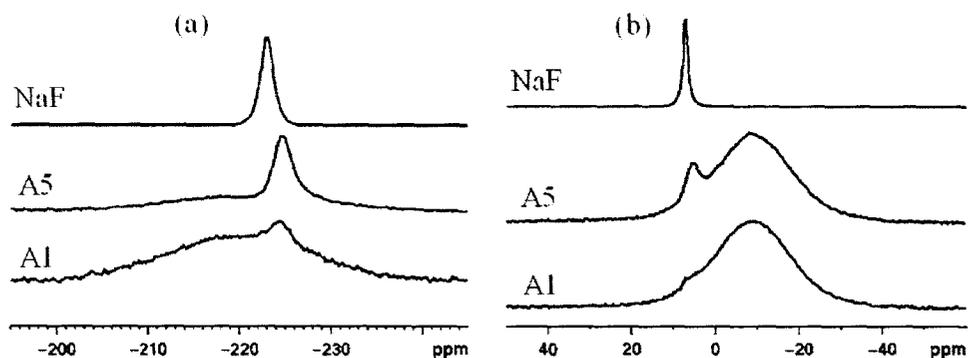


Figura 3-1: Espectros de RMN do ^{19}F (a) e ^{23}Na (b) sob rotação em ângulo mágico das amostras A1, A5 e NaF a 16.44 T. Adaptado a partir da referência [30].

Observa-se na Figura 3-1 linhas bem resolvidas que aparecem no vidro tratado termicamente (ou cristalizado). Os deslocamentos químicos destes picos são pequenos, mas suficientes para estimar-se, teoricamente a partir de primeiros princípios, o estresse residual. O cálculo empregado utiliza um modelo teórico para o cálculo do deslocamento químico baseado na estrutura cristalina do NaF, mostrada na Figura 3-2, cujo parâmetro de rede é dependente do nível e tipo de estresse.

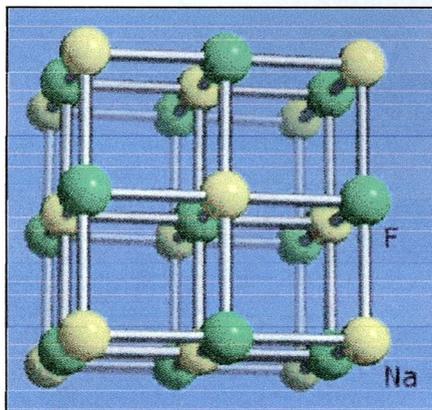


Figura 3-2: Rede cúbica do NaF.

Neste trabalho, as técnicas de RPE de onda contínua e pulsada na banda X foram aplicadas no estudo dos efeitos da irradiação por UV e tratamentos térmicos sobre vidros PTR do sistema O-Si-Na-Zn-Al-K-F-Br dopados com Ce, Ag, Sn, Sb. Foram analisados conjuntos de amostras termicamente tratadas e/ou irradiadas com UV.

3.2 Experimental

Os vidros estudados neste trabalho foram preparados no *Center for Research and Education in Optics and Lasers (CREOL)* da *University of Central Florida*. O vidro PTR estudado é composto por Na_2O , ZnO , Al_2O_3 e SiO_2 como componentes majoritários, K, F e B como componentes minoritários e os seguintes dopantes com 100 ppm cada: Ag_2O , Ce_2O_3 , SnO e Sb_2O_3 . O vidro foi fundido num forno elétrico em cadinhos de sílica fundida ou Pt a 1460°C , por cerca de 4 horas. Agitação foi aplicada para homogeneizar o fundido por 2 horas adicionais. O líquido foi vertido em uma placa de aço e submetido a tempero em $400\text{-}460^\circ\text{C}$, que é próxima da temperatura de transição vítrea, por volta de 1 hora. Amostras de vidro polido de 0.5mm até 2.0mm de espessura e com $25\times 25\text{mm}$ de área foram preparadas.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos e/ou expostas à radiação UV através de um feixe de laser He-Cd em 325 nm, com uma dosagem de 0.9 J cm^{-2} em temperatura ambiente. O tratamento térmico para cristalização do vidro foi efetuado nas temperaturas indicadas na Tabela 3-1, a qual especifica o procedimento pelo qual cada amostra foi submetida.

Tabela 3-1: Amostras utilizadas e os tratamentos pelos quais cada uma foi submetida.

Amostra	Irradiação	Tratamento térmico
A1	Não irradiada	Sem tratamentos térmicos
A2	Não irradiada	1 hora a 450°C
A3	Irradiada por UV	Sem tratamentos térmicos
A4	Irradiada por UV	1 hora a 450°C
A5	Irradiada por UV	1 hora a 450°C e 2 horas a 520°C

Além das amostras listadas acima, possuímos outras que foram utilizadas com a finalidade de controle dos experimentos. Estas amostras não foram irradiadas ou tratadas termicamente. Uma descrição sucinta destas amostras, apresentando sua designação e composição, é a seguinte:

D0 – matriz vítrea PTR sem dopantes.

D1 - matriz vítrea PTR com o dopante Ce, 0.01-0.02 wt%.

D2 - matriz vítrea PTR com o dopante Ag, 0.01-0.02 wt%.

D3 - matriz vítrea PTR com o dopante Sn, 0.01-0.02 wt%.

D4 - matriz vítrea PTR com o dopante Sb, 0.01-0.02 wt%.

As medidas de RPE foram realizadas no espectrômetro Bruker-ELEXSYS E580, que opera tanto em modo de onda contínua (CW) quanto pulsada (PW) e é equipado com ponte de microondas na banda X (9.5 GHz). Para as medidas deste trabalho utilizamos uma cavidade retangular (para o modo CW) e uma cilíndrica dielétrica (para o modo PW). O controle de temperatura foi realizado através do sistema criogênico Oxford, modelo ITC503, que permitiu a realização de experimentos a temperaturas da ordem de até 4 K.

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 RPE CW

Os espectros de RPE CW foram medidos para todas as amostras na faixa de temperaturas 10-70 K e na temperatura ambiente. Dois exemplos, obtidos a 10 K, são mostrados na Figura 3-3, onde pode se notar que estes espectros consistem basicamente de sinais espúrios provenientes de impurezas de Fe^{3+} presentes em pequena quantidade em todas as amostras e de impurezas impregnadas na cavidade ressonante. Somente um sinal largo e muito fraco em torno de $g \approx 2$ poderia ser atribuído a centros paramagnéticos de interesse. Os espectros das outras amostras da série A, não apresentados na figura, são similares.

O fato importante é que nenhuma das amostras apresentou um espectro de RPE CW na temperatura de 10 K e na temperatura ambiente. Todavia, como veremos adiante, estas mesmas amostras possuem centros paramagnéticos que podem ser observados por técnicas pulsadas, por isso, procuramos variar alguns parâmetros da configuração CW para entender o porquê da ausência dos espectros CW. Primeiro, a temperatura foi variada na faixa 4-70 K, mas nada relevante foi

observado. Segundo, suspeitamos que o espectro a 10 K poderia estar saturado devido a níveis excessivos de potência da microonda, então, os sinais foram novamente medidos na mais baixa potência disponível, para várias temperaturas na faixa mencionada, e novamente nada foi observado.

Os motivos pelos quais estas amostras não apresentaram sinais de RPE CW são ainda desconhecidos. Em princípio, poderíamos enumerar algumas causas que explicariam este fato, mas, por enquanto nada podemos concluir.

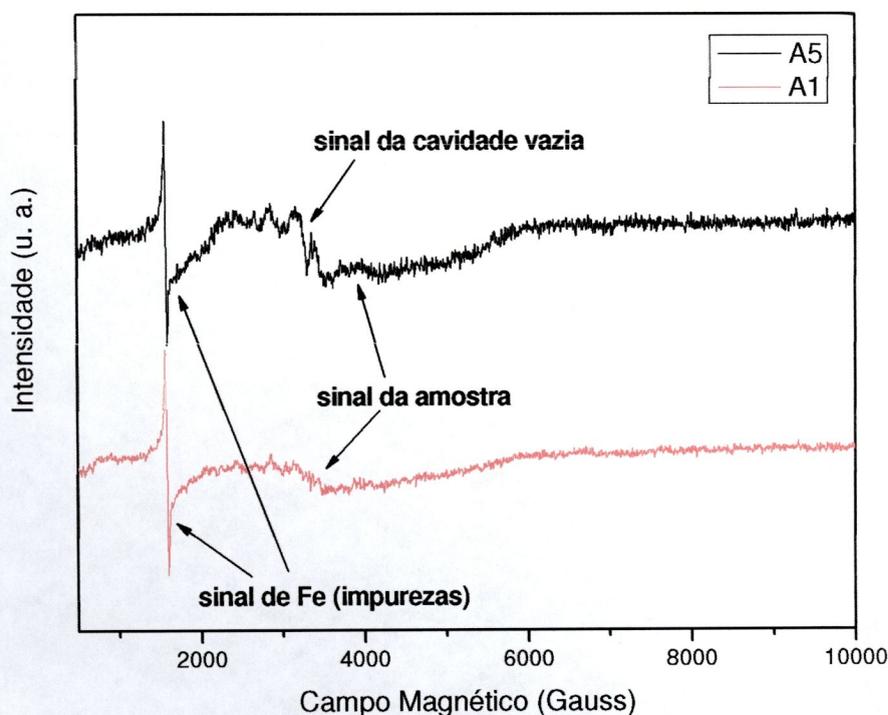


Figura 3-3: Espectros de RPE CW das amostras A5 e A1. Medidas realizadas a 10 K, frequência em 9.477634 GHz, potência de 8.0 mW, frequência modulação 100.00 kHz e amplitude de modulação 15.00 Gauss.

3.3.2 EDFS

Um fato intrigante observado neste trabalho é que, embora não tenhamos obtidos espectros de RPE CW, todas as amostras apresentaram espectros de EDFS de

boa relação sinal/ruído e, alguns, mostraram a presença de linhas razoavelmente estreitas e resolvidas.

Os espectros de EDFS foram adquiridos utilizando-se a seqüência de dois pulsos e integração do eco, para todas as amostras na temperatura de 10 K. Esta temperatura foi escolhida por permitir a aquisição de espectros com relação sinal/ruído razoável e tempo de aquisição relativamente curto. Em temperaturas abaixo de 10 K o tempo de relaxação spin-rede aumenta consideravelmente acarretando o uso de tempos de repetição das seqüências proibitivamente longos.

Conforme se pode observar na Figura 3-4, os espectros consistem basicamente de pelo menos uma banda larga, que se estende ao longo da faixa de 2000-10000 G, e de várias linhas mais estreitas, observadas na região de baixo campo 2000-4000 G.

O EDFS é medido através do eco de spins e, portanto, é susceptível a distorções causadas pelo efeito das modulações nucleares. Estas distorções podem ser relevantes em espectros como os apresentados, que se estendem por uma larga faixa de campo magnético, por isso, cuidados especiais foram tomados. As duas técnicas mais utilizadas para eliminar estas distorções consistem em (a) obter vários espectros com diferentes valores de separação entre os pulsos, τ , e posteriormente adicioná-los entre si, ou, (b) utilizar pulsos de excitação seletivos (de longa duração) incapazes de excitar simultaneamente todas as transições nucleares e, portanto, inibir o processo de modulação nuclear.

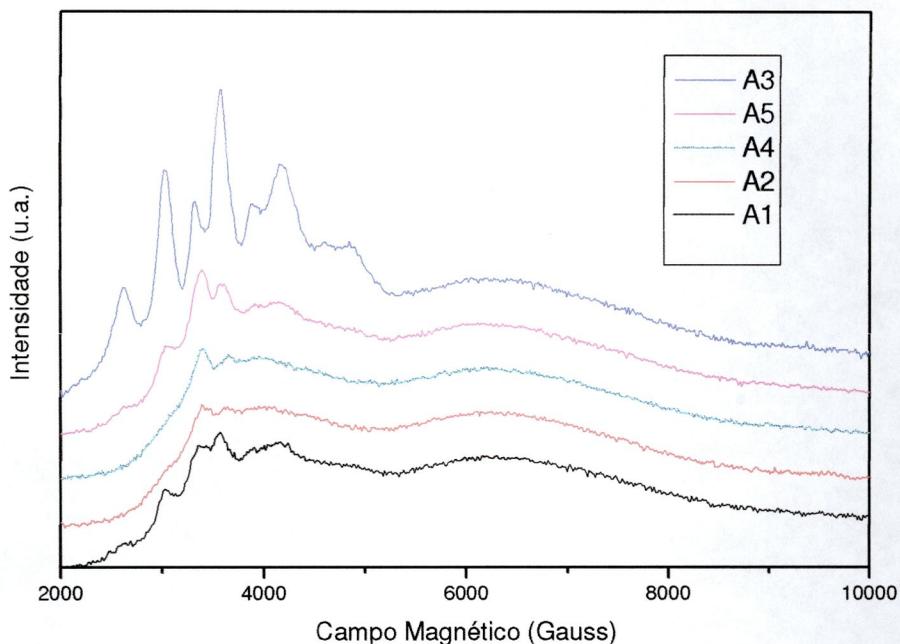


Figura 3-4: Espectros de EDFS. Medidas realizadas a 10 K, frequências em torno de 9.75 GHz e com separação entre os pulsos de 250 ns e *shot repetition time* de 4 ms.

Estas duas alternativas foram testadas, mas, se mostraram impraticáveis porque no caso (a) o tempo de aquisição necessário para um razoável cancelamento das distorções é excessivamente longo e, no caso (b), a relação sinal/ruído dos espectros torna-se muito pequena. Entretanto, considerando que a intensidade das modulações, comparada com a do eco, não era muito grande em nenhum dos casos estudados, pudemos concluir que os espectros apresentados apresentam algumas distorções nas intensidades das linhas, mas não em suas posições relativas, o que pouco influencia a análise dos resultados. No caso das modulações causadas pelo núcleo ^{23}Na , para a o qual a intensidade da modulação é maior, a frequência de Larmor nuclear associada é baixa o que limita o efeito das distorções.

Mudanças significativas nos espectros de EDFS são observadas quando os vidros são irradiados e/ou tratados termicamente, indicando que mudanças estruturais na vizinhança de centros paramagnéticos estão ocorrendo (Figura 3-4). O espectro da amostra irradiada por UV e não tratada termicamente, A3, mostra uma estrutura com várias linhas na região de baixo campo. Os espectros das outras amostras não apresentam essa estrutura de forma intensa.

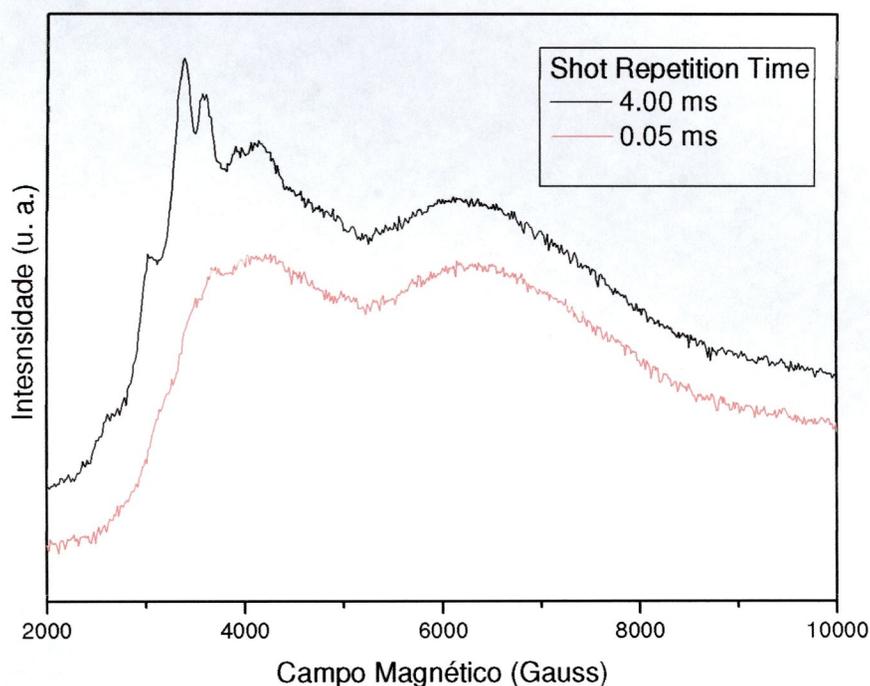


Figura 3-5: Espectros de EDFS com supressão por T_1 da amostra A5. Medidas realizadas a 10 K, frequência em 9.753 GHz e com separação entre os pulsos de 250 ns.

Para se obter maiores informações a respeito da estrutura observada na região de campo baixo do espectro de EDFS, foi utilizada uma técnica de supressão dos componentes do espectro com tempos de relaxação spin-rede (T_1) mais longos. Para isso, o espectro foi medido com dois tempos de repetição da seqüência de pulsos

diferentes. Quando o tempo de repetição entre os pulsos é muito curto, os componentes que possuem T_1 mais longos, não contribuem para o espectro, pois ainda se encontram saturados. A Figura 3-5 mostra os espectros com dois tempos de repetição diferentes. O espectro em vermelho mostra claramente uma linha muito larga e também que as linhas mais estreitas na região de campo mais baixo foram suprimidas. Esse resultado mostra que os centros paramagnéticos associados à linha larga não são os mesmos que produzem a estrutura de linhas estreitas observadas em baixo campo.

As amostras adicionais, D0-D4, foram também medidas através da técnica EDFS. Com exceção da amostra D1, nenhum sinal foi observado nos espectros, indicando a ausência de centros paramagnéticos ou tempos de relaxação associados muito curtos. A amostra D1, dopada com Ce, apresentou um espectro de EDFS formado por uma banda larga, bastante similar àquela presente nos espectros das amostras A1-A5 mostrados na Figura 3-4. Este fato indica que a banda larga observada nos nossos espectros é proveniente de centros paramagnéticos associados ao Ce^{3+} .

3.3.3 ESEEM dois pulsos

O experimento de ESEEM dois pulsos consiste em medir a intensidade do eco em função do tempo de espaçamento, τ , entre os pulsos. A intensidade do eco decresce com o aumento de τ , aproximadamente de acordo com uma função exponencial de constante de tempo T_m , e apresenta modulações nucleares.

Um exemplo interessante, obtido com a amostra A5 em $g \approx 2.06$, está mostrado na Figura 3-6. Nesta figura observa-se a presença de uma modulação de baixa frequência e de uma de mais alta frequência (melhor visualizada através da

transformada de Fourier do decaimento mostrada na próxima figura). Também estão mostrados os decaimentos obtidos para diferentes tempos de repetição onde se nota que a modulação de alta frequência desaparece na medida em que o tempo de repetição diminui.

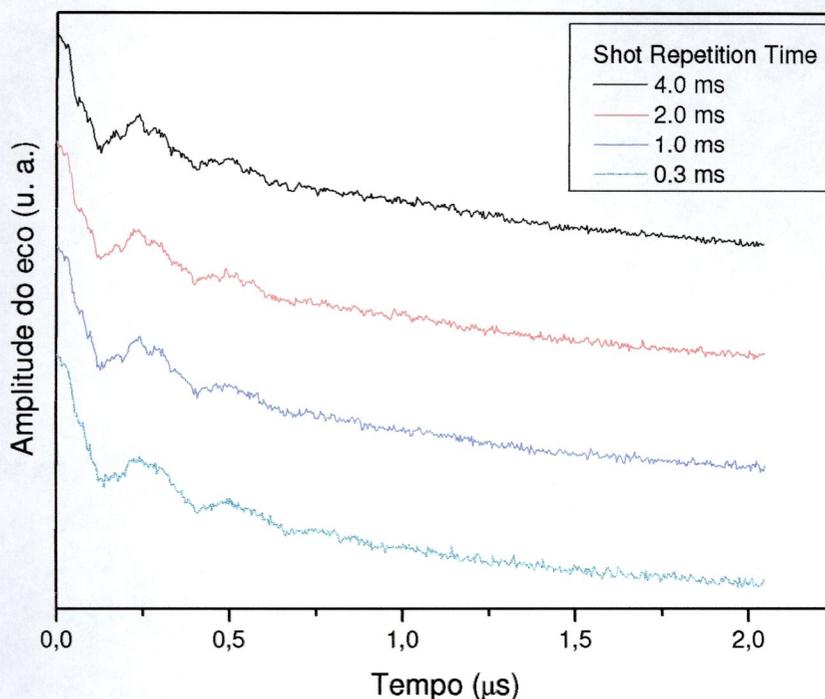


Figura 3-6: Parte real da amplitude do eco em função do tempo de separação entre os pulsos, τ , para vários valores do tempo de repetição. Medidas realizadas na amostra A5, a 10K, com o campo magnético estático em 3377.00 G, frequência em 9.750 GHz ($g \approx 2.06$) e com separação inicial entre os pulso de 250 ns.

A Figura 3-7 mostra espectros de ESEEM obtidos para os decaimentos da Figura 3-6, onde se observam dois picos, sendo um em 3.90 MHz e outro em 14.28 MHz. Nota-se que à medida que o tempo de repetição entre as seqüências de pulsos diminui a relação entre as intensidades da linha em 3.90 MHz e da linha em 14.28 MHz aumenta. No espectro com tempo de repetição mais curto, a linha de em 14.28

MHz praticamente desaparece. Isso indica que os dois núcleos estão ligados a diferentes centros paramagnéticos que possuem tempos de relaxação spin-rede eletrônicos diferentes.

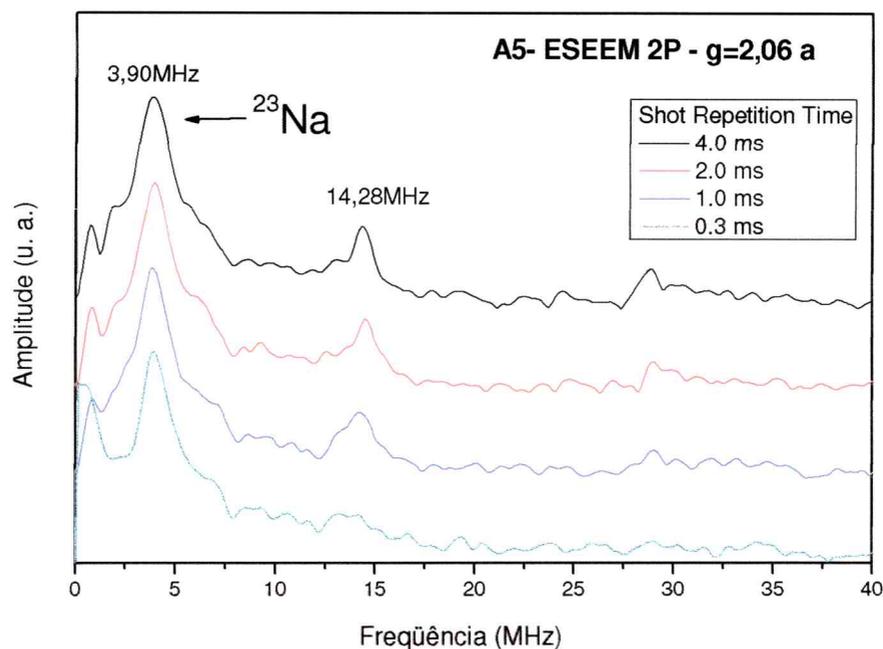


Figura 3-7: ESEEM 2 pulsos com supressão por T_1 da amostra A5. Medidas realizadas a 10K, com o campo magnético estático em 3377.00 G, frequência em 9.750 GHz e com separação inicial entre os pulso de 250 ns.

Medidas sistemáticas de ESEEM dois pulsos foram realizadas em vários pontos do espectro de EDFS (Figura 3-8(a)), posicionados em todos os valores de campo para os quais se observa um máximo do sinal. A Figura 3-8(c) mostra os espectros de ESEEM dois pulsos para os pontos destacados no espectro de EDFS. Os espectros correspondentes aos outros máximos não assinalados são similares e foram omitidos para facilitar a visualização da figura.

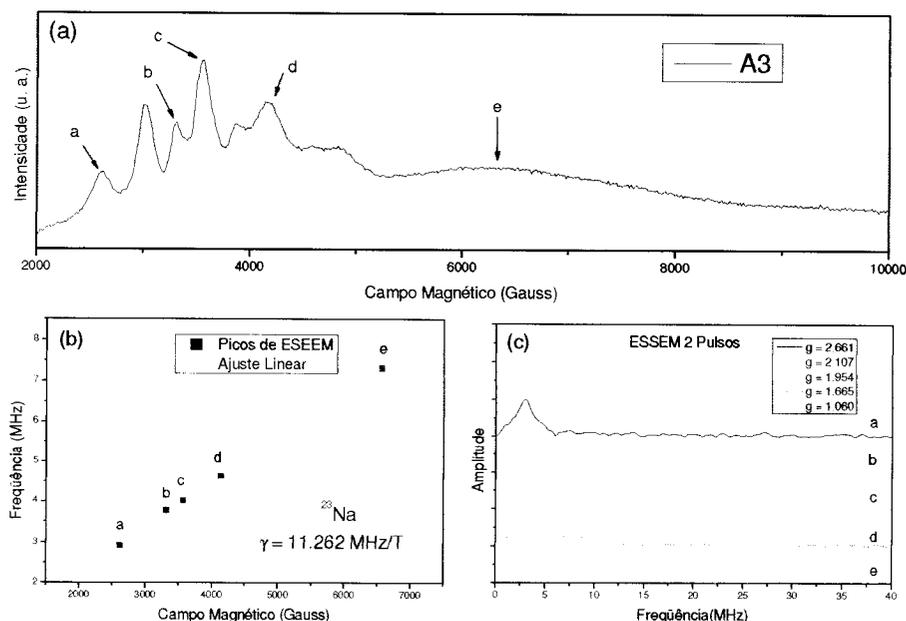


Figura 3-8: ESEEM dois pulso realizados em várias posições do espectro. (a) Mostra o espectro de EDFS da amostra A3 com indicações das posições de campo magnético onde foram realizadas as medidas de ESEEM dois pulsos. (b) Mostra as frequências dos picos encontrados nos espectros de ESEEM dois pulsos em (c) contra o campo magnético e seu respectivo ajuste linear. Medidas realizadas a 10 K, frequência em 9.753 GHz e com separação inicial entre os pulsos de 250 ns e *shot repetition time* de 4 ms.

Os espectros de ESEEM mostrados na Figura 3-8(c) apresentam um único pico posicionado na faixa de frequências 3-8 MHz, sendo que sua posição exata depende do valor do campo magnético em que o experimento foi realizado. Um gráfico da frequência do pico de cada espectro de ESEEM, como função do campo magnético, é mostrado na Figura 3-8(b). O ajuste linear feito através destes pontos indica que a modulação encontrada por todo espectro possui a frequência característica do núcleo ^{23}Na . Isso indica que núcleos de ^{23}Na fazem parte da estrutura ligante que envolve os centros paramagnéticos observados.

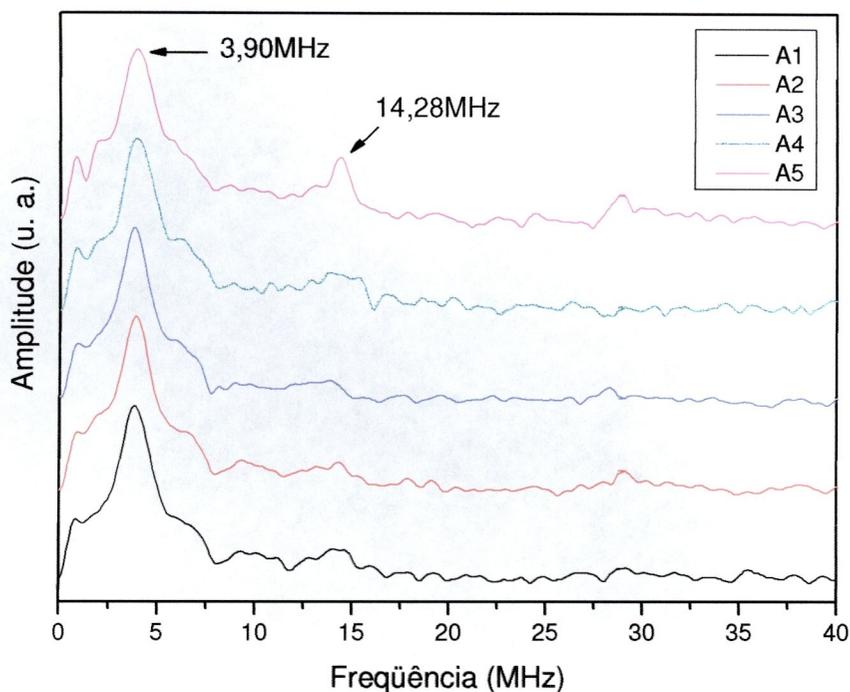


Figura 3-9: ESEEM dois pulsos das amostras A1- A5 em $g \approx 2.06$. Medidas realizadas a 10K, frequência em 9.750 GHz e com separação inicial entre os pulso de 250 ns e *shot repetition time* de 4 ms.

A Figura 3-9 mostra os espectros de ESEEM dois pulsos para as cinco amostras estudadas, no campo $B_o \approx 3377$ G e $g \approx 2.06$. Os espectros foram normalizados a partir da amplitude do pico de ^{23}Na . Pode-se notar que apenas o espectro da amostra A5, que foi irradiada e tratada termicamente por 1 hora a 450°C e depois por 2 horas a 520°C , possui um pico em torno de 14.28 MHz bem definido. A técnica de ESEEM com 3 pulsos, explicada no capítulo anterior, também foi utilizada nestes mesmos materiais, mas infelizmente, em nenhum dos casos foi observado o efeito de modulação nuclear. Por razões que ainda desconhecemos, o

eco formado na seqüência de 3 pulsos decai monotonicamente com o aumento da separação entre o segundo e terceiro pulso da seqüência.

Para resumir os resultados mais importantes, podemos dizer que todos os picos de sinal observados nos espectros de EDFS mostram modulações nucleares que, com certeza, estão associados à presença do núcleo ^{23}Na na estrutura dos ligantes. Adicionalmente, em apenas um dos picos (naquele assinalado pelo fator $g \approx 2.06$) observou-se uma modulação nuclear de freqüência 14.28 MHz. Tentaremos agora identificar a origem desta modulação.

Os únicos dois núcleos mais abundantes que poderiam apresentar modulações com freqüência em torno de 14.28 MHz seriam o ^1H ($I = 1/2$, abundância natural 99.9885%) e o ^{19}F ($I = 1/2$, abundância natural 100%), cujas freqüências de Larmor no campo de 3377.00 G ($g \approx 2.06$) valem $\omega_I^H = 14.3784$ MHz e $\omega_I^F = 13.5342$ MHz, respectivamente. Entretanto, o elemento Hidrogênio não faz parte da composição química nominal do material e, portanto, somente poderia estar presente como contaminante, na forma de radicais do tipo OH, por exemplo, e em pequenas quantidades. Por outro lado, a freqüência da modulação observada está acima da freqüência de Larmor associada ao flúor.

Se a interação hiperfina do centro paramagnético observado em $g \approx 2.06$ com o núcleo não identificado puder ser descrita pela Hamiltoniana eq.2-31, as freqüências das transições nucleares, ω_α e ω_β , serão dadas pela eq.2-34. Estas equações indicam que as duas freqüências estariam resolvidas na situação em que ω_I fosse da mesma ordem que o parâmetro hiperfino A . Entretanto, esta não é a situação experimental, na qual apenas uma freqüência é observada indicando $\omega_\alpha \approx \omega_\beta$. Logo, a modulação em 14.28 MHz presente nos nossos espectros somente poderia estar

associada ao ^{19}F na condição em que $\omega_I \gg A$, situação esta em que as eq.2-34 resultam:

$$\begin{aligned}\omega_\alpha &= \sqrt{\left(\omega_I + \frac{A}{2}\right)^2 + \frac{B^2}{4}} \approx \sqrt{\omega_I^2 + \frac{B^2}{4}} \\ \omega_\beta &= \sqrt{\left(\omega_I - \frac{A}{2}\right)^2 + \frac{B^2}{4}} \approx \sqrt{\omega_I^2 + \frac{B^2}{4}}.\end{aligned}\quad \text{eq.3-1}$$

Tomando $\omega_\alpha = \omega_\beta = 14.28$ MHz e $\omega_I = 13.5342$ MHz obtemos $B \approx 9$ MHz.

Este valor de B está em concordância com a amplitude da modulação observada, quando comparada com a expressão para o fator de profundidade, k , dada pela equação eq.2-33. Assim, a interpretação mais plausível da modulação nuclear observada em 14.28 MHz é que ela esteja associada a núcleos de ^{19}F cuja interação superhiperfina com o centro paramagnético é altamente anisotrópica e descrita pelos parâmetros: $A \ll \omega_I = 13.5342$ MHz e $B = 9$ MHz.

3.4 Conclusões

Ficou constatado que a técnica de RPE de onda contínua não fornece subsídios para a caracterização e análise dos materiais vítreos estudados. A ausência do espectro de RPE de onda contínua é ainda um fato misterioso, sobre o qual podemos apenas apresentar argumentos plausíveis, não conclusivos.

Por outro lado, as técnicas pulsadas de ESEEM e EDFS mostraram-se úteis e capazes de fornecer informações espectroscópicas relevantes. Os espectros obtidos pelas técnicas pulsadas mostram mudanças significativas quando os vidros são irradiados e/ou tratados termicamente, indicando que mudanças estruturais estão ocorrendo na vizinhança dos centros paramagnéticos observados.

Comparando os nossos resultados com os apresentados na literatura, podemos dizer que eles são consistentes com o modelo em que nanocristais de NaF são formados em decorrência do processo de irradiação e tratamento térmico.

A fim de facilitar a identificação destes centros, os espectros de EDFs foram também adquiridos sob condição de saturação induzida pela supressão de componentes que relaxam mais rapidamente.

Medidas sistemáticas de ESEEM nas linhas mais proeminentes do espectro mostram que a modulação característica do ^{23}Na está presente em todo o espectro, indicando que este núcleo faz parte da estrutura ligante de todas as espécies paramagnéticas observadas.

O espectro de ESEEM da amostra A5, que foi irradiada e tratada por 1 hora a 450°C e 2 horas a 520°C , mostra em $g \approx 2.06$ uma modulação adicional associada com a presença de núcleos ^{19}F acoplados por interação hiperfina ao centro associado através da Hamiltoniana da eq.2-31, com $A \ll \omega_I = 13.5342 \text{ MHz}$ e $B = 9 \text{ MHz}$. Este resultado indica que o centro paramagnético responsável pela linha de ressonância em $g \approx 2.06$ faz parte da estrutura dos nanocristais de NaF, tendo sido, provavelmente, criado por defeitos na estrutura cristalina do NaF.

As bandas largas observadas ao longo de todo o espectro de EDFs foram atribuídas ao íon Ce^{3+} , em estruturas que possuem o Na como ligante distante. As restantes linhas resolvidas, observadas na região de baixo campo, ainda não foram identificadas, mas a nossa suspeita é que elas possam ser atribuídas a aglomerados (ou *clusters*) de prata, Ag. É sabido que estes aglomerados de Ag podem produzir espectros com linhas resolvidas similares ao observado aqui, mas o número de linhas e a forma dos espectros dependem do número de íons do aglomerado [31]. O estudo deste problema é complexo e ainda não pudemos chegar a uma conclusão definitiva.

4 Estudo do Gel Pentóxido de Vanádio por RPE

4.1 Introdução

Géis de pentóxido de vanádio $V_2O_5 \cdot nH_2O$ atraíram considerável atenção durante a última década devido a potencial importância para aplicações eletroquímicas como sistemas catalisadores, eletrodos para baterias de lítio, dispositivos eletroquímicos, sensores de umidade e biosensores, cobertura anti-estática e outras aplicações industriais [32, 33, 36, 35, 37, 41].

Esses géis são compostos por materiais formados por um solvente (H_2O) preso em uma rede de óxidos (Figura 4-1). Já foi confirmado através da difração de raios-X, ressonância magnética nuclear (NMR) e simulação de dinâmica molecular [34, 38, 39] que os géis V_2O_5 apresentam uma estrutura de camadas formada por fitas (ou lâminas) poliméricas de comprimento, largura e espessura da ordem de 1000, 100 e 10 Å, respectivamente. O espaçamento interlaminar entre as fitas depende da quantidade de água e diminui até cerca de 8.7 Å para o gel $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$ obtido sob vácuo.

RPE é conhecida como uma técnica espectroscópica sensível para caracterização da ordem local de uma grande variedade sistemas no estado sólido. É extremamente útil para investigar o ambiente de coordenação de centros paramagnéticos, tais como íons de metais de transição e terras raras. Técnicas de RPE pulsada, como EDFS e ESEEM são ferramentas poderosas no estudo das interações entre íons paramagnéticos e spins nucleares (por exemplo, ^{51}V e 1H). As técnicas associadas à RPE de onda contínua e pulsada são utilizadas por diversos autores no estudo de géis de pentóxido de vanádio [32, 41].

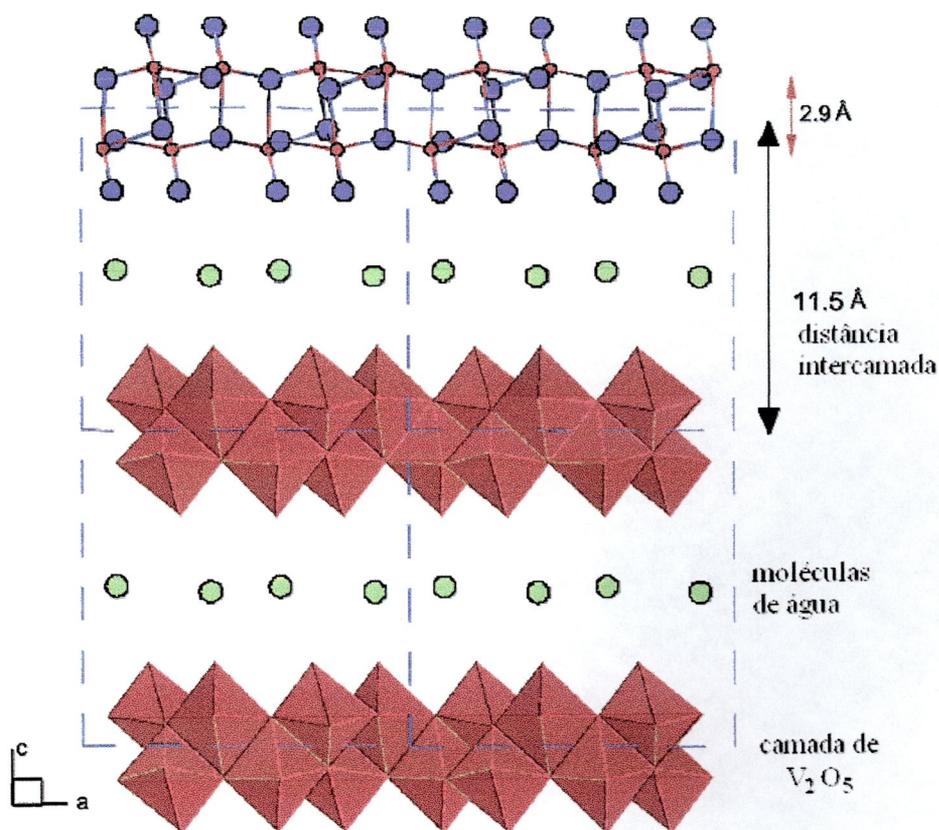


Figura 4-1: Estrutura laminar do xerogel pentóxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$, com $n = 1.8$ [42].

O íon vanádio abundante na estrutura possui valência $5+$ e é diamagnético enquanto que o íon paramagnético V^{4+} é menos abundante e sua concentração e estrutura ligante depende da quantidade de água presente no material e do processo de produção. O modelo estrutural proposto para os ligantes do íon V^{4+} na nossa amostra ($n = 1.8$) está mostrada na Figura 4-2. A estrutura possui simetria axial tendo ao longo do eixo de simetria uma ligação $V=O$ oposta a uma água. No plano equatorial o íon V^{4+} se liga a quatro radicais OH .

Em um estudo prévio relatamos a dependência com a temperatura do espectro de RPE e da largura de linha e tempos de relaxação do RMN 1H de um gel com $n \sim 1.8$ [43]. Foi encontrado que a forma do espectro de RPE muda drasticamente com a

temperatura, desde um espectro isotrópico típico de líquidos em altas temperaturas para um espectro anisotrópico, típico de radicais imobilizados, a baixas temperaturas. Uma temperatura de transição entre os dois regimes, na faixa de 265K a 295K, foi determinada. Os resultados de RMN mostraram a existência de dois tipos de prótons, um de alta mobilidade associado a hidrogênios no espaço interlaminar das camadas de V_2O_5 e outro de baixa mobilidade presente na estrutura do material. Como RMN não observaria prótons próximos de radicais paramagnéticos, espera-se que os prótons imobilizados sejam aqueles ligados a estruturas de V^{5+} .

Neste trabalho relataremos o estudo do xerogel de pentóxido de vanádio $V_2O_5:nH_2O$ ($n \approx 1.8$) realizado com as técnicas de RPE de onda contínua e pulsada.

4.2 Experimental

As amostras foram preparadas pelo grupo de pesquisa do Prof. Guillermo Gonzalez no *Departamento de Química - Facultad de Ciencias da Universidad de Chile, Santiago, Chile*. O gel de pentóxido de vanádio foi preparado a partir de uma mistura de 50 ml de álcool t-butil (Merck p.a.) e 5 g de V_2O_5 (ortorrômbico, Aldrich 99.6 %) foi refluxado por 6 h. Depois de remover o sólido restante por centrifugação, o líquido filtrado foi diluído com 250 ml de água deionizada. O álcool t-butil gerado e a água em excesso foram então removidos sob vácuo. Para dar origem a uma suspensão, água foi adicionada ao sólido que restou. O material ficou em repouso por 2 meses, dando origem a um colóide marrom-avermelhado de V_2O_5 (monoclínico). O xerogel foi obtido a partir da secagem do gel por evaporação no ar.

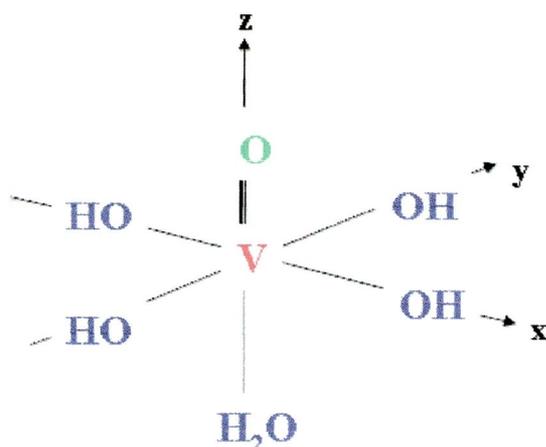


Figura 4-2: Modelo estrutural proposto para os ligantes do íon V^{4+} .

Os experimentos de RPE de onda contínua foram realizados em um espectrômetro Varian E-109 banda X (≈ 9.5 GHz). A temperatura foi controlada (± 0.1 K) utilizando-se um criostato de fluxo de nitrogênio líquido contínuo. As medidas de RPE pulsada foram realizadas no espectrômetro Bruker-ELEXSYS E580, que opera também em modo de onda contínua e é equipado com ponte de microondas na banda X (9,5 GHz). Para as medidas deste trabalho utilizamos uma cavidade cilíndrica dielétrica (para o modo PW). O controle de temperatura foi realizado através do sistema criogênico Oxford, modelo ITC503, que permitiu a realização de experimentos a temperaturas da ordem de até 4 K.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Resultados prévios de EPR CW

A pesquisa a ser relatada neste trabalho se insere em um projeto já em andamento, em colaboração com pesquisadores do Departamento de Química - Facultad de Ciências da Universidad de Chile, Santiago, Chile - e com pesquisadores

do nosso instituto, Prof. José Pedro Donoso Gonzalez e Prof. Otaciro Rangel Nascimento. Sob o tema proposto foram estudados os materiais descritos através das técnicas de RPE de onda contínua e ressonância magnética nuclear, RMN. Parte dos trabalhos realizados pela equipe está publicada em [43] e um segundo, mais completo e incluindo os nossos resultados, está sendo submetido para publicação.

Nesta seção discutiremos brevemente os resultados de RPE-CW já publicados com a intenção de fornecer subsídios para as discussões posteriores relacionadas com os novos resultados que serão descritos a seguir.

O íon paramagnético V^{4+} tem uma configuração eletrônica $3d^1$ com spin eletrônico $S = 1/2$. O spin nuclear do isótopo ^{51}V , com abundância natural de 99.5%, é $I = 7/2$. O espectro de RPE do V^{4+} é normalmente descrito por um Hamiltoniano de spin axial, que inclui a interação hiperfina:

$$H = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}I_z S_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y), \quad \text{eq.4-1}$$

onde β é o magneton de Bohr; H_x , H_y , e H_z são as componentes do campo magnético estático; S_x , S_y , e S_z são os operadores de spin do elétron; I_x , I_y , e I_z são os operadores de spin do núcleo; g_{\parallel} e g_{\perp} são os componentes paralelo e perpendicular do tensor g ; A_{\parallel} e A_{\perp} são os componentes paralelo e perpendicular do tensor hiperfino A .

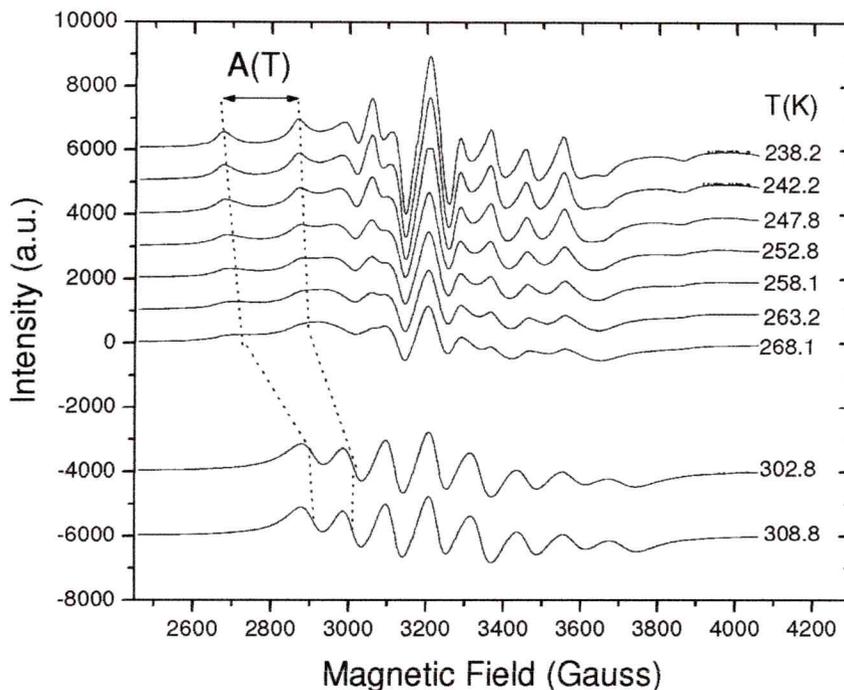


Figura 4-3: Espectros de RPE CW do xerogel pentóxido de vanádio, $V_2O_5:1.8H_2O$, obtidos em função da temperatura. As linhas pontilhadas indicam a posição do campo de duas linhas laterais bem resolvidas. A separação entre essas duas linhas, $A(T)$, é uma estimativa grosseira da separação hiperfina. (figura adaptada a partir de [43])

A Figura 4-3 mostra um espectros de RPE CW do gel de óxido de vanádio $V_2O_5:1.8H_2O$ em diferentes temperaturas. Os espectros obtidos em altas temperaturas exibem a estrutura de oito linhas hiperfinas típica de líquidos. Em baixas temperaturas, os espectros apresentam um padrão de pó anisotrópico. A análise dos espectros mostrados na Figura 4-3 permite estimar a temperatura de transição associada com a mudança espectral. A fim de quantificar esse efeito, é mostrada na Figura 4-4 a dependência da separação hiperfina com a temperatura, $A(T)$, a qual foi estimada pela separação entre duas linhas laterais bem resolvidas na parte de campo mais baixo do espectro, como indicado na Figura 4-3. Apesar da falta de dados experimentais numa grande faixa de temperaturas, uma estimativa grosseira da

região de transição, em torno de 280K, pode ser obtida através do gráfico de $A(T)$ mostrado na Figura 4-4.

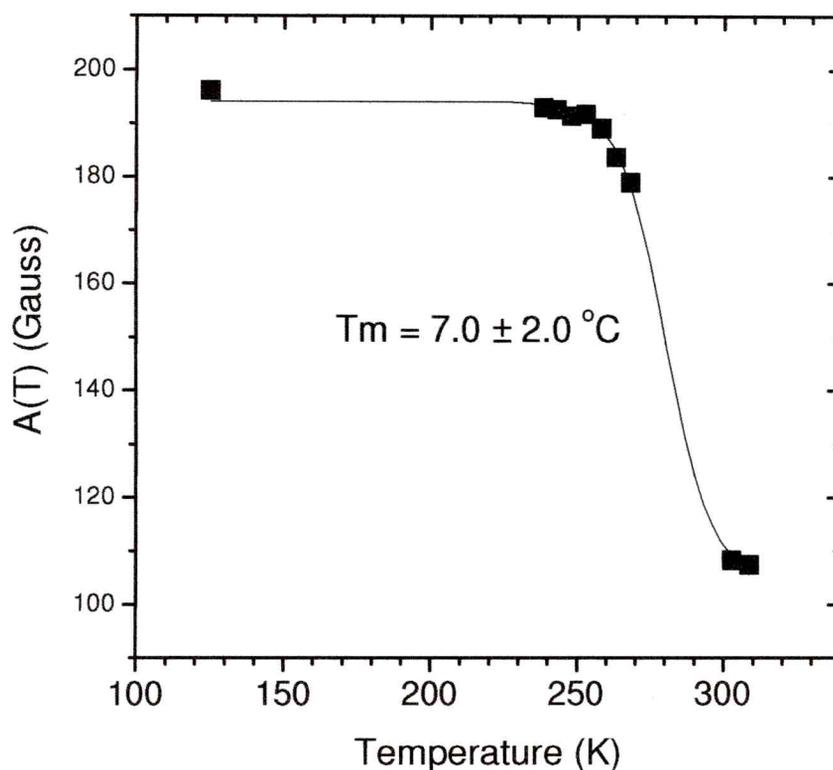


Figura 4-4: Dependência da separação hiperfina com a temperatura, $A(T)$, medidas de acordo com o procedimento descrito na Figura 4-3. A partir deste gráfico uma região de transição, em torno de 287 K, ou 7°C pode ser estimada. (figura adaptada a partir de [43])

O espectro de RPE do V^{4+} medido em 65k foi analisado por simulação numérica do Hamiltoniano de spin da eq.4-1. O espectro simulado do gel $V_2O_5:1.8H_2O$ na Figura 4-5 foi obtido pelo programa QPOWA e reproduz com fidelidade o espectro experimental. O melhor ajuste do espectro experimental foi obtido com os seguintes parâmetros do Hamiltoniano: $g_{\parallel}=1.9390$, $g_{\perp}=1.9810$, $A_{\parallel}=203.3$ G, $A_{\perp}=75.2$ G, $g\text{-strain} = 0$ e $A\text{-strain} = 0$. Os melhores valores para as larguras de linha são: $\Delta H_{\parallel} = 26.0$ G e $\Delta H_{\perp} = 25.4$ G. Para se conseguir uma

simulação mais próxima do espectro experimental, foi adicionada uma linha de base lorentziana larga, com $g = 2.0113$ e $\Delta H_{pp} = 369.6$ G, como indicado na Figura 4-5(b).

Esta linha larga foi atribuída a pares de V^{4+} fortemente ligados.

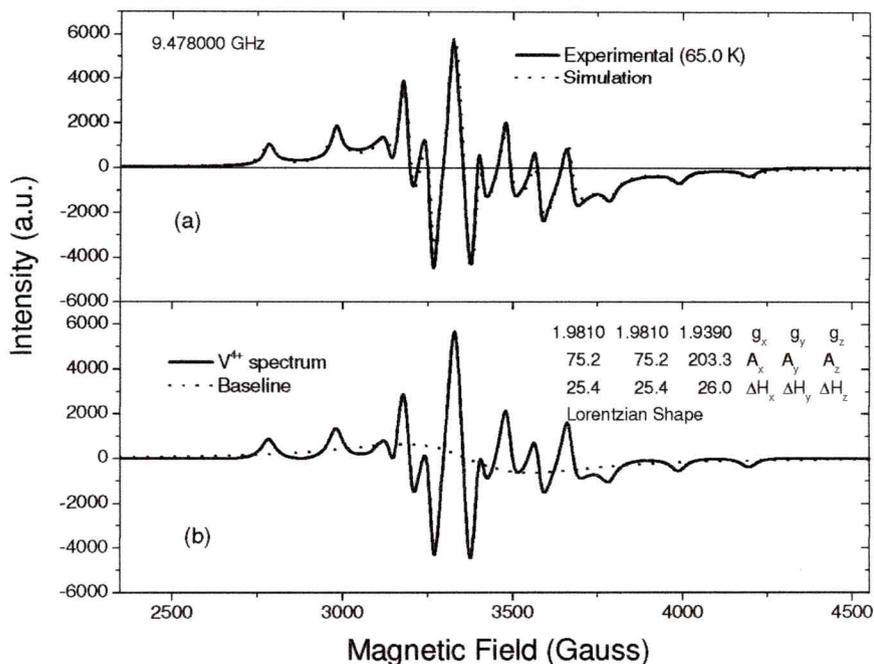


Figura 4-5: Espectros de RPE CW do xerogel pentóxido de vanádio, $V_2O_5:nH_2O$, e simulações. Os dados experimentais (linha sólida), que foram obtidos a 65K, e a simulação (linha pontilhada) são mostrados em (a). O espectro simulado consiste de um espectro estruturado devido a íons V^{4+} isolados (linha sólida) somado a uma linha de base lorentziana larga (linha pontilhada) como mostrado em (b). Em (b) a linha larga foi subtraída do espectro resultando (em linha cheia) o espectro correspondente aos V^{4+} isolados. Os valores dos parâmetros utilizados nas simulações estão descritos no texto. (figura adaptada a partir de [43])

O espectro medido em 308.8K também foi analisado por simulação numérica no limite de alta temperatura (espectro de líquido) onde, devido ao movimento Browniano das espécies moleculares que contem o íon V^{4+} , as interações anisotrópicas se cancelam e não contribuem para o espectro. A linha de base lorentziana larga, com $g = 1.9760$ e $\Delta H_{pp} = 430.2$ G, foi utilizada. A análise do

espectro pode ser feita através de um modelo no limite de movimentos rápidos, no qual a largura de linha isotrópica, utilizada para ajustar os componentes hiperfinos, é levada em conta até segunda ordem no número quântico nuclear, $\Delta H = A + Bm_I + Cm_I^2$, com A , B e C sendo parâmetros ajustados. A simulação foi efetuada pelo programa Simphonia, com os parâmetros: $A = 44$ G, $B = -3$ G e $C = 2.8$ G. Os valores para os parâmetros g e A isotrópicos são: $g_0 = 1.971$ and $A_0 = 113.5$ G, que estão em concordância com aqueles obtidos para o espectro de rede rígida.

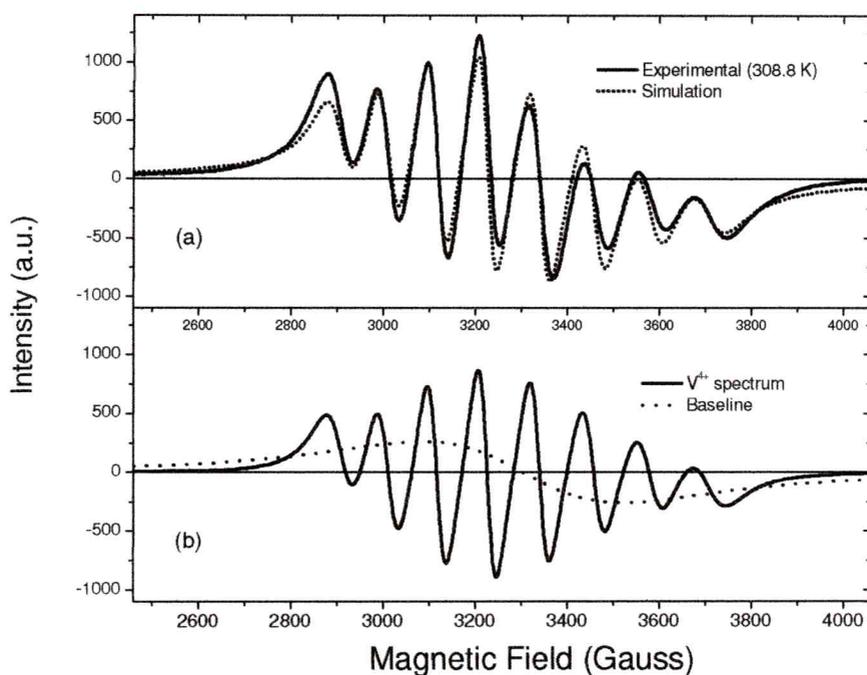


Figura 4-6: Espectros de RPE CW do xerogel pentóxido de vanádio, V₂O₅:nH₂O, e simulações. Os dados experimentais (linha sólida), que foram obtidos a 308.8K, e a simulação (linha pontilhada) são mostrados em (a). O espectro simulado consiste de um espectro estruturado devido a íons V⁴⁺ isolados (linha sólida) somado a uma linha de base lorentziana larga (linha pontilhada) como mostrado em (b). Os valores dos parâmetros utilizados nas simulações estão descritos no texto. (figura adaptada a partir de [43])

4.3.2 RPE pulsada

O primeiro passo para se obter informações estruturais a respeito do material em estudo através das técnicas de RPE pulsada, foi obter um espectro de EDFS. Embora a técnica seja simples, em princípio, a medida de um espectro de EDFS que reproduza o espectro CW nem sempre é o objetivo final do experimento. Existem vários efeitos que podem causar distorções nas formas de linha dos espectros EDFS e muitas vezes estas distorções são vistas como vantajosas, pois permitem obter informações adicionais úteis para a interpretação dos resultados. Uma das vantagens da EDFS é que os espectros de diferentes espécies paramagnéticas, que se sobrepõem nos espectros CW, podem ser separados quando as espécies envolvidas possuem diferentes tempos de relaxação.

A técnica de EDFS é particularmente útil no estudo de centros paramagnéticos que exibem uma banda de ressonância larga, resultado das contribuições não-homogeneamente alargadas de um ou mais centros distintos. Este é o caso do presente estudo onde, através de diversos experimentos nos quais variam-se os parâmetros que definem a seqüência de pulsos, informações estruturais que passam despercebidas nos espectros CW podem ser obtidas através das distorções do espectro de EDFS.

A primeira questão experimental que surge ao se utilizar a técnica EDFS é a escolha da temperatura apropriada para a realização dos experimentos. Nos experimentos a serem descritos foi utilizada a temperatura mais baixa possível, para a qual os tempos de relaxação spin-rede (T_1) não tornassem o experimento proibitivo devido a utilização de longos tempos de repetição entre as seqüências de pulsos. Devido ao seu T_1 relativamente curto, as medidas puderam ser realizadas a temperatura de 6 K, o que permitiu obter espectros com boa relação sinal/ruído.

Os espectros de EDFS foram obtidos através de uma seqüência de dois pulsos e integração do eco. Em geral, a partir da escolha da largura do primeiro pulso, a largura do segundo pulso é ajustada de forma a maximizar a intensidade do eco. Por isso, nem sempre a largura do segundo pulso corresponde ao dobro da largura do primeiro, como seria o caso de uma seqüência $\pi/2-\pi$. A forma dos espectros obtidos depende fortemente da separação entre os pulsos de microonda e de suas larguras e isto está sendo mostrado na Figura 4-7.

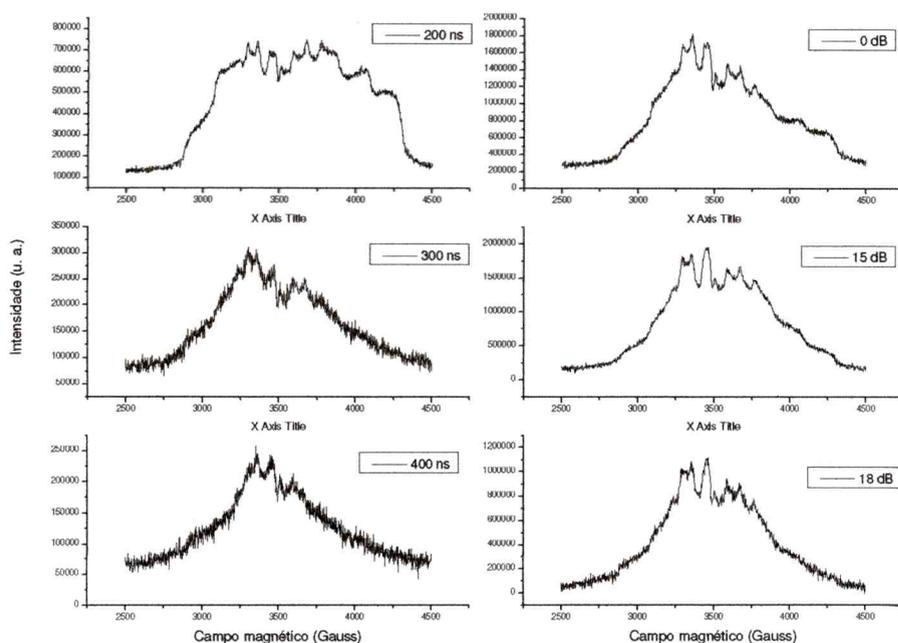


Figura 4-7: Espectros de EDFS obtidos a 6K para diferentes separações (200, 300 e 400 ns) entre os dois pulsos de durações 12 ns e 14 ns, respectivamente (espectros a esquerda) e, para diferentes larguras de pulsos (0 dB : 12-16 ns, 15 dB : 36-70 ns e 18 dB : 50-70 ns) para uma separação fixa de 230 ns (espectros a direita).

Para os espectros mostrados na coluna esquerda da Figura 4-7 foram utilizados pulsos curtos (não seletivos) de largura espectral $\approx 20-30$ G. Embora sejam denominados não-seletivos, estes pulsos não são capazes de excitar simultaneamente

todo o espectro, o qual é extremamente alargado. De fato, estes pulsos excitam uma banda muito estreita, que equivale a uma fração do valor calculado para o parâmetro $A_{\perp} = 75.2$ G, o qual indica a separação entre os picos mais proeminentes da estrutura de linhas mais estreitas observadas nos espectros. Por este motivo, a forma das linhas é pouco influenciada pela duração dos pulsos, conforme se pode notar nos espectros na coluna direita da Figura 4-7.

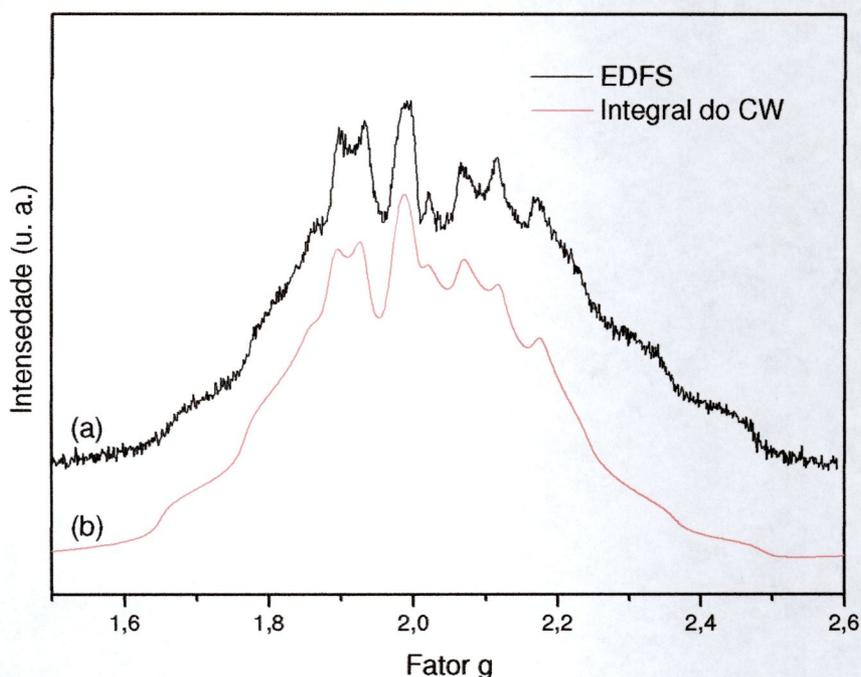


Figura 4-8: (a) Espectro de EDFS realizado em 6K e com separação de 250 ns entre os pulsos de $\pi/2$ e π de durações 36 ns e 62 ns, respectivamente. (b) Integral do espectro de RPE CW mostrado na Figura 4-5 (a).

De fato, apenas a intensidade dos espectros diminui consideravelmente com o aumento das larguras indicando que um menor número de pacotes de spins está sendo excitado pelos pulsos mais largos. As atenuações designadas nestes gráficos

(0, 15 e 18 dB) correspondem às respectivas atenuações da intensidade do primeiro pulso relativa à máxima potência disponível e as durações correspondentes dos pulsos estão especificadas na legenda da figura.

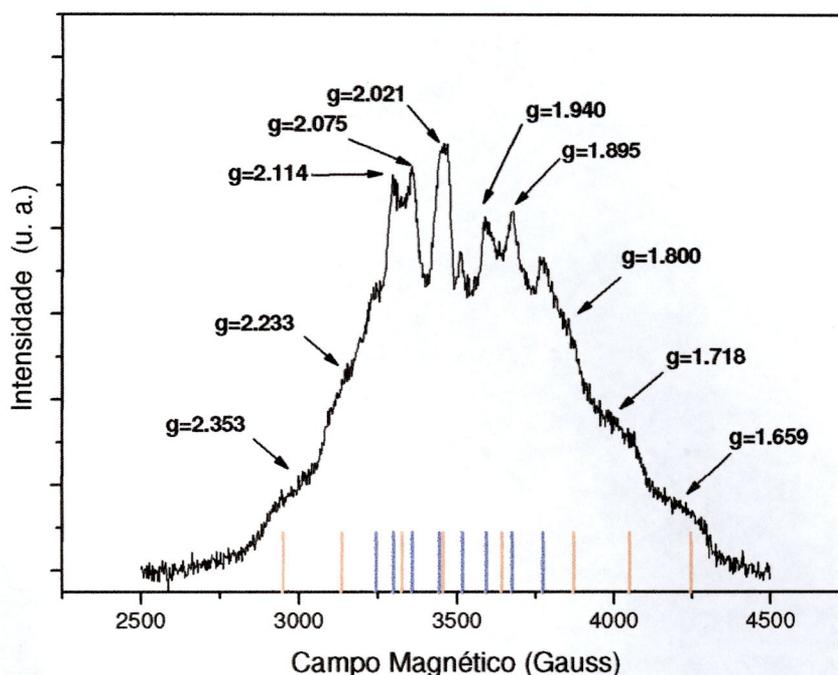


Figura 4-9: Espectro de EDFS no qual são destacadas as posições de campo onde foram realizadas as medidas de ESEEM dois pulsos. As barras laranja indicam a região paralela de cada transição e as barras azuis indicam a região perpendicular, conforme simulação da Figura 4-14.

Devido ao tempo morto do espectrômetro, a menor separação entre pulsos que pôde ser utilizada foi de 200 ns, para a qual a Figura 4-7 (topo a esquerda) mostra um espectro bastante intenso. Na medida em que a separação ou a largura dos pulsos aumenta a intensidade dos espectros diminui.

Conforme justificaremos adiante, o espectro mais intenso (200 ns) é bastante susceptível a distorções devido às modulações nucleares. Como o espectro CW desta

amostra é conhecido, ele pôde ser comparado com os de EDFS e desta comparação concluímos que o espectro EDFS que melhor reproduz o CW, é obtido quando se utiliza pulsos separados por 250 ns. Todavia, quando se utiliza pulsos de mais longa duração, a relação sinal/ruído dos espectros se deteriora, por isso, para comparação entre os espectros EDFS e CW foram utilizados pulsos relativamente seletivos, cuja potência foi atenuada por 15 dB com relação à potencia máxima. O resultado deste experimento, juntamente com a integral do espectro CW, está mostrado na Figura 4-8.

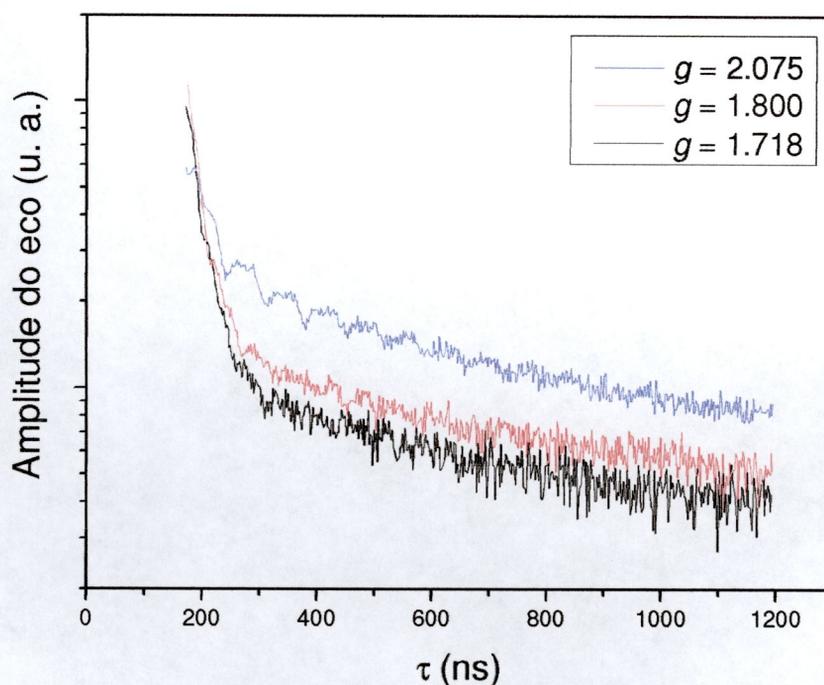


Figura 4-10: Decaimento do logaritmo da amplitude do eco (2 pulsos) em função do tempo de separação entre os pulsos em três posições de campo magnético. Durações dos pulsos: 12 ns e 14 ns, respectivamente. Somente na medida efetuada em $g = 2.075$ estão presentes as modulações associadas ao núcleo ^1H .

A comparação dos espectros da Figura 4-8 mostra que os dois apresentam as mesmas características, ou seja, são espectros largos que ocupam praticamente a mesma faixa de campo magnético e que possuem picos com intensidades relativas muito parecidas situando-se nas mesmas posições do fator g . Isso indica que os espectros de EDFS e de RPE CW estão relacionados com os mesmos centros paramagnéticos, ou seja, os íons V^{4+} .

Foram realizadas medidas de ESEEM dois pulsos nos vários pontos do espectro de EDFS assinalados na Figura 4-9. Alguns gráficos da amplitude do eco em função da separação entre os pulsos estão mostrados na Figura 4-10 e os espectros de ESEEM correspondentes estão mostrados na Figura 4-11.

Nota-se claramente que em alguns dos espectros da Figura 4-11 (de $g = 1.940$ até $g = 2.233$) aparece uma linha que corresponde à frequência de Larmor do 1H (em torno de 14 MHz). Em outras palavras, a modulação associada ao núcleo 1H somente foi observada na região central do espectro – as posições laterais não apresentam qualquer modulação.

A ausência do sinal de modulação do 1H em regiões do espectro de EDFS, mesmo com eco relativamente intenso, pode fornecer informação a respeito da orientação dos núcleos de Hidrogênio com relação ao íon estudado. Em vista disso, pretendemos discutir agora argumentos que poderiam explicar os fatos observados.

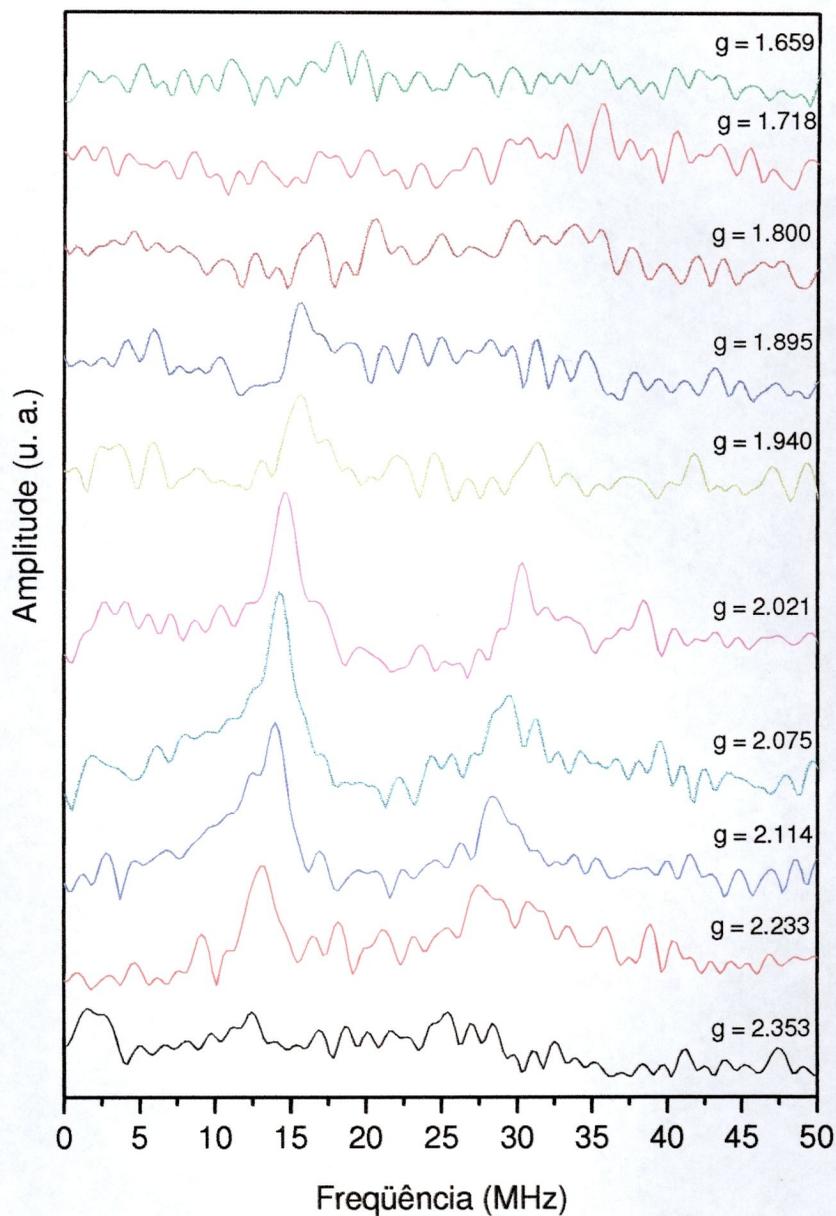


Figura 4-11: Espectros de ESEEM dois pulsos obtidos em diversos campos.

Em primeiro lugar, uma possível explicação do desaparecimento da modulação em partes do espectro poderia estar relacionada com variações do tempo

de memória, T_m , ao longo do espectro. Por exemplo, se uma determinada região do espectro possuir T_m muito curto, da ordem do período da modulação, a baixa resolução dos dados que seriam adquiridos daria a falsa impressão de ausência de modulações. Entretanto, os dados experimentais mostram que este não é o caso.

A Figura 4-10 exemplifica este fato, mostrando o decaimento do eco medido para três valores de campo, um localizado na região central da linha ($g = 2.075$), outro na lateral de campo alto ($g = 1.718$) e um outro numa posição intermediária ($g = 1.800$).

Nota-se na Figura 4-10 vários fatos interessantes. Em primeiro lugar, observa-se que somente o decaimento medido na região central do espectro apresenta modulações. Embora tenhamos mostrado os resultados obtidos em apenas três posições de campo, este fato pode ser generalizado afirmando-se que somente se observa modulações quando o campo está posicionado na região central do espectro (vide Figura 4-11). Segundo, o decaimento do eco é não-exponencial em todas as posições de campo, podendo ser descrito em boa aproximação por um decaimento curto, que domina a relaxação para $\tau < 300$ ns, somado a um longo que persiste por tempos posteriores durante toda a aquisição do sinal.

De fato, todas as curvas de decaimento do eco podem ser ajustadas com boa precisão por uma soma de duas funções exponenciais de intensidades I_a e I_b , respectivamente, e constantes de tempo T_m^A e T_m^B , respectivamente. Os resultados deste ajuste estão mostrados na Figura 4-12. Os valores das constantes de tempo encontram-se na faixa $T_m^A \approx 20-50$ ns e $T_m^B \approx 300-500$ ns, o que indica que elas variam no máximo por um fator 2 ao longo de todo o espectro. Conclui-se então que, embora o decaimento do eco seja não-exponencial, os tempos de memória

envolvidos não são funções do campo, ou seja, a forma do decaimento do eco não depende da posição em que a medida é realizada ao longo do espectro.

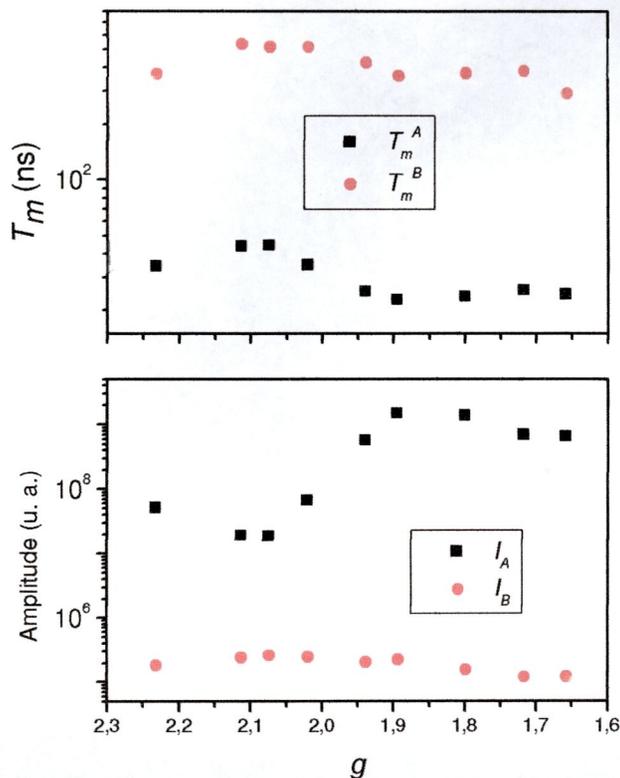


Figura 4-12: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas de decaimento do eco em diferentes posições do espectro. A função utilizada no ajuste é uma soma de duas funções exponenciais de intensidades I_a e I_b , respectivamente, e constantes de tempo T_m^A e T_m^B , respectivamente.

Nota-se também na Figura 4-12 que as amplitudes, I_a , associadas ao tempo curto, T_m^A , é cerca de 3-4 ordens de grandeza maiores que as correspondentes amplitudes I_b . Esta conclusão realmente não tem sentido físico visto que ela implicaria, se não houvesse a limitação imposta pelo tempo morto do espectrômetro, que o eco a ser medido com uma separação de pulsos muito curta seria cerca de 10000 vezes mais intenso que o observado com a separação de 250 ns. Isto é pouco provável, visto que a concentração de V^{4+} nas amostras não é alta. Levando em

consideração dados da literatura a respeito de materiais sólidos similares, é de se esperar que, no regime de tempos curtos, o decaimento do eco seja gaussiano e não exponencial como proposto e, portanto, de uma amplitude bem menor que o previsto pela forma exponencial. Sendo que o tempo morto do espectrômetro permite medir apenas a cauda do decaimento rápido, será difícil esclarecer esta dúvida. Apesar disto, os ajustes apresentados são úteis para demonstrar que não há uma grande variação de T_m através do espectro e que a forma do decaimento não é exponencial.

A origem do decaimento não-exponencial do eco, mostrado na Figura 4-10 ainda não é completamente entendida. A explicação mais óbvia seria que o decaimento curto esteja associado aos pares V^{4+} - V^{4+} responsáveis pela distribuição espectral lorentziana larga e o longo aos íons V^{4+} isolados.

Analisando-se a Figura 4-7 observa-se um estreitamento sistemático do espectro na medida em que se aumenta a separação entre os pulsos. De fato, o espectro obtido para $\tau = 200$ ns é bem mais largo que o de $\tau = 400$ ns, indicando que, sistematicamente, a intensidade da linha larga diminui com o aumento de τ mais rapidamente do que as das linhas estreitas. Entretanto, observa-se ainda na mesma figura que algumas linhas estreitas, particularmente as da lateral de campo alto, desaparecem para $\tau = 400$ ns mostrando que outros efeitos adicionais devem estar alterando a forma dos espectros.

Uma explicação plausível para esta observação seria o fato de que uma possível contribuição adicional à componente de tempo curto no decaimento do eco poderia estar associada à difusão espectral, efeito este associado à transferência de energia entre as diferentes componentes hiperfinas do espectro. Na presença deste efeito, a refocalização do eco fica prejudicada porque parte dos pacotes excitados transferem sua magnetização para outros pacotes que ressoam em diferentes

freqüências de Larmor. Logo, ocorre uma perda de coerência durante o período de refocalização, diminuindo a intensidade do eco. É claro que, sendo um processo que ocorre ao longo do tempo após a aplicação do primeiro pulso, seu efeito sobre a forma do espectro é menor quando a separação entre os pulsos é curta.

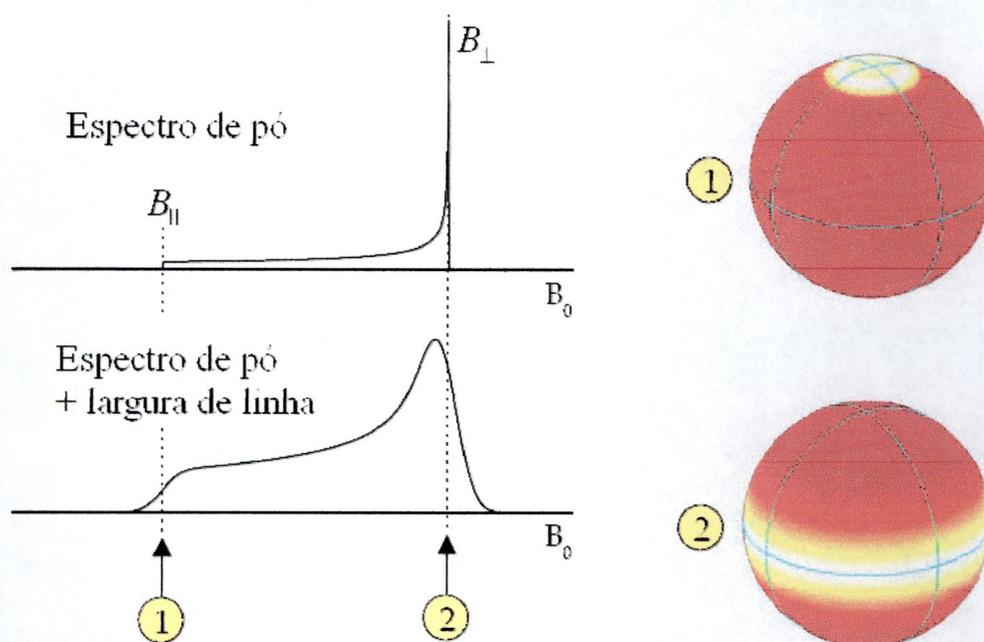


Figura 4-13: Espectro com simetria axial típico de EDFS e seleções de orientações na esfera. As setas indicam posições em que um espectro de mono-cristal seria observado. A posição (1) corresponde às transições observadas quando o eixo de simetria axial do mono-cristal aponta na direção paralela ao campo e, em (2), perpendicular ao campo.

Agora, nossa intenção é discutir as possíveis razões pelas quais a modulação nuclear do eco é observada somente quando o sistema de spins é excitado na região central do espectro.

Para interpretar este fato, utilizaremos um raciocínio baseado na Figura 4-13, que mostra um espectro de pó na situação hipotética de um sistema com simetria axial, que apresenta apenas uma transição para cada orientação do campo externo relativa ao eixo de simetria (caso este em que não há interação hiperfina). Cada ponto sobre a esfera designa uma orientação particular do eixo de simetria de um mono-

cristal relativa ao campo externo, sendo aqueles sobre os pólos orientações paralelas e os sobre o equador, perpendiculares. Observa-se que o sinal resultante é mais intenso na região do espectro correspondente às orientações perpendiculares, e que esta região se situa no extremo oposto daquela que recebe as contribuições dos monocristais orientados paralelamente ao campo.

No caso da nossa amostra a situação é um pouco mais complicada porque, devido à interação hiperfina, oito transições são observadas simultaneamente para cada orientação de um monocristal, relativa ao campo externo. Para cada transição em particular um espectro semelhante ao da Figura 4-13 seria observado e, seguindo este raciocínio, o espectro resultante corresponderia à soma dos espectros de cada uma das transições.

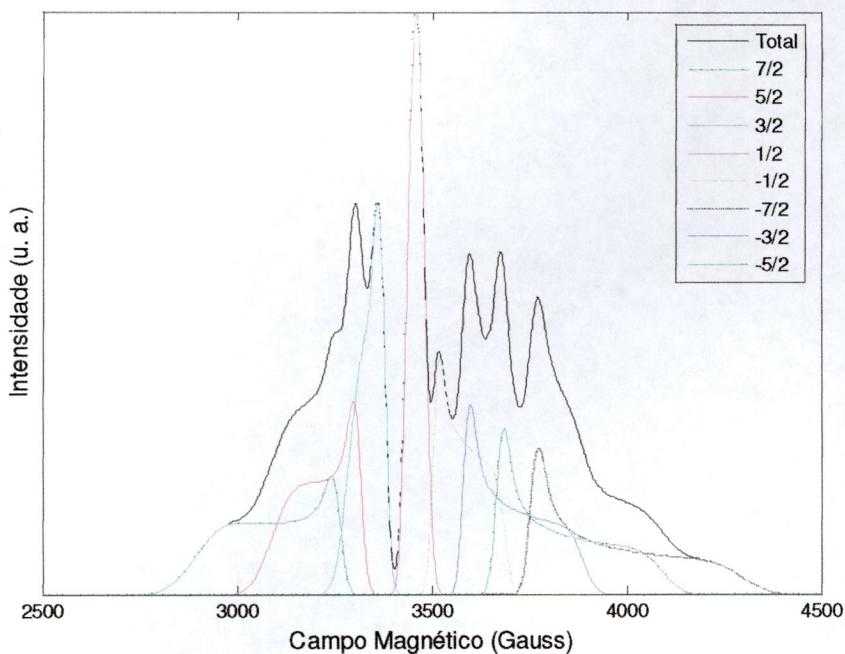


Figura 4-14: Simulação do espectro de EDFS mostrando a contribuição de cada transição para o espectro total.

Através do programa EasySpin, este cálculo foi efetuado para a nossa amostra e o resultado obtido está sintetizado nas Figura 4-9 e Figura 4-14. A Figura 4-9 mostra através de barras verticais de cor laranja a posição em campo correspondente à região paralela de cada transição e as barras azuis indicam a região perpendicular. A Figura 4-14 mostra com maiores detalhes a contribuição de cada transição para o espectro total de EDFs, onde se nota que as correspondentes transições entre estados com m_l positivo apresentam espectros individuais que possuem a mesma forma que a mostrada no exemplo anterior (Figura 4-13) sendo que as transições entre estados com m_l negativo apresentam espectros individuais invertidos com relação ao do exemplo anterior.

Este fato faz com que os picos mais intensos de cada espectro individual estejam posicionados em direção ao centro do espectro. Em outras palavras, as posições nos espectros que correspondem aos monocristais orientados perpendicularmente caem preferencialmente sobre a parte central do espectro resultante.

Como destacado pelas barras azuis da Figura 4-9, pode-se concluir que o pico associado ao núcleo ^1H observado nos espectros de ESEEM é mais intenso na região onde contribuem os monocristais orientados perpendicularmente.

A influência da orientação da estrutura associada ao íon V^{4+} sobre a modulação nuclear pode ser entendida através do modelo estrutural mostrado na Figura 4-2. Quando o campo magnético está orientado paralelamente à ligação $\text{V}=\text{O}$, os acoplamentos V-H se situam no plano perpendicular e os quatro sítios vizinhos ao vanádio no plano perpendicular são equivalentes entre si. Por outro lado, Quando o campo magnético está orientado perpendicularmente à ligação $\text{V}=\text{O}$ os acoplamentos V-H não são mais equivalentes entre si. Em qualquer caso, estes acoplamentos

podem ser tratados separadamente e o sinal de ESEEM resultante corresponde ao produto dos decaimentos individuais (vide eq.2-35).

Provavelmente o acoplamento entre o íon V^{4+} e os núcleos 1H vizinhos se faz através da parte dipolar da sua interação super-hiperfina. Analogamente ao hamiltoniano hiperfino (eq.4-1), esta interação é descrita por um tensor axial \mathbf{a} de componentes a_{\parallel} e a_{\perp} . Em termos destas componentes, os parâmetros A e B definidos na eq.2-31 podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} A &= a_{\parallel} \cos^2 \theta + a_{\perp} \sin^2 \theta = a_{iso} + T(3 \cos^2 \theta - 1) \\ B &= (a_{\parallel} - a_{\perp}) \sin \theta \cos \theta = 3T \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad \text{eq.4-2}$$

θ é o ângulo entre o campo magnético externo e o raio vetor entre o spin S e o núcleo I e,

$$A_{iso} = \frac{a_{\parallel} + 2a_{\perp}}{3} \quad e \quad T = \frac{a_{\parallel} - a_{\perp}}{3} \quad \text{eq.4-3}$$

Analisando estas equações, juntamente com as já apresentadas eq.2-31 a eq.2-34, concluímos que a modulação desaparece quando o acoplamento hiperfino é isotrópico ($T = 0$) ou quando o ângulo de orientação θ corresponde às orientações canônicas. Em outras palavras, o parâmetro B e o fator de profundidade k são nulos nestas duas situações.

A partir destes argumentos, é fácil notar que não deve haver modulação nuclear associada aos núcleos 1H quando o campo externo é paralelo à ligação $V=O$, pois, neste caso $\theta = \pi/2$ para todos os núcleos. Por outro lado, quando a direção do campo externo está contida no plano perpendicular da ligação $V=O$, duas situações podem ser enumeradas. Primeiro, se a direção do campo coincidir com as diagonais do quadrado formado pelos quatro OH ligantes, teremos para cada um dos núcleos, $\theta = 0, \pi/2, \pi$ e $3\pi/2$, portanto todos em direções canônicas. Nesta situação também não

se espera observar a modulação. Segundo, se a direção do campo não coincide com as diagonais do quadrado formado pelos quatro OH ligantes, não há restrições impostas à observabilidade da modulação.

Portanto, a teoria prevê que somente é possível observar as modulações nucleares quando a direção do campo externo é perpendicular à ligação V=O. De acordo com os resultados mostrados na Figura 4-14, esta situação é observável somente quando o campo magnético externo está posicionado na parte central do espectro, pois, é nesta região em que os V^{4+} orientados perpendicularmente são ressonantes.

Conforme dissemos, é claro que nem todos os íons V^{4+} orientados perpendicularmente contribuem para a modulação nuclear porque uma parte deles estão arranjados em orientações canônicas. Todavia, aqueles que contribuem correspondem à maior parte da distribuição angular de todas as possíveis orientações perpendiculares. Finalmente, considerando a forma singular do espectro de pó (vide as Figura 4-13 e Figura 4-14), os íons V^{4+} orientados perpendicularmente que contribuem à modulação nuclear estão em ressonância na região central do espectro.

4.4 Conclusões

Em baixas temperaturas, os espectros de RPE CW do $V_2O_5 \cdot 1.8H_2O$ exibem um espectro de pó anisotrópico associado ao íon V^{4+} . Em altas temperaturas, o espectro mostra uma estrutura hiperfina bem resolvida, típica do íon V^{4+} em amostras líquidas. A temperatura de transição entre esses regimes pode ser estimada em 204 ± 6 K.

As técnicas de RPE pulsada EDFS e ESEEM dois pulsos foram utilizadas com o intuito de se conseguir informação a respeito da estrutura local dos ligantes do

íon paramagnético V^{4+} . Os resultados sugerem a presença de grupos *OII* no plano equatorial. A técnica utilizada não permite observar a molécula de água que possivelmente ocupa a posição oposta da ligação V-O, porque, neste caso, a ligação V-H estaria orientada paralelamente ao eixo de simetria axial inibindo assim sua contribuição aos espectros de ESEEM.

Uma banda de ressonância larga, recobrando todo o espectro observado, foi atribuída a pares V^{4+} - V^{4+} . Este tipo de arranjo molecular é esperado existir nos materiais estudados.

O estudo efetuado por RMN descritos em [43] mostraram a existência de dois tipos de protons presentes na amostra, sendo um de alta mobilidade e outro de baixa mobilidade. O de alta mobilidade foi associado a moléculas de água inseridas no espaço inter-laminar e os de baixa mobilidade a moléculas de água agregadas na estrutura do material e, certamente, ligadas a íons V^{5+} diamagnéticos. Devido ao fato de que o tempo de relaxação spin-rede do próton é geralmente muito curto na proximidade de íons paramagnéticos, a identificação dos ligantes do V^{4+} não pode ser feita através da RMN. Este trabalho mostrou que, a técnica da RPE pulsada pode fornecer informações complementares, contribuindo conclusivamente para a determinação de parâmetros estruturais de interesse.

5 Estudo da mudança estrutural foto-induzida em filmes de vidros a base de polifosfato de antimônio

5.1 Introdução

Nos últimos anos, devido a possível aplicação em dispositivos de armazenamento óptico e holografia [44, 45], há um interesse crescente no estudo de materiais que apresentam mudanças estruturais fotoinduzidas [46, 47, 48, 49, 50]. Vários trabalhos têm relatado mudanças estruturais, reversíveis e irreversíveis, desse tipo em filmes de calcogeneto de antimônio amorfo [51, 52, 53, 54].

O principal comportamento foto-induzido observado em filmes de sulfeto de antimônio é o de fotocristalização irreversível [51, 52, 53]. Ligas de calcogenetos contendo antimônio, como GeSbTe, também são intensamente estudados como materiais para gravação óptica [55, 56, 57]. Para tais materiais na forma de filme, um comportamento de fotocristalização reversível é observado e CDs e DVDs regraváveis podem ser produzidos. Recentemente, um estudo sistemático sobre o sistema binário $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbPO}_4$ demonstrou o comportamento de foto-oxidação de amostras expostas à luz UV em 351nm.

De forma geral, poucos trabalhos sobre efeitos fotoinduzidos em filmes baseados em antimônio são encontrados na literatura. Mais especificamente, estudos de fenômenos fotoinduzidos em filmes do sistema vítreo $x[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n-(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$ não foram encontrados.

Efeitos induzidos por laser como fotoescurecimento, fotoexpansão e fotocontração em vidros óxidos, calcogenetos e fosfatos têm sido investigados pela técnica de Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE) [48] e vidros dopados com Cu^{2+} têm sido estudados devido ao forte sinal apresentado por esse íon, favorecendo o estudo da estrutura vítrea através de seus espectros [49, 50].

Neste trabalho é relatado o estudo sobre os mecanismos de mudança estrutural foto-induzida em filmes finos do sistema vítreo $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dopados com Cu^{2+} . Para investigar as alterações estruturais provocadas pela irradiação UV, utilizamos algumas técnicas de RPE de onda contínua e pulsada.

5.2 Experimental

Os materiais vítreos estudados neste trabalho foram produzidos pelos Drs. Fábio Simões de Vicente e Máximo Siu Li do IFSC-USP. Para se produzir o sistema vítreo a base de polifosfato e óxido de antimônio, é necessário produzir previamente o polifostato de antimônio, $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$. O processo para se obter esse polifosfato é simples e foi realizado através da reação descrita a seguir:



O $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (*analytical grade*, Acros 99%) foi pulverizado com o Sb_2O_3 (*spectral grade*, Acros 99+ %) em almofariz de ágata e colocado em um cadinho de carbono vítreo para tratamento térmico a 200 °C por 2 horas e 500 °C por 10 horas. Subindo-se a temperatura até 700 °C o $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ foi vertido sobre um molde de aço inox. O $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ puro é um vidro visualmente transparente. A estrutura do polifosfato produzido foi verificada por difração de raios-X como mostra a Figura 5-1. Como se pode observar pelo espectro, o polifosfato de antimônio apresenta estrutura amorfa como esperado para este precursor com estrutura polimérica.

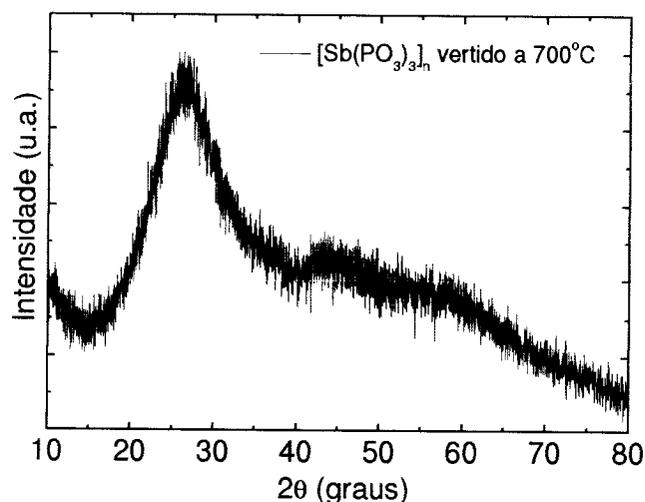


Figura 5-1 - Espectro de difração de raios-X do $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ produzido [59].

Após a pesagem dos materiais as quantidades estequiométricas de $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ e Sb_2O_3 foram colocadas em um cadinho de carbono vítreo e fundidos a 900°C . Para a fusão utilizamos um forno tubular com capacidade para operar até 1100°C .

A mistura, depois de fundida a 900°C permanecia 30 minutos nesta temperatura para homogeneização, sendo então vertida em moldes de aço inox pré-aquecidos a 300°C . Logo em seguida os vidros eram levados a tratamento térmico a 250°C por 8 horas para eliminação completa de tensões. Placas de vidro com dimensões de $10 \times 10 \times 4$ mm, livres de trincas ou incrustações foram obtidas.

Filmes do vidro $0.20 [\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n - 0.80 \text{Sb}_2\text{O}_3$ foram depositados por evaporação por feixe de elétrons (EB-PVD), em vácuo (4×10^{-6} torr), sobre substratos de quartzo em temperatura ambiente. Com um canhão de feixe de elétrons (Telemark-231) operando em 8.0 KV e com a corrente do feixe de elétrons em 3.0 mA, taxas de deposição de $50-100 \text{ \AA}/\text{sec}$ foram alcançadas, monitoradas por um

oscilador de cristal de quartzo (Sycon Instruments STM-100). Cadinhos de tântalo foram utilizados na evaporação do vidro por suportarem altas temperaturas. Essa montagem permitiu a obtenção de filmes com boa qualidade óptica de até 10 μm de espessura, dependendo da massa do vidro precursor e do tempo de evaporação.

Os vidros foram dopados com 0,2%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% de CuO. Todas as medidas foram realizadas com as amostras dopadas com 2 % por apresentarem boa intensidade de sinal. Assim sendo, a partir dos vidros dopados com 2,0 % de CuO, preparamos filmes espessos ($\sim 8,0 \mu\text{m}$) que foram irradiados com laser UV. Os vidros foram moídos e os filmes irradiados e não-irradiados foram posteriormente raspados dos substratos e transformados em pó. Os filmes foram irradiados com laser UV durante 12 horas com feixe expandido a $1,0 \text{ W/cm}^2$, para garantir que todo o filme extraído da lâmina foi sensibilizado pelo laser.

As medidas de RPE foram realizadas no espectrômetro Bruker-ELEXSYS E580, que opera tanto em modo de onda contínua (CW) quanto pulsada (PW) e é equipado com ponte de microondas na banda X (9,5 GHz). Para as medidas deste trabalho utilizamos uma cavidade retangular (para o modo CW) e uma cilíndrica dielétrica (para o modo PW). O controle de temperatura foi realizado através do sistema criogênico Oxford, modelo ITC503, que permitiu a realização de experimentos a temperaturas da ordem de até 4 K.

5.3 Resultados e Discussões

Nessa seção descrevemos a utilização da técnica da ressonância paramagnética eletrônica como ferramenta para investigar o efeito de fotocontração

na estrutura molecular em filmes de 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% Sb_2O_3 dopados com Cu^{2+} , antes e após a irradiação com laser UV.

Utilizamos o íon Cu^{2+} como sonda estrutural, pois, além de apresentar maior intensidade no sinal entre os testes que realizamos utilizando também íons Cr^{3+} e Mn^{2+} , apresenta espectros de fácil interpretação e também possui farta literatura disponível [60].

5.3.1 RPE CW

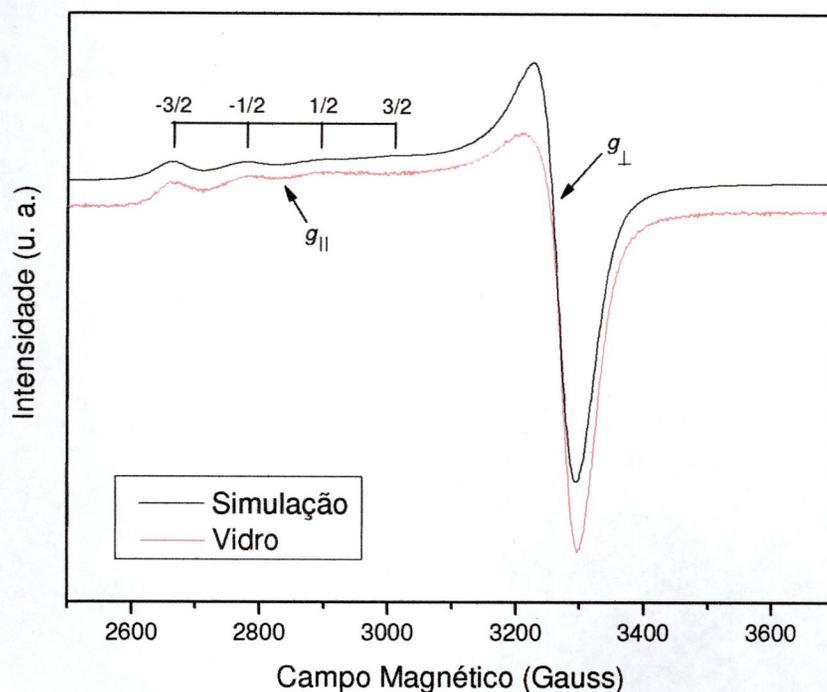


Figura 5-2: Espectro de RPE CW do vidro 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% Sb_2O_3 dopado com 2 % de CuO (em vermelho) obtido a 30K e o espectro simulado (em preto).

A Figura 5-2 mostra o espectro de RPE CW do vidro juntamente com o espectro simulado. A simulação foi realizada com os seguintes parâmetros: $g_{\perp} =$

2.075, $g_{\parallel} = 2.40$, $A_{\perp} = -10$ MHz, $A_{\parallel} = -370$ MHz. O espectro obtido é típico de vidros fosfatos dopados com Cu^{2+} [60]. Pode-se observar a estrutura hiperfina do cobre bem resolvida na região de g_{\parallel} , composta de quatro linhas igualmente espaçadas cuja largura aumenta de forma proporcional ao número quântico magnético do spin nuclear m_I . Este alargamento, denominado “*strain*”, é bem conhecido e normalmente observado em materiais vítreos e soluções com viscosidade alta [18, 28, 29]. A ausência de linhas hiperfinas resolvidas na região de g_{\perp} deve-se aos pequenos valores encontrados para interação hiperfina nessa região, como mostram os parâmetros obtidos a partir da simulação.

A partir dos parâmetros simulados, podemos concluir que os íons de Cu^{2+} estão coordenados numa estrutura octaédrica axialmente distorcida ($g_{\parallel} > g_{\perp}$). É possível considerar também que os íons de Cu^{2+} estejam coordenados por átomos de oxigênio terminais [60]. Acoplamentos hiperfinos com núcleos de ^{31}P na segunda esfera de coordenação não podem ser resolvidos através de EPR CW.

Com base nessas informações e com os dados estruturais conhecidos para estes vidros e compostos similares [59], temos indicações que o Cu^{2+} está substituindo o Sb^{3+} , que também se situa em sítio octaédrico na estrutura do vidro, como ilustrado pela Figura 5-3.

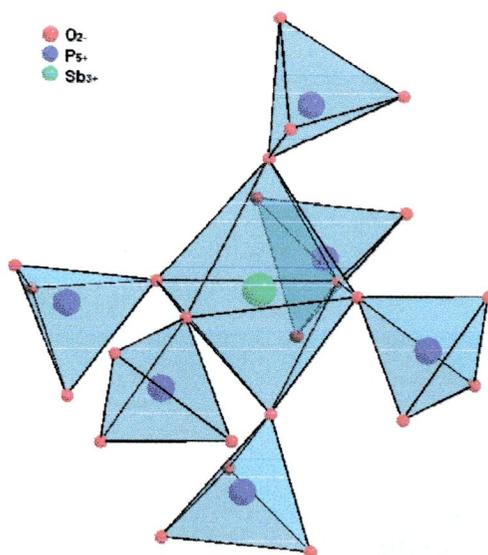


Figura 5-3 – Estrutura para os vidros de $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ mostrando um átomo de Sb em sítio octaédrico cercado por seis tetraedros PO_4 .

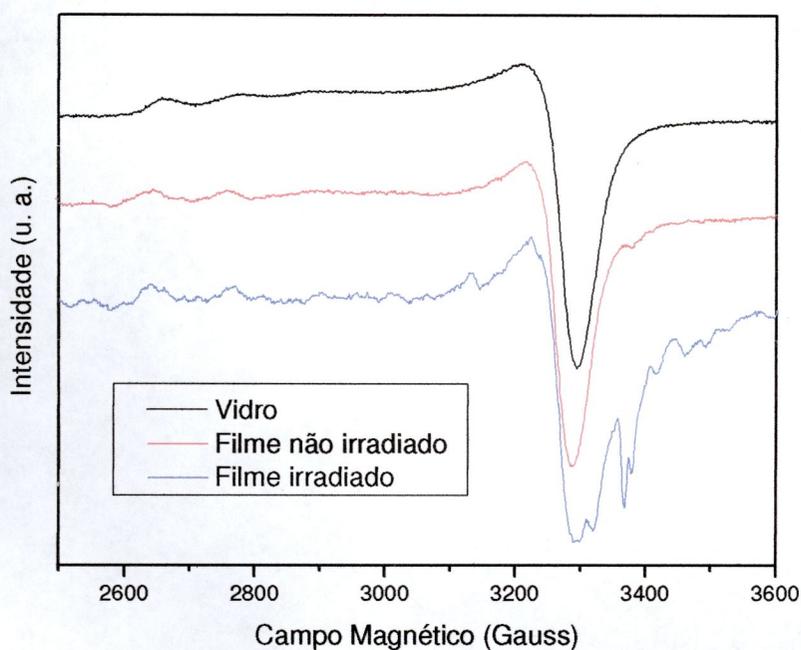


Figura 5-4 – Espectros de RPE obtidos para composição 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-80\% Sb}_2\text{O}_3$ com 2% de Cu^{2+} , (vermelho) Filme não irradiado, (azul) Filme irradiado com UV e (preto) vidro precursor. Medidas realizadas a 30K.

A Figura 5-4 mostra os espectros de RPE CW obtidos a partir dos filmes irradiados e não irradiados por UV. O espectro do filme não irradiado é visualmente igual ao espectro do vidro precursor, porém com relação sinal/ruído um pouco menor. Isso garante que o filme, antes de ser irradiado, possui as mesmas características do vidro precursor. O espectro do filme irradiado possui a relação sinal/ruído muito inferior a dos outros dois espectros, o que impossibilita qualquer interpretação mais criteriosa. Pode-se apenas afirmar que esse espectro é semelhante aos outros dois.

5.3.2 RPE pulsada

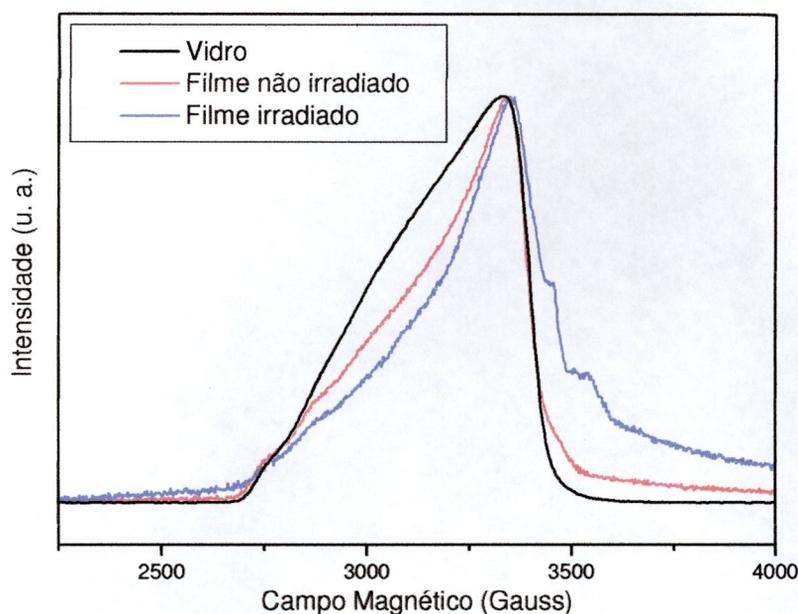


Figura 5-5: Espectros de EDFS obtidos a 10K. Sequência de dois pulsos com separação de 180 ns. Frequência de operação em 9.750 GHz.

A técnica de *Echo Detected Field Sweep* (EDFS) foi empregada na tentativa de se obter maior resolução espectral, pois essa técnica permitiu medidas em

temperaturas mais baixas (10K) sem os efeitos de saturação observados nos espectros de RPE CW. Para temperaturas mais baixas que 10K, o tempo de relaxação spin-rede, T_1 , é muito longo tornando a aquisição inviável devido aos longos tempos de repetição necessários. A Figura 5-5 mostra os espectros obtidos.

Pode-se observar que os espectros possuem algumas diferenças na forma das linhas, mas mantém praticamente os mesmos valores para g_{\parallel} e g_{\perp} . A análise desses espectros na forma como estão mostrados na Figura 5-5 é difícil, pois as linhas da estrutura hiperfina são praticamente imperceptíveis. Para facilitar a interpretação dos espectros, utilizamos a primeira derivada do espectro de EDFS, como mostra a Figura 5-6. Esses espectros são equivalentes aos espectros de RPE CW, porém com relação sinal/ruído melhor.

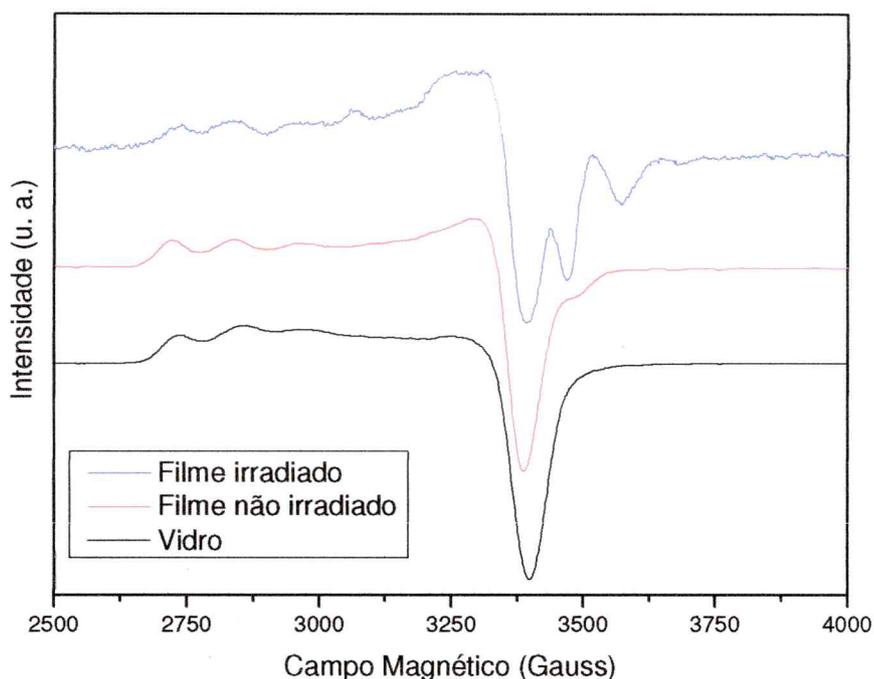


Figura 5-6: Primeira derivada dos espectros de EDFS mostrados na Figura 5-5.

Apesar do espectro do filme irradiado ainda ser mais ruidoso que os demais, é possível perceber claramente suas diferenças com relação aos outros dois espectros, que são bem parecidos entre si. Na região do g_{\parallel} todos os espectros são muito parecidos, com interação hiperfina de mesma magnitude. O espectro do filme irradiado não apresenta o alargamento das linhas hiperfinas como no caso dos outros dois espectros. Já na região do g_{\perp} , as diferenças são mais aparentes. O espectro do filme irradiado apresenta outras linhas que não estão presentes no espectro do vidro precursor.

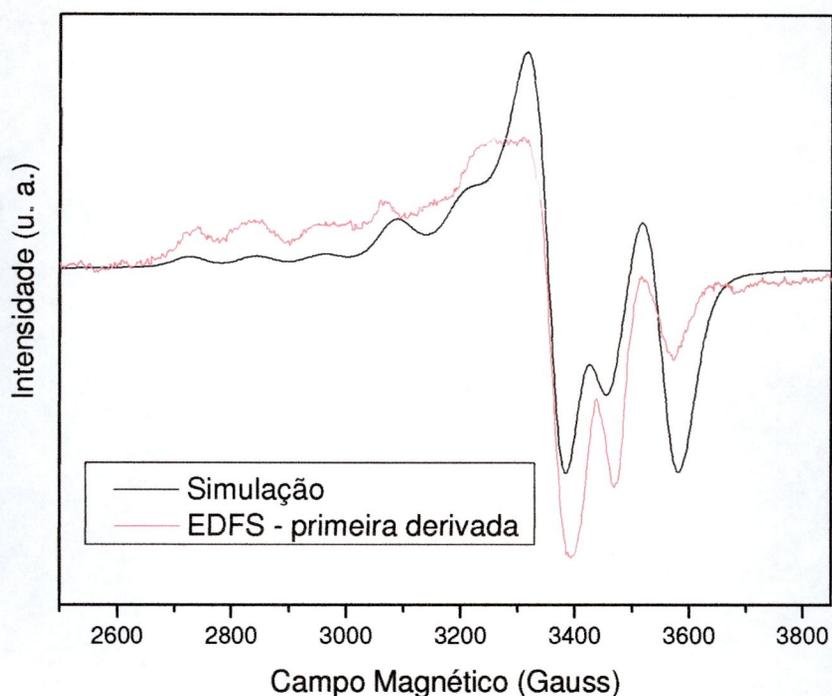


Figura 5-7: Simulação do espectro de EDFS do filme irradiado.

A Figura 5-7 mostra uma simulação para o espectro do filme irradiado. Os parâmetros obtidos para essa simulação revelam a formação de dímeros de Cu^{2+} ($S =$

1 e $D \approx 530$ MHz), mas mantém a mesma simetria axial observada para o vidro precursor.

A formação de dímeros também foi constatada através de resultados obtidos através de luminescência do íon Cu^{2+} [59]. Esses resultados revelam que o número de pares ($\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$) aumenta e que o número de íons Cu^{2+} isolados diminui à medida que o tempo de exposição à radiação UV aumenta. Este efeito foi reportado para vidros fosfatos e também em compostos a base de fosfatos ($\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$) [55, 56].

A técnica de *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM), foi utilizada com o intuito de se obter informações a respeito da estrutura ao redor do íon Cu^{2+} . Este método pode fornecer informações a respeito de núcleos que possuem spin nuclear e estão localizados na segunda esfera de coordenação do cobre.

Os espectros de ESEEM dois pulsos foram obtidos a partir da medida da amplitude do eco em função do tempo de separação entre os pulsos, τ (Figura 5-8). Como resultado dessas medidas, obtivemos decaimentos que possuem uma modulação sobreposta na sua parte inicial (de 0 até 2000 ns). Os valores de T_m para o filme não irradiado e para o filme irradiado são aproximadamente iguais e foram obtidos através de um ajuste com duas exponenciais: $y_0 + A_1 \exp(-x/T_{m1}) + A_2 \exp(-x/T_{m2})$. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 5-1. Estes dados mostram que a curva obtida para o vidro possui apenas um decaimento exponencial e que, portanto, o sinal observado deve ser proveniente de apenas um sítio.

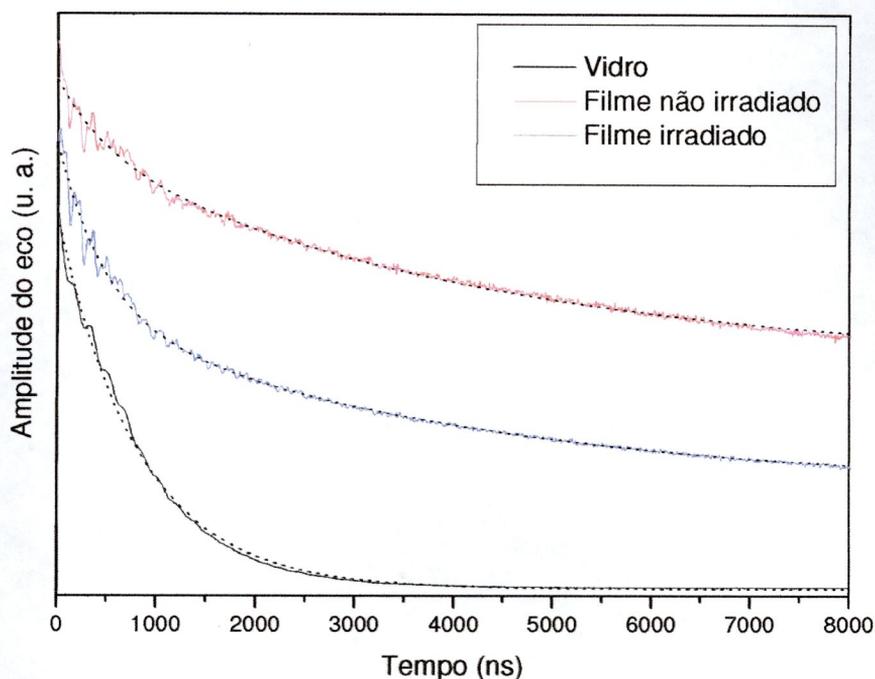


Figura 5-8: Decaimento da amplitude do eco em função da separação entre os pulsos para uma seqüência de ESEEM dois pulsos. Medidas realizadas a 10K, campo magnético em 3332 Gauss e frequência de operação em 9.750 GHz.

Já os valores obtidos para o filme irradiado e não irradiado possuem dois tempos característicos diferentes, um tempo curto (~500 ns) e outro mais longo (~4000 ns). Essa informação pode indicar que o sinal adquirido provém de mais de um sítio ou de espécies diferentes. A diferença entre os ajustes dos dois filmes está na amplitude de cada decaimento. Para o filme não irradiado, as amplitudes dos decaimentos são praticamente as mesmas. Já para o filme irradiado, a amplitude do decaimento curto é praticamente um terço da do decaimento longo.

Tabela 5-1: Valores obtidos a partir de ajustes feitos a partir das curvas da Figura 5-8.

	A_1	T_{m1}	A_2	T_{m2}
Vidro	0.48	827 ns	0.48	827 ns
Filme não irradiado	0.43	480 ns	0.45	3984 ns
Filme irradiado	0.17	480 ns	0.56	3984 ns

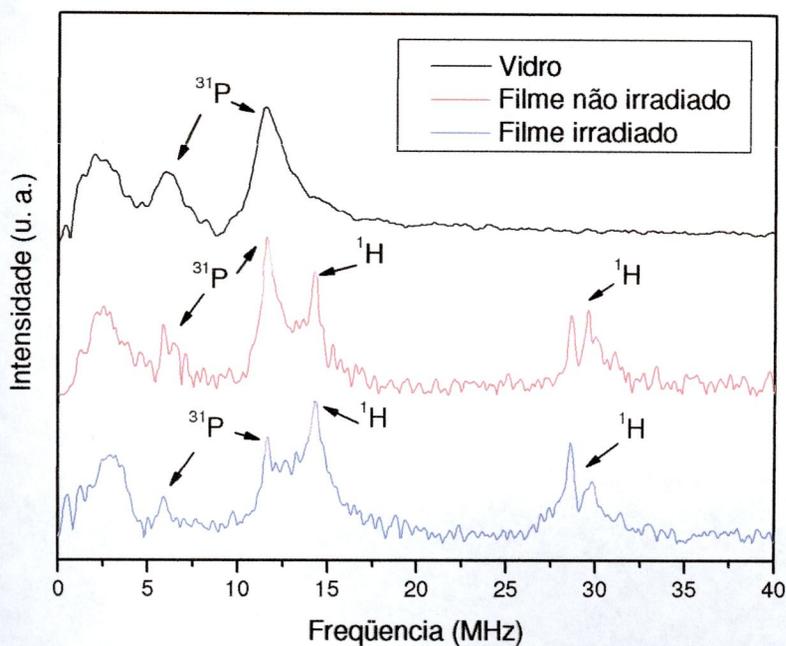


Figura 5-9 – Espectros ESEEM dois pulsos obtidos a partir das curvas mostradas na Figura 5-8

A Figura 5-9 mostra os espectros de ESEEM dois pulsos obtidos. O espectro obtido a partir do vidro mostra claramente duas linhas, uma em 5.85 MHz e outra em 11.53 MHz, sendo que a segunda corresponde ao dobro da frequência da primeira. Esses valores estão em concordância com o valor esperado para o ^{31}P no campo

magnético no qual foi realizada a medida (5.748 MHz para campo de 3332 Gauss). A linha larga situada em torno de 3 MHz não pode ser atribuída a nenhum núcleo, pois pode se tratar apenas de um artefato produzido no procedimento utilizado para separar o sinal da modulação do decaimento do eco.

O espectro de ESEEM dois pulsos obtido do filme não irradiado também apresenta as duas linhas referentes ao ^{31}P e possui relação sinal/ruído menor do que a obtida para o vidro. Também aparecem nesse espectro três linhas referentes ao núcleo de ^1H , em 14.22 MHz, 28.62 MHz e 29.54 MHz. As últimas duas linhas correspondem ao dobro da frequência esperada para o núcleo de ^1H , 14.187 MHz para o campo magnético em 3332 Gauss. Possivelmente, a linha encontrada em 14.22 MHz é composta por duas linhas que aparecem resolvidas na frequência dobrada. A observação da modulação nuclear associada ao núcleo ^1H é uma surpresa, pois esse elemento não faz parte dos componentes utilizados na preparação dos vidros e os filmes foram depositados em uma câmara a vácuo. Portanto, o surgimento das linhas referentes ao núcleo de ^1H é atribuído à presença de íons OH^- absorvidos após a preparação dos filmes [59].

O espectro obtido para o filme irradiado mostra basicamente as mesmas características do espectro do filme não irradiado. A diferença mais evidente está na intensidade das linhas de ^{31}P , que diminuem sensivelmente nesse filme. As razões para essa alteração serão discutidas mais adiante.

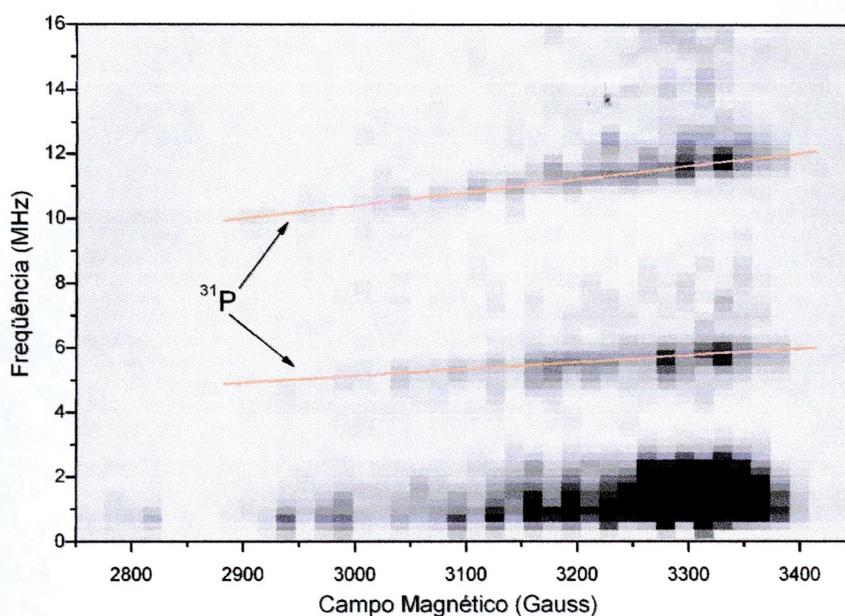


Figura 5-10: Imagem produzida a partir de espectros de ESEEM dois pulsos obtidos em 64 valores de campo magnético para o vidro precursor. As cores mais escuras representam as intensidades maiores. As linhas destacam os picos referentes à frequência de Larmor do ^{31}P e a sua segunda harmônica. Medidas realizadas a 10K.

A Figura 5-10 mostra uma imagem produzida a partir de espectros de ESEEM dois pulsos do vidro precursor medidos em 64 campos magnéticos diferentes. As regiões mais escuras representam as intensidades maiores. Pode-se observar, como destacado pelas linhas retas na cor laranja, que o sinal proveniente do núcleo de ^{31}P é encontrado na mesma região de campo magnético que o espectro de EDFS. Esse resultado indica que não há dependência angular com o campo magnético dos espectros de ESEEM, e reforça a idéia de que o íon Cu^{2+} está em um sítio octaédrico cercado por seis tetraedros PO_4 , conforme proposto anteriormente.

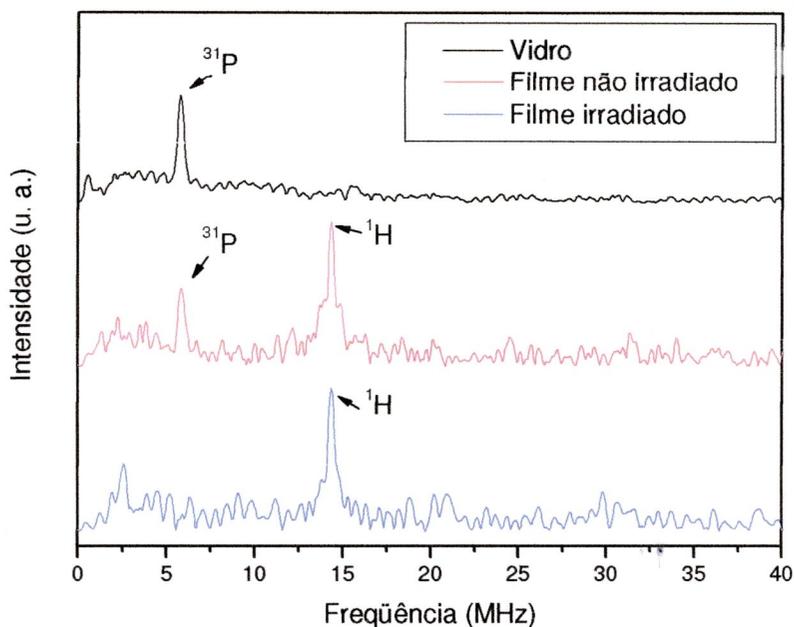


Figura 5-11: Espectros ESEEM três pulsos obtidos a 10K com separação entre o primeiro e o segundo pulso de 250 ns. Campo magnético em 3332 Gauss e frequência de operação em 9.750 GHz.

Também foi realizado o experimento de ESEEM 3 pulsos (Figura 5-11) para as três amostras. Os espectros obtidos contêm as mesmas informações obtidas no caso dos espectros de ESEEM dois pulsos, porém com melhor resolução e sem a presença das linhas com frequências dobradas. A interpretação desses espectros é bem mais clara. Nota-se que o espectro obtido para o vidro possui apenas uma linha referente ao núcleo de ^{31}P em 5.79 MHz. O espectro do filme não irradiado apresenta a mesma linha de ^{31}P e também uma linha de ^1H , em 14.28 MHz. Já para o filme irradiado, o espectro mostra apenas a linha correspondente ao ^1H , sem qualquer indício da linha de ^{31}P .

A ausência da linha do núcleo ^{31}P nos espectros dos filmes irradiados pode ser entendida a partir dos resultados obtidos através da técnica XPS (*X-ray*

Photoelectron Spectroscopy). Esses resultados mostram que, após a irradiação, a concentração de fósforo (envolvendo as ligações P-O-P e P-O-Sb) cai drasticamente de 7.89% para 2.91%, indicando perda de fósforo num processo denominado foto-sublimação [59].

5.4 Conclusões

Através do espectro de EPR CW, podemos concluir que o íon Cu^{2+} substitui o Sb^{3+} num sítio octaédrico cercado por seis tetraedros PO_4 . Essa idéia é reforçada pelos resultados obtidos através dos espectros de ESEEM dois pulsos em função do campo magnético, que mostra não existir dependência orientacional.

Os espectros de EDFS mostraram maior resolução, pois foi possível realizar medidas em temperaturas mais baixas. Através da simulação do espectro do filme irradiado, foi possível concluir que esse espectro é proveniente de dímeros de Cu^{2+} . Esse resultado está em concordância com resultados obtidos através de luminescência [59], que demonstram a formação de pares Cu^{2+} - Cu^{2+} durante a irradiação com UV. A formação desses dímeros pode ser interpretada como a aproximação destes íons na estrutura devido ao efeito de fotocontração. Este resultado pode ser discutido em termos de aproximação de cadeias de fosfatos (formação de novas ligações químicas entre grupos fosfato) após irradiação UV, causando uma aproximação de íons que estejam localizados intersticialmente na estrutura.

Os espectros de ESEEM dois e três pulsos mostraram uma queda na amplitude da linha correspondente ao ^{31}P da amostra irradiada com relação à amostra não irradiada, indicando uma perda de fósforo induzida pela radiação UV, como observado também pela técnica XPS.

Informações complementares obtidas a partir da análise dos dados de XANES [59], indicam que pode estar ocorrendo aumento no comprimento das cadeias de grupos fosfatos (polimerização) nos filmes irradiados, e essa mudança é mais acentuada quanto maior tempo de exposição ao laser.

Dessa forma, podemos atribuir a fotocontração nos filmes após irradiação UV devido à fotopolimerização (diminuição de vazios intersticiais pela conexão entre grupos moleculares fosfatos), fotosublimação (perda superficial de fósforo) e foto-oxidação (devido à adsorção de oxigênio).

6 Simulação computacional de espectros de RPE de onda contínua

O tema de estudo da minha dissertação de mestrado consistiu no desenvolvimento de uma técnica computacional para o cálculo do espectro de RPE-CW a partir de um dado hamiltoniano de spin. Naquela época havia a disponibilidade de se adquirir programas para esta finalidade e, de fato, existiam não somente alguns programas comerciais, desenvolvidos por empresas especializadas, como também outros de livre acesso, que podiam ser adquiridos sem custo na Internet.

Apesar desta facilidade, nenhum destes programas disponibilizava o código fonte, o que possibilitaria a sua adaptação às necessidades particulares de cada usuário. Devido a este motivo, decidimos investir esforços no desenvolvimento de um programa nosso, sobre o qual poderíamos ter conhecimento total de seu modo de operar e que também gerasse versões específicas para cada área de atuação. Além disso, sendo que o desenvolvimento de um programa como este não é uma tarefa trivial, nossos esforços gerariam, com certeza, mais conhecimento básico a respeito das técnicas numéricas envolvidas e também proporcionaria um uso mais consciente deste e dos outros programas que viéssemos a adquirir.

Além do nosso interesse no aprendizado das técnicas computacionais, a motivação do trabalho consistiu na possibilidade de estudarmos materiais amorfos ou vítreos através da RPE-CW, para os quais os melhores programas comerciais ou de livre acesso não eram aplicáveis. Na época, estes programas eram aplicáveis somente para monocristais, monocristais na forma de pó e líquidos. Casos intermediários como polímeros semicristalinos, sistemas vítreos e radicais paramagnéticos de mobilidade intermediária não podiam ser tratados através destes programas.

Motivados por estas necessidades empenhamos esforços que culminaram no desenvolvimento de um primeiro programa, cujas características eram similares aos disponíveis na época, porém, com versatilidade suficiente para permitir sua adaptação futura aos sistemas físicos de nosso interesse.

Logo após a defesa da minha dissertação de mestrado, ficou popularizado um novo pacote de programas denominado EasySpin, desenvolvido por Stefan Stoll e Arthur Schweiger do *Physical Chemistry Laboratory, ETH Hönggerberg, Zürich, Switzerland*. Este pacote é gratuito e está disponível na Internet.

Após tomarmos conhecimento deste novo programa, ficou claro para nós que este grupo na Suíça havia desenvolvido o programa que nós necessitávamos. O código deste programa não é disponibilizado, mas a sua estrutura modular é tal que permite que o usuário faça adaptações da forma que desejar. Sendo um pacote que opera sobre a plataforma MatLab, as possibilidades de ampliações e adaptações só depende da criatividade e competência do usuário.

Em vista disso, resolvemos suspender o nosso projeto de desenvolvimento de um programa específico e aprender a utilizar e a modificar o pacote EasySpin, a fim de aplicá-lo às nossas necessidades.

Paralelamente, nesta época, nos envolvemos no estudo de um novo método computacional, denominado *Filter Diagonalization Method*, ou FDM, que se tornou popular a partir do ano 2000. Este método pode ser utilizado para a análise de sinais temporais, tais como os de FID ou de ESEEM, bastante mencionados e ilustrados nesta tese. Sua função é análoga à do método da transformada de Fourier, mas o FDM apresenta a vantagem de possuir maior resolução e de melhor se adaptar a sinais temporais afetados pelo tempo morto do espectrômetro. Os nossos programas desenvolvidos para viabilizar o método FDM não foram utilizados nos problemas

que estudamos nesta tese, porém, ele tem sido bastante útil em outros estudos que estão sendo desenvolvidos pelo nosso grupo.

Inspirados pelos conhecimentos que adquirimos durante o meu trabalho de mestrado, visualizamos a possibilidade inédita de tratar o problema de simulação de espectros de RPE-CW através do método FDM. Por ser um método recente, ainda pouco popular, nada consta na literatura a respeito da possibilidade de que esta ferramenta venha a ser utilizada na solução das equações de autovalores, que geralmente estão envolvidas no cálculo dos campos de ressonância associados a um dado hamiltoniano de spin.

Trabalhamos arduamente neste tema e concluímos um trabalho que foi recentemente submetido para publicação. Uma cópia de tal trabalho está no Apêndice.

7 Apêndice - The harmonic inversion of the field-swept fixed-frequency resonance spectrum

Co-authors: Claudio José Magon, Ronny Rocha Ribeiro, Mateus José Martins

7.1 ABSTRACT

When the spin Hamiltonian is a linear function of the magnetic field intensity the resonance fields can be determined, in principle, by an eigenfield equation. In this report we show a new technical approach to the resonance field problem where the eigenfield equation leads to a dynamic equation or, more specifically, to a first order differential equation of a variable $L(x)$, where x is associated with the magnetic field h . Such differential equation has the property that: its stationary solution is the eigenfield equation and the spectral information contained in $L(x)$ is directly related to the resonance spectrum. Such procedure, known as the “harmonic inversion problem” (HIP), can be solved by the “filter diagonalization method” (FDM) providing sufficient precision and resolution for the spectral analysis of the dynamic signals. Some examples are shown where the resonance fields are precisely determined in a single procedure, without the need to solve eigenvalue equations.

7.2 Introduction

In most continuous-wave (cw) resonance experiments, also called field-swept experiments, a fixed frequency is maintained and the applied magnetic field strength is swept. Such arrangement means that a parameter of the spin Hamiltonian, the magnetic field in this case, is swept and for some specific values of this parameter a transition is observed. Actually, more than one transition can be simultaneously

observed for a given value of the field. The fact that the time dependent excitation is frequency-fixed and the Hamiltonian varies during the measurement process brings up a technical difficulty for the establishment of an appropriate procedure to find the correct values of the magnetic field, usually called the *resonance fields*, for which the transitions may occur.

The above methodology is particularly employed in most electron paramagnetic resonance experiments (EPR), where one can extract magnetic parameters and then deduce structural and dynamical information about the paramagnetic molecules or other paramagnetic centers that are being measured. The numerical simulation of the EPR spectra is of fundamental importance, and for this purpose computers have been used extensively for decades. In this context, there are several software packages that are available for the simulation of the EPR spectrum. Some of them are commercial products and others can be obtained free of charge from the magnetic resonance community. We are familiar with two of them, the well-known program QPOWA (dedicated to $S = 1/2$ spin systems) [61, 62] and the new software package EasySpin [63].

To simulate an EPR spectrum the first difficulty that arises is the assignment of all the resonance fields of a given spin Hamiltonian that are compatible with the energy of the radiating microwave field. There are several known algorithms that can be used for this purpose but, from our knowledge, there is only one published procedure capable to determine all resonance fields by means of a direct calculation based on first principles [64]. Following this reference, the resonance field problem can be formulated and solved in an explicit form, however, as will be explained later, such approach is computationally too costly, even in nowadays, because of the n^2 dimension of the matrices involved, with n being the dimension of the spin

Hamiltonian, therefore, its applicability is feasible only for small systems or on powerful computers. Approximation methods, usually based on perturbation theories either by using explicit formulas or by means of numerical treatment, are used extensively [65, 66]. Extrapolative methods are based on frequency-shift perturbation theory, also called eigenfield perturbation theory [67]. Root-finding algorithms are based on the Newton-Raphson method and supplemented with the Muller method for bisection and quadratic interpolation [68]. Extrapolation and root-finding methods are reliable only on a narrow field range. Homotopy methods make use of a least-squares method [69] or Newton-Raphson steps combined with Rayleigh quotient iteration [70]. The method used in the software package EasySpin implement a new energy level modeling procedure based on iterative adaptive bisections [63].

Recently, a numerical procedure to compute eigenenergies of a possibly large quantum system using solutions of time-dependent equations, known as “filter diagonalization method”, or FDM, was introduced [71]. This method is being extensively used for the spectral analysis of time signals [72]. Inspired by the conceptual connections between the FDM and the resonance field problem, we are here for a re-visit to the eigenfield method introduced in reference [64].

In this work we will focus our attention to the eigenfield method proposed in 1973 [64] and we will propose a new formulation for the resonance field problem based on a hypothesis that the eigenfield equation can give birth to a dynamic equation, more specifically, to a differential equation on a variable associated with the magnetic field. From the dynamic solutions of such equation, the resonance fields can be determined exactly without the need to directly solve eigenvalue equations. Such approach can only be accomplished with the FDM, which can provide sufficient precision and resolution for the spectral analysis of dynamic signals. We

hope that by suggesting a new way to calculate resonance fields we are providing some insight into the essential structure of the problem.

7.3 Theory, results and discussion

Following an early work [64], an eigenfield equation is formulated in the Liouville space where the resonance field problem can be solved in an explicit form. In order to make our arguments accessible to a wider audience, we will repeat here – sometimes verbatim – a brief explanation of the basic assumptions of that work and some of its practical consequences.

The procedure assumes that the spin Hamiltonian, \mathbf{H} , is a linear function of the applied magnetic field strength h :

$$\mathbf{H}(h, \theta, \varphi) = \mathbf{F} + h \mathbf{G}(\theta, \varphi), \quad \text{eq.7-1}$$

and

$$\vec{H} = h (\sin(\theta) \cos(\varphi), \sin(\theta) \sin(\varphi), \cos(\theta)), \quad \text{eq.7-2}$$

Here, \mathbf{F} and \mathbf{G} are field-independent Hermitian operators, where \mathbf{G} carries the angular dependence of \vec{H} .

A transition produced by an excitation of frequency Ω may occur between two energy levels specified by:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}|\omega_k\rangle &= \omega_k|\omega_k\rangle \\ \mathbf{H}|\omega_{k'}\rangle &= \omega_{k'}|\omega_{k'}\rangle = (\omega_k + \Omega)|\omega_{k'}\rangle, \quad k=1 \dots n \end{aligned} \quad \text{eq.7-3}$$

After some algebraic manipulation of this constraint, the energy ω_k can be eliminated from these equations, resulting:

$$\mathbf{H}|\omega_k\rangle\langle\omega_{k'}| - |\omega_k\rangle\langle\omega_{k'}|\mathbf{H} = \Omega|\omega_k\rangle\langle\omega_{k'}| \quad \text{eq.7-4}$$

A particular set of basis functions, $|\alpha_i\rangle$, $i = 0 \dots n-1$, that forms a complete basis is usually assumed:

$$|\omega_k\rangle = \sum_{i=0}^{n-1} a_{ik} |\alpha_i\rangle \quad \text{eq.7-5}$$

Inserting the hypothesis formulated in eq.7-1 into eq.7-4, the following eigenvalue equation can be deduced (same as Equation (5) of ref. [64]):

$$(F - \Omega I)M - MF = h(MG - GM) \quad \text{eq.7-6}$$

In this equation: the resonance field h is the eigenvalue; F , G , I and M are $n \times n$ matrices; M is the eigenmatrix and I is the identity matrix. In terms of the basis defined in eq.7-5 the matrix elements of M , F and G are respectively:

$$\begin{aligned} M_{ij} &= a_{ik} a_{jk}^* \\ F_{ij} &= \langle \alpha_i | \mathbf{F} | \alpha_j \rangle \\ G_{ij} &= \langle \alpha_i | \mathbf{G} | \alpha_j \rangle \end{aligned} \quad \text{eq.7-7}$$

The eq.7-6 admits solutions for only certain values of h and the corresponding eigenmatrices will give all the information needed to calculate the associated transition moments.

If the matrix M is rewritten as a column vector, Z , of dimension $n^2 \times 1$, the eq.7-6 can be put in the form of a generalized eigenvalue equation (same as Equation (6) of ref. [64]):

$$AZ = hBZ \quad \text{eq.7-8}$$

Here, A and B are $n^2 \times n^2$ matrices and the explicit form of the elements of A can be calculated from Ω and F , and those of B from G . In the original work this result is explored in a variety of situations but here we will discuss only some details that are relevant to this report.

First, A and B are Hermitian and, besides, if A is non-singular the generalized equation can be reduced to a ordinary eigenvalue problem:

$$CZ = (1/h)Z \quad \text{eq.7-9}$$

The matrix $C = A^{-1}B$ is not Hermitian in general. Since one expect to solve eq.7-8 or eq.7-9 to obtain real eigenvalues (or real resonance fields), the positive-definiteness of matrices A and B must be taken into account. It can be proved that if A or B is positive-definite the eigenvalues, h (or $1/h$), are real, in which case there is a suitable transformation that brings matrix C to a Hermitian form; however, if neither A nor B is positive-definite some of the eigenvalues may be complex (see, for instance, ref. [73], p. 35-36, 337-343). This last situation connotes non-Hermitian Hamiltonians, therefore, only the real eigenvalues need to be found. The matrix B , which is calculated from G , is generally not positive-definite, but matrix A , which is calculated from Ω and F , is positive-definite if and only if all possible zero-field transitions energies are less than Ω . In general, each eigenvalue has a companion eigenvalue of equal magnitude but opposite sign and, if the eigenvalue is complex, its conjugate is also an eigenvalue. Therefore, real eigenvalues appear as pairs, $\pm\alpha$, and complex ones as quartets, $\pm\alpha\pm i\beta$, with α and β positive numbers of comparable magnitudes.

In principle, the above formulation of the resonance field problem seems to be simple and practical. However, if one search the experimental EPR data in the literature will find many examples where the number of spin states (nuclear and electronic) can be very large. This can be the EPR case of an electronic spin $S = 1/2$ surrounded by one ^{63}Cu and four ^{14}N nuclei (as pointed out in ref [63]), leading to a situation where the 628 states will result in a generalized eigenvalue problem involving matrices of dimension $628^2 = 394384$. Depending on the double precision

arithmetic of the computing environment, more than 2000 GB of memory will be needed to store one single matrix! Besides, the execution time involved in solving an eigenvalue problem usually scales as the cube of the matrix dimension, what means in the present case, with the six-power of the number of spin states. These are the reasons why the eigenfield approach to the resonance field problem has been restricted to deal with small systems and replaced by approximation methods in the case of large systems.

Since all the restrictions imposed to the eigenfield method are related with eq.7-8 or eq.7-9, we propose here to move backwards, looking more carefully to the eq.7-6 which is defined in the original nxn state space. We have undertaken a careful search in the literature and we found no published attempts (well succeeded or not) to solve eq.7-6 within the nxn space by means of a numerical procedure. Therefore, we must assume that this is an unpublished subject. We expend some time trying to solve eq.7-6 by iterative eigenvalue methods but we concluded that the methodology that will be presented ahead is more conveniently and practical.

Under the light of the FDM we will show that the eq.7-6 can be solved for several real situations. We are still not able to apply our methodology to a broader range of experiments but we consider that there are no fundamental restrictions to do it. For our technical approach to the resonance field problem, we are seeking for a dynamic equation or, more specifically, for a differential equation for a variable $L(x)$, where x is associated with the magnetic field h . Such equation should have the property that: (i) it has a stationary solution given by eq.7-6 and (ii) the spectral information contained in $L(x)$ should be directly related to the resonance spectrum $I(h)$.

Such intentions may sound unrealistic at first glance, but we are convinced that such equation exists. Instead of investing efforts in first principles calculation one can guess at least two equations that seems to be appropriated to a first analysis. First, we propose here the following first order differential equation:

$$G \frac{d}{dx} L - \left(\frac{d}{dx} L \right) G = 2\pi i [(\Omega I - F)L + FL] \quad \text{eq.7-10}$$

It is easy to show that this equation admits solutions like:

$$L(x) = \sum_k M_k e^{i\lambda_k x} \quad \text{eq.7-11}$$

The x -independent matrices M_k satisfy the eigenvalue equation:

$$(\Omega I - F)M_k + M_k F = \frac{\lambda_k}{2\pi} (GM_k - M_k G) \quad \text{eq.7-12}$$

Comparing this result with eq.7-6 one can notice that both equations are the same if the resonance fields are defined as $h_k = \lambda_k/2\pi$, what means that the variable x has the unit of the reciprocal of the magnetic field.

We have worked with eq.7-10 in a variety of situations and concluded that it is an interesting equation and, if one chooses an appropriate method, it can be solved and its solutions can indeed reproduce all the resonance fields. However, eq.7-10 has pathological characteristics that become evident even in very simple problems. To understand this fact it is convenient to consider the representation where G is diagonal. Then, the eq.7-10 assumes the form:

$$(G_i - G_j) \frac{d}{dx} L_{ij} = 2\pi i \left[\Omega L_{ij} + \sum_k (F_{kj} L_{ik} - F_{ik} L_{kj}) \right] \quad \text{eq.7-13}$$

It follows directly that if any eigenvalue of G is degenerate the eq.7-10 will become a system of algebraic-differential equations. Besides, if the degeneracy of G is raised by very small amounts, like what happens when the Zeeman nuclear

interaction is included in the EPR Hamiltonian, the possibility of a stiff set of equations arises. Because of these diseases we abandoned this approach looking for a more simple way to achieve our goals.

For a second alternative we choose the following differential equation:

$$(\Omega I - F) \frac{d}{dx} L + \left(\frac{d}{dx} L \right) F = 2\pi i (GL - LG) \quad \text{eq.7-14}$$

It is easy to show that this equation admits solutions like eq.7-11, where M_k is the solution of the x -independent equation:

$$\frac{\lambda_k}{2\pi} [(\Omega I - F)M_k + M_k F] = GM_k - M_k G \quad \text{eq.7-15}$$

The eq.7-15 is the same as eq.7-6 if the resonance fields are defined as $h_k = 2\pi/\lambda_k$. We call the attention that, from this result, the variable x has now the unit of magnetic field. If λ_k is named “frequency” the associated resonance field is the corresponding “period”.

The solution matrix, $L(x)$, of eq.7-14 has an important property. By taking into account that the trace of a commutator is null, it is easy to prove that the trace of L is independent of x . Besides, the solution of the equation corresponding to a negative excitation frequency is automatically included when a positive Ω is chosen. This can be understood if eq.7-14 is transposed and conjugated:

$$(-\Omega I - F) \frac{d}{dx} L^H + \left(\frac{d}{dx} L^H \right) F = 2\pi i (GL^H - L^H G) \quad \text{eq.7-16}$$

L^H denotes the transpose-conjugate of L . The eq.7-16 is identical to eq.7-14 if one exchanges $\Omega \rightarrow -\Omega$ and $G \rightarrow -G$. Replacing G by $-G$ is the same as keeping G unchanged and inverting the magnetic field direction (see eq.7-1). Therefore, the

transpose-conjugate elements of L carry the corresponding solution for a negative excitation frequency coupled to an inversion of the magnetic field direction.

Now, our intention is to solve the differential equation eq.7-14. As far as we know, such equation has no analytical solution; therefore, we adopted a numerical procedure. We have tried several methods and the forth-order explicit Runge-Kutta method has proved to be convenient for this case. For the initial condition we take a L -matrix where all elements are real and equal to 1 or $L_{ij}(0) = 1$, resulting that the trace of L will be equal to n .

For the case of a first-order Runge-Kutta, known as the Euler method, the eq.7-14 is transformed into an algebraic equation:

$$(\Omega I - F)L_{n+1} + L_{n+1}F = [(\Omega I - F)L_n + L_n F] + 2\pi i(GL_n - L_n G)\Delta x \quad \text{eq.7-17}$$

In this expression, $\Delta x = x_{n+1} - x_n$, $L_{n+1} = L(x_{n+1})$, $L_n = L(x_n)$, with the initial condition $L_0 = L(0)$. The extension for the forth-order case is straightforward. Analyzing Equation (17) we notice that it has the general shape: $PX + XQ = R$, with P , Q and R known matrices and $X = L_{n+1}$, a matrix to be determined. When matrices P and Q are upper triangular, this equation is named “triangular Sylvester equation”, and can be solved by available linear algebra software packages. The matrix F can always be transformed in upper triangular form by Schur factorization, i.e., $F = uTu^+$, where: T is upper triangular, u is unitary and $u^+ = u^{-1}$ is the transpose-conjugate of u . Provided that the eigenvalues of P (denoted by α) and those of Q (denoted by β) satisfies: $(\alpha + \beta) \neq 0$ for all α and β , the solution is unique. Therefore, the solution will be always unique - being the only exception the case where the excitation frequency is exactly equal to a zero-field splitting.

The eq.7-14 can be easily solved in the representation in which F is diagonal.

In this case it becomes:

$$(\Omega - F_i + F_j) \frac{d}{dx} L_{ij} = 2\pi i \sum_k (G_{ik} L_{kj} - G_{kj} L_{ik}) \quad \text{eq.7-18}$$

Provided that $(\Omega - F_i + F_j) \neq 0$ for all i and j , this equation represents a set of ordinary differential equations.

Before we go any further it will be useful to first analyze some examples.

From now on, we will consider the EPR case described by the spin Hamiltonian:

$$\mathbf{H} = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \mu_N g_N \vec{H} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad \text{eq.7-19}$$

\vec{S} is the electronic spin, \vec{I} is the nuclear spin, μ_B is the Bohr magneton, μ_N is the nuclear magneton, g_N is the nuclear g-factor, \vec{g} is the electronic g-tensor, \vec{A} is the hyperfine coupling tensor and \vec{D} is the zero-field-splitting tensor. The operators \mathbf{F} and \mathbf{G} can be trivially obtained in this case.

7.3.1 Example 1: the diagonal case.

A simple but non-trivial example is the isotropic case $S = 1$ and $I = 1/2$, in which the matrices F and G are diagonal in the basis: $|\alpha_0\rangle = |1, +\rangle$, $|\alpha_1\rangle = |1, -\rangle$, $|\alpha_2\rangle = |0, +\rangle$, $|\alpha_3\rangle = |0, -\rangle$, $|\alpha_4\rangle = |-1, +\rangle$ and $|\alpha_5\rangle = |-1, -\rangle$. The Hamiltonian parameters given by: $g_{zz} = 2.0$, $A_{zz} = 1500$ MHz, $D = 900$ MHz, $E = 0$, $\theta = 0$ and $\varphi = 0$, are assumed. The microwave frequency was set to $\Omega = 9500$ MHz. After building the F and G matrices, the differential eq.7-18 was solved to obtain the x dependency of each element $L_{ij}(x)$.

In Figure 1 is shown the dependence of L_{52} and L_{04} with x . As predicted by eq.7-11, each one of these functions can be fitted by harmonic functions whose period is the associated resonance field. By drawing the energy level diagram one can verify this affirmation by confirming that at the specified field (or the calculated

period) a possible transition can be found. The period (or frequency) associated to different elements of L can be different from each other but the important fact is that all of them can be adjusted to the energy levels splitting and also associated to possible transitions. This is shown in Tabela 7-1 where all obtained transitions are assigned to their corresponding L_{ij} . One can notice that all possible transitions can be assigned, except those between hyperfine levels with same m_s whose energy difference is too small for the specified microwave frequency. In this particular example, the diagonal elements of L are independent of x and give no additional information.

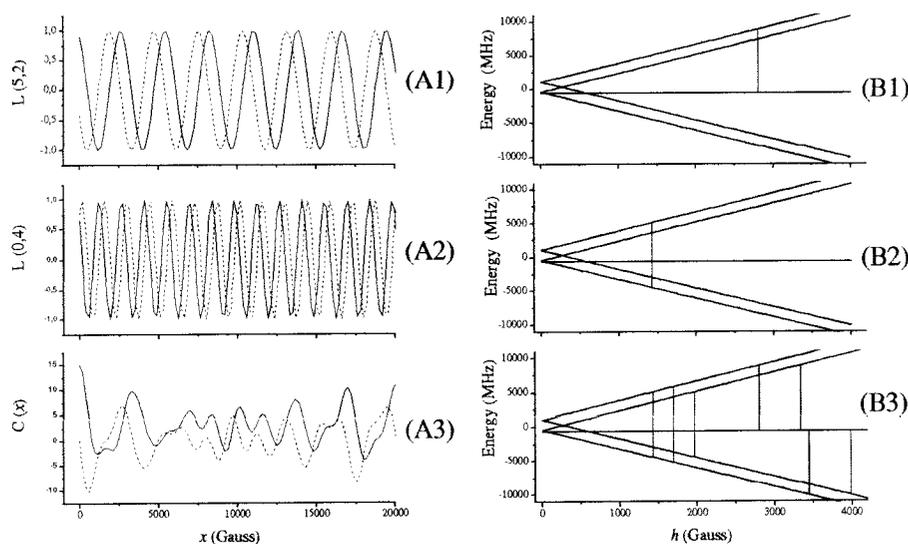


Figura 7-1: Matrix elements $L(i,j)$ as a function of magnetic field x (A1, A2) and corresponding energy level transition (B1, B2) for the electronic spin system $S = 1$ and $I = 1/2$ of Example 1. On the left, solid lines correspond to real component and dashed to imaginary. The x -dependence of the sum of the elements of matrix L , $C(x)$ as defined in the text, is shown in (A3) with the corresponding energy level transitions (B3).

The given example is simple but very useful as a guide for the construction of a method capable to find resonance fields in a general situation. If one looks carefully, will see that the elements L_{ij} , which are below the diagonal, give all the

information that is necessary to find all the resonance fields of this example. In fact, all the elements above the diagonal are associated to the same transitions that appear in the lower triangle of the matrix, and can be considered as redundant. The element L_{ij} does not correspond to the same transition as that of L_{ji} , therefore, the matrix is not Hermitian. However, for each element above the diagonal there is one below that corresponds to its conjugate, for example, $L(0,5) = L(5,0)^*$ and $L(0,4) = L(5,1)^*$. This last fact cannot be generalized, being a simple particularity of this example.

Tabela 7-1: Map of the matrix L of Example 1 showing the energy level transition corresponding to each matrix element $L_{ij} = L(i,j)$. For example, the element $L(1,3)$ is associated to the transition between levels 3 and 4; the element $L(3,1)$ is associated to the transition between levels 1 and 2. Energy levels are numbered in ascending order of energy. Just for a guide, the basis functions are displayed in the same sequence as used to build the Hamiltonian matrices. Blank elements means absence of associated transitions.

	0: 1, + \rangle	1: 1, - \rangle	2: 0, + \rangle	3: 0, - \rangle	4: -1, + \rangle	5: -1, - \rangle
0: \langle 1, +			2 - 5	3 - 5	0 - 5	1 - 5
1: \langle 1, -			2 - 4	3 - 4	0 - 4	1 - 4
2: \langle 0, +	1 - 3	0 - 3			0 - 2	1 - 2
3: \langle 0, -	1 - 2	0 - 2			0 - 3	1 - 3
4: \langle -1, +	1 - 4	0 - 4	3 - 4	2 - 4		
5: \langle -1, -	1 - 5	0 - 5	3 - 5	2 - 5		

Considering that our interest is to assign all the resonance fields associated to a given spin Hamiltonian we can adopt a procedure in which all elements are analyzed in a single shot, instead of analyze separately each matrix element. This can be accomplished by defining a correlation function:

$$C(x) = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j<i}^{n-1} L_{ij}(x) \quad \text{eq.7-20}$$

The correlation function for the present example is shown in Figura 7-1(A3). Indeed, these data contain all the information necessary to assign all the resonance

fields at once and this can be verified in the energy diagram of Figura 7-1(D3). The important question that arises is how this can be done precisely. This question is the most delicate point of our whole discussion and it is related to several aspects of the problem, being the most important one concerned to the spectral resolution. One knows, for example, that hyperfine interactions can lead to line splitting, small as 100 ppm (or even smaller).

Tabela 7-2: Resonant fields and corresponding transitions calculated for the Example 1. Resonant fields calculated from the eigenvalue equation (eq.7-8) are denoted by Field-EE and those calculated from the differential equation (eq.7-18) by Field-DE. The FDM was used to fit the $C(x)$ data to eq.7-20. The indicated errors correspond to the deviation, in ppm, between the microwave energy and levels separation at each specified resonance field calculated from eq.7-18.

	Transition	Field-EE(Gauss)	Field-DE(Gauss)	Error (ppm)
1	0 – 5	1428.9546	1428.9562	0.932
2	0 – 4	1695.5941	1695.5950	0.559
3	1 – 5	1698.1751	1698.1760	0.555
4	1 – 4	1964.8126	1964.8132	0.359
5	2 – 5	2804.3234	2804.3236	0.0618
6	3 – 5	2808.5954	2808.5956	0.0614
7	2 – 4	3335.1086	3335.1087	0.0368
8	3 – 4	3340.1814	3340.1815	0.0366
9	0 – 3	3442.1174	3442.1175	0.0335
10	0 – 2	3447.3530	3447.3531	0.0333
11	1 – 3	3983.2109	3983.2110	0.0216
12	1 – 2	3989.2787	3989.2788	0.0215

7.3.2 The filter diagonalization method (FDM)

As a starting point, we assume that eq.7-20 is equivalent to a discrete complex signal, c_p , whose analytical form is given by a sum of complex sinusoids:

$$c_p = \sum_{k=0}^{M-1} d_k e^{i p \lambda_k \delta}, \quad p = 0, 1, \dots, N \quad \text{eq.7-21}$$

The sampling interval or “dwell time”, δ , and the index $p = 0, 1, 2, \dots, N-1$ define a finite equidistant grid, d_k are the complex amplitudes and λ_k are the frequencies. Here we will consider that only the cases where λ_k is real have a physical meaning, although, in general, this assumption should not be taken as a necessary condition. We will reconsider this point latter on.

Assuming that the input data size N is large enough, the objective is to find the best “line list”, $\{d_k, \lambda_k\}$, that will fit the data c_p , according to eq.7-21. This problem is known in the literature as the “harmonic inversion problem”, or HIP, and the interesting fact is that it has the property of having a linear algebraic solution, no matter the high non-linearity intrinsic to the HIP. To have the number of unknowns consistent with the number of equations, and to ensure a numerically stable formulation of the HIP, it is necessary, in principle, to assume $N/2 \geq M$. The method capable to solve this problem is known as the “filter diagonalization method”, or FDM [71, 72].

The resolution of the FDM is to be compared with that of the discrete Fourier transform, FT. In the framework of FT, it is well known that the resolution ($1/\Delta\lambda$) in the frequency domain is determined by the uncertainty principle, usually expressed as $\Delta\lambda = 2\pi/(N\delta)$. Hence, the minimum detectable frequency separation between adjacent peaks ($\Delta\lambda$) is inversely proportional to the total acquisition time, $N\delta$. Therefore, the resolution in the resonance field scale ($h = 2\pi/\lambda$) is given by:

$$\Delta h \geq \frac{h^2}{N\delta} \quad \text{eq.7-22}$$

In this context, a definition of the doublet centered at 3986 G (see Tabela 7-2) with a resolution of 100 ppm would need N to be at least as large as 57000, assuming that $\delta = 700$ G is the largest measurement interval that satisfies the Nyquist criterium in this case (remembering that the lowest resonance field listed in Tabela 7-2 is at about 1400 G). Therefore, the application of the FT in this case would be too expensive.

In the context of FDM, the total number of terms, M , in the sum of eq.7-21, and consequently the number of input data points, N , are irrelevant because the spectral analysis is generally performed locally in the frequency domain. In this case, it is more appropriate to think in terms of the density of information in the frequency domain, i.e. the local density of peaks, $\rho(\lambda)$, should be consistent with the information content of the signal c_p of size N :

$$\frac{N\delta}{4\pi} \geq \rho(\lambda) \quad \text{eq.7-23}$$

If this condition is not satisfied, one can only obtain a “low resolution” result in which the “uncertainty” will be due to the non-unique representation of the time signal in terms of the frequencies λ_k and amplitudes d_k . Otherwise, if the condition is satisfied and the signal c_p of length N has the form of eq.7-21, the FDM will provide “infinite” resolution. In other words, the sampling interval necessary for FDM is proportional to the inverse of the local average line spacing, while for FT the required interval is proportional to the inverse of the local minimum spacing, which can be much longer than the first.

For the case of the plot shown in Figura 7-1, were $N = 1024$ and $\delta = 195.5$ G (note that only part of the whole data is shown), the FDM was employed to fit the c_p data and the results obtained for the resonance fields are listed in Tabela 7-2. One

can observe that the difference between the microwave energy and energy levels separation at each specified resonance field is about 1 ppm, in the worst case, which validates the assumption that the FDM is the appropriate method to solve this problem.

Besides the resolution enhancement, the FDM has several important advantages with respect to FT and other fitting procedures. First of all, one must consider that the maximum number of transitions is given by $(n^2-n)/2$. However, the number of possible transitions for a given Ω may not be known a priori. In our Example 1, $(n^2-n)/2 = 15$, but the number of existing transitions is 12. This means that the number of terms in eq.7-15, or M , is unknown, a priori. This fact does not represent a difficulty for the FDM but will impose serious limitations to other common fitting procedures. Another particularity of the FDM is that it ends up with a “line list” with all values of d_k and λ_k that can be available for posterior manipulations. On the contrary, to obtain a line list from the FT spectrum may not be an easy task, because FT is a transformation and not a fitting procedure.

7.3.3 Example 2: the non-diagonal case.

As a second example we will treat an anisotropic case with $S = 2$ and $I = 1$, in which the matrices F and G are not diagonal in the basis $|m_S, m_I\rangle$, with $m_S = 2, 1, 0, -1, -2$ and $m_I = 1, 0, -1$. The total number of states is 15, and the Hamiltonian parameters are given by: $g_{xx} = 1.9$, $g_{yy} = 2.1$, $g_{zz} = 2.$, $A_{xx} = 300$ MHz $A_{yy} = 500$ MHz $A_{zz} = 1500$ MHz, $D = 1000$ MHz, $E = 400$ MHz, $\theta = 35^\circ$ and $\varphi = 55^\circ$. The microwave frequency was set to $\Omega = 9500$ MHz. After building the F and G matrices, the differential eq.7-18 was solved to obtain the x dependency of $C(x)$ in the range $x = 0$ G to $x = 500000$ G with an increment $\Delta x \approx 6.2$ G. To increase resolution, the FDM

was applied twice with two sets of 2048 data points each, extracted from the whole evolution, being the first one with $\delta \approx 290$ G and the second with $\delta \approx 24$ G. Since the lowest and highest resonance fields of this example are, respectively, ≈ 92 G and ≈ 4887 G, the first set favors the determination of low frequencies (high field) components while the second improves high frequencies (low field).

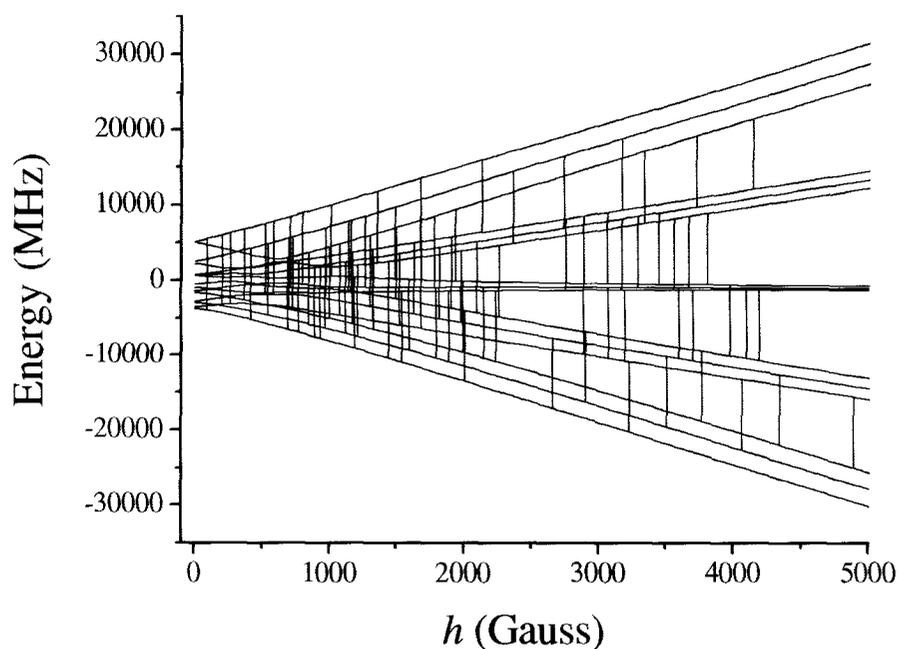


Figura 7-2: Energy level transitions diagram for the electronic spin system $S = 2$ and $I = 1$ of Example 2.

The results of this theoretical example are shown in Figura 7-2. The x dependency of $C(x)$ is very messy and is not shown but its decomposition by FDM recovers almost exactly all the 90 resonance fields allowed for this case. The error between the microwave energy and energy levels separation at each specified resonance field is in the worst case less than 10 ppm.

7.3.4 Example 3: the singular case

When the microwave frequency is exactly equal to a zero field splitting one or more coefficients, $(\Omega - F_i + F_j)$, on the left side of eq.7-18 will be null, then the equation will represent a system of algebraic-differential equations, which cannot be solved by the simple procedure that we have adopted before. Instead of using more complicated methods capable to solve such kind of equations, we adopted here a more simple procedure, which is based on a valid trick that consists in modulate the microwave frequency.

For the first Runge-Kutta step we take a microwave frequency, Ω_1 , that is slightly above the desired frequency, Ω , such that $\Omega_1 = \Omega + \Delta_1$. For $\Omega \approx 9500$ MHz, a good choice can be Δ_1 in the range 50-100 MHz. For the second step, the frequency is changed to $\Omega_2 = \Omega - \Delta_2$ and the value of Δ_2 is calculated for each one of the equations of the set eq.7-18 according to the prescription:

$$\frac{1}{\Omega_1 - F_i + F_j} + \frac{1}{\Omega_2 - F_i + F_j} = \frac{2}{\Omega - F_i + F_j}, \quad \text{if } \Omega - F_i + F_j \neq 0 \quad \text{eq.7-24}$$

$$\Omega_1 = \Omega + \Delta_1 \quad \text{and} \quad \Omega_2 = \Omega - \Delta_1, \quad \text{if } \Omega - F_i + F_j = 0$$

Then, the same procedure is repeated for all steps, i.e., applying Ω_1 for odd steps and Ω_2 for even steps. The result of this manipulation is excellent; the method works well in the case where $(\Omega - F_i + F_j) = 0$ for some components (i,j) and also when $(\Omega - F_i + F_j)$ is not null for all components.

To demonstrate the utility of this method we will continue to use the Example 1, slightly modified by changing the value of the zero-field-splitting parameter to $D = 8750$ MHz. For this situation there will be a zero-field transition. The solution of Equation (18), taking $\Delta_1 = 100$ MHz, is stable and the application of the FDM to the

correlation function $C(x)$ gives the resonance fields shown in Figura 7-3. The 10 transitions that exists for $h > 0$ were correctly calculated and the difference between the microwave energy and energy levels separation at each specified resonance field is again of the order of few ppm, in the worst case. Of course, the transitions that exists for $h = 0$ cannot be calculated from this method but they can be easily determined a priori.

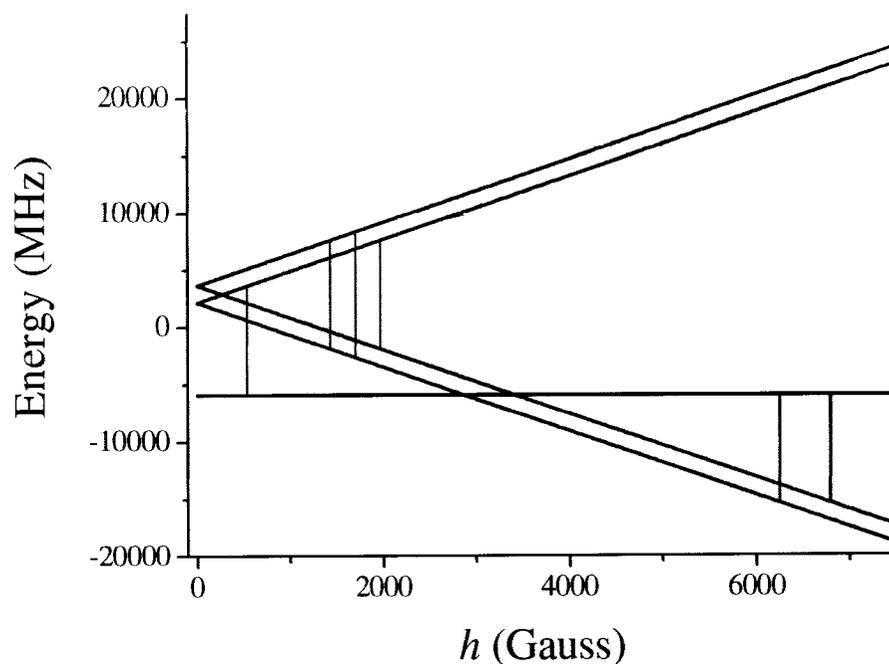


Figura 7-3: Energy level transitions diagram for the electronic spin system $S = 1$ and $I = 1/2$ of Example 3. The zero-field transition is not shown.

To be fair, we must explain that the above method worked well for the chosen example but it cannot solve all experimental situations in general. The reason why it could solve this example can be understood in the following way. If one uses the eigenvalue equation, eq.7-8 or eq.7-9, to find the resonance fields of this particular example will encounter that all the eigenvalues are real in the two situations: $\Omega = \Omega_1$

and $\Omega = \Omega_2$. This is not a general result because, in general, complex eigenvalues will be found when $(\Omega - F_i + F_j)$ is negative for some pairs (i,j) . As will be discussed below, complex eigenvalues represent a problem that we cannot solve yet.

7.3.5 Limitations of the proposed method.

Here we will discuss about one serious limitation of the methodology here proposed with the objective to determine all the resonance fields of any physical system described by the Hamiltonian of eq.7-19.

In our early discussion concerning the generalized eigenvalue eq.7-8, we emphasized that if the matrix A is not positive-definite some of the eigenvalues may result complex. This is the situation where $(\Omega - F_i + F_j)$ is negative for some pairs (i,j) . Although the procedure we are proposing is different from the eigenvalue method, one can observe that the eq.7-18, used throughout this work, will become equivalent to eq.7-8 if the matrix L is written as a column vector. Therefore, the same restrictions that were mentioned with respect to the eigenvalue method also apply here.

When some of the eigenvalues are complex, the general solution for $L(x)$, given by eq.7-11, will represent complex sinusoids with amplitudes that may decay or grow as x increases. The differential equation eq.7-18 can still be solved in this situation, since the problem still remains well conditioned. Also, after $C(x)$ being correctly calculated there will be no problem in applying the FDM, because it is a tool specially designed to deal with such more general situation. Therefore, in principle, when $(\Omega - F_i + F_j)$ is negative the correlation function $C(x)$ can still be determined and the FDM should be capable to find all the resonance fields, including the complex ones.

The problem that arises when $(\Omega - F_i + F_j)$ is negative is purely technical. The fact is that the exponentially growing functions, of the type $e^{\gamma x}$ with γ positive, have a characteristic time rate, γ of the same order of magnitude of the corresponding frequency of the harmonic functions that they modulate. This means that after few Runge-Kutta steps these complex eigenvalues will dominate the evolution of $L(x)$ and every element $L_{ij}(x)$ will grow so rapidly in amplitude that the accuracy needed to determine the weak features represented by pure harmonic functions is degraded. We have tried many alternative methods to solve the eq.7-18 under these circumstances but we could not reach a final conclusion. It is apparent that the inclusion of an appropriate damping term could be able to control the growing rate of the undesired solutions without spoiling the desired ones. However, we are still working on this subject.

7.4 Conclusions

The new method described herein has the objective to determine the resonance fields of a given spin Hamiltonian. Its formulation is based on one hypothesis, i.e. that the eq.7-14 is valid. Then, the method is capable to calculate precisely, in a single shot, all the resonance fields without the need to solve eigenvalue equations or sophisticated algorithms. We have shown here just few examples, but we have worked on many other examples, chosen for testing purposes, which are not shown in here. In all cases the method was able to determine all the resonance fields with a precision of the order of few ppm.

Because of a technical reason, the method cannot be applied when the microwave energy does not cover the overall zero-field splitting but, at least for the remaining cases, it has the potential to become a routine method since it is stable,

robust and does not require more user effort than other methods. Since we were more concerned to the precision of the method, we have not applied sufficient efforts to optimize our software routines, so far. Therefore we have no means to compare the efficiency of our method with that of other available software packages that were built for the same purposes.

We expect that this new tool will enhance the versatility of the EPR spectra simulation methods.

7.5 Acknowledgements

The authors really appreciated the many fruitful discussions and helpful suggestions of our colleague Prof. Jaime de Luca. This work was supported by the Brazilian agencies Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico, CNPQ, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, and is part of a joint program PRONEX/FAPESP/CNPq (Grant no. 03/09859-2).

8 Referências

- 1 R. Stosser, *Esr Spectroscopy On Glasses And Glassy-Crystalline Materials - New Opportunities For Material Scientists* Glastechnische Berichte - Glass Science And Technology 67 : 156 1994.
- 2 J. Kliava, *Electron-Paramagnetic-Resonance Of Impurity Ions In Disordered Solids - Distributions Of The Spin Hamiltonian Parameters* Physica Status Solidi B-Basic Research 134 : 411 1986.
- 3 Wb. Mims, *Envelope Modulation In Spin-Echo Experiments* Physical Review B 5 : 2409 1972.
- 4 S. Dikanov, *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*, (Boca Raton, CRC Press, 1992).
- 5 A. Schweiger and G. Jeschke., *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, (Clarendon, Oxford, 2001).
- 6 C. P. Keijzers, E. J. Reijerse and J. Schmidt, *Pulsed EPR: A new field of applications*, (North Holland, Amsterdam/Oxford/New York/Tokyo, 1989).
- 7 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon, Oxford, 1970).
- 8 W. Gordy, *Theory and Applications of Electron Spin Resonance* (Wiley, New York, 1980)
- 9 A. Abragam and M.H.L. Pryce, *Proc. R. Soc. A* **205**, 135 (1951)
- 10 A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961)

- 11 L. Kevan, in *Time Domain Electron Spin Resonance*, edited by L. Kevan and R.N. Schwartz (Wiley-Interscience, New York, 1979), p. 279.
- 12 H.Y. Carr and E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954)
- 13 D. Gill and S. Meiboom, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958)
- 14 R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of NMR in One and Two Dimensions* (Clarendon, Oxford, 1987).
- 15 P. Hariharan, *Optical Holography. Principles, Techniques, and Applications*, Cambridge University, 1996, p. 95.
- 16 O.M. Efimov, L.B. Glebov, L.N. Glebova, K.C. Richardson, V.I. Smirnov, *Appl. Opt.* **38** (1999) 619.
- 17 O.M. Efimov, L.B. Glebov, S. Papernov, A.W. Schmid, in: *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Proc. SPIE 3578 (1999) 554.
- 18 O.M. Efimov, L.B. Glebov, V.I. Smirnov, *Opt. Lett.* **23** (2000) 1693.
- 19 O.M. Efimov, L.B. Glebov, V.I. Smirnov, in: *Inorganic Optical Materials III*, Proc. SPIE 4452 (2001) 39.
- 20 N.F. Borrelli, D.L. Morse, PA. Sachnik, US patent 4,514,053, April 30, 1985.
- 21 L.B. Glebov, N.V. Nikonorov, E.I. Panysheva, G.T. Petrovskii, V.V. Savvin, I.V. Tunianova, V.A. Tsekhomskii, *Sov. Phys. Dokl.* **35** (1990) 878.
- 22 L.B. Glebov, N.V. Nikonorov, E.I. Panysheva, G.T. Petrovskii, V.V. Savvin, I.V. Tunimanova, V.A. Tsekhomskii, *Opt. Spectrosc.* **73** (1992) 237.
- 23 S.D. Stookey, *Indust. Eng. Ghem.* **41** (1949) 856.
- 24 S.D. Stookey, G.H. Beall, J.E. Pierson, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 5114.

- 25 V.V. Astakhova, N.V. Nikonorov, E.I. Panyшева, V.V. Savvin, I.V. Tunimanova, V.A. Tsekhomskii, *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 18 (1992) 152.
- 26 E.V. Anoshkina, I.A. Evdoseeva, E.I. Panyшева, I.V. Tunimanova, *Glass Phys. Chem.* 20 (1994) 33.
- 27 E.I. Panyшева, I.V. Tunimanova, *Glass Phys. Chem.* 22 (1996) 125.
- 28 N.V. Nikonorov, E.I. Panyшева, I.V. Tunimanova, A.V. Chukharev, *Glass Phys. Chem.* 27 (2001) 241.
- 29 O.M. Efimov, L.B. Glebov, H.P. Andre, *Appl. Opt.* 41 (2002) 1864.
- 30 J.W. Zwanzinger, U.W. Zwanzinger, E.D. Zanutto, E. Roteri, L.N. Glebova, L.B. Glebov, J.F. Schneider, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 83511.
- 31 A. Van Der Pol, E.J. Reijerse, E. De Boer, T. Wasowicz, J. Michalik, *Molecular Physics*, 75 (1992) 43.
- 32 J. Livage, *Chem. Mater.* 3, 578 (1991)
- 33 J. Livage, *Solid State Ionics* 86-88, 935 (1996)
- 34 J. Livage, *Coordination Chemistry Reviews* 190-192, 391 (1999)
- 35 J. Livage, O. Pelletier, P. Davidson, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 19, 275 (2000)
- 36 Y.V. Liu, *Chem. Mater.* 7, 1616 (1995)
- 37 A.L. Pergament, E.L. Kazakova, G.B. Stefanovich, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, 2187 (2002)
- 38 T. Yao, Y. Oka, *Solid State Ionics* 96, 127 (1997)
- 39 C.J. Fontenot, J.W. Wiench, G.L. Schrader, M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 8435 (2002)

- 40 Ph. Barboux, N. Baffier, R. Morineau, J. Livage, *Solid State Ionics* 9 – 10, 1073 (1983)
- 41 V. Luca, D.J. MacLachlan, R. Bramley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 2597 (1999)
- 42 G. Kanatzidis et al. *JACS*, 124 (2002) 10157.
- 43 O. R. Nascimento, C. J. Magon, L. V. S. Lopes, J. P. Donoso, E. Benavente, J. Paez, V. Lavayen, M. A. Santa Ana, G. Gonzalez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 447 (2006) 233.
- 44 M. D. Lumb, “Luminescence Spectroscopy”, (Academic Press 1978).
- 45 M. P. Seah e W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2.
- 46 L. E. Davis, “Modern Surface Analysis – Metallurgical Applications”, ATMS–AIME Short Course, Las Vegas, Nevada, February pp 23, 1980.
- 47 D. Briggs e M. P. Seah; “Practical Surface Analysis (second edition), V.1: Auger e X-ray Photoelectron Spectroscopy”; (John Wiley & Sons, Chichester, 1990).
- 48 D. L. Griscom, “Electron Spin Resonance in Glasses”, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 40 (1980) 211.
- 49 M. V. Ramana, P. S. Lakshmi, S. Rahman, K. Sivakumar, G. S. Sastry, *Mat. Sci. and Eng.* B10 (1991) 25.
- 50 H. Imagawa, *Phys. Stat. Sol.*, 30 (1968) 469.
- 51 O. Cozar and I. Ardelean, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 92 (1981) 278.
- 52 M. Nocun, *J. Non-Cryst. Sol.* 333 (2004) 90.
- 53 P. Y. Shih, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2004) 151.
- 54 T. Honma, R. Sato, Y. Benino, T. Komatsu, V. Dimitrov, *J. Non-Cryst. Sol.* 272 (2000) 1.

- 55 B. Moine, C. Pedrini, E. Duloisy, P. Boutinaud, C. Parent, G. Leflem, *J. Physique IV* 1 (C1) (1991) 289.
- 56 P. Boutinaud, D. Garcia, C. Parent, M. Faucher, G. Le Flem, *J. Phys. Chem. Sol.* 56 (9) (1995) 1147.
- 57 E. Borsella, A. Dal Vecchio, M. A. Garcia, C. Sada, F. Gonella, R. Polloni, A. Quaranta, L. J. G. W. Van Wilderen, *J. Appl. Phys.* 91 (1) (2002) 90.
- 58 O. I. Shpotyuk, *Opto-Electronics Review* 11(1).
- 59 F. S. De Vicente, Tese de doutorado, IFSC – USP (2005).
- 60 R. Stosser, S. Sebastian, G. Scholz, M. Willer, G. Jeschke, A. Schweiger, M. Nofz, *Appl. Magn. Reson.* 16 (1999) 507.
- 61 R. L. Belford, M. J. Nilges, *Computer simulation of powder spectra*, EPR Symposium, 21st Rock Mountain Conference, Denver, Colorado (August, 1979).
- 62 Nilges, M. J. (1979) *Electron Paramagnetic Resonance Studies of Low Symmetry Nickel (I) and Molybdenum (V) Complexes*. Ph.D. thesis , University of Illinois, Urbana, IL.
- 63 S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42–55
- 64 G. G. Belford, R. L. Belford, *J. Magn. Reson.* 11 (1973) 251–265
- 65 M. I. Scullane, L. K. White, N. D. Chasteen, *J. Magn. Reson.* 47, (1982) 383-397.
- 66 P. C. Taylor, J. F. Baugher, H. M. Kritz, *Chem. Rev.* 75 (1975) 203-240.
- 67 M. Griffin, A. Muys, C. Noble, D. Wang, C. Eldershaw, K. E. Gates, K. Burrage, G. R. Hanson, *Mol. Phys. Rep.* 26 (1999) 60-84.
- 68 D. Nettar, J. J. Villafranca, *J. Magn. Reson.* 64 (1985) 61-65.
- 69 S. K. Misra, *J. Magn. Reson.* 23 (1976) 403-410.
- 70 K. E. Gates, M. Griffin, G. H. Hanson, K. Burrage, *J. Magn. Reson.* 135 (1998) 103-112.
- 71 V.A. Mandelshtam, H.S. Taylor, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 6756–6769.

- 72 V. A. Mandelshtam, *FDM: the filter diagonalization method for data processing in NMR experiments*, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 38 (2001) 159–196
- 73 J. H. Wilkinson, *The algebraic eigenvalue problem*, (Clarendon Press, Oxford, 1965).