

CARLOS HENRIQUE WESTPHAL

U.T. 256

C. H. Westphal
duplicado

INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS DE TRANSFERÊNCIA
DE CARGA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA
ELETRÔNICA

SBI-IFUSP



305M810T3147

Tese de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos
necessários para obtenção
do título de Mestre em Ciências



SÃO PAULO
1974

AGRADECIMENTOS

Externamos nossos sinceros agradecimentos a

Em especial ao Dr. William B. Whitten que durante a sua permanência no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do I.F.U.S.P., em 1970, teve a idéia da realização d^este trabalho sugerindo-o como assunto desta tese.

Dr. Angelo Piccini pela orientação na elaboração d^este trabalho.

Dr. Carlos J.A. Quadros que nos deu condições para a realização d^este trabalho.

Aos Profs. José Manuel de Vasconcelos Martins, José Alberto Ochi, Dr. José Galvão de Pisapia Ramos e Dr. Sadao Isotani pelas valiosas sugestões e discussões.

Aos Bolsistas do grupo de RPE pelo auxílio na elaboração dos programas para o computador e coletas de dados.

Ao pessoal técnico do laboratório sempre atencioso e eficiente.

Aos Senhores Bruno Manzon e Perclides de Oliveira que nos auxiliaram na impressão.

A Neuza, Neide e Araci que tão gentilmente datilografaram este trabalho.

A minha esposa e minhas filhas, cujas presenças me estimularam.

A FAPESP, CAPES, BNDE e CNPq pelo apoio financeiro oferecido.

ÍNDICE

Introdução	1
O Modelo de Mulliken	3
Complexos de transferência de carga	5
Estrutura dos complexos	6
A Hamiltoniana do sistema	7
Cálculo da susceptibilidade paramagnética	11
Ressonância paramagnética eletrônica. O princípio, a aparelhagem	13
Preparação das amostras	14
Resultados experimentais	15
Discussão	17
Conclusões	24
Bibliografia	26

ABSTRACT

In this work, we study the charge-transfer complexes p-phenylenediamina with tetrachloro-p-benzoquinone (PDC) and p-phenylenediamina with tetrabromine-p-benzoquinone (PDB) using the method of electron paramagnetic resonance.

The results obtained from the angular and temperature dependence show that in the case of PDC, excitations are mobile Wannier spin excitons.

For PDB the results give evidence of a behavior analogous to that of PDC, but we can arrive at definitive conclusions only at temperatures below 90 K.

RESUMO

Neste trabalho estudamos os complexos de transferência de carga p-fenilenediamina com tetracloro-p-benzoquinona (PDC) e p-fenilenediamina com tetrabromo-p-benzoquinona (PDB) usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica.

Os dados obtidos com variação de temperatura e dependência angular mostram que os estados excitados são excitons de spin de Wannier, no caso do PDC.

Quanto ao PDB embora os dados obtidos evidenciem um comportamento análogo ao PDC conclusões definitivas somente poderão ser obtidas a temperaturas inferiores a 90 °K.

INTRODUÇÃO

Pfeiffer foi o primeiro a mostrar que certos hidrocarbonetos aromaticos e seus derivados podem combinar com uma variedade de compostos organicos e inorganicos para formar substancias geralmente bastante coloridas, as quais não obedecem as regras normais de valencia, frequentemente se apresentando na razão molar 1 : 1.

Este comportamento que não pode ser explicado pelos tipos clássicos de ligação, ionica ou covalente, mereceu varias tentativas de explicação que vamos recordar a seguir:

Inicialmente Pfeiffer (1) assumiu que no caso de componentes aromaticos a ligação parece ser devida a existência de valencias secundárias não saturadas presentes nos nucleos aromaticos.

Porem tal explicação como foi salientado por Bennett e Willis (2) não justificaria a forte coloração, e a razão molar 1 : 1 apresentada pelos compostos.

Sudborough (3) havia proposto uma estrutura na qual os componentes estavam ligados covalentemente. Todavia a aparente obtenção instantanea do equilibrio dos compostos em solução disfavorece o conceito de ligação covalente.

Mais tarde medidas cristalograficas feitas por Powell e Huse (4) (5) (6) mostraram que a distância entre as moleculas componentes é pouco menor que a distancia de Van der Waals o que afasta qualquer possibilidade de ligação simplesmente covalente.

Briegleb (7) (8) (9) observou que o calor de formação de alguns Kcal/mol parece indicar que certos complexos de adição são formados como resultado da atração eletrostática entre moleculas com dipolos permanentes e especies não polares nas quais a polarizabilidade pode ser induzida. Porem esta teoria não explica a forte coloração que acompanha a formação dos compostos .

Gibson e Loeffler (10) propuseram que colisões entre moléculas das duas espécies, convenientemente orientadas originam um "drift" de elétrons de um componente para o outro. Substanciaram sua teoria na observada intensificação da cor nos compostos com o aumento da pressão e temperatura.

A teoria do "drift" eletrônico em colisões intermoleculares foi retomada em parte por Weiss (11) que considerou os compostos essencialmente iônicos como resultado da completa transferência de um elétron da molécula doadora para a molécula aceitadora.

A ionicidade dos compostos explicaria

- a) a maior intensidade de ligação do que seria observado se só tivesse interação entre dipolos ou forças de dispersão.
- b) a rápida razão de formação dos compostos.
- c) a correlação entre o baixo potencial de ionização do doador e a alta afinidade eletrônica do aceitador e a facilidade de formação dos compostos.
- d) a cor dos compostos a qual poderia aparecer na transição eletrônica entre os radicais iônicos livres que vão constituir o composto.
- e) a separação intermolecular de $3 - 3,5 \text{ \AA}$ a qual é razoável como distância intermolecular.
- f) a condutividade elétrica apresentada.

Por outro lado se os compostos fossem do tipo iônico deveriam apresentar, na formação, consideráveis variações em entalpia o que não é observado experimentalmente.

A hipótese de ionicidade também tem contra si o fato dos compostos serem insolúveis ou não decomponíveis pela água, e apresentarem baixa condutividade elétrica em solução.

Brackmann (12) atribuiu a formação dos compostos moleculares a uma "ressonância complexa" entre uma estrutura não ligada e uma estrutura com uma ligação entre as moléculas participantes, mas não tornou claro qual o tipo de ligação. Ele reconheceu que não há uma simples relação entre o momento de dipolo da componente polarizada e a cor do composto, e foi o primeiro a propor que essa absorção seja uma característica do composto como um todo.

Resumindo temos compostos que apresentam propriedades as quais não permitem classificá-los como iônicos ou covalentes.

O MODELO DE MULLIKEN

Foi Mulliken (13)(14)(15) que resolveu esse impasse propondo o modelo dos "complexos de transferência de carga" - (C.T.C.) no qual um elétron é transferido de um átomo ou molécula D doadora, para um átomo ou molécula A aceitadora.

O estado fundamental do complexo é constituído pela ressonância entre um estado não ligado ψ_0 (A,D) e um estado dativo ψ_1 ($A^- - D^+$), representado pela função de onda

$$\psi_N = a_N \psi_0 (A,D) + b_N \psi_1 (A^- - D^+)$$

onde A e D estão sujeitos a restrição de estarem em um estado eletrônico singlete totalmente simétrico.

Esta ressonância resulta em um estado ψ_N de energia mais baixa que ψ_0 e ψ_1 .

Neste ponto convém esclarecer as expressões usadas acima.

Estado não ligado especifica que a ligação não é covalente, mas do tipo dipolo-dipolo, ou devida as forças de dispersão ou outros tipos de forças eletrostáticas.

Estado dativo corresponde a transferência de um elétron do orbital mais alto duplamente ocupado do doador para o orbital mais baixo vazio do aceitador, acompanhada pelo estabelecimento de uma ligação covalente entre os elétrons desemparelhados em A^- e D^+ .

Esta ligação covalente é relativamente fraca devido a grande distância entre A e D.

O termo ressonância indica a existência simultânea dos dois estados, não ligado e dativo, e é a idéia fundamental do modelo, pois a ela corresponde a energia de ressonância que é a responsável pela estabilidade do complexo (15).

$$E_R = \frac{W_{01}^2}{W_1 - W_0}$$

onde $W_{01} = \gamma$ é a chamada integral de transferência de carga de Mulliken e está relacionada com a energia de interação dos estados ψ_0 e ψ_1 de energia W_0 e W_1 respectivamente.

É importante ressaltar que a estabilidade dos complexos de transferência de carga pode sempre ser discutida em termos de γ qualquer que seja o modelo utilizado.

Em termos da energia de ressonância o complexo será estável se γ for grande ou seja se existir forte "overlap" de ψ_0 e ψ_1 , ou se $W_1 - W_0$ for pequena.

Outro ponto importante do modelo é que a condição de ressonância impõe que γ e S (S é a integral de overlap) não sejam nulos. Do ponto de vista da teoria de grupo isto significa que ψ_0 e ψ_1 pertencem a mesma representação irreduzível, isto é, sejam do mesmo tipo de spin e da mesma espécie orbital.

Estas condições envolvem propriedades orientacionais de tal forma que o elétron doador e o elétron aceitador se orientam relativamente a fim de tornar S máximo.

Ao estado fundamental corresponde um estado excitado.

$$\psi_E = a_E \psi_1 (\Lambda^- - D^+) - b_E \psi_0 (\Lambda, D)$$

A transição $\psi_N - \psi_E$ corresponde uma intensa banda de absorção ótica a qual é em parte responsável pela coloração do complexo.

Este modelo é bom para complexos fracos devido as restrições quanto a A e D . Utilizando-se a teoria da perturbação em segunda ordem determinam-se as energias envolvidas nos processos, e os coeficientes das funções de onda são determinados impondo-se que a energia total do sistema seja um mínimo.

COMPLEXOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Resumindo, entendemos por C.T.C. compostos que apresentam um comportamento que pode ser explicado somente pela existencia simultanea de um estado não ligado e um estado dativo.

Dependendo da proporção em que estes estados participam do estado fundamental temos complexos fortes ou fracos onde temos, respectivamente, maior participação do estado dativo ou do estado ligado.

O uso indiscriminado do termo complexo de transferencia de carga talvez não seja o mais conveniente, melhor seria a denominação complexos que apresentam transferencia de carga pois nem sempre este é o efeito dominante(16).

Nosso interesse será sobre C.T.C. fortes, em particular p- fenilenediamina com tetracloro-p-benzoquimona(P DC) e p- fenilenediamina com tetrabromo-p- benzoquimona (PDB),-poia são paramagneticos o que permite estudá-los usando a técnica de Ressonância paramagnética eletronica (RPE).

A escolha desses tipos de compostos para estudo justifica-se por um lado porque eles são ainda pouco conhecidos, e por fornecerem um modelo de sistema unidimensional que pode ser usado para testar soluções e conclusões de muitos tratamentos teóricos do antiferromagneto de Heisenberg.

Por outro lado os C.T.C. apresentam notável interesse por serem exemplos de semicondutores organicos(16) e explicarem em biofísica, alguns fatos importantes tais como: o metabolismo, o comportamento dos hormonios, o efeito dos narcoticos (os quais são eletrons doadores e formam C.T.C. que inibem a contração muscular). (17)

Enfim a possibilidade de uma correlação entre a capacidade doadora- aceitadora das moléculas aromáticas e sua atividade cancerigena também tem sido discutida.(16)

ESTRUTURA DOS COMPLEXOS ESTUDADOS

Como é sabido o carbono em compostos é tetravalente. As valências são equivalentes entre si formando ângulos de $109^{\circ}29'$. Portanto o átomo pode ser visualizado como ocupando o centro de um tetraedro com suas 4 valências dirigidas para os vértices(18).

As moléculas de benzeno e compostos aromáticos devido a esta geometria apresentam uma série de peculiaridades.

O benzeno por exemplo é uma molécula cujos 6 carbonos ocupam os vértices de um hexágono regular, três elétrons de valência de cada átomo de carbono participam da formação de ligações σ , uma com um átomo de hidrogênio e duas com átomos de carbono vizinhos, enquanto o quarto elétron de valência em cada átomo de carbono fica perpendicular ao plano da molécula. Portanto tais elétrons participam simultaneamente de ligações com ambos os átomos de carbono vizinhos sendo, em consequência, elétrons π .(18)

Esta não localização da ligação cria a possibilidade que os seis elétrons π se movam de átomo para átomo no benzeno dando origem a uma corrente ao redor do anel benzenico.

Certas moléculas aromáticas devido a esses orbitais π tem um comportamento peculiar que leva a denomina-las π doadoras ou π aceitadoras- segundo o conceito de Mulliken- dando origem a complexos de transferência de carga. (16)(17)

Exemplo típico é o caso do π -doador p- fenilenodiamina com π - aceitadoras p- benzoquinonas tetrahalogenadas (tetracloro-p-benzoquinona e tetrabromo-p-benzoquinona) que se constituem em complexos de transferência de carga.

Nestes complexos os doadores e aceitadores se dispõem alternadamente com seus planos moleculares paralelos distando entre si de 3,0 - 3,5 Å (19) dando origem a cadeias lineares. Observe-se que a distância intermolecular é menor do que o esperado para cristais moleculares. Esta redução na distância intermolecular esta relacionada com a interação $\pi - \pi$ e

fornece um mecanismo para a transferência de carga (20).

Quanto a estrutura estes cristais moleculares orgânicos são trigonais conforme evidenciam os dados de raios X (19). As cadeias lineares tem um eixo de simetria 3. Portanto por rotações de $\frac{2}{3} \pi$ temos posições equivalentes (21) e o eixo de simetria das cadeias é paralelo ao eixo de maior crescimento do cristal que frequentemente se apresenta em forma de agulha.

Este tipo de estrutura apresentada pelos complexos, conforme justificou Mulliken (15) teoricamente, está relacionada com a estabilidade dos mesmos. E esta depende da simetria dos orbitais e da orientação relativa das moléculas.

Em complexos como o PDC e o PDB onde o aceitador e o doador são moléculas aromáticas, a teoria de Mulliken (15), além de prever a disposição paralela dos planos moleculares, prediz a coincidência dos centros dos anéis uns sobre os outros.

Porem condições de melhor empacotamento e polarização podem provocar pequenos desvios nas disposições das moléculas conforme observado no caso do PDC (20) onde um desvio de 6° da normal ao plano das moléculas em relação ao eixo da agulha foi constatado experimentalmente.

A HAMILTONIANA DO SISTEMA

A principal dificuldade para a construção da Hamiltoniana que descreva os estados dos C.T.C. entre moléculas aromáticas doadoras e aceitadoras é a adequada representação da estrutura eletrônica do estado fundamental dos cristais.

Krugler e outros (22) mostraram que se os elementos de matriz γ (onde γ é a integral de transferência de carga de Mulliken) que caem fora da diagonal forem suficientemente pequenos, pode ser usada a teoria das perturbações na aproximação do campo molecular obtendo-se a energia:

$$E = N (\epsilon_0 \rho - \epsilon_1 \rho^2)$$

N número total de moléculas na cadeia

$2\varepsilon_0$ é o potencial de ionização do doador menos afinidade eletrônica do aceitador

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} (I_D - A_A)$$

$2\varepsilon_1$ é a energia de ligação ganha após ionização.

Indicando por ρ a densidade de carga por molécula a energia do estado fundamental tem valor mínimo para $\rho = 0$ (cadeia totalmente neutra D A D A D A D A) se $\varepsilon_0 > \varepsilon_1$ ou para $\rho = 1$ (cadeia totalmente ionica $D^+A^- D^+A^- D^+A^-$ ) se $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$.

Mc Connell e outros (23) usando esses resultados - justificaram a divisão dos C.T.C. em duas classes não iônicas e iónicas (ou nonionico e holoionico (24)) baseados no seguinte critério:

Se a energia $2N_0\varepsilon_0$ necessária para ionizar N_0 pares D A é mais do que compensada pela energia de ligação do cristal $2N.\varepsilon_1$ ganha após a ionização então o cristal é iónico. Caso contrário é não iônico.

Também previram as diferenças entre os estados excitados correspondentes as duas classes de C.T.C.

No caso dos C.T.C. não iônicos o estado fundamental é totalmente neutro (... D A D A D A ...) estabilizado por forças eletrostáticas diretas (Coulombiana) e induzidas (polarização, dispersão) e é um estado singlete.

Os estados excitados logo acima do fundamental são tripletos que correspondem a transferencia de um eletron do doador para o aceitador ... D A D A D A ... para ... D A D A D^+A^- D A D A

A separação intermolecular e a densidade de elétrons desemparelhados nos ions mostra que os estados excitados iônicos não podem ser termicamente populados pois a energia de excitação é da ordem de eletron volts, conseguivel somente com excitação otica. Isto justifica o fato destes complexos serem diamagnéticos ou fracamente paramagnéticos.

Nos C.T.C. iônicos o estado fundamental é constituído por uma cadeia totalmente ionica com os spins acoplados antiferromagneticamente (... $D^+ \uparrow A^- \downarrow D^+ \uparrow A^- \downarrow$ ) .

A energia necessária para tornar um par neutro ($\dots D^+ \uparrow A^- \downarrow D A D^+ \uparrow A^- \downarrow \dots$) também é muito alta para ser atingida termicamente. Porém estados excitados de spin podem ser populados a temperatura ambiente se o valor da integral de troca for suficientemente baixo.

Na realidade o que se tem é um efeito cooperativo o qual resulta numa componente total de spin da cadeia $S_z = 1$, portanto um estado triplete não localizado tendo comportamento analogo a onda de spin.

Uma cadeia linear de spins acoplados antiferromagneticamente é descrita pela Hamiltoniana de Heisenberg (25)

$$H_e = \sum_{i=1}^N J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$$

N é o número de radicais iônicos na cadeia sendo $\frac{1}{2} N$ doadores e $\frac{1}{2} N$ aceitadores.

J para o estado fundamental totalmente iônico é dado por (26) (21)

$$J = \frac{4\gamma^2}{\epsilon} \text{ com } J > 0$$

onde γ é a integral de transferencia de carga de Mulliken.

ϵ é a energia para criar um par neutro a partir de um par iônico.

\vec{S}_i é o operador cujo autovalor é $\frac{1}{2}$ e descreve o momento magnético i esimo radical na cadeia.

O efeito do acoplamento de radicais de diferentes cadeias não foi levado em conta na H_e porque é ao menos quatro a cinco ordens de grandeza menor do acoplamento entre radicais da propria cadeia (27).

A solução exata desta H_e devida a Lied e Mattis (28) mostra que o estado fundamental é diamagnético (Singleto). Quanto aos estados excitados só é possível obter informações semiquantitativas.

A H_e indica que o acoplamento é igualmente forte com ambos os vizinhos. Hughes e Soos (21) mostraram que para cadeias com este tipo de acoplamento os estados excitados-magnéticos são excitons de spin e Wannier.

Com as condições de contorno $\vec{S}_{N+1} \equiv \vec{S}_1$ os auto estados da H_e para uma partícula refletem a simetria translacional:

$$|k \sigma \rangle = N^{-1/2} \sum_{n=1}^N \exp(ikn) |n \sigma \rangle$$

onde $\sigma = \pm 1/2$ é a componente z do spin efetivo $1/2$; $|n \sigma \rangle$ é o estado fundamental exato do n-ésimo radical.

$$k = \pm \left(\frac{\pi}{N}\right); \pm \left(\frac{3\pi}{N}\right), \dots, \pm \frac{(N-1)}{N} \pi$$

são os N vetores de onda na primeira zona de Brillouin fixados pelas condições de contorno e pela paridade do estado fundamental, conforme discutido por Soos (29)

σ é um spin efetivo, porque \vec{S}_n não é um spin puro por causa do acoplamento spin-orbita.

Podemos construir um conjunto completo de auto estados da H_e para N partículas

$$|k_1 \dots k_N, \sigma_1 \dots \sigma_N \rangle = |k_1 \sigma_1 \rangle \dots |k_N \sigma_N \rangle$$

com $\sigma_i = \pm 1/2$, $i = 1, 2, \dots, N$.

O estado fundamental diamagnético da H_e ou qualquer outro estado é uma combinação linear desses.

Soos (29) diagonalizou a H_e reescrevendo-a em termos de operadores de Fermi de criação e aniquilação e a seguir, usando um procedimento análogo ao de Anderson na supercondutividade, em termos de pseudo-spin.

O formalismo de pseudo-spin além de ser um artifício para a diagonalização de H_e permite levar em conta a coerência entre spins antiparalelos.

Esta coerência é imposta no estado fundamental diamagnético pela não equivalência de spins, σ , nos estados k e $k + \pi$ (não equivalência entre aceitador e doador (20))

Um conjunto completo de estados excitados, da forma $|k\sigma \rangle |k + \pi, \sigma' \rangle$, é encontrado se H_e for resolvida na aproximação de pseudospin (29).

Excitações não interagentes, com energia ϵ_k e spin $S_z = \pm 1/2$, também são encontradas de maneira autoconsistente; elas formam duas bandas degeneradas, cada com $\frac{1}{2} N$ estados.

Cada excitação tem a forma $|k, \sigma \rangle |k + \pi, \sigma \rangle$ com $\sigma = \pm 1/2$ e corresponde a mudar o estado fundamental somen-

te no subespaço $k, k + \pi$. (27).

Como o estado fundamental de H_e é diamagnético e na aproximação de pseudo spin somente pares de spins são perturbados, o paramagnetismo está totalmente associado com as excitações.

Os auto estados de H_e são auto-funções de S^2 também, e as excitações degeneradas $|k, 1/2\rangle |k + \pi, 1/2\rangle$, $|k, -1/2\rangle |k + \pi, -1/2\rangle$ são identificadas com as componentes $S_z \pm 1$ do estado tripleto (29). Este resultado indica que as excitações não são correlacionadas no espaço quando o "exchange" é igualmente forte com ambos os vizinhos, e caracteriza excitons de spin de Wannier (30).

Soos (29) obteve a lei de dispersão para a energia ϵ_k de ativação

$$\epsilon_k = J (\Delta^2 + \beta^2 \cos^2 k)^{1/2} \quad \text{onde}$$

Δ representa a coerencia entre elétrons antiparalelos.

$J\beta$ é um termo tipo exchange.

A temperatura ambiente e para $k = 0$, primeiro estado excitado, (31)

$$\epsilon_0 \approx \frac{J}{2}$$

Portanto conhecendo a energia de ativação térmica ϵ_0 , a qual pode ser determinada experimentalmente, podemos obter J .

CÁLCULO DA SUCEPTIBILIDADE PARAMAGNÉTICA

Como o estado fundamental é diamagnético e os estados excitados são devidos somente a excitações de spin (32) o paramagnetismo está inteiramente associado com as excitações de tripletos.

Vamos inicialmente calcular o número de ocupação do k -ésimo estado excitado.

Para isso lembremos que as excitações se comportam como partículas de Fermi, exceto que seu número não é constante e que duas excitações não podem ter o mesmo valor k , qualquer que seja o estado de spin do sistema (33).

Chamemos de p a probabilidade de um dos estados do tripleto estar ocupado, portanto a probabilidade de estarem todos vazios será $1 - 3p$.

De acordo com a teoria da informação (34) (35) a entropia do sistema é a probabilidade de ele estar vazio - mais a probabilidade de estar ocupado

$$S = -k (1 - 3p) \ln (1 - 3p) - 3k p \ln p$$

onde k constante de Boltzmann.

A energia total dos tres estados é $U = 3 \epsilon p$.

Portanto a energia livre do sistema fica

$$F = U - TS = 3 \epsilon p + kT (1-3p) \ln (1-3p) + 3k T p \ln p$$

Minimizando a energia livre, $\frac{\delta F}{\delta p} = 0$, obtemos

$$\epsilon = K T \ln \frac{1-3p}{p}$$

$$p = \frac{1}{3 + e^{\epsilon/kT}}$$

Como temos tres niveis o numero de ocupação será

$$n = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp^{\epsilon/kT}}$$

Portanto a susceptibilidade paramagnética será (32)

$$\chi = \frac{4}{3} g^2 \beta^2 \frac{1}{kT} \int_0^\pi \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp \frac{\epsilon_k}{kT}} dk$$

onde g é o fator espectroscopico de resolução

β magneton de Bohr

ϵ_k é a energia de excitação do k ésimo estado

A baixas temperaturas, quando a condição $\epsilon_k \gg kT$ esta satisfeita, $\epsilon_k \approx \epsilon_0$ é praticamente constante (21)

Então

$$\chi \propto \Lambda \rho$$

$$\rho \propto I \times T \alpha \exp - \frac{\epsilon_0}{kT}$$

onde I é a intensidade do espectro de absorção de RPE.

PARTE EXPERIMENTALI - Ressonancia Paramagnetica Eletronica
O principio, a aparelhagemO PRINCIPIO

Os eletrons sob ação de um campo magnético estatico \vec{H}_0 se comportam como dipolos magneticos precessionando em torno da direção do campo com a frequencia de Larmor ω_0 , segundo direções discretas.

Estas direções são estados correspondentes aos numeros quanticos de spins.

Exemplificando consideremos um unico eletron $S=1/2$. Na presença de um campo magnético estatico \vec{H}_0 o spin de um unico eletron pode assumir somente duas orientações correspondentes a

$$s = 1/2 \quad \text{e} \quad s = -1/2$$

A energia magnetica é dada por

$$W = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_0$$

$\vec{\mu}_e$ momento magnetico do eletron

Escrevendo em termos do magneton de Bohr μ_B e do fator de resolução espectroscopico g temos

$$W = g \mu_B S_z H_0$$

onde S_z é a componente de spin segundo a direção Z a qual estamos supondo coincidir com a direção de \vec{H}_0 .

Devido ao efeito Zeeman a W corresponderão os níveis de energia

$$W_z = s g \mu_B H_0 \quad s = \pm 1/2$$

A separação entre os niveis é

$$\Delta W_z = g \mu_B H_0$$

A ressonancia paramagnetica eletronica se constitue na transição entre esses dois niveis de energia, induzida por um campo magnético variavel com o tempo, polarizado perpendicularmente a \vec{H}_0 . Este campo magnético é fornecido por uma onda eletromagnetica, no nosso caso microonda.

Quando ocorre ressonância os spins absorvem energia da micro onda e essa perda de energia pode ser detectada por meios convenientes.

O equipamento eletrônico nos fornece uma relação-entre a energia perdida pelo campo de microonda como função do campo magnético.

Observe-se que os resultados também poderiam ser obtidos em função da frequência do campo de microonda, porem experimentalmente é muito mais fácil manter constante a frequência de microonda e variar o campo \vec{H}_0 .

O formato da linha é caracterizado pelo fator de resolução espectroscópica, estrutura fina e hiperfina e estas características contém informações sobre a estrutura eletrônica dos átomos ou moléculas.

A APARELHAGEM

Os espectrometros de RPE possuem, como componentes essenciais, uma fonte de microonda, uma cavidade de ressonancia, um detetor e um eletro-ímã com sistema de varredura de campo.

O espectrometro que nós utilizamos foi descrito - detalhadamente por C.E. Hennies (36), algumas modificações introduzidas posteriormente por necessidades experimentais- foram descritas por J.A. Ochi (37).

A figura (22) mostra o diagrama de bloco do conjunto, a figura (23) mostra a cavidade em detalhe e a figura (24) mostra o sistema de refrigeração.

Uma modificação introduzida por nós foi a inclusão de um sistema de vácuo e uma válvula de admissão que podem ser acoplados ao porta amostra permitindo manter a amostra, durante a experiência, em vácuo ou atmosfera conveniente.

II - Preparação das Amostras

Segundo o procedimento usual (38) (39) (40) os complexos foram preparados a partir de soluções equimolares de p-phenilenediamina (procedência RIEDEL - DE HAEN) com tetracloro-benzoquinona e tetrabromo-benzoquinona (que nos foram fornecidos pelo Professor W.B. Whitten) usando



solvente Benzeno P.A. (procedencia HERZOG-Com. e Ind.).

Obtivemos monocristais em forma de agulha, com uma coloração tendendo para o preto. No caso do p-phenylenediamina com o tetracloro-p-benzoquinona o comprimento das agulhas era da ordem de 5 mm tendo sua formação uma certa dependência com a temperatura. Das varias tentativas verificamos que a temperatura ideal está em torno de 30 °C.

No caso do p-phenylenediamina com tetrabromo-p-benzoquinona o comprimento das agulhas não passou de um décimo de milímetro, e não conseguimos mudar os resultados por variação da temperatura.

III- Resultados experimentais

a) Fator de resolução espectroscópica g

Os dados referentes ao PDC foram obtidos usando monocristais.

As figuras (1) (2) mostram as curvas experimentais a partir das quais foram obtidos os dados numéricos pelo processo de SEARL (9).

AMOSTRA	g_{\perp}	$g_{ }$
I	2,0053 ± 0,0003	2,0023 ± 0,0003
II	2,0055 ± 0,0003	2,0023 ± 0,0003

Quanto ao PDB os dados foram obtidos usando amostras policristalinas e pó. As figuras (3) (4) mostram as curvas obtidas experimentalmente.

AMOSTRA	g_{\perp}	$g_{ }$
pó	2,013 ± 0,001	2,000 ± 0,001
agulhas	2,014 ± 0,001	2,000 ± 0,001

Estes valores numéricos foram obtidos usando o desvio quadratico médio pois realizamos grande número de medidas e a diferença no desvio, em relação ao caso anterior, esta razoavel porque a largura da linha é cerca de cem vezes a

do PDC introduzindo, assim, maior incerteza no valor do campo \vec{H}_0 e conseqüentemente no valor de g .

b) Variação angular

O comportamento angular do PDC é mostrado na figura (5) que se refere ao caso do eixo da agulha ser mantido aproximadamente perpendicular a direção do campo \vec{H}_0 . A figura (6) mostra o comportamento angular quando o eixo da agulha é girado em relação a direção do campo \vec{H}_0 . A variação da largura da linha em função do ângulo é mostrada na figura (7).

No caso do PDB, como usamos amostras policristalinas não era de se esperar comportamento angular o que porém foi observado fig. (8). Posteriormente usamos amostras em pó, obtidas moendo alguns microcristais das amostras policristalinas. Neste caso constatamos invariança angular.

c) Variação com a temperatura

As figuras (9) a (14) mostram a variação da intensidade da curva de absorção com a temperatura para o PDC.

O comportamento do "splitting" das curvas a alta e baixa temperatura é mostrado nas figuras (14) e (9) com os dados fornecidos pela variação da intensidade com a temperatura, usando da relação $\ln(I \times T) \propto \frac{1}{T}$.

Calculamos a energia de ativação termica fig. (15)

AMOSTRA	ΔE
I	(0,13 \pm 0,02) e V
II	(0,15 \pm 0,02) e V

No caso do PDB conforme mostram as figuras (3) (16) (17) a variação com a temperatura é pequena e nos deu a energia de ativação fig (22)

AMOSTRA	ΔE
pó	0,0016
agulhas	0,0020

d) Colapso do "splitting" por efeito de oxigenio

Conforme mostram as figuras (18) a (21) o oxige

nio na forma gasosa ou ar atmosférico produz um colapso do -splitting. Este efeito foi observado nos dois complexos.

DISCUSSÃO

a) Fator de resolução espectroscópica g

Uma análise da tabela abaixo mostra que os nossos valores experimentais para o PDC estão em acordo com os apresentados pela literatura.

AMOSTRA	g_{\perp}	g_{\parallel}	ΔE	Ret
agulha	$2,0054 \pm 0,0002$	$2,0024 \pm 0,0002$	0,13 e V	21
agulha	$2,0052 \pm 0,0001$	$2,0021 \pm 0,0001$	0,11 e V	41
agulha	$2,0045 \pm 0,0005$	$2,0068 \pm 0,0005$	0,16 e V	38
pó	$2,0055 \pm 0,0001$	$2,0023 \pm 0,0001$	—	42
pó	$2,005 \pm ?$	$2,003 \pm ?$	—	43
pó	—	—	0,13 e V	39
agulha I	$2,0053 \pm 0,0003$	$2,0023 \pm 0,0003$	0,13 e V	
agulha II	$2,0055 \pm 0,0003$	$2,0023 \pm 0,0003$	0,15 e V	

Os valores apresentados na referencia (38) estão discrepantes pelo fato do complexo utilizado não ser de composição equimolar 1 : 1 e sim 5 : 3 como mostra a análise química apresentada no trabalho.

A hipótese que os dois valores de g correspondem - respectivamente ao aceitador e doador (43) parece não ser correta. Resultados experimentais obtidos por nós, e outros - apresentados na literatura (21) (41) (42) , sugerem uma - anisotropia de g a qual certamente é devida ao complexo como um todo (42). Este fato está de acordo com o modelo teórico para o qual as excitações de spin são localizadas simultaneamente sobre ambas as espécies de radicais livres, como esperado dos excitons de spin de Wannier (21).

Quanto ao PDB as citações na literatura são vagas e as poucas referencias mencionam dificuldades na resolução da linha (43) (44). Este problema certamente está relacionado com o poder de resolução do espectrômetro de RPE utilizado e principalmente com a largura da linha. As escassas citações da literatura afirmam também que o fator de resolução espectroscópica g deve ser maior no caso do PDB (43) porém o único valor numérico encontrado (44) apresenta os valores

$$2,0095 \pm ? \quad 2,0050 \pm ?$$

sem fazer referência a componente perpendicular ou paralela.

Isto certamente se deve ao fato que a não resolução da linha acarreta grande incerteza no valor de \vec{H}_0 correspondente a ressonância e portanto ao valor de g o que não permite afirmar que um ou outro corresponde realmente a g_{\perp} ou g_{\parallel} .

Um complexo semelhante, o tetrametil - p - phenylenediamina com Cloranil e com Bromanil apresentam valores do fator de resolução espectroscopico g (45) que reforçam a afirmação do aumento de g no caso do segundo aceitador.

Resumindo todas essas informações concluimos que o valor de g obtido por nós está razoável pois aumentou como era de se esperar. Por outro lado como trabalhamos com pó e obtivemos boa resolução da linha pudemos identificar precisamente os valores correspondentes a g_{\perp} e g_{\parallel} (46).

b) Variação angular

A figura (6) apresentada tem um máximo de três linhas e um mínimo de uma linha. Isto depende da orientação da amostra em relação ao campo magnético aplicado \vec{H}_0 .

No caso de pó devemos ter para qualquer direção - duas linhas associadas com g_{\perp} e g_{\parallel} (46) fig. (4)

Quando a amostra é monocristalina o número de linhas depende da orientação do eixo da agulha em relação ao campo \vec{H}_0 . O eixo da agulha estando paralelo ou perpendicular a direção do campo \vec{H}_0 teremos uma única linha correspondendo respectivamente a g_{\parallel} e g_{\perp} . Se o ângulo formado entre o eixo da agulha e o campo \vec{H}_0 for qualquer, observamos um

espectro constituído de 3 linhas, devido a não equivalência entre as cadeias.

As cadeias não são magnéticamente equivalentes porque a normal ao plano das moléculas forma um pequeno ângulo em relação ao eixo comum (21).

Na presença de um campo magnético os termos importantes da Hamiltoniana de spin são

$$H_e = \sum_{j=1}^N J \vec{s}_j \cdot \vec{s}_{j+1} \quad e$$

$$H_z = \sum_{\alpha=1}^3 \beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g}_\alpha \cdot \vec{S}_\alpha$$

H_c não alarga nem desloca a linha de absorção (27) (47) pois $[H, S^i_\alpha] = 0$ para $i = x, y, z$ e $\alpha = 1, 2, 3$ onde S^i_α é a i -ésima componente do spin total na α -ésima cadeia. Nesta aproximação o espectro de RPE se reduz a três linhas de absorção nas frequências

$$\omega_\alpha = \frac{\beta |\vec{H}_0 \cdot \vec{g}_\alpha|}{h} \quad \alpha = 1, 2, 3$$

Portanto temos um único fator g correspondendo a cada cadeia, o que é uma evidência que as excitações de spin não estão localizadas sobre ambas as espécies de radicais, separadamente, mas sim simultaneamente como esperado em excitons de spin de Wannier.

Este fato fica evidenciado pela dependência angular da largura da linha mostrada na figura (7).

Neste gráfico a largura ΔH foi tomada como sendo a distância, em gauss, entre o primeiro e o último pico que aparece no espectro.

As figuras (1) e (4) correspondentes ao monocristal de PDC e ao PDB em pó estão de acordo com as considerações acima.

No caso do último composto utilizando grande quantidade de agulhas (cerca de cinquenta) observamos uma indevida dependência angular fig. (8)

Uma possível justificativa, além do número de agilhas ser ainda pequeno, é que elas assumiram uma direção preferencial. Por outro lado o aspecto das curvas sugere a existência de cadeias não equivalentes análogas ao caso anterior.

c) Variação com a temperatura

Como mostram todos os textos padrões de RPE a área limitada pela curva de absorção é proporcional a densidade de spins, sendo que os nossos gráficos experimentais representam a derivada da curva de absorção, este resultado é obtido integrando duas vezes as curvas experimentais. Portanto tendo informações sobre a variação da segunda integral da curva experimental com a temperatura podemos ter informações sobre a energia de ativação ou seja a energia de separação entre o estado singleto e o tripleto.

A densidade de spins excitados para estados não interagentes (31) é dada por

$$\rho = \left(1 + \frac{1}{3} \exp \frac{\Delta E}{kT} \right)^{-1}$$

e quando está satisfeita a condição $\Delta E \gg kT$

$$\rho \alpha I \times T \alpha \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right)$$

onde I é integral da curva de absorção. Portanto plotando $\ln I \times T \times 10^3 / T$ obtemos uma reta cujo coeficiente angular é $\frac{\Delta E}{k}$ o que nos permite conhecer J conforme evidenciamos na parte teórica.

No intervalo de temperatura de 330 °K a 260 °K obtivemos a seguinte energia de ativação para o PDC

AMOSTRA	ΔE
I	0,13 ± 0,02 e V
II	0,15 ± 0,02 e V

que estão em bom acordo com a literatura conforme mostra a tabela I.

Estes valores da energia de ativação nos dão um valor para exchange da ordem de $J = 0,26$ e V que é um valor alto (21) mostrando forte correlação entre os radicais na cadeia, e evidenciando a necessidade de uma descrição coletiva para as

excitações de spin (48)

Outra consequencia do forte acoplamento entre os radicais iônicos adjacentes na cadeia é que, mesmo a temperatura ambiente, a maioria dos spins estão no estado fundamental diamagnético.

Assim temos um sistema de spins magnéticamente diluído proporcionado por uma densidade de excitons de spin de Wannier em equilíbrio térmico.

A energia de ativação $\Delta E = 0,002$ e V do PDB foi obtida para o intervalo de temperatura de 93°K a 260°K .

Este valor apresenta uma incoerência pois usamos uma aproximação na qual supomos $\Delta E \gg kT$ e obtivemos um resultado $\Delta E \sim kT$.

Uma possibilidade para melhorar o resultado seria levar em conta estados excitados com $k \neq 0$

$$\rho = \int \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{3} \exp \frac{\epsilon_k}{k T} \right)} d k$$

porém, precisaríamos conhecer a lei de dispersão da energia ϵ_k .

Contudo o valor obtido está correto, quando analisado quantitativamente, pois: a distância intermolecular neste complexo (16) é o maior do que no caso do PDC, o que leva a um menor valor de J; a afinidade eletrônica do PDB é maior (49) que a do PDC o que também leva a uma redução de J.

Logo qualitativamente é de se esperar uma redução no valor de J e portanto na energia de ativação do PDB em relação ao PDC.

Testes conclusivos poderiam ser feitos com medidas a temperaturas mais baixas o que até o momento não foi possível.

A variação da largura da linha com a temperatura foi discutida por vários autores (27) (50).

Na condição de ressonancia, a frequência $\frac{H_0 \text{ ou } \beta}{h}$, a absorção não é estritamente monocromática por causa da interação dipolar a qual origina uma difusão (47) ou seja um alargamento da linha.

O primeiro que calculou o alargamento da linha por efeito dipolar magnético foi Van Vleck (47), porém na aproximação para altas temperaturas, a qual não é aplicável a radicais orgânicos quando $J > kT$.

Para este caso foi feita uma extensão (21) da teoria do "estreitamento- exchange" de Anderson- Weiss (51) - levando-se em conta a forte interação de exchange, resultando na expressão para a largura da linha:

$$\Delta H = \frac{\Delta\omega_D^2}{\omega_e} + \frac{\Delta\omega_N^2}{\omega_e}$$

onde $\omega_e = \rho\omega_e^0$ (30) é a frequência de exchange de $\omega_e^0 = \frac{J}{4K}$, $\Delta\omega_D^2 = \rho\Delta\omega_{D0}^2$ é o segundo momento da linha devido a interação dipolar dos elétrons.

$\Delta\omega_N^2$ é o segundo momento da linha devido a interação dipolar entre o elétron e o núcleo, não dependendo da densidade da excitação de elétrons (31)

Como $\Delta\omega_D^2 \gg \Delta^2\omega_N$ o segundo termo da expressão de ΔH contribue somente a baixas temperaturas.

Portanto, reunindo as informações,

$$\Delta H = \frac{\Delta\omega_{D0}^2}{\omega_e^0} + \frac{\Delta\omega_N^2}{\rho\omega_e^0}$$

Esta expressão está de acordo com o comportamento observado experimentalmente bem como explica o alargamento da linha a baixa temperatura, como é esperado para excitons de spin de Wannier.

A alta temperatura esta expressão leva a um valor constante para a largura da linha.

O outro fator observado a alta temperatura é o colapso dos "splittings".

Aumentando a temperatura a densidade de spins de semparelhados aumenta, e conseqüentemente, a intensidade de interação dipolar. O campo dipolar devido a momentos magnéticos em diferentes cadeias se aproxima e eventualmente excede os splittings

$$\beta | \vec{H}_0 - \vec{g}\alpha | - \beta | \vec{H}_0 - \vec{g}\alpha' | \quad (13)$$

dado pela Hamiltoniana de Zeeman, onde α e α' se referem a

cadeias diferentes. As excitações não estarão mais confinadas a uma única cadeia, e sim totalmente deslocalizadas, o que dá origem a um novo tensor \underline{g} correspondendo a frequência

$$\bar{\omega} = \frac{1}{3}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \quad (13)$$

As linhas observadas experimentalmente estão totalmente de acordo com essas previsões para o PDC.

De fato é observado um colapso do splitting a 330 °K e um alargamento da linha a medida que a temperatura vai abaixando de tal maneira que a linha some totalmente a 230 °K mais ou menos caso o ganho do espectrometro não seja alterado.

Quanto ao PDB as medidas foram feitas de 273 °K até a temperatura mínima possível, temperatura do nitrogênio líquido. Nesse intervalo não observamos variação na largura da linha, porém observamos colapso dos splittings a alta temperatura.

Um valor típico para o qual se inicia (21) o alargamento da linha em um complexo de transferência de carga é $\frac{kT}{\Delta E} = 0,2$. A isto corresponde:

PDC 260 K

PDB 4 K

Estes valores justificam plenamente o fato de não observarmos variação para o PDB.

d) Colapso do splitting por efeito do oxigênio

Observamos experimentalmente, tanto para o PDC como para o PDB, que a exposição da amostra ao oxigênio leva a um colapso dos "splittings", sendo mais sensível a este efeito o pó do que as agulhas.

Uma possível interpretação para esse fato é uma interação tipo transferência de carga entre o oxigênio atuando como aceitador e as amins como doadoras (16). Isto pode ser visualizado pensando na formação de defeitos, que por um lado diminuiriam o número efetivo de spins reduzindo a intensidade da linha, e por outro lado produziriam um espalhamento que

origina uma modulação responsável pela mudança do campo efetivo dentro da amostra e portanto o valor do fator de resolução espectroscópica g

CONCLUSÕES

O complexo de transferência de carga PDC é um exemplo experimental de um antiferro magneto de Heisenberg unidimensional.

Seus estados excitados podem ser descritos como excitons de spin de Wannier e estas excitações ficam caracterizadas experimentalmente por:

- a) Ausência de estrutura fina e hiperfina devido a deslocalização das excitações.
- b) Linha com largura relativamente estreita a baixa temperatura e variando com esta indicando que as excitações de triplete são excitons de spin móveis e independentes.
- c) O único fator g observado para as cadeias é uma evidência que as excitações de spin estão deslocalizadas sobre ambas as espécies de radicais livres.

Quanto ao PDB também observamos a ausência de estrutura fina e hiperfina, e um único fator g , porém restam dois pontos a serem esclarecidos: não observamos variação da largura da linha com a temperatura; a energia de ativação é pequena em relação ao PDC.

Quanto a largura da linha já discutimos qualitativamente e nos parece ser razoável não ter sido observada variação. Mais uma evidência para este comportamento pode ser obtida analisando a figura 15 apresentada na referencia 34.

Nesta figura o autor apresenta os dados da variação da largura da linha em função da temperatura, no intervalo de 320 K até próximo de 0 K, de um complexo de transferência de carga.

Tres fases são evidenciadas uma fase metálica, onde a largura da linha permanece constante, uma fase paramagnética onde a largura da linha aumenta com a redução da temperatura

ra e finalmente a fase antiferromagnética.

Dentro desse esquema, no intervalo de temperatura em que trabalhamos, o PDB estaria próximo ou na fase metálica o que justifica a constância na largura da linha. Por outro lado uma comparação com o PDC não é possível, pois tomando como referência a temperatura na qual o "splitting" sofre colapso, que para o PDB é aproximadamente 200 K e para o PDC 330 K, temos uma defasagem de cerca de 100 K. Por outro lado a 350 K o PDC perde irreversivelmente seu paramagnetismo o que impede uma comparação a alta temperatura entre o comportamento do PDC e do PDB.

Quanto ao valor da energia de ativação do PDB também parece estar razoável como mostram as seguintes considerações:

Se estamos realmente na fase metálica ou próximos a energia de ativação deve ser baixa.

Por outro lado a largura da linha é dada por $\Delta H \approx \frac{\Delta \omega_D^2}{\omega_e}$ (34) (31) (21) onde $\Delta \omega_D$ tem um valor característico de 10^3 Gauss (21) (34).

Portanto conhecendo o valor da largura da linha podemos ter uma relação entre as frequências de "exchange" ω_e .

Com os resultados do nosso trabalho temos:

LARGURA DA LINHA	ΔH
PDC	$\Delta H^{(2)} \approx 0,3$ gauss
PDB	$\Delta H^{(2)} \approx 22$ gauss

Relacionando

$$\omega_e^{(2)} = \frac{\Delta H^{(1)}}{\Delta H^{(2)}} \omega_e^{(1)}$$

logo

$$\omega_e^{(2)} \approx 10^{-2} \omega_e^{(1)}$$

o que em principio justifica a relação entre energia de ativação do PDC e PDB pois a frequência de "exchange" é diretamente proporcional ao "exchange" que por sua vez está relacionado com a energia de ativação como já mostramos. Utilizando os resultados do PDB obtivemos $J \approx 0,0026$ que está em bom acordo com os dados experimentais.

BIBLIOGRAFIA

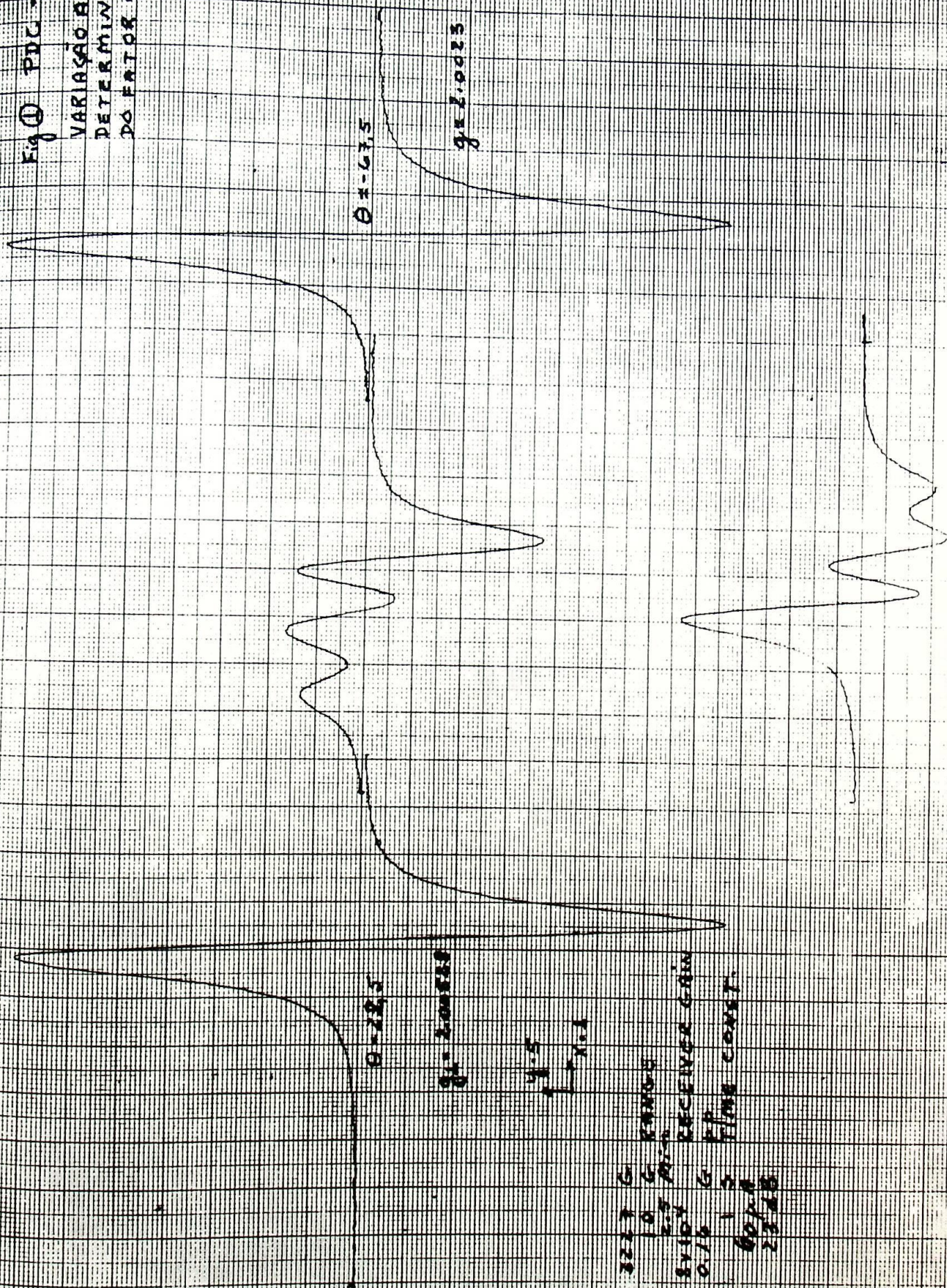
- 1 P. Pfeiffer, "Organische Molekülverbindungen, Ferdinand Enke, (Stuttgart) (1927)
- 2 G.M. Bennett and G.H. Wills J. Chem. Soc. 256 (1929).
- 3 J.J. Sudborough, J. Chem. Soc. 79, 522 (1901)
- 4 H.M. Powell and E. Huse Nature 144, 77 (1939)
- 5 H.M. Powell and G. Huse J. Chem. Soc. 435 (1943)
- 6 H.M. Powell, E. Huse and P.W.Cooke J. Chem.Soc.153, (1943)
- 7 G. Briegleb, Z. Phys.Chem B16, 249 (1932)
- 8 G. Briegleb and T. Schachowskoy Z. Phys. Chem B19 255 (1932)
- 9 G. Briegleb and J. Czekalla Z. Elektrochem 63,6 (1959)
- 10 R.E. Gibson and O.H. Loeffler J.Am Chem. Soc. 62,1324 (1940)
- 11 J.J. Weiss, Phil. Mag.8,1169 (1963)
- 12 W. Brackman, Recl. Trav. Chim (pays-Bas Belg) 68,147 (1949)
- 13 R.S. Mulliken J.Am Chem. Soc. 72, 600 (1950)
- 14 R.S. Mulliken J. Chem. Phys. 19,514 (1951)
- 15 R.S. Mulliken J.Am. Chem. Soc. 74, 811 (1952)
- 16 R. Foster, Organic Charge- Transfer Complexes Academic-Press(London)(1969)
- 17 J. Rose, Molecular Complexes, Pergamon Press (London) (1967)

- 18 A.S. Davidov, **Quantum Mechanics** Neo Press(Michigan)
(1966) pag. 481
- 19 S.C. Wallwork J. Chem. Soc. 494 (1961)
- 20 P. J. Strebel and Z.E. Soos J. Chem. Phys. 53,4077 -
(1970)
- 21 R.C. Hughes And Z.E. Soos J. Chem. Phys. 48, 1066
(1968)
- 22 J. I. Krugler, C.G. Montegomery and H.M. Mc Connell -
J. Chem. Phys. 41, 2421 (1964)
- 23 H.M. Mc Connell and R. Lynden- Bell J. Chem. Phys. 36
2393 (1962)
- 24 R.M. Metzger J. Chem. Phys 57, 1876 (1972)
- 25 D.H. Martin, Magnetism in Solids, Iliffe Books(1967)
- 26 J.G.P. Ramos, Hamiltoniano de Heisenberg a ser publica
do.
- 27 Z. G. Soos J. Chem. Phys. 49, 2493 (1968)
- 28 E. Lied and D. Mattis J. Matt.Phys.3, 749 (1962)
- 29 Z.G. Soos J. Chem Phys. 43, 1121 (1965)
- 30 Z. G. Soos J. Chem. Phys. 46, 4284 (1967)
- 31 B. M. Hoffman and R. C. Hughes J. Chem. Phys. 52,4011
(1970)
- 32 Z. G. Soos and R.C. Hugues J. Chem. Phys. 46, 253(1967)
- 33 R.M. Lynden- Bell and H.M. Mc Connell J. Chem. Phys.37
794 (1962)
- 34 A.J. Epstein, S. Etemad, A.F. Garito and A.J. Heeger
Phys Rev.. B5,952(1972)
- 35 L. G. Ferreira, Apostila do curso de Mec. Estática
- 36 C.H.Hennies Tese doutoramento.
- 37 J.A. Ochi Tese **mestrado**

- 38 V.A. Benderskii, I.B. Schevchenko, and L.A. Blyumenfeld
Opt. Spectry 16, 254 (1964)
- 39 A Ottenberg, C.J. Hoffman and J. Osiecki J. Chem, Phys
38, 1898 (1963)
- 40 J.H. Osiecki Nature 198, 85 (1963)
- 41 M. Dugay et. J. Thomas J. Phys. 31, 827 (1970)
- 42 M.E. Browne, A. Ottenberg and R.L. Bradon J. Chem. Phys
41, 3265 (1964)
- 43 Y. Matsunaga, C.A. Mc Dowell, Nature 185, 916 (1960)
- 44 D. Bijl, H. Kainer and A.C. Rose-Innes J. Chem. Phys.
30, 765 (1959)
- 45 H. Inokuchi, K. I. Keda and H. Akamata Bull. Chem.Soc.
33, 1622 (1960)
- 46 J. W. Searl, R.C. Smith and S.J. Wyard Proc. Phys.Soc.
A 74, 491 (1959)
- 47 J.H. Van Vleck Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
- 48 P.L. Nordio, Z.G. Soos and H.M. Mc Connell Ann. Rev. Phys.
17, 237 (1963)
- 49 M. Kinoshita Bull. Chem. Soc. 35, 1609 (1962)
- 50 R.C. Huglees and B. M. Hoffman, Solid State Commun. 7,
895 (1969)
- 51 P. W. Anderson and P.R. Weiss Rev. Modern Phys. 25, 269
(1953)

Fig ① PDC - I

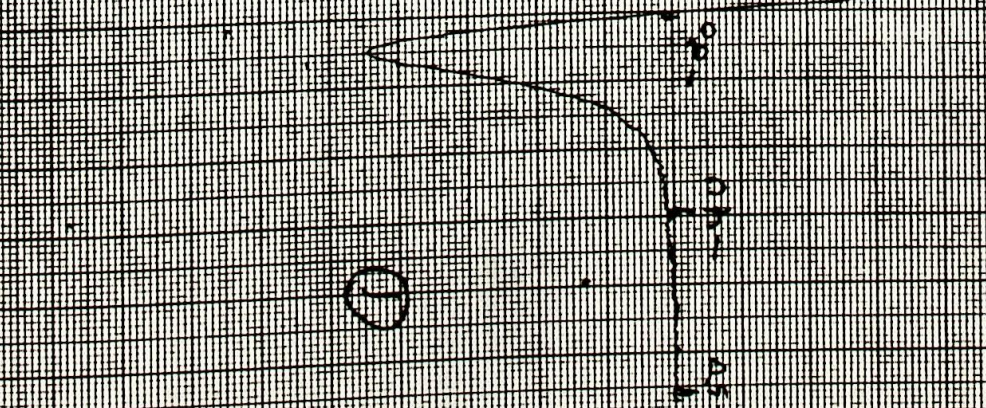
VARIAÇÃO ANGULAR
DETERMINAÇÃO
DO FATOR q



3227 G
10 G RANGE
500 Mc
RECEIVER GAIN
0,16 G
PP 60 KHz
FILMS CONST.
25,48

$f = 60$
 $F = 7126$
 $\theta = 45^\circ$

①

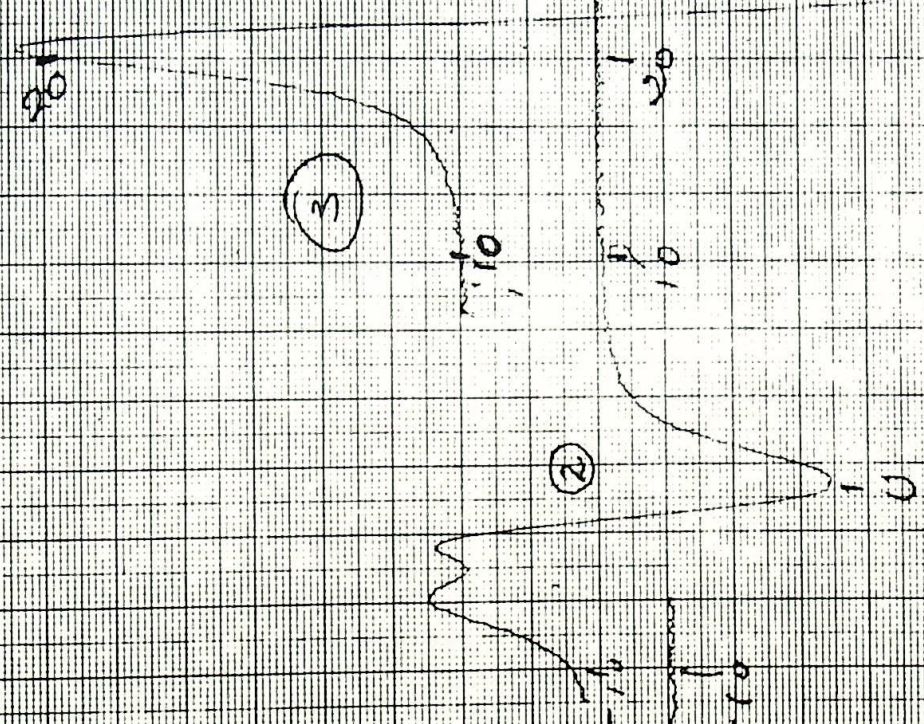


①

$\rho = 200549$

②

$f = 7127$
 $\theta = 0$



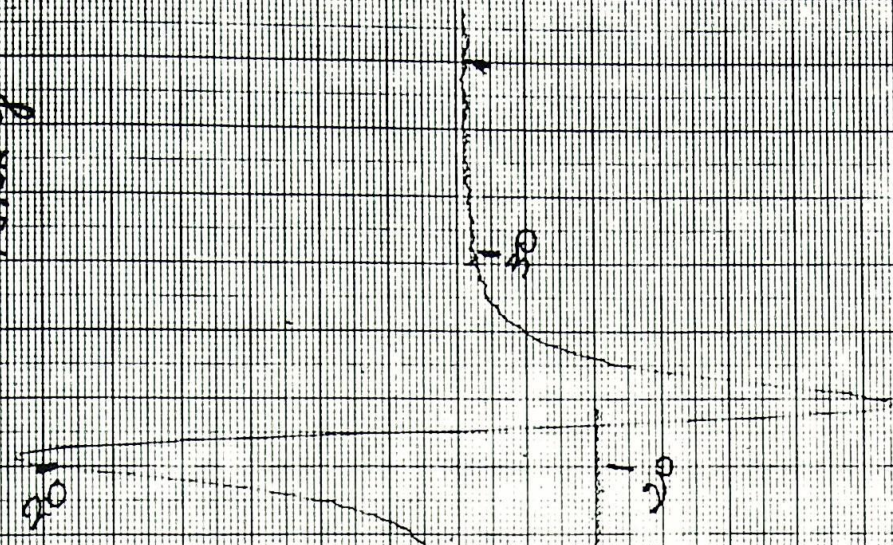
③

②

$\rho = 200590$
 $\rho = 200365$

Fig. 2 DPC - I

VARIAÇÃO ANGULAR
 DETERMINAÇÃO DO
 FATOR ρ



$\rho = 200231$

FIG 3 PDS-
AGULHAS

VARIAÇÃO
COM
TEMPERATURA

$T = 0^{\circ}C = -32^{\circ}F$
7.42
5.22

(10)

MAX 0.6
 $T = -60^{\circ}C = -76^{\circ}F$
7.43
5.21

(9)

$T = -80^{\circ}C = -112^{\circ}F$
7.45
6.23

(8)

$T = -100^{\circ}C = -148^{\circ}F$
7.46
5.24

(7)

$T = -120^{\circ}C = -184^{\circ}F$

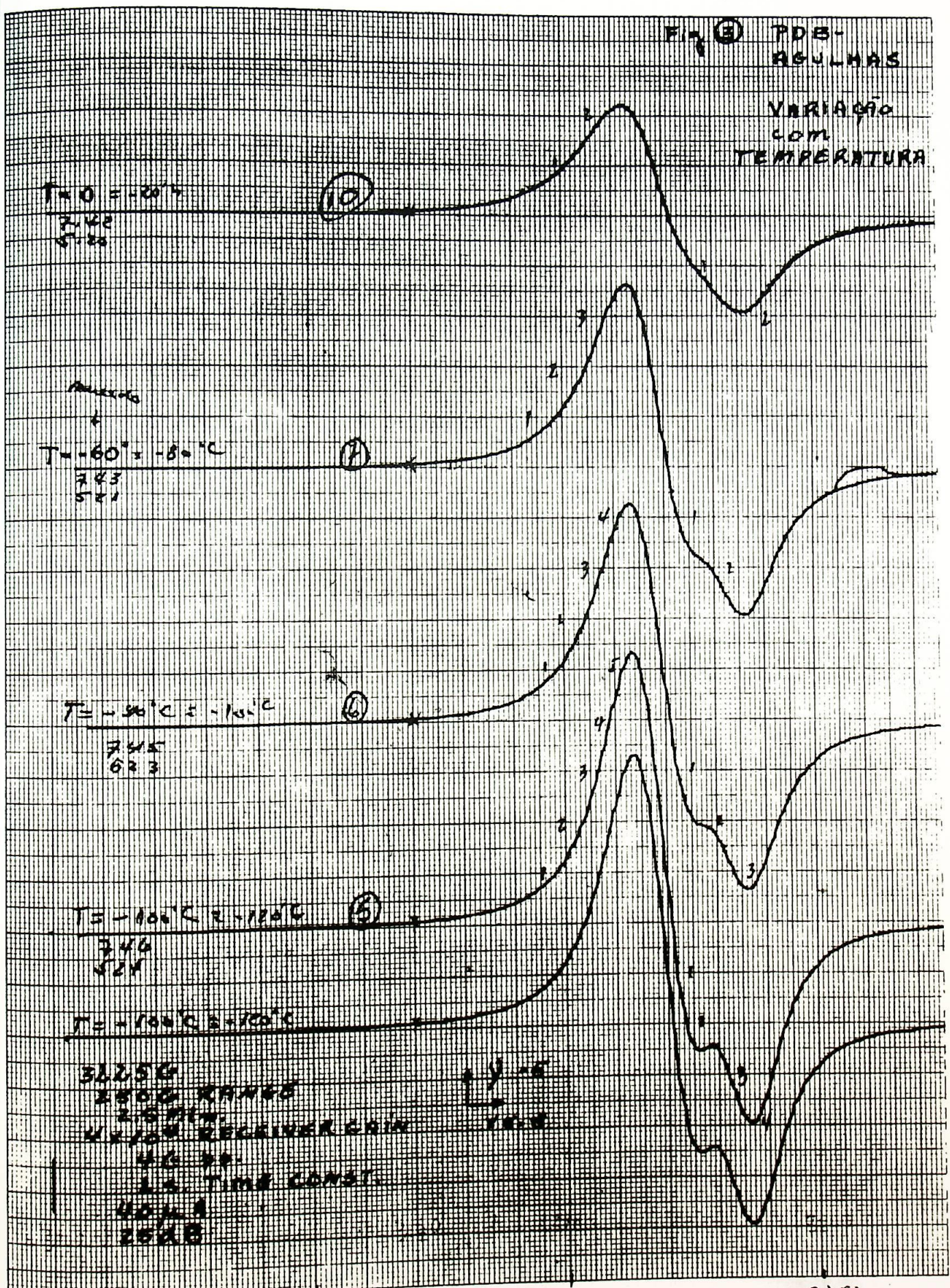
3225G
250G RANGE
2.5V/DIV
1000 RECEIVER GAIN
400 Hz
1.0 TIME CONST
400 Hz
25dB

3100

3170

3200

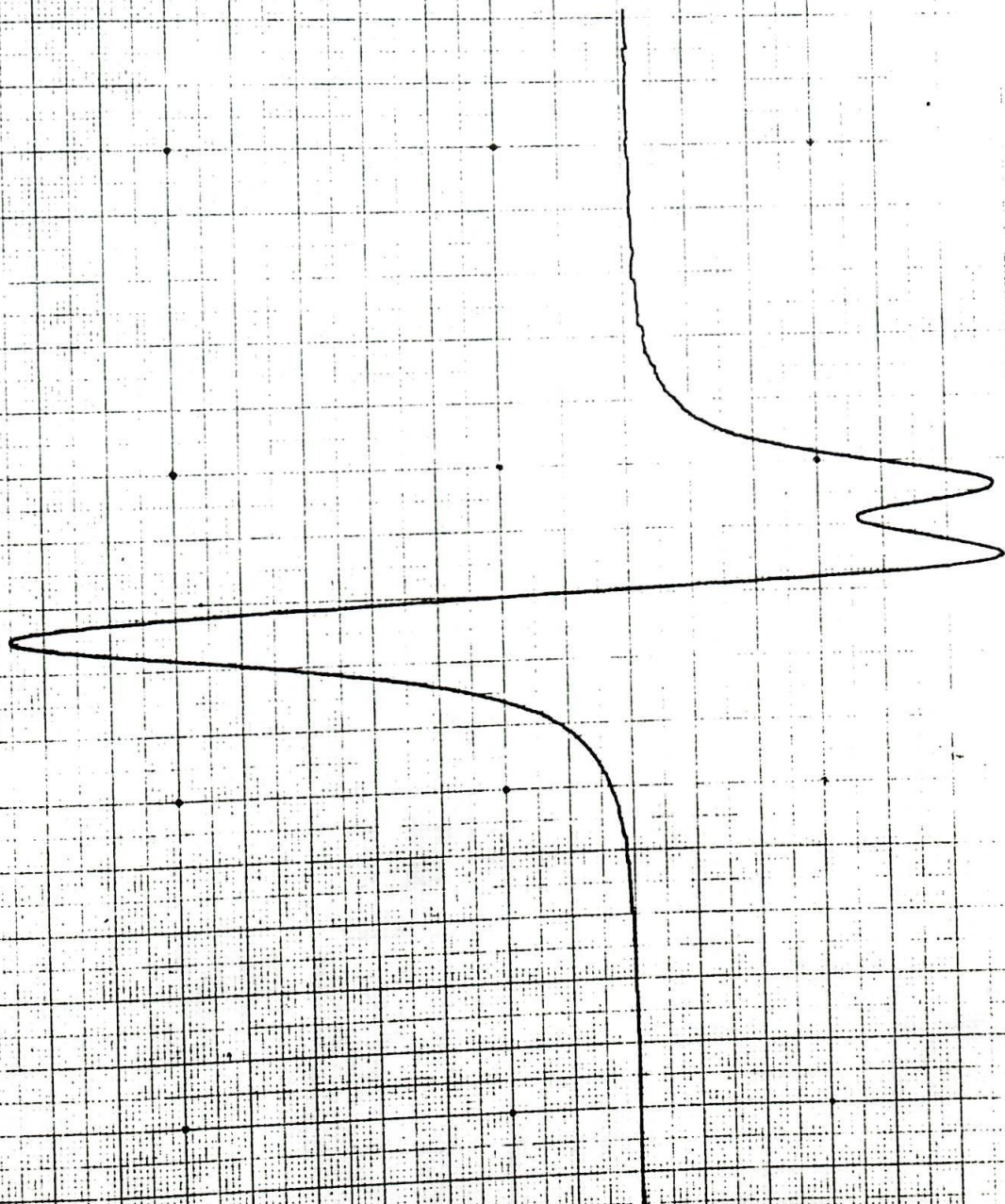
3250



8-2-74
PDB PAH plot

Fig ①

$f = 7.0$
 $S = 8.2$
 $u = 0.25$
 $x = 0.5$



0588

0915

Fig 5 PDC - II

VARIAÇÃO ANGULAR COM EIXO DA AGULHA PERPENDICULAR DIREÇÃO H_0

$f = 7.05$

$\alpha = -40^\circ$ (14)

$f = 7.05$

$\alpha = -50^\circ$ (15)

$f = 7.04$

$\alpha = -60^\circ$ (16)

$f = 7.05$

$\alpha = +70^\circ$ (17)

Fig 2

VARIACION ANGULAR

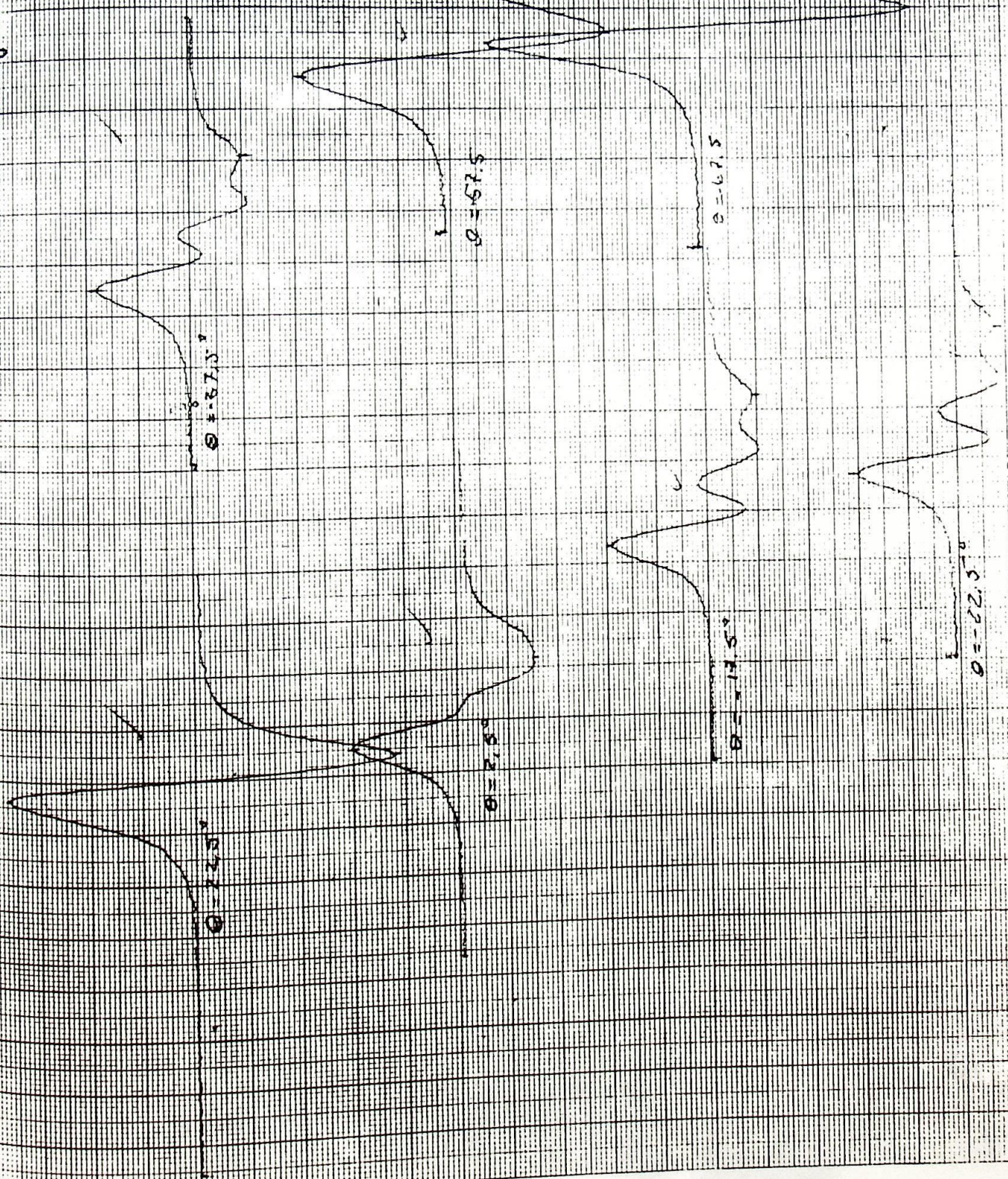
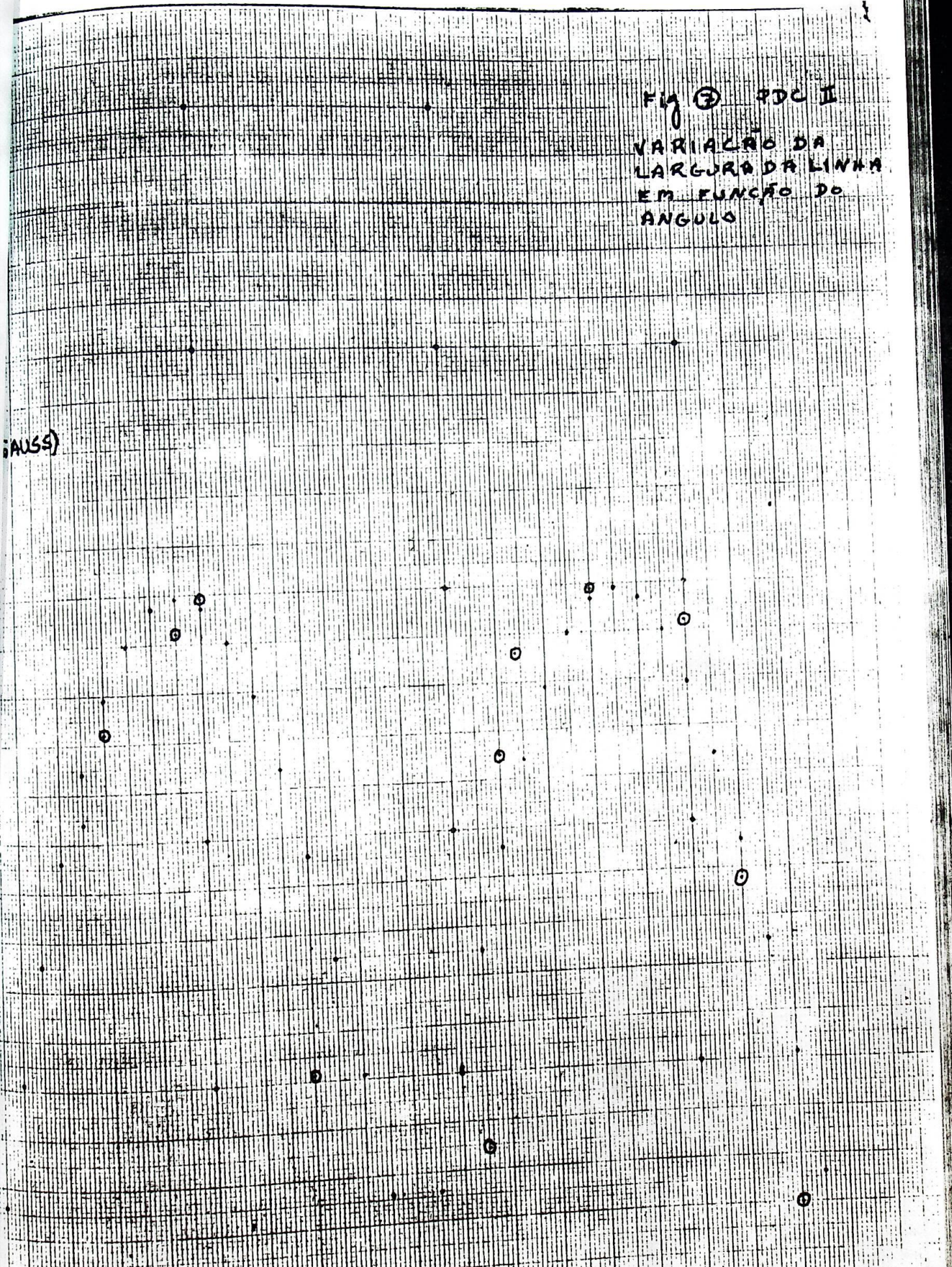


Fig ③ PDC I
 VARIAÇÃO DA
 LARGURA DA LINHA
 EM FUNÇÃO DO
 ÂNGULO

(AUSS)

0° -80° -70° -60° -50° -40° -30° -20° -10° 0° +10° +20° +30° +40° +50° +60° +70° +80° +90° 0
 g⊥ g||



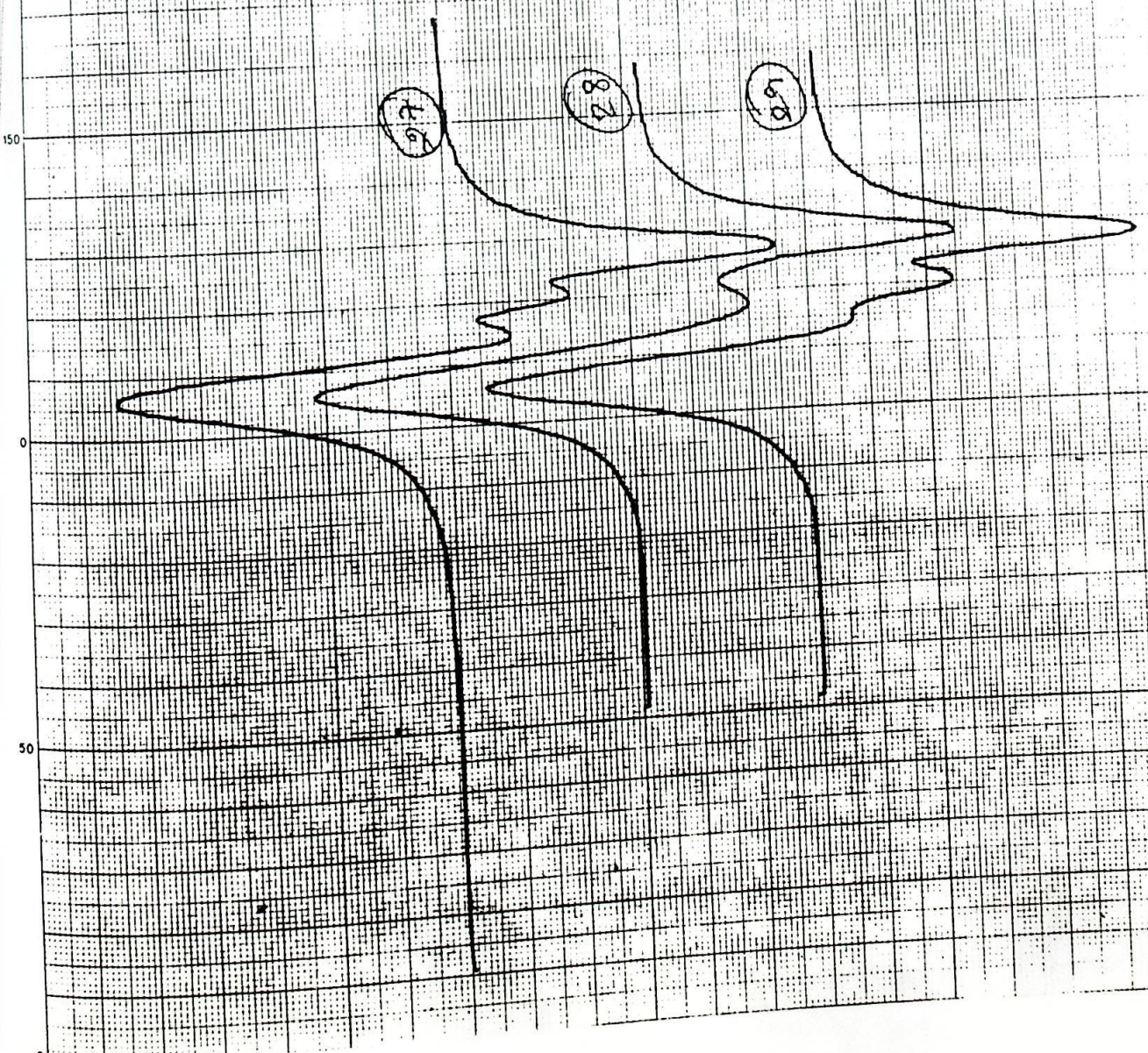
$\theta = +90^\circ$
 $\theta = 0^\circ$
 $\theta = -90^\circ$

Fig. 2 PDS

AMOSTRA POLI-
 CRISTALINA

VARIACÃO ANGULAR

$\theta = 0^\circ$
 $\theta = 69^\circ$
 $\theta = 90^\circ$



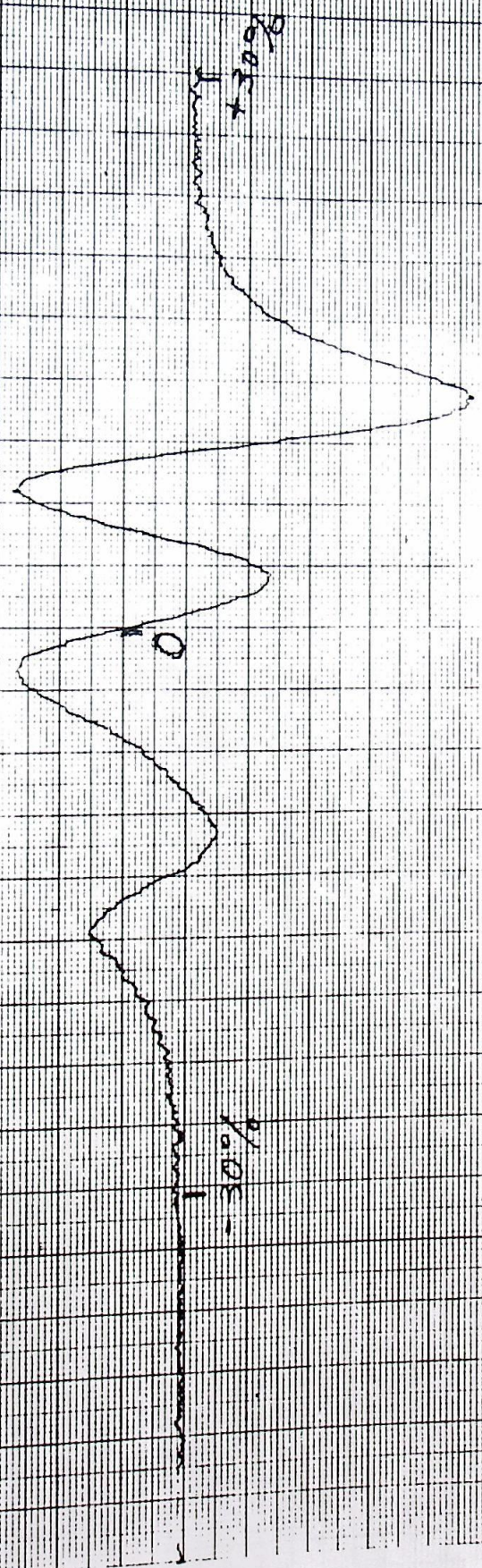
7-20-65

9/07-1



9/07-2

2101-1-1
0



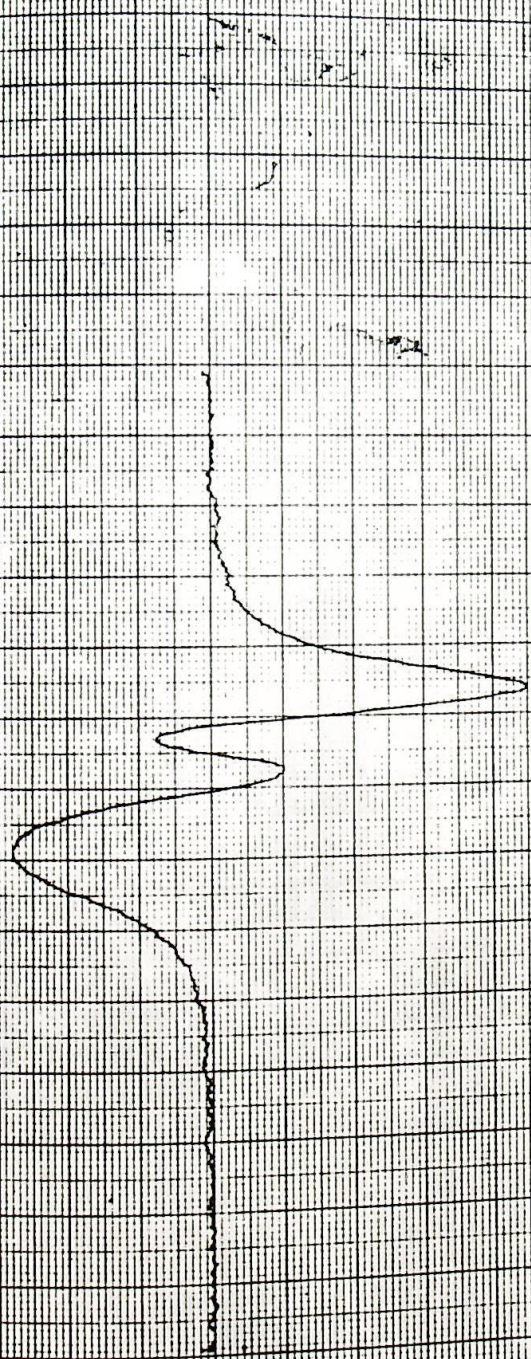
1005

Fig 2

PDC-I

T = 30°C

γ = 1.5



T = 30°C

f = 7.31

T = 20°C

γ = 1.5



T = 20°C

f = 7.32

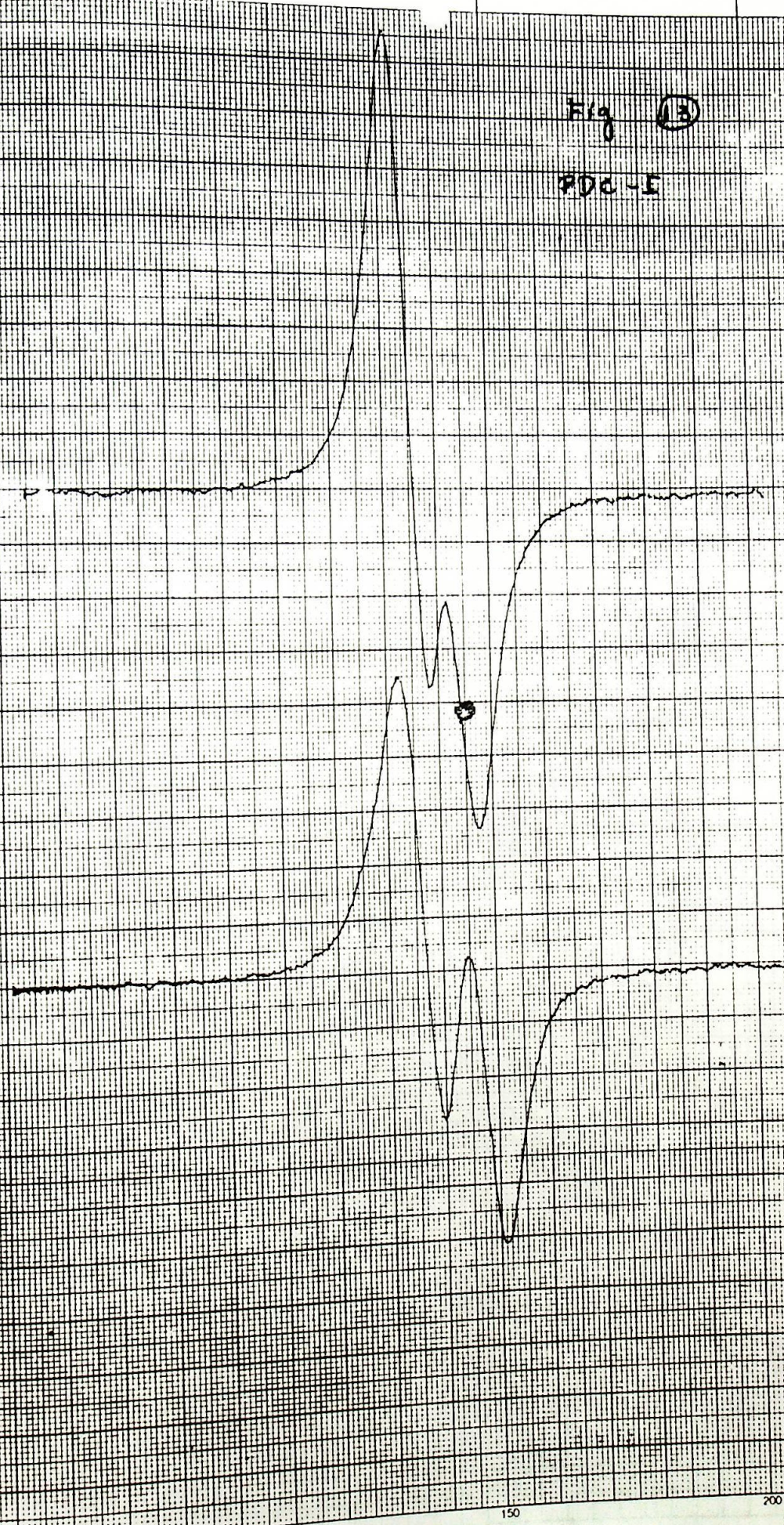
1

Fig. 13

PDC-E

50°C
7.31
5

40°C
7.31
5



50

100

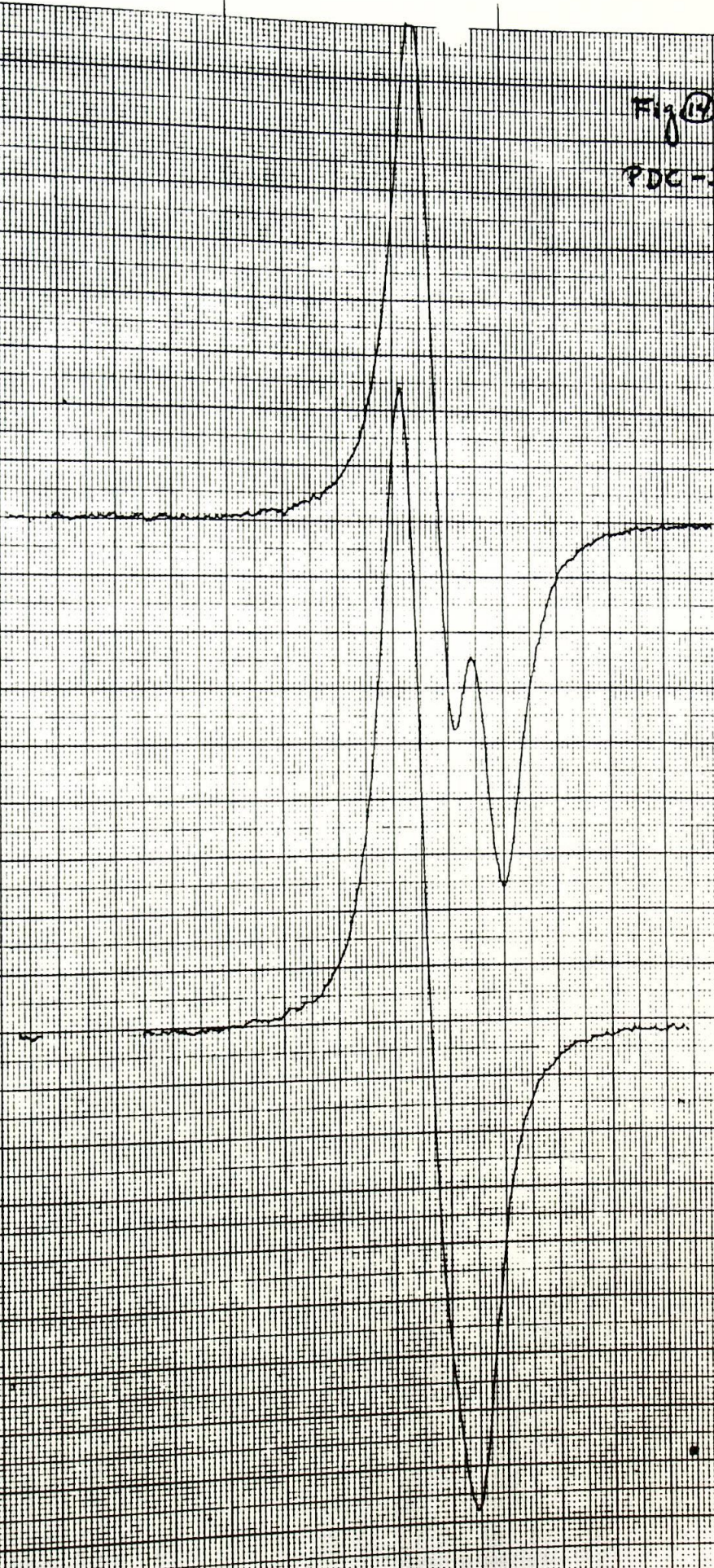
150

200

Fig 14
PDC-I

$T = 50^{\circ}\text{C}$
 $\tau = 7.81$
 $\gamma = 0.5$

$T = 60^{\circ}\text{C}$
 $\tau = 7.20$
 $\gamma = 0.5$



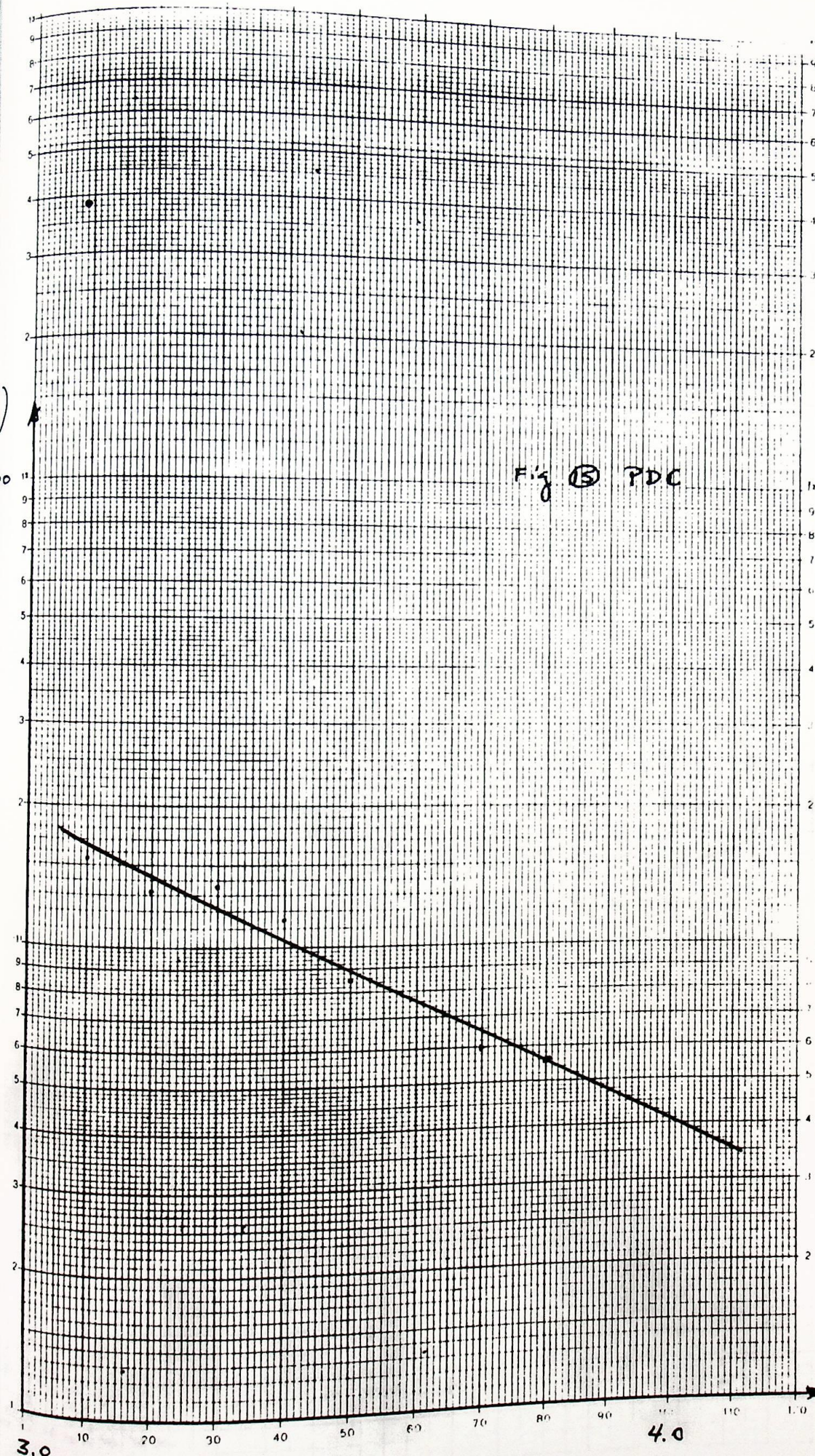


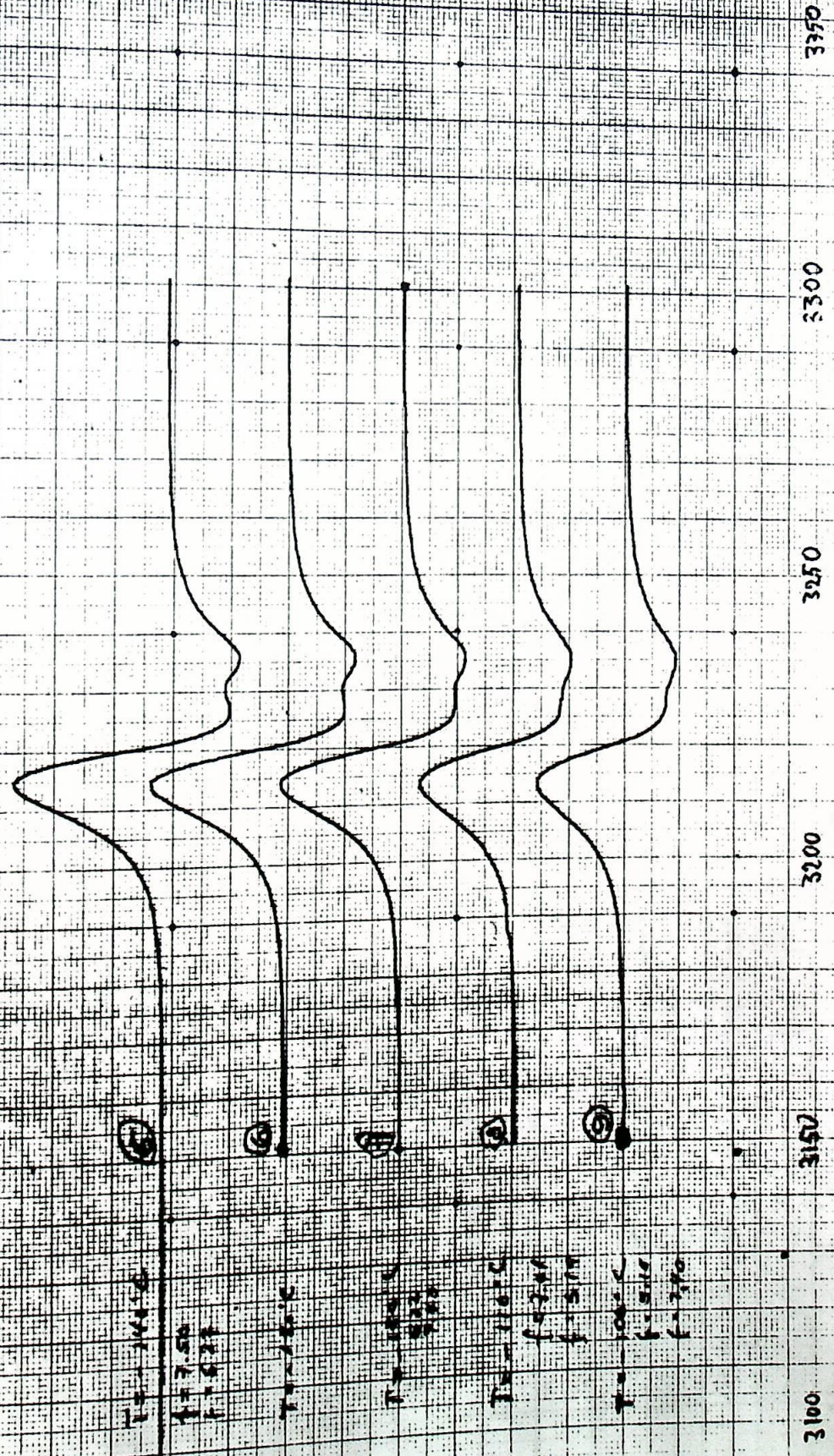
Fig 15 PDC

$\frac{10^3}{T}$

3.0

4.0

205/10
 2016
 250
 5mic
 K 1.5
 Y 1.5



T=100°C
 f=7.50
 f=5.24
 T=100°C
 f=7.50
 f=5.24
 T=100°C
 f=7.50
 f=5.24
 T=100°C
 f=7.50
 f=5.24

3100
 3150
 3200
 3250
 3300
 3350

Y-axis
1000
1000
1000

Time (min)

①

T₁ 100°C
1000
1000

②

T₂ 150°C
1000
1000

③

T₃ 150°C
1000
1000

④

3350

3300

3250

3200

3150

3100

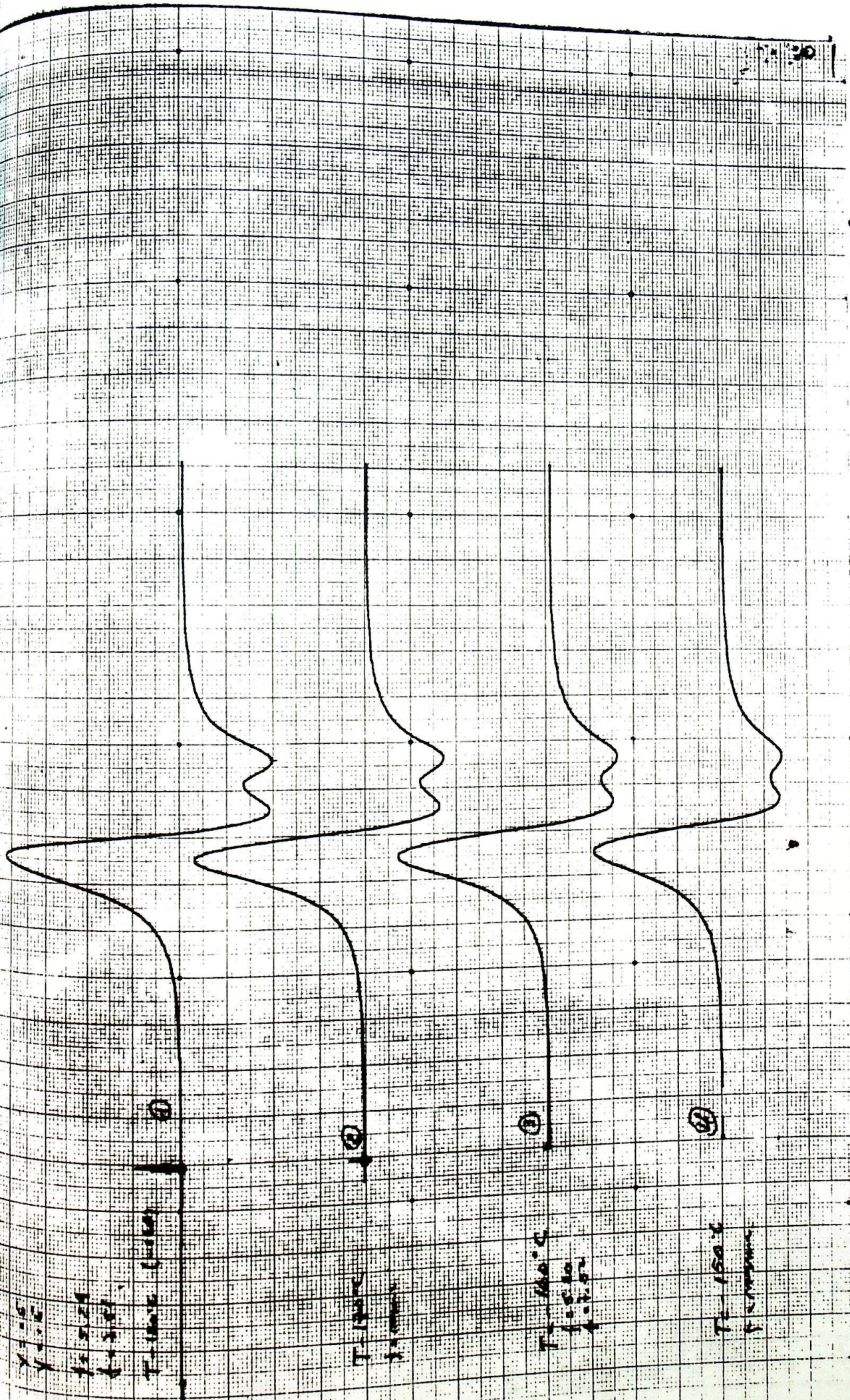


Fig 1B :

PDC AMOSTRA
RECEM PREPARADA

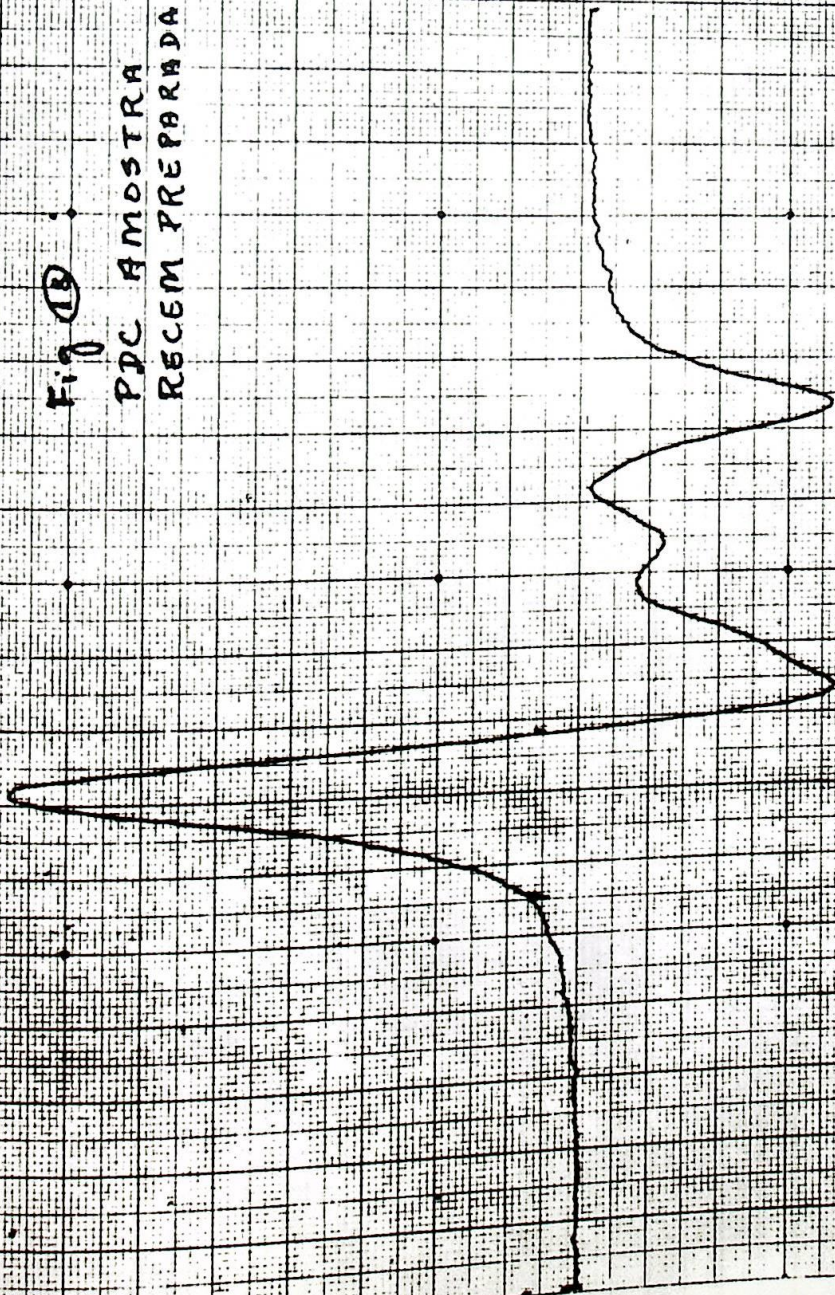


Fig 13

PDC EM VACUO APÓS
4 HORAS DE BOMBEA
MENTO

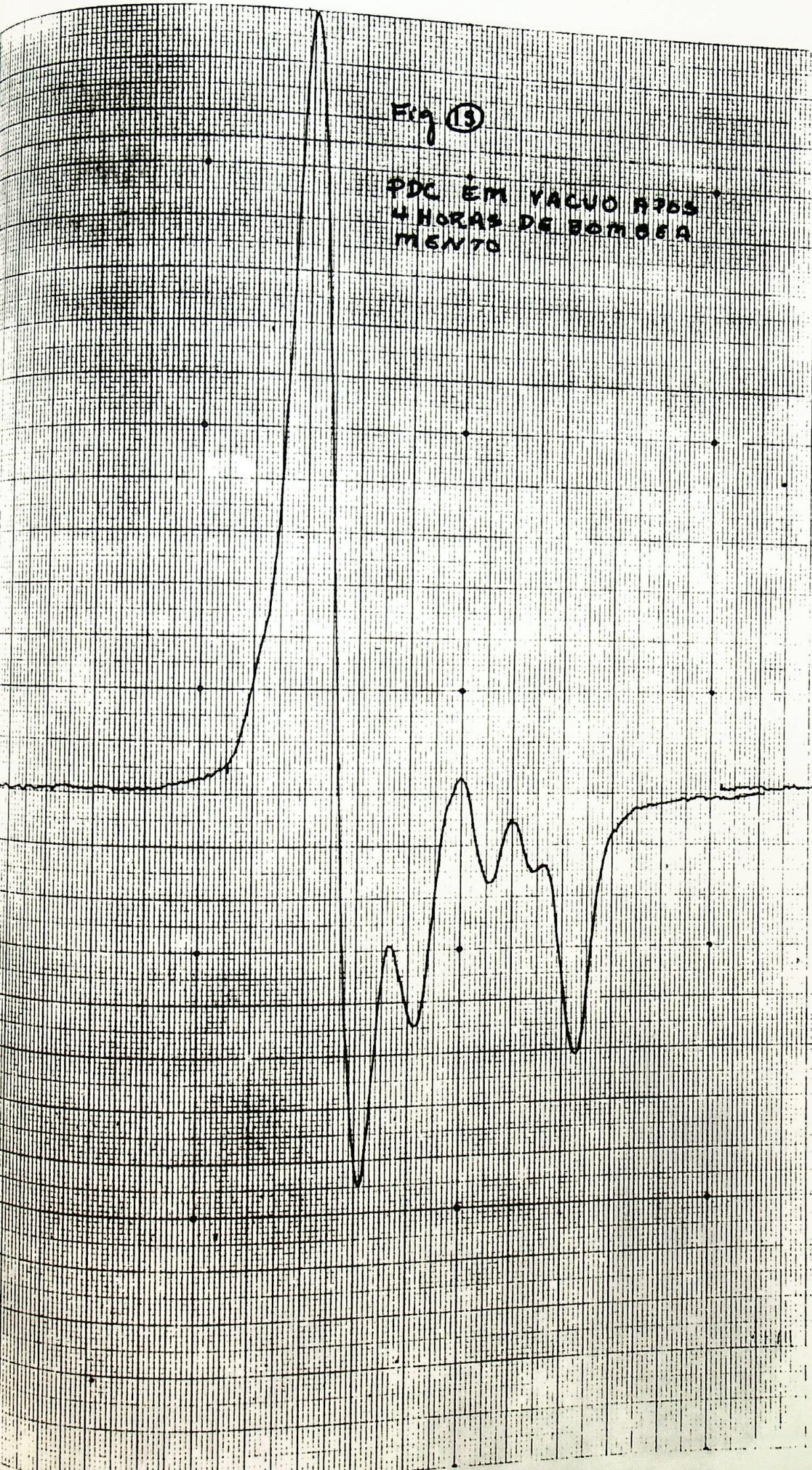


Fig ②

ΦDC EM ATMOSFERA
DE NITROGENIO
DURANTE 1 HORA

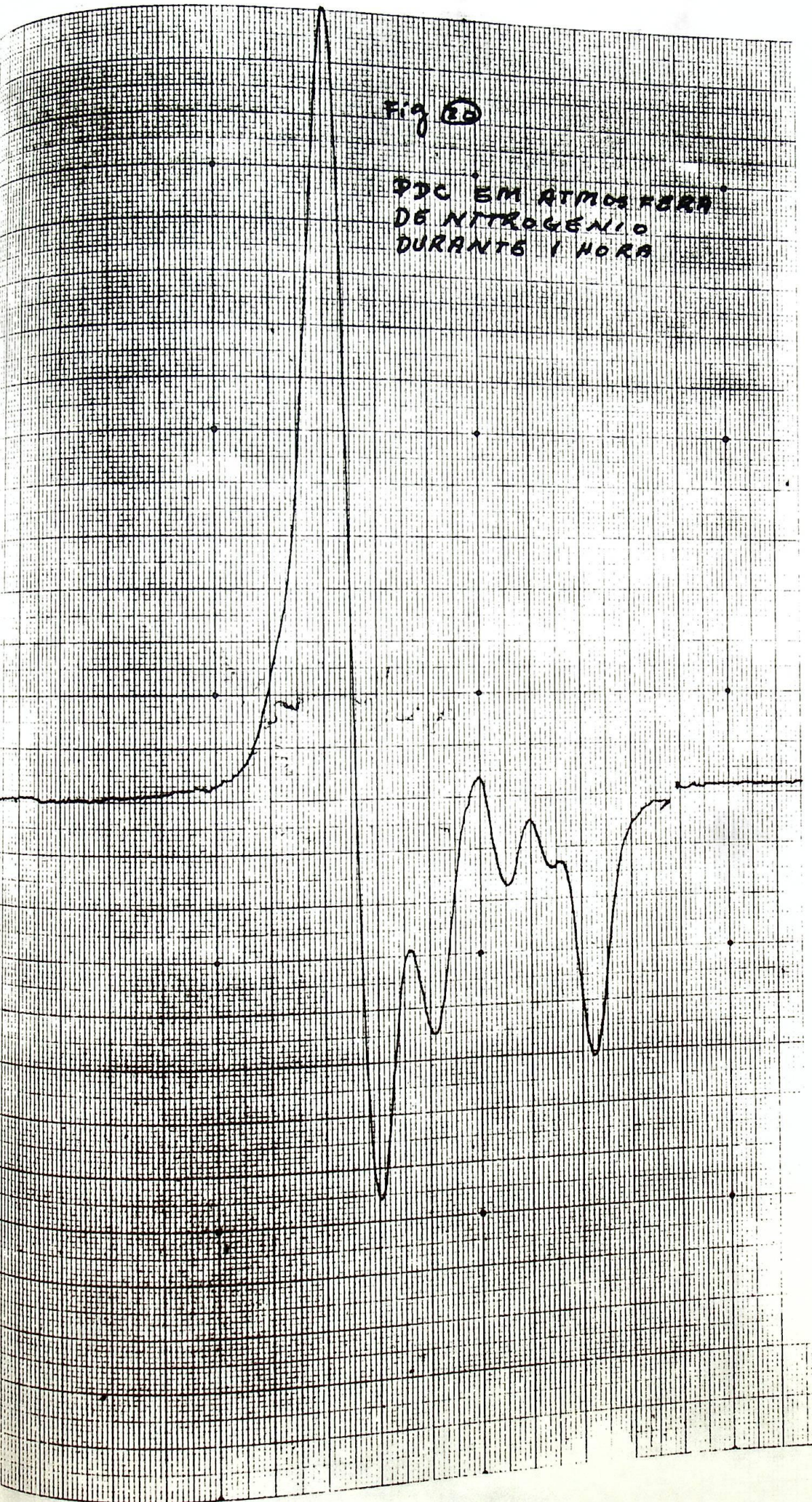


Fig 20

PDC - EM ATMOSFERA DE
OXIGENIO E APÓS
AR DURANTE 1 HORA

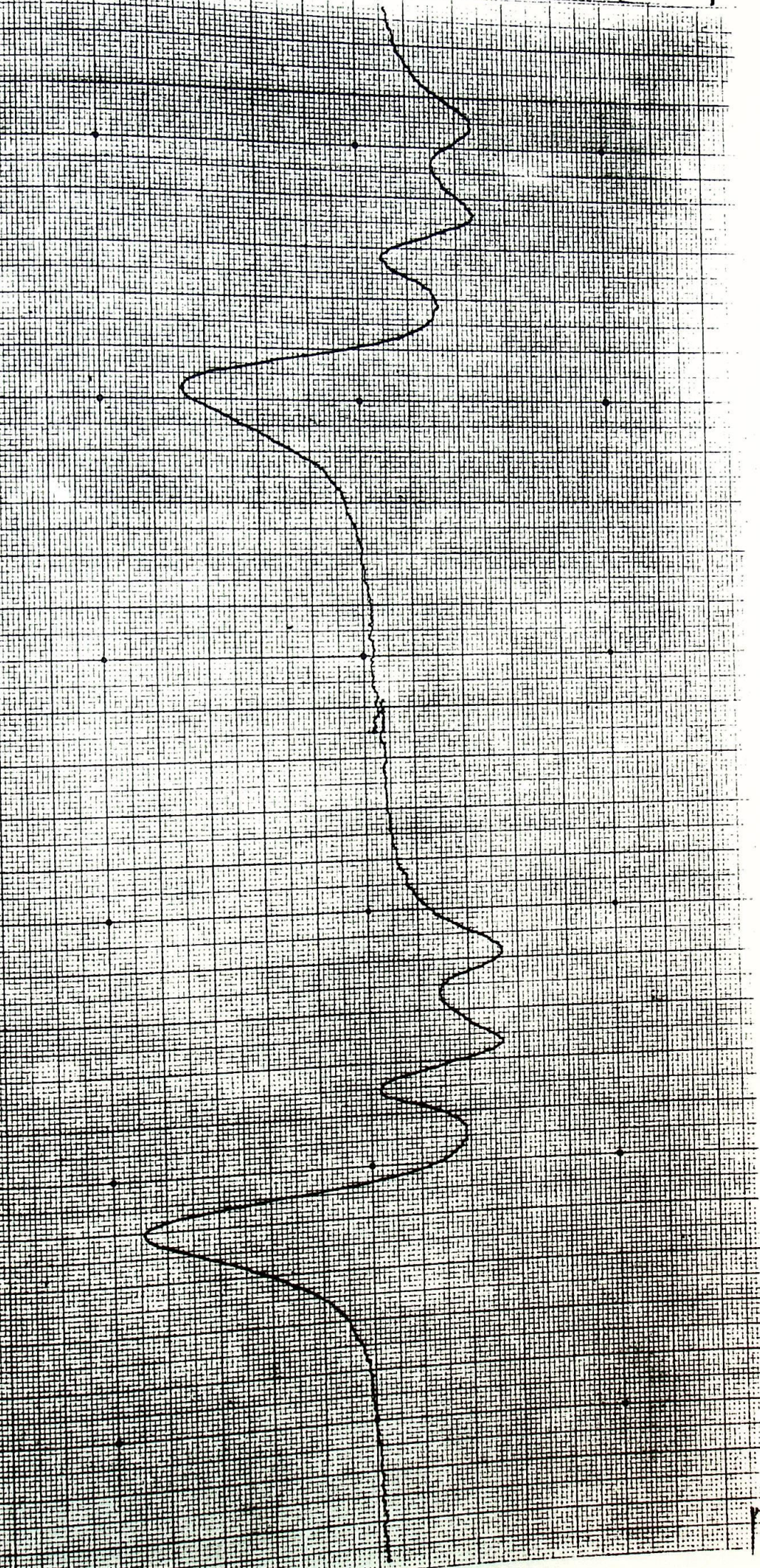


Fig 23

$\ln(I \times T)$

4.75

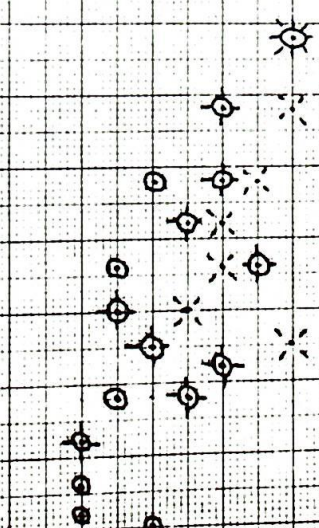
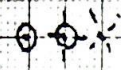
4.55

4.45

PDB

AGULHAS

AGULHAS



$\frac{103}{T}$

0 5 10 15 20 25 30

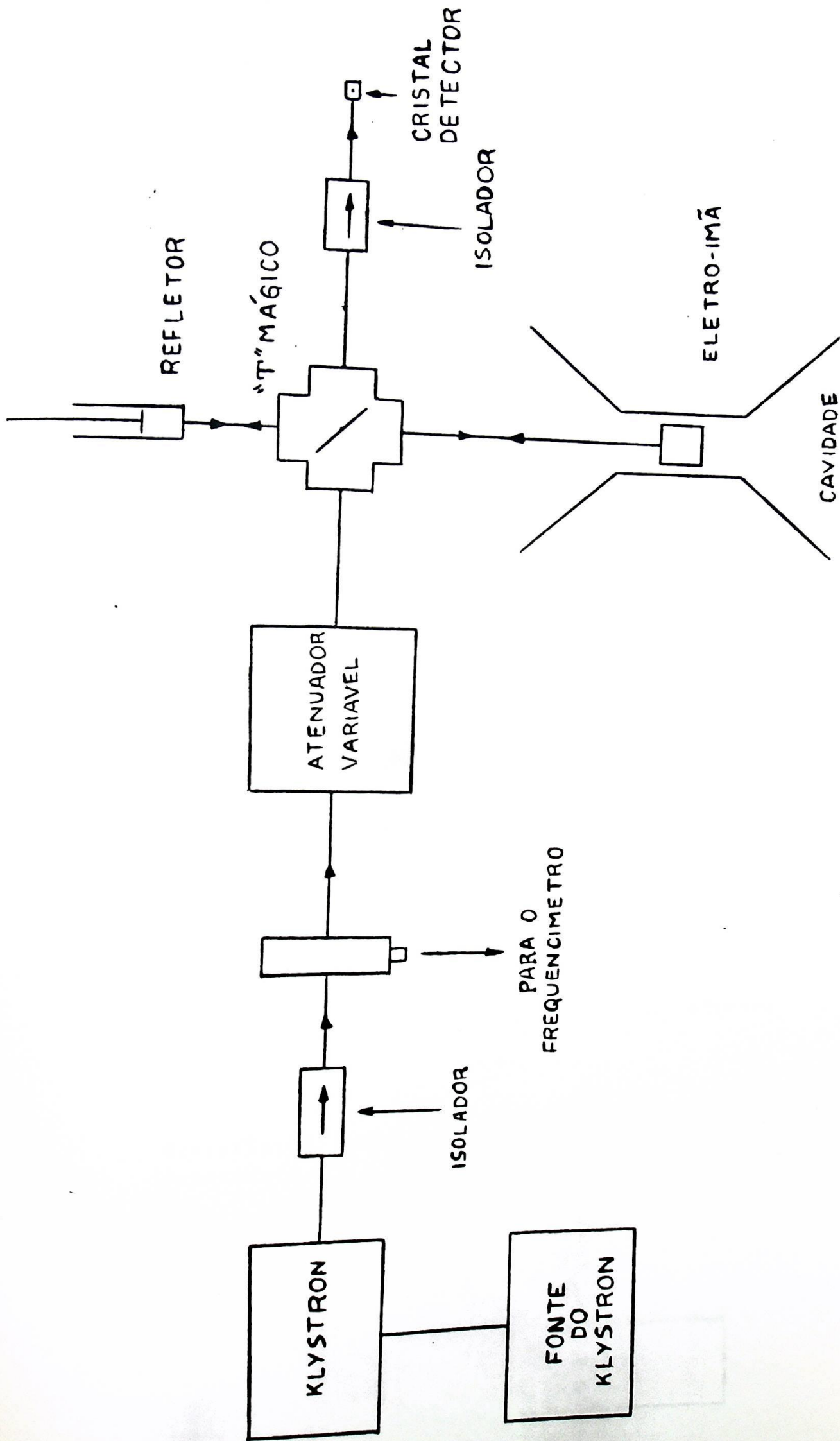
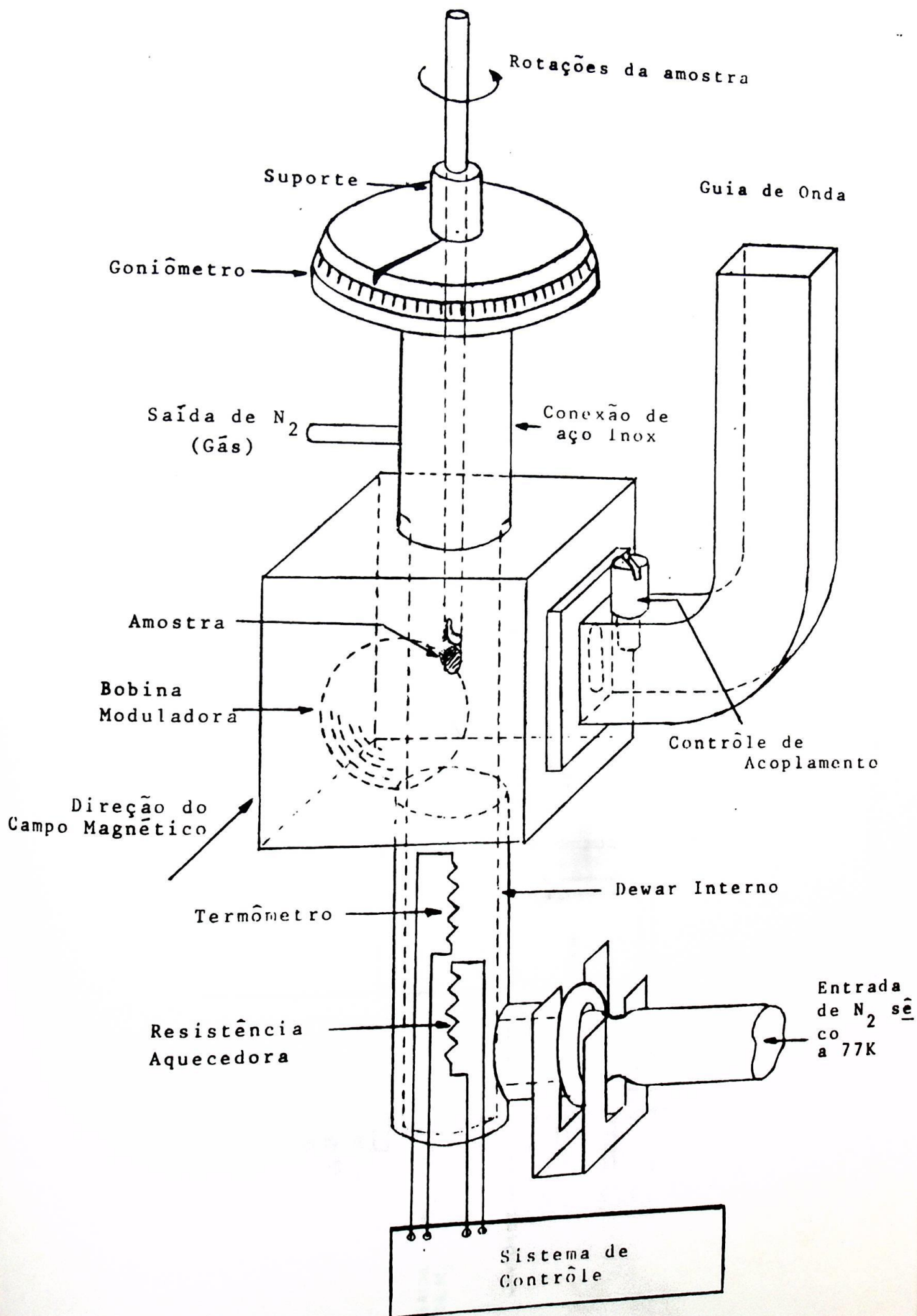


FIG 23 Diagrama de bloco da ponte de hiperfrequênci



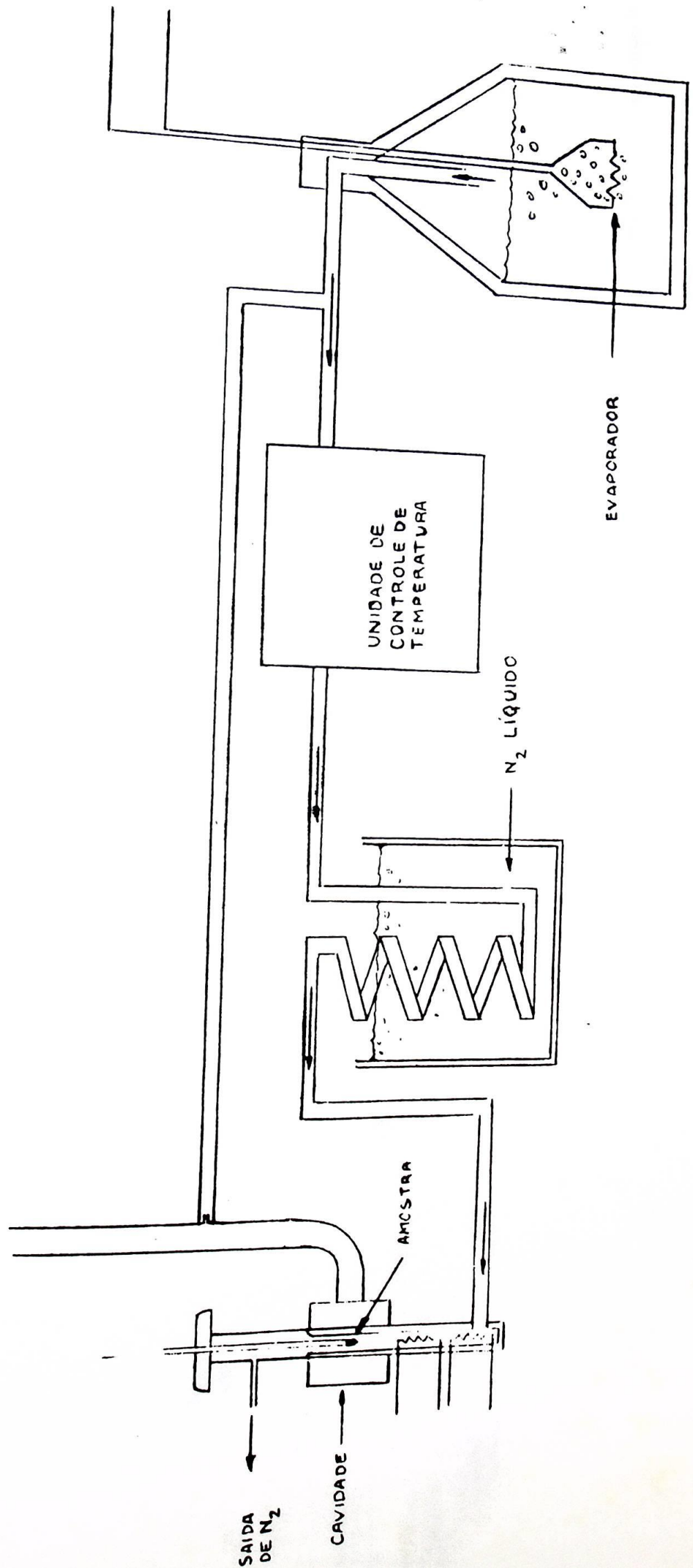


FIG 25 Abastecimento do sistema de refrigeração.