

ok

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

"SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ESPECTROS DE RESSONÂNCIA  
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE ONDA CONTÍNUA"

JOSÉ FERNANDO DE LIMA

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de  
São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada"

Orientador:  
Prof. Dr. Claudio José Magon

USP/IFSC/SBI



8-2-001397

Comissão Julgadora:  
Prof. Dr. Claudio José Magon (IFSC/USP)  
Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento (IFSC/USP)  
Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff (FFCLRP/USP)

ok

São Carlos – São Paulo  
2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA  
INFORMAÇÃO

Lima, José Fernando de

“Simulação computacional de espectros de ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua”/ José Fernando de Lima – São Carlos, 2001

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001 páginas: 64

Área: Física Aplicada

Prof. Dr. Claudio José Magon

1. Simulação, 2. EPR, 3. RM

I. Título



**UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**  
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369  
13560-970 São Carlos, SP  
Av. Trabalhador São-carlense, 400,  
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777  
[www.if.sc.usp.br](http://www.if.sc.usp.br)  
[wladerez@if.sc.usp.br](mailto:wladerez@if.sc.usp.br)

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
JOSÉ FERNANDO LIMA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO  
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25 DE MAIO DE 2001

COMISSÃO JULGADORA:

*Claudio José Magon*

Prof. Dr. Claudio José Magon/IFSC/USP

*Otaíro Rangel Nascimento*

Prof. Dr. Otaíro Rangel Nascimento/IFSC/USP

*Carlos Frederico de Oliveira Graeff*

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff/FFCLRP/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 pelo fornecimento de espectros experimentais e ajuda nas simulações.

Ao Roberto Franco pela ajuda com as simulações, discussões e sugestões.

Ao Prof. Pedro Donoso pela ajuda e discussões.

Ao Prof. Valter Líbero pelo incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Ressonância Magnética: Caio Tambelli, Cássio Tambelli, Antônio Carlos Bloise Jr. e Leandro Vinícius da Silva Lopes, pela boa convivência.

À Secretária do Grupo de Ressonância Magnética, Isabel Possato, pela ajuda com os problemas burocráticos.

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

Às bibliotecárias do IFSC pela simpatia e atenção.

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

À Cristina, pelo amor, apoio, amizade, companheirismo, paciência, críticas, discussões, etc.

Ao carinho de Maria Aparecida, Nelson, André e Regina.

À Capes, Fapesp e CNPq.

---

## Índice

Lista de Figuras.....	iv
Resumo .....	vi
Abstract.....	vii
Introdução .....	1
Capítulo 1 – Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	4
1.1 – Hamiltoniano de Spin .....	4
1.2 – Hamiltoniano de Spin: Metais de Transição.....	9
1.3 – Hamiltoniano de Spin: Interação Hiperfina.....	14
Capítulo 2 – Técnicas de Simulação de Espectros de RPE .....	19
2.1 – Problema a ser resolvido.....	19
2.2 – Posição dos Campos Ressonantes.....	20
2.2.1 – Teoria da Perturbação de Autocampos .....	22
2.3 – Probabilidade de Transição Média.....	25
2.4 – Formas de Linha .....	26
2.5 – Largura de Linha.....	28
2.6 – Grades Esféricas.....	31
2.6.1 – Método de Distribuição Planar .....	32
2.6.2 – Método de Distribuição Triangular.....	33

---

2.6.3 – Método de Distribuição SOPHE.....	36
2.6.4 – Método de Distribuição Repulsão.....	37
2.6.5 – Método de Distribuição Espiral .....	39
2.7 – Interpolação.....	41
2.7.1 – Interpolação Bidimensional .....	42
Capítulo 3 – Resultados .....	47
3.1 – SimEPR.....	47
3.2 – Número de Orientações.....	48
3.3 – Interpolação.....	50
3.4 – Complexo de Óxido de Cobre(II)-Trifenilarsina .....	51
3.5 – Dímero de Cobre: $[\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4]$ .....	52
3.6 – Dímero de Cobre: $[\text{Cu}_2(4\text{MePyNTs})_4]$ .....	54
Conclusões .....	57
Referências.....	59
Apêndice A - Programas de Simulação de RPE na Internet.....	61
Apêndice B - Imagens Capturadas do Programa SimEPR .....	63

## Lista de Figuras

Figura 1: Desdobramentos de níveis devido ao campo cristalino nos íons do grupo do Ferro. O primeiro conjunto de desdobramentos ocorrem em simetria cúbica. Subsequentes desdobramentos são devido a distorções tetragonais adicionais..	10
Figura 2: Formas de linha Gaussiana e Lorentziana.....	27
Figura 3: Primeira derivada das formas de linha Gaussiana e Lorentziana.....	28
Figura 4: Variação $\sigma_B$ de com o campo magnético, para $\sigma_\nu$ constante.....	30
Figura 5: Método de distribuição Planar.....	32
Figura 6: Octaedro disposto de forma que seus 6 vértices situem-se ao longo dos eixos e que possuam distância unitária da origem.....	34
Figura 7: Face do octaedro subdividido em triângulos equiláteros.....	35
Figura 8: Método de distribuição Triangular.....	35
Figura 9: Método de distribuição SOPHE.....	36
Figura 10: Método de distribuição Repulsão.....	38
Figura 11: Método de distribuição Espiral.....	40
Figura 12: Procedimento de distribuição em espiral para $N = 6$ .....	41
Figura 13: Particionamento do plano $\theta$ - $\phi$ em triângulos.....	43
Figura 14: Curvas de nível de campo magnético constante em um intervalo triangular definido pelos campos $B_1$ , $B_2$ , e $B_3$ .....	44
Figura 15: Tenda correspondente ao espectro dos pontos dentro do triângulo.....	44
Figura 16: Espectros simulados com o programa SimEPR utilizando o método de distribuição em espiral com $N$ variando de 500 pontos até 5.000 e com os parâmetros do Hamiltoniano de spin : $S = \frac{1}{2}$ , $g_x = 2,00$ , $g_y = 2,20$ , $g_z = 2,10$ , $\sigma_\nu = 40$ MHz e $\nu = 9.000$ MHz.....	48
Figura 17: Espectros simulados com o programa SimEPR utilizando o método de distribuição em espiral com $N = 5.000$ e com larguras de linha variando de 20	

- MHz até 50 MHz e com os parâmetros do Hamiltoniano de spin :  $S = \frac{1}{2}$ ,  $g_x = 2,00$ ,  $g_y = 2,20$ ,  $g_z = 2,10$  e  $\nu = 9.000$  MHz. ....49
- Figura 18: Espectros simulados com o programa SimEPR utilizando o método de distribuição Repulsão para  $N = 2.000$  com interpolação e sem interpolação e com os parâmetros do Hamiltoniano de spin :  $S = \frac{1}{2}$ ,  $g_x = 2,00$ ,  $g_y = 2,20$ ,  $g_z = 2,10$ ,  $\sigma_\nu = 40$  MHz e  $\nu = 9.000$  MHz. ....50
- Figura 19: Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu(II)(tpa}_5\text{o)}_4[\text{Cu(I)Cl}_2]_2$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e QPOW com os parâmetros:  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = \frac{3}{2}$ ,  $g_x = 2,0657$ ,  $g_y = 2,0523$ ,  $g_z = 2,3110$ ,  $A_x = 70$  MHz,  $A_y = 57$  MHz,  $A_z = 500$  MHz,  $\sigma_\nu = 55$  MHz e  $\nu = 9.520,86$  MHz.....51
- Figura 20: Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = \frac{3}{2}$ ,  $g_x = 2,038$ ,  $g_y = 2,038$ ,  $g_z = 2,240$ ,  $A_x = 0,0$  MHz,  $A_y = 0,0$  MHz,  $A_z = 205$  MHz,  $D = 6.000$  MHz,  $E = 0,0$ ,  $\sigma_\nu = 80$  Gauss e  $\nu = 34.537$  MHz. ....52
- Figura 21: Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = \frac{3}{2}$ ,  $g_x = 2,038$ ,  $g_y = 2,038$ ,  $g_z = 2,240$ ,  $A_x = 0,0$  MHz,  $A_y = 0,0$  MHz,  $A_z = 205$  MHz,  $D = 6.000$  MHz,  $E = 0,0$ ,  $\sigma_\nu = 230$  Gauss e  $\nu = 9.417$  MHz. ....53
- Figura 22: Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(4\text{MePyNTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = \frac{3}{2}$ ,  $g_x = 2,030$ ,  $g_y = 2,030$ ,  $g_z = 2,220$ ,  $A_x = 0,0$  MHz,  $A_y = 0,0$  MHz,  $A_z = 238$  MHz,  $D = 6.000$  MHz,  $E = 0,0$ ,  $\sigma_\nu = 160$  Gauss e  $\nu = 34.495,9$  MHz.....54
- Figura 23: Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(4\text{MePyNTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = \frac{3}{2}$ ,  $g_x = 2,030$ ,  $g_y = 2,030$ ,  $g_z = 2,220$ ,  $A_x = 0,0$  MHz,  $A_y = 0,0$  MHz,  $A_z = 238$  MHz,  $D = 6.000$  MHz,  $E = 0,0$ ,  $\sigma_\nu = 160$  Gauss e  $\nu = 9.417$  MHz. ....56
- Figura 24: Imagem capturada da janela principal do programa SimEPR.....63
- Figura 25: Imagem capturada da janela de parâmetros do programa SimEPR .....64



---

## Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um programa para simular espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de onda contínua de amostras policristalinas para tensores não coincidentes. O Hamiltoniano de spin utilizado inclui os tensores anisotrópicos  $g$ , interação hiperfina, divisão de campo zero e quadrupolar e o termo Zeeman nuclear isotrópico. O programa inclui várias tecnologias novas, tais como: segmentação de campo com teoria de perturbação de autocampo para localizar as posições de campo ressonante, os métodos de distribuição Espiral e Repulsão para determinar o conjunto de orientações e a interpolação bidimensional triangular para reduzir o número de orientações computadas. A conjunção desses algoritmos podem aumentar a velocidade e a precisão das simulações, especialmente na simulação de espectros de sistemas de spin de dimensões grandes. O programa foi testado em algumas situações reais e o resultado obtido pode ser considerado, em alguns casos, equivalente aos programas comerciais e, em outros casos, de qualidade superior.

**Abstract**

A computer program to simulate continuous wave electron paramagnetic resonance (EPR) powder spectra for noncoincident tensors has been developed. The spin Hamiltonian used includes anisotropic  $g$ , hyperfine interaction, zero field splitting and quadrupolar tensors and isotropic nuclear Zeeman term. The program includes a number of new technologies such as: field positions, spiral and repulsion methods for determining a set of orientations and triangular bidimensional interpolation to reduce the number of computed orientations. The conjunction of these algorithms can greatly increase the speed and the accuracy of simulations, especially in simulating powder spectra of spin systems of large dimensions. The program has been tested in some real situations and the obtained result can be considered, in some cases, equivalent to that of commercial softwares, in other cases, of superior quality.

## Introdução

A simulação de espectros de amostras policristalinas se tornou um método comum, em ressonância magnética, de se obter os parâmetros do hamiltoniano de spin [1]. Porém, essa prática é freqüentemente limitada a sistemas simples, nos quais existem soluções analíticas ou pode-se empregar a teoria de perturbação. Para sistemas que possuem diversas interações de magnitude comparáveis, uma alternativa para o problema tem sido a diagonalização da matriz do hamiltoniano, ou seja, todas as interações são tratadas com igual importância [4, 5, 6, 7, 8]. Essa abordagem pode tornar-se uma tarefa difícil mesmo para computadores modernos, pois a diagonalização de matrizes Hermitianas é um processo que envolve  $N^3$  iterações, no qual  $N$  é a ordem da matriz hamiltoniana.

O principal desafio na simulação de espectros de amostra policristalinas está na anisotropia. Se um sistema possui um alto grau de anisotropia, como ocorre freqüentemente, o espectro deve ser reconstruído a partir de um grande número de espectros de monocristais.

Com o objetivo de minimizar o número de diagonalizações necessárias e gerar parâmetros confiáveis, diversos trabalhos têm sido publicados. Neste trabalho apresentaremos as técnicas mais avançadas empregadas na simulação de espectros de RPE, como a localização de campos ressonantes através da segmentação de campo em conjunção com a teoria de perturbação de auto-campos, interpolação

---

bidimensional através do método desenvolvido por Alderman [9] e os métodos de distribuição de orientações de campo: SOPHE [10], Repulsão [15] e Espiral [7]. Mostraremos também os resultados obtidos a partir do programa desenvolvido, denominado de SimEPR, utilizando essas técnicas. As suas vantagens e desvantagens com relação à outros programas disponíveis, comerciais ou de distribuição livre, serão discutidas.

Os objetivos principais deste trabalho são os seguintes:

1. Desenvolvimento de um programa computacional para simular espectros de RPE de amostras policristalinas a partir do conhecimento do hamiltoniano de spin.
2. Pretende-se que o programa desenvolvido seja capaz de simular situações experimentais nas quais os programas disponíveis não são aplicáveis e/ou não apresentam bom desempenho. Este é o caso, por exemplo, do programa QPOW [20, 21, 22] que, apesar de possuir uma ótima performance, é restrito a spins  $S = \frac{1}{2}$ . Outro exemplo é o caso do programa Simfonia [23], que utiliza teoria de perturbação até segunda ordem no processo de diagonalização do hamiltoniano e, portanto, não reproduz bem espectros onde o *splitting* de campo zero é da ordem ou maior que a energia do fóton de radio-freqüência.
3. As empresas que comercializam programas para simulação de espectros de RPE não viabilizam o código fonte, portanto tais programas não são passíveis de alterações que possibilitariam a sua adaptação a novas situações de interesse geral. Por isso, o presente trabalho objetiva desenvolver as técnicas e metodologias necessárias que permitirão futuramente o tratamento de novas situações de interesse específico, por exemplo, que permita a simulação de

---

substâncias de natureza amorfa ou semicristalina. Este é o caso de materiais vítreos, cerâmicos, vitreo-cerâmicos, poliméricos, biológicos, etc.

Por último, devemos lembrar que os programas comerciais possuem um custo relativamente elevado, e nem sempre os grupos de pesquisa interessados possuem recursos disponíveis para este fim. Assim, o programa desenvolvido na nossa Universidade traria, além de prestígio científico, uma maior economia de recursos. Entretanto, este argumento isoladamente não justificaria o projeto se o programa desenvolvido não apresentasse vantagens com relação aos comerciais. O trabalho descrito nas páginas seguintes mostrará claramente que o programa desenvolvido cumpre com os objetivos propostos acima.

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 1 apresentamos uma explicação resumida da origem do hamiltoniano de spin utilizado no programa SimEPR.

No capítulo 2 expomos o problema a ser resolvido, descrevendo o algoritmo básico de um programa de simulação de RPE de pó, detalhando os procedimentos necessários para sua implementação.

No capítulo 3 mostramos alguns resultados obtidos com o programa desenvolvido e comparações com espectros experimentais e outros programas.

Em seguida apresentamos as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 1 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

### 1.1 – Hamiltoniano de Spin

A técnica da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) tem sido aplicada ao estudo de uma vasta gama de materiais. É impossível citar aqui todas as classes de materiais, ou circunstâncias, nas quais pode-se encontrar ressonâncias. As regras gerais que definem a observabilidade da RPE podem não ser válidas em casos particulares porém, somente para citar algumas de suas aplicações, enumeramos:

1. Materiais contendo átomos de elementos de transição com camadas eletrônicas incompletas. Por exemplo, metais de transição e terras-raras.
2. Elétrons de condução em metais.
3. Materiais ferro-, ferri- e anti-ferromagnetos.
4. Radicais livres em compostos orgânicos.
5. Defeitos em isolantes, naturais ou criados por irradiação, que podem aprisionar elétrons ou buracos. Por exemplo, centro-F em halogenetos alcalinos, sítios doadores ou receptores em semicondutores.

Neste trabalho, estaremos interessados principalmente no estudo de centros paramagnéticos em materiais não-condutores, nos quais os estados eletrônicos podem ser considerados localizados. Além disso, também não serão considerados

*centros paramagnéticos* cujo comportamento seja influenciado pela presença de outros centros, o que restringe o nosso universo a substâncias paramagnéticas diluídas.

No caso do estudo de materiais no estado sólido a RPE está em grande parte relacionada com a existência de certos tipos de íons na estrutura do composto. Muitos dos íons presentes no material possuem camadas eletrônicas fechadas, ou completas, com momento angular resultante nulo e portanto com momento de dipolo magnético total também nulo. Íons com camadas eletrônicas incompletas podem possuir momento de dipolo permanente devido ao momento orbital dos elétrons ou ao seu spin intrínseco, ou a ambos. Estes íons, os quais tem sido objeto de estudo de grande parte das pesquisas em RPE, pertencem aos chamados metais de transição: *3d* (grupo do Ferro), *4d* (grupo do Paládio), *5d* (grupo da Platina). Além destes, bastante estudados são: o grupo *4f* (grupo dos lantanídeos ou das *terras-raras*) e *5f* (grupo dos actinídeos).

Comparando os resultados encontrados na literatura, relativos ao estudo destes íons em baixas concentrações, com resultados similares obtidos com radicais livres, podemos observar que no primeiro caso as larguras de linha são geralmente mais largas e que, em certas situações, o espectro de RPE destes íons só podem ser observados em baixas temperaturas. Existem vários motivos para explicar estes fatos e, mesmo para um entendimento qualitativo do problema, se faz necessário um conhecimento detalhado tanto da configuração eletrônica do íon quanto da sua vizinhança.

O comportamento de um *ion livre* na presença de um campo magnético pode ser deduzido simplesmente a partir do estudo do efeito Zeeman. Entretanto, quando estes íons são colocados no interior de um meio sólido, seu comportamento

magnético pode ficar alterado. Estes íons ficam então envoltos por uma rede de íons diamagnéticos, a distâncias da ordem de 2-5 Å, os quais produzem um campo eletrostático (ou *campo ligante*, ou *campo cristalino*) na posição do íon central. O fato de que o estado de um íon no sólido ser muito diferente do mesmo no íon livre, significa que as suas propriedades (ou até mesmo a existência ou não da ressonância) não podem ser previstas somente a partir da configuração eletrônica orbital e magnética do íon livre. As alterações aparecem devido ao fato de que a simetria do campo ligante é em geral mais baixa que a esférica, sendo tipicamente, cúbica, axial, rômica ou, em muitos casos, com simetria ainda mais reduzida. Portanto, estados orbitais que anteriormente eram degenerados, podem separar-se em energia e o novo espectro de níveis de energia deve refletir a simetria do campo cristalino. Assim, a análise detalhada dos resultados obtidos por RPE pode em princípio fornecer:

1. A identificação do elemento químico, seu estado de valência e sua configuração eletrônica.
2. A simetria do campo cristalino.
3. Os valores numéricos dos parâmetros do Hamiltoniano de spins.

As interações elétricas e magnéticas envolvidas na descrição física do problema através de um *Hamiltoniano eletrônico* dependem de cada caso em particular, porém as mais importantes são as seguintes:

- A energia cinética dos elétrons.
- A energia potencial eletrostática dos elétrons. Esta é em geral, por conveniência, dividida em duas partes, aquela associada ao íon livre e aquela devida à



vizinhança, chamada de *potencial cristalino*. É importante notar que nem sempre a referência ao íon livre faz sentido, como de fato não o faz no caso dos centros-F citado acima.

- O acoplamento spin-órbita: acoplamento do spin dos elétrons em movimento orbital, com um campo elétrico  $\vec{E}$ :

$$H_{SO} = \frac{e\hbar}{2m^2 c^2} \vec{S} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (1.1.1)$$

Se o campo elétrico for radial, isto é,

$$\vec{E}(r) = E(r) \frac{\vec{r}}{r} \quad (1.1.2)$$

então  $\vec{E} \times \vec{p}$  se torna  $\hbar/r E(r) \vec{L}$ . Esta circunstância leva à forma mais utilizada da interação:

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.1.3)$$

A constante  $\lambda$  é conhecida como a *constante spin-órbita*. Para átomos livres que obedecem ao acoplamento de Russel-Saunders, o acoplamento spin-órbita resulta no desdobramento dos estados  $LS$  e na sua reclassificação de acordo com o momento angular total  $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ .

- O acoplamento do spin e momento magnético orbital do elétron com um campo magnético estático  $\vec{H}$  (efeito Zeeman). Incluindo a energia cinética dos elétrons, o hamiltoniano do elétron de carga  $e$  em um campo magnético descrito por um potencial vetor  $\vec{A}$  vale

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + 2\beta \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1.1.4)$$

O fator- $g$  do elétron livre não é exatamente 2. Correções baseadas na eletrodinâmica quântica estabelecem o valor  $g = 2.002319$ . Assumindo

$\vec{A} = (\vec{B} \times \vec{r})/2$ , expandindo o primeiro termo da equação (1.1.4) e desprezando aquele quadrático no campo, o hamiltoniano Zeeman se reduz a

$$H_z = \beta(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (1.1.5)$$

- O acoplamento do spin e momento orbital eletrônico com spins nucleares.
- O acoplamento do momento de quadrupolo elétrico nuclear com as cargas eletrônicas.

As duas últimas interações serão discutidas separadamente mais adiante.

Apesar de conhecidas as interações, o desenvolvimento teórico da RPE nas diferentes situações reais não pode ser realizada sobre uma base unificada. Devido ao grande número de partículas envolvidas, o problema geral é extremamente complexo, dependendo do tipo de centro paramagnético e da matriz na qual ele está inserido. Assim, as aproximações matemáticas que são realizadas em um dado caso podem não ser aceitáveis em outros. Por este motivo, o procedimento mais utilizado consiste em *projetar*, para cada problema particular, um hamiltoniano cujos termos podem descrever adequadamente a situação experimental e que além disso - também igualmente importante - que este *hamiltoniano de spin* (ou *hamiltoniano efetivo*) seja solúvel através de técnicas matemáticas analíticas ou numéricas. Os experimentais, em particular, freqüentemente propõem hamiltonianos fenomenológicos para explicar certas observações, deixando a cargo dos teóricos a tarefa de estabelecer a legitimidade de tais hipóteses. Existe uma vasta literatura descrita nos livros textos a respeito da construção de hamiltonianos de spin a partir de primeiros princípios. O assunto é extremamente vasto e sua revisão está completamente fora dos objetivos deste trabalho. Entretanto, para exemplificar a matéria mostraremos a seguir os passos principais envolvidos na determinação do Hamiltoniano de spin em um caso

particular, o dos metais de transição, para os quais o trabalho aqui desenvolvido é potencialmente aplicável.

O desenvolvimento que será feito a seguir tem a finalidade de introduzir ao leitor as diferentes interações magnéticas que dão origem ao hamiltoniano de spin que será utilizado nos capítulos seguintes. O procedimento matemático utilizado está bastante simplificado, mostrando apenas as principais idéias e hipóteses que levam à concepção de um projeto de hamiltoniano equivalente para o sistema de spins eletrônicos. Para um conhecimento mais detalhado do problema o leitor pode recorrer a livros textos amplamente conhecidos na área de RPE, por exemplo referências [24, 25, 26].

## 1.2 – Hamiltoniano de Spin: Metais de Transição

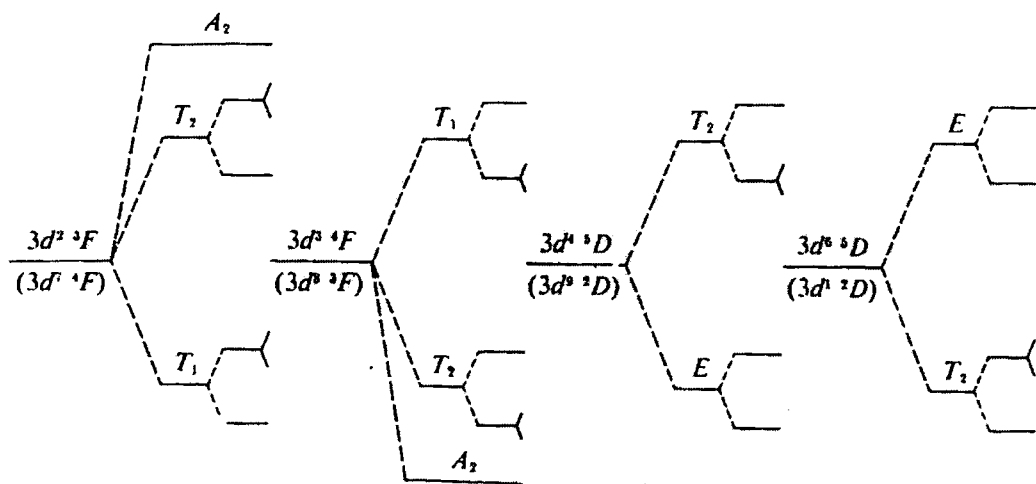
A primeira linha dos metais de transição e sua configuração eletrônica estão listadas na tabela 1. A principal característica acerca dos íons do grupo dos metais de transição é que os elétrons magnéticos, ou desemparelhados, pertencem à camada mais externa do íon. Por este motivo, eles são bastante influenciados por qualquer campo externo produzido pela sua vizinhança. Isto significa que o campo cristalino deve representar a maior contribuição ao Hamiltoniano, e de fato, verifica-se que na grande maioria dos casos o Hamiltoniano se constitui (em ordem decrescente de importância dos termos) da seguinte forma:

$$H = H_{\text{intra-atômico}} + H_{\text{Campo Cristalino}} + H_{\text{Spin-Órbita}} + H_{\text{Zeeman}} \quad (1.2.1)$$

Como veremos adiante, outros termos como por exemplo a interação hiperfina, deverão ser acrescentados. A interação Coulombiana intra-atômica resulta nos níveis espectroscópicos de energia, sendo aquele de menor energia determinado pela regra de Hund, e indicado na última coluna à esquerda na tabela 1.

**Tabela 1:** Configuração eletrônica dos íons do grupo do Ferro

Íon	Configuração eletrônica	Estado Fundamental
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup> , Sc <sup>2+</sup> , Cr <sup>5+</sup>	3d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D
V <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup> , Ti <sup>2+</sup>	3d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup> , Mn <sup>4+</sup> , Ti <sup>1+</sup>	3d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup> ,	3d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cr <sup>1+</sup>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S
Fe <sup>2+</sup> ,	3d <sup>6</sup>	<sup>5</sup> D
Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup> , Fe <sup>1+</sup>	3d <sup>7</sup>	<sup>4</sup> F
Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>3+</sup> , Co <sup>1+</sup>	3d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F
Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>1+</sup>	3d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D



**Figura 1:** Desdobramentos de níveis devido ao campo cristalino nos íons do grupo do Ferro. O primeiro conjunto de desdobramentos ocorrem em simetria cúbica. Subsequentes desdobramentos são devido a distorções tetragonais adicionais.

Sendo que  $H_{intra}$  e  $H_{crist}$  não misturam os estados orbitais e de spin, suas autofunções podem ser representadas por  $|Γ, γ\rangle |S, M_s\rangle$  onde  $Γ$  é a representação

irredutível do grupo de simetria do campo cristalino. Por exemplo, para a configuração  $3d^3$ , o estado fundamental do íon livre é  $|L, M_L\rangle|S, M_S\rangle = |3, M_L\rangle|3/2, M_S\rangle$ , cuja degenerescência é  $(2L+1)(2S+1) = 28$ . Na presença de um campo cristalino cúbico, este estado se desdobra conforme mostra a figura 1. Assim, o novo estado fundamental passa a ser  $|A_2, \gamma\rangle|3/2, M_S\rangle$ .

O procedimento usual é transformar  $H_{SO}$  e  $H_Z$  na hamiltoniano de spin. Para isso, o valor esperado de  $H_{SO} + H_Z$  é calculado para um estado fundamental *orbitalmente não-degenerado*  $|\Gamma_o, \gamma_o\rangle$ . O Hamiltoniano de spin ou Hamiltoniano efetivo é definido até segunda ordem de perturbações por:

$$\begin{aligned} H_S &= \langle \Gamma_o, \gamma_o | H_{SO} + H_Z | \Gamma_o, \gamma_o \rangle \\ &= 2\beta \vec{B} \cdot \vec{S} - \sum_{\Gamma, \gamma} \frac{|\langle \Gamma, \gamma | \beta \vec{B} \cdot \vec{L} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \Gamma_o, \gamma_o \rangle|^2}{E_{\Gamma, \gamma} - E_{\Gamma_o, \gamma_o}} \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

Expandindo o quadrado obtém-se o resultado

$$H_S = 2\beta \vec{B} \cdot \vec{S} - 2\beta \lambda \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} S_\mu B_\nu - \lambda^2 \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} B_\mu B_\nu \quad (1.2.3)$$

onde

$$A_{\mu\nu} = \sum_{\Gamma, \gamma} \frac{\langle \Gamma_o, \gamma_o | L_\mu | \Gamma, \gamma \rangle \langle \Gamma, \gamma | L_\nu | \Gamma_o, \gamma_o \rangle}{E_{\Gamma, \gamma} - E_{\Gamma_o, \gamma_o}} \quad (1.2.4)$$

O último termo do Hamiltoniano depende do quadrado do campo externo mas não depende do spin eletrônico e o seu efeito mais importante é resultar em uma susceptibilidade magnética estática independente da temperatura. A susceptibilidade estática resultante dos primeiros 3 termos, conhecida como *susceptibilidade de Langevin*, é proporcional ao inverso da temperatura:  $\chi_{LV} \propto 1/T$ . A contribuição do último termo é conhecida como *susceptibilidade de Van Vleck*:  $\chi_{VV} \propto 2\beta^2 A_{zz}$ . Os

espectrômetros mais comuns utilizados para medir a RPE operam com um campo magnético suficientemente pequeno ( $< 20$  kG) por isso, em se tratando da análise de espectros de RPE, o último termo do Hamiltoniano pode ser desprezado. Assim, em uma forma mais compacta o hamiltoniano de spin pode ser reescrito como:

$$H_S = \beta \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad (1.2.5)$$

onde  $\vec{D} = -\lambda^2 \vec{A}$ . As componentes do tensor  $g$  valem

$$g_{\mu\nu} = 2(\delta_{\mu\nu} - \lambda A_{\mu\nu}) \quad (1.2.6)$$

de onde se observa que da interação spin-orbita resulta o fato de que  $g_{\mu\mu}$  difere de 2. O primeiro termo da Equação (1.2.5) constitui a *interação Zeeman efetiva*. A partir de uma escolha apropriada dos eixos  $x, y$  e  $z$ , (conhecidos como *eixos principais*,  $x', y', z'$ , do tensor  $g$ ) o termo Zeeman pode escrito de uma forma mais simples:

$$H_Z = \beta (g_{x'x'} B_{x'} S_{x'} + g_{y'y'} B_{y'} S_{y'} + g_{z'z'} B_{z'} S_{z'}) \quad (1.2.7)$$

Ainda mais, se o campo magnético externo é aplicado em uma direção dada pelos cossenos diretores  $(l, m, n)$  com relação ao sistema de eixos principais, o termo Zeeman é representado por

$$H_Z = g \beta \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1.2.8)$$

onde

$$g^2 = l^2 g_{x'x'}^2 + m^2 g_{y'y'}^2 + n^2 g_{z'z'}^2 \quad (1.2.9)$$

Se, por exemplo, o complexo possui simetria cúbica, necessariamente  $g_{x'x'} = g_{y'y'} = g_{z'z'}$ . Em simetria axial,  $g_{x'x'} = g_{y'y'} = g_{\perp}$ ,  $g_{z'z'} = g_{\parallel}$  e portanto,  $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo externo e o eixo  $z$ .

O segundo termo da Equação (1.2.5) representa a *estrutura fina* ou (do inglês) *single-ion anisotropy*, ou ainda, *termo de campo zero*. O tensor  $D$  é simétrico ( $D_{\mu\nu} = D_{\nu\mu}$ ) e o seu traço é nulo, assim o termo pode ser expandido como:

$$H_A = \vec{S} \cdot \overline{\overline{D}} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})(S_x^2 - S_y^2) + \frac{1}{2}D_{zz}(3S_x^2 - S(S+1) + D_{xy}(S_x S_y + S_y S_x) + D_{yz}(S_y S_z + S_z S_y) + D_{zx}(S_x S_z + S_z S_x) \quad (1.2.10)$$

No sistema de coordenadas  $(x', y', z')$  em que o tensor é diagonal, somente dois parâmetros independentes são necessários para descrever a interação. Costuma-se designar estes dois parâmetros por  $D$  e  $E$ :

$$D = \frac{3}{2}D_{z'z'} = -\frac{1}{2}(D_{x'x'} + D_{y'y'}) \quad (1.2.11)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{x'x'} - D_{y'y'})$$

com a transformação inversa:

$$D_{x'x'} = -\frac{1}{3}D + E$$

$$D_{y'y'} = -\frac{1}{3}D - E \quad (1.2.12)$$

$$D_{z'z'} = \frac{2}{3}D$$

Nota-se que  $D_{\mu'\nu'}$  reflete a simetria do cristal, por exemplo, em um cristal cúbico  $D_{x'x'} = D_{y'y'} = D_{z'z'}$ . Para simetria axial:  $D_{x'x'} = D_{y'y'} = D_{\perp}$ ,  $D_{z'z'} = D_{\parallel}$ . É costume selecionar  $D_{z'z'}$  como sendo o maior, em valor absoluto, dentre os três valores principais do tensor e  $D_{x'x'}$  como sendo o menor. Um parâmetro que mede a assimetria do tensor é geralmente definido por:

$$\eta = \frac{3E}{D} = \frac{D_{x'x'} - D_{y'y'}}{D_{z'z'}} \quad ; \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (1.2.13)$$

Em termos destes novos parâmetros a estrutura fina, no sistema de eixos em que  $D$  é diagonal, se reduz a:

$$H_A = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1.2.14)$$

### 1.3 – Hamiltoniano de Spin: Interação Hiperfina

A energia da interação magnética entre o elétron e o momento de dipolo magnético nuclear é composta por duas contribuições fundamentais:

- A energia da interação do dipolo magnético eletrônico (ou do spin do elétron) com o campo magnético produzido pelo dipolo magnético nuclear.
- A energia de interação da carga eletrônica em movimento orbital com o campo magnético produzido pelo dipolo magnético nuclear.

O tratamento rigoroso destas interações deve ser realizada utilizando-se a teoria quântica relativística de Dirac, porém, o tratamento simplificado que aqui será realizado produz os mesmos resultados apesar de possuir algumas passagens matemáticas conceitualmente frágeis.

Inicialmente, consideremos o hamiltoniano escrito da seguinte forma:

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A})^2 - \vec{\mu}_e \cdot (\nabla \times \vec{A}) \quad (1.3.1)$$

onde  $\vec{\mu}_e$  é o momento de dipolo magnético eletrônico e  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$  é o campo magnético criado pelo momento de dipolo magnético nuclear na posição do elétron. De acordo com a teoria do eletromagnetismo clássico o dipolo nuclear,  $\vec{\mu}_n$ , produz um campo magnético, que a uma distância  $\vec{r}$  do núcleo, é derivada do potencial vetor:



$$\vec{A} = \frac{\vec{\mu}_n \times \vec{r}}{r^3} = \nabla \times \frac{\vec{\mu}_n}{r} \quad (1.3.2)$$

A escolha deste potencial vetor, com divergência nula, permite que  $\vec{p}$  e  $\vec{A}$  comutem, portanto,

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc} \vec{A}^2 - \vec{\mu}_e \cdot (\nabla \times \vec{A}) \quad (1.3.3)$$

Separando o termo de energia cinética e desprezando o termo proporcional a  $\vec{A}^2$ , que independe do spin, resulta o hamiltoniano:

$$H = \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{\mu}_e \cdot (\nabla \times \vec{A}) \quad (1.3.4)$$

Substituindo (1.3.2) em (1.3.4), e após algumas manipulações algébricas chegamos em:

$$H = \frac{e}{mc} \frac{\vec{\mu}_n \cdot \vec{L}}{r^3} - (\vec{\mu}_e \cdot \nabla)(\vec{\mu}_n \cdot \nabla) \frac{1}{r} + \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n \nabla^2 \frac{1}{r} \quad (1.3.5)$$

onde  $\vec{L}$  é o momento angular orbital do elétron. O primeiro termo explicita a energia de interação entre os momentos de dipolo magnético orbital e nuclear. Devido à equação de Laplace,

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi \delta(r) \quad (1.3.6)$$

Considerando  $\vec{\mu}_e = -2\beta\vec{S}$  e  $\vec{\mu}_n = \gamma\hbar\vec{I}$ , onde  $\vec{I}$  é o spin nuclear, a parte do hamiltoniano que depende do spin do elétron se reduz a:

$$H_H = H_H^1 + H_H^2 = 2\beta\gamma\hbar \sum_{i,j} S_i I_j \alpha_{ij} + 2\beta\gamma\hbar \frac{8\pi}{3} (\vec{S} \cdot \vec{I}) \delta(r) \quad (1.3.7)$$

onde

$$\alpha_{ij} = \nabla_i \nabla_j \frac{1}{r} + \frac{4\pi}{3} \delta_{ij} \delta(r) \quad (1.3.8)$$

A determinação dos níveis de energia do íon envolve o cálculo de elementos de matriz entre auto-estados do sistema não perturbado, isto é, auto-estados definidos antes de incluir a interação hiperfina. Como o hamiltoniano não perturbado não contém termos dependentes do spin, a função de onda destes auto-estados pode ser fatorada em produtos do tipo

$$\Phi(r, \theta, \varphi) \chi(S, M_S, I, M_I) \quad (1.3.9)$$

A parte espacial  $\Phi(r, \theta, \varphi)$  é, em geral, uma combinação linear de funções com momento angular  $l$

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \sum_l a_l \phi_l(r, \theta, \varphi) \quad (1.3.10)$$

Portanto, uma das contribuições da integral provém de termos do tipo

$$\iiint \phi_l^* \alpha_{ij} \phi_{l'} r^2 dr d\theta d\varphi \quad (1.3.11)$$

A integral tripla é efetuada sobre as coordenadas espaciais do elétron. A forma em que o hamiltoniano em (1.3.7) foi escrito permite explicitar o fato de que  $\alpha_{ij}$  é uma das componentes de um tensor simétrico de segunda ordem de traço nulo, portanto se transforma frente a rotações espaciais como uma das componentes de um momento angular  $l = 2$ . Desta forma, a parte angular da integral em (1.3.11) se anula a menos que

$$|l - l'| \leq 2 \leq l + l' \quad (1.3.12)$$

A parte radial das funções  $\phi(r, \theta, \varphi)$ , para  $l \neq 0$ , varia com  $r^l$  próximo da origem portanto, neste caso o integrando radial de (1.3.11) varia com  $r^{(l+l'-3+2)}$ . Estes argumentos, acrescentados ao fato de que as funções com momento angular definido são ortogonais entre si e formam um espaço completo de funções permitem rescrever o hamiltoniano em (1.3.7) da seguinte forma [24]:

$$H_H = 2\beta\gamma\hbar\frac{1}{r^3}\left[\frac{3(\vec{I}\cdot\vec{r})(\vec{S}\cdot\vec{r})}{r^2}-\vec{I}\cdot\vec{S}\right]+2\beta\gamma\hbar\frac{8\pi}{3}(\vec{S}\cdot\vec{I})\delta(r) \quad (1.3.13)$$

O primeiro termo entre colchetes é a energia de interação clássica entre dois dipolos magnéticos. O último termo, conhecido como *termo de contato de Fermi*, por conter a função delta se aplica somente nos casos em que o estado fundamental do íon é um estado  $S$  (ou  $L=0$ ). Para estados  $S$  o último termo é geralmente dominante e o primeiro termo pode ser desprezado. Para estados  $L \neq 0$ , o último termo não contribui e toda a interação passa a ser descrita somente pelo primeiro termo.

O desenvolvimento efetuado considera implicitamente um sistema no qual *um* elétron interage com *um* núcleo magnético e, que este núcleo reside no centro de simetria do átomo. Este é o caso em que o núcleo em questão é aquele pertencente ao próprio íon considerado. Na maioria dos radicais livres o elétron desemparelhado interage com muitos núcleos vizinhos, pertencentes a uma mesma molécula. Nestes casos mais gerais, os termos adicionais são similares ao da expressão (1.3.13), sendo que a simetria de cada um é apropriada para a localização de cada núcleo. Isto é, quando o elétron de um íon interage com núcleos vizinhos, a variável de posição  $\vec{r}$  é o vetor posição do núcleo vizinho com relação ao elétron e, neste caso, o último termo de (1.3.13) fornece em geral uma contribuição não nula mesmo quando o estado eletrônico é diferente de  $S$ . Este tipo de interação, conhecida como *interação super-hiperfina*, é normalmente descrita pelo termo de contato de Fermi, explicitado pelo último termo da equação (1.3.13).

A determinação do hamiltoniano de spin associado ao acoplamento hiperfino pode ser realizada de uma forma similar àquela da seção anterior, quando consideramos o efeito conjunto das interações Zeeman, spin-órbita e campo cristalino. O problema que surge envolve o cálculo de elementos de matriz do tipo

$$\int \psi^*(r) H_H \psi(r) d\tau \quad (1.3.14)$$

onde a integração é sobre as coordenadas espaciais do elétron. É fácil verificar que o resultado desta integração será linear nos operadores de spin  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$ ,  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$ , sendo em geral uma função bilinear da forma

$$H_H = \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} A_{\alpha\beta} S_\alpha I_\beta = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (1.3.15)$$

Não existe a princípio nenhum motivo para que os eixos principais dos tensores  $g$ ,  $D$  e  $A$  coincidam, entretanto isto é o que ocorre em um grande número de situações.

## Capítulo 2 – Técnicas de Simulação de Espectros de RPE

### 2.1 – Problema a ser resolvido

Em várias situações experimentais o espectroscopista de RPE possui a sua disposição materiais na forma de monocristais. Nestes casos, é possível determinar os parâmetros de interesse através do registro de espectros em diversas orientações do campo magnético relativas aos eixos cristalinos, em três planos perpendiculares entre si. Através da montagem dos espectros obtidos é possível estabelecer um panorama no qual os parâmetros do hamiltoniano podem geralmente ser determinados. Entretanto, em outras aplicações, somente espectros de amostras policristalinas são disponíveis. Nestes casos, o espectro resultante da superposição de todos os cristalitos é geralmente alargado o que dificulta a sua interpretação. Além disso, a determinação dos parâmetros do hamiltoniano de spin a partir desses espectros é problemática quando o spin efetivo é alto e/ou a simetria é baixa. Com o intuito de minimizar esse problema, vários programas de simulação tem sido desenvolvidos (QPOW, Simfonia, XSophe, etc.). A maior parte desses programas possui o mesmo algoritmo básico, que consiste no cálculo de espectros de monocristais para uma série de orientações, caracterizados através dos ângulos polar e azimutal, e da sua soma (integração numérica). Tal procedimento pode ser descrito de forma geral através da expressão:

$$S(H, \nu) = C \sum_{\alpha} \int_0^{\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \langle M_{\alpha} \rangle f_{\alpha}(B - B_{\alpha}),$$

na qual:

- $\alpha$  índice associado à transição do spin eletrônico;
- $B$  módulo do campo magnético estático;
- $B_{\alpha}$  posição do campo magnético onde ocorre a transição  $\alpha$ ;
- $f_{\alpha}(B - B_{\alpha})$  função da forma de linha;
- $\langle M_{\alpha} \rangle$  probabilidade de transição média para a transição  $\alpha$ ;
- $\nu$  frequência do campo magnético de rádio-frequência
- $C$  fator de normalização;

A integração dupla  $\int_0^{\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta$  representa a integral sobre uma superfície

semi-esférica que pode ser substituída por uma somatória e um fator de peso que leva em conta o ângulo sólido correspondente ao elemento de integração.

Nas seções seguintes discutiremos com maiores detalhes cada um dos elementos apontados acima.

## 2.2 – Posição dos Campos Ressonantes

Por ser uma técnica de varredura de campo magnético, a espectroscopia por RPE impõe um desafio computacional para a simulação de espectros. Isto ocorre porque o hamiltoniano de spins, mais especificamente a interação Zeeman, é constantemente modificado conforme o campo magnético varia. Numa situação na qual outros termos do hamiltoniano possuem energias comparáveis à da interação

Zeeman, a relação campo vs. energia não é linear e a busca por posições de campos ressonantes não é uma tarefa trivial.

Vários métodos de busca têm sido utilizados para se determinar posições de campos ressonantes [5, 6, 11, 14]. De forma geral, pode-se agrupá-los em duas categorias. Na primeira, o valor do campo ressonante é procurado independentemente para cada transição. Dentre os métodos dessa categoria, o chamado método de bisseção iterativo é o mais seguro, porém provavelmente o mais ineficiente [14]. Outros métodos mais eficientes, como o de Newton-Raphson, também tem sido utilizados [14]. Normalmente, nessa categoria, os métodos envolvem longos tempos de computação por requererem um grande número de diagonalizações.

Os métodos pertencentes à segunda categoria podem ser chamados de métodos de segmentação. Nestes casos, a região da varredura do campo é dividida em  $K$  segmentos, e para cada segmento é feita uma diagonalização com o valor do campo magnético igual ao do centro do segmento. Dessa forma apenas  $K$  diagonalizações são realizadas para cada orientação do campo magnético. Em seguida uma teoria de perturbação é então empregada para determinar a existência de transições em cada segmento. Reijerse [5] utiliza perturbação em primeira ordem para explorar transições em cada segmento, contudo, não é garantido que isso seja suficiente para reproduzir as posições de campos ressonantes com precisão satisfatória. Assim, uma teoria de perturbação de segunda ordem, como a desenvolvida por Belford [6], tem sido utilizada. Este método limita-se à situações em que não há mais do que uma transição entre os mesmos estados para cada segmento (ou seja, que não há cruzamento de níveis de energia). Porém, se  $K$  for suficientemente grande, a chance de existir mais de uma transição em um único

segmento é pequena. A precisão dos campos ressonantes normalmente depende do número de segmentos  $K$  bem como da complexidade do hamiltoniano de spins. Comparando-se os métodos propostos na primeira e segunda categorias, constata-se que os da segunda exigem um número menor de diagonalizações necessário para cada orientação. Por este motivo, neste trabalho é utilizado o método de segmentação, diagonalização e a teoria de perturbação em segunda ordem proposto por Belford.

### 2.2.1 – Teoria da Perturbação de Autocampos

Consideremos o hamiltoniano escrito da seguinte forma

$$\hat{H} = X\hat{G} + \hat{F},$$

onde  $\hat{G}$  representa a parte do hamiltoniano que é função do campo magnético  $X$ , e  $\hat{F}$  a parte independente do campo.

Considere uma transição entre dois estados quaisquer com autofunções  $\vec{U}$  e  $\vec{V}$  cuja a diferença de energia é dada por  $E_v - E_u = W$ , onde  $W$  é a energia do fóton.

Segue que

$$(\hat{H} - E_u)\vec{U} = 0$$

e

$$(\hat{H} - E_v)\vec{V} = (\hat{H} - E_u - W)\vec{V} = 0 \quad (2.2.1.1)$$

Procuramos o autocampo,  $X$ , que satisfaz a equação (2.2.1.1). O valor de  $X$  é escrito como uma expansão da perturbação  $X = X^0 + \sum_{n=1} \lambda^n \cdot X^{(n)}$ , onde a somatória representa as correções de ordem  $n$  para o campo de ordem zero  $X^0$ . O valor de  $\lambda$  é o parâmetro de perturbação usual. Na prática,  $X^0$  é um parâmetro com valor próximo



ao centro do espectro (ou do segmento, caso haja segmentação). A energia de transição de ordem zero  $W^0$  correspondente à  $X^0$  é calculada a partir das equações

$$(\hat{H}^0 - E_u^0)\vec{U}^0 = (\hat{F} + X^0\hat{G} - E_u^0)\vec{U}^0 = 0 \quad (2.2.1.2)$$

e

$$(\hat{H}^0 - E_u^0 - W^0)\vec{V}^0 = (\hat{F} + X^0\hat{G} - E_u^0 - W^0)\vec{V}^0 = 0, \quad (2.2.1.3)$$

as quais podem ser combinadas como

$$(\hat{F} + X^0\hat{G})(\vec{V}^0 - \vec{U}^0) = W^0. \quad (2.2.1.4)$$

Aqui  $\vec{U}^0$  e  $\vec{V}^0$  são os autovetores de ordem zero correspondentes ao campo  $X^0$ . A matriz hamiltoniana de spin  $H^0$  é construída a partir da soma das matrizes  $X^0\hat{G}$  e  $\hat{F}$  utilizando as autofunções  $|M_s\rangle$  e  $|M_l\rangle$ . A matriz  $F$  é calculada somente uma vez e guardada na memória. A matriz  $\hat{H}^0$  é calculada para cada orientação  $\vec{e}$  e diagonalizada, sendo os autovetores resultantes utilizados nos cálculos da perturbação descritos a seguir.

Transições entre todos os pares de estados  $\vec{U}^0$  e  $\vec{V}^0$  que têm diferenças de energia  $W^0$  caindo na região  $W \pm \delta W_{max}$  são considerados. O valor de  $\delta W_{max}$  é um parâmetro de *deslocamento de energia* escolhido para abranger as transições observadas no espectro obtido experimentalmente,  $\delta W_{max} \sim W\delta X_{max}/X^0$ , no qual o espectro cai na região  $X^0 \pm \delta X_{max}$ .

A expansão do hamiltoniano de spin em teoria de perturbações conduz a

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \sum_{n=1} \lambda^n \hat{H}^{(n)}, \quad (2.2.1.5)$$

onde  $\hat{H}^0 = \hat{F} + X^0\hat{G}$  e  $\hat{H}^{(n)} = X^{(n)}\hat{G}$ . Adicionando uma perturbação  $\lambda\delta W$  a  $W^0$  e combinando com a equação (2.2.1.1) obtém-se

$$\hat{H}(\vec{V} - \vec{U}) = (E_v - E_u)(\vec{V} - \vec{U}) = (W^0 - \lambda\delta W)(\vec{V} - \vec{U}). \quad (2.2.1.6)$$

Aqui  $X$  é corrigido para todas as ordens enquanto que  $W=W^0+\lambda\delta W$  é corrigido apenas em primeira ordem. As funções de onda e energias perturbadas correspondentes são dadas por

$$\begin{aligned} \vec{U} &= \vec{U}^0 + \sum_{n=1} \lambda^n \vec{U}^{(n)}, \\ \vec{V} &= \vec{V}^0 + \sum_{n=1} \lambda^n \vec{V}^{(n)} \end{aligned} \quad (2.2.1.7)$$

e

$$\begin{aligned} E_u &= E_u^0 + \lambda E_u^{(1)} + \sum_{n>1} \lambda^n E_u^{(n)}, \\ E_v &= (E_u^0 + W^0) + \lambda(E_u^{(1)} + \delta W) + \sum_{n>1} \lambda^n E_u^{(n)}. \end{aligned} \quad (2.2.1.8)$$

Substituindo-se as equações (2.2.1.5), (2.2.1.7) e (2.2.1.8) na equação (2.2.1.1) e separando os termos em  $\lambda^n$  temos

$$\begin{aligned} &\sum_{j=0}^n (\hat{H}^{(j)} - E_u^{(j)}) \vec{U}^{(n-j)}, \\ (\hat{H}^0 - E_u^0 - W^0) \vec{V}^{(n)} + (\hat{H}^{(1)} - E_u^{(1)} - \delta W) \vec{V}^{(n-1)} + \sum_{j=2}^n (\hat{H}^{(j)} - E_u^{(j)}) \vec{V}^{(n-j)} &= 0. \end{aligned} \quad (2.2.1.9)$$

O último termo da equação (2.2.1.9) é utilizada somente para  $n \geq 2$ . Para  $n = 1$ , a equação (2.2.1.9) torna-se

$$(\hat{H}^0 - E_u^0) \vec{U}^{(1)} + (\hat{H}^{(1)} - E_u^{(1)}) \vec{U}^0 = 0$$

e

$$(\hat{H}^0 - E_u^0 - W^0) \vec{V}^{(1)} + (\hat{H}^{(1)} - E_u^{(1)} - \delta W) \vec{V}^0 = 0. \quad (2.2.1.10)$$

A multiplicação escalar das equações (2.2.1.9) por  $\vec{U}^0$  e  $\vec{V}^0$  respectivamente, seguida por uma subtração resultam nas seguintes fórmulas recursivas

$$X^{(1)} = \frac{\delta W}{(G_{vv} - G_{uu})} \quad (2.2.1.11)$$

e

$$X^{(n)} = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{X^{(j)}(G_{vv(n-j)} - G_{uu(n-j)})}{(G_{uu} - G_{vv})}, \quad (2.2.1.12)$$

onde

$$G_{uu} = \langle \vec{U}^0 | \hat{G} | \vec{U}^0 \rangle, \quad G_{uu(n-j)} = \langle \vec{U}^0 | \hat{G} | \vec{U}^{(n-j)} \rangle,$$

$$G_{vv} = \langle \vec{V}^0 | \hat{G} | \vec{V}^0 \rangle \text{ e } G_{vv(n-j)} = \langle \vec{V}^0 | \hat{G} | \vec{V}^{(n-j)} \rangle.$$

Para correções de campo até quarta ordem, a partir da equação (2.2.1.12), temos

$$X^{(2)} = \frac{X^{(1)}(G_{vv(1)} - G_{uu(1)})}{(G_{uu} - G_{vv})}, \quad (2.2.1.13)$$

$$X^{(3)} = \frac{X^{(1)}(G_{vv(2)} - G_{uu(2)}) + X^{(2)}(G_{vv(1)} - G_{uu(1)})}{(G_{uu} - G_{vv})}, \quad (2.2.1.14)$$

$$X^{(4)} = \frac{X^{(1)}(G_{vv(3)} - G_{uu(3)}) + X^{(2)}(G_{vv(2)} - G_{uu(2)}) + X^{(3)}(G_{vv(1)} - G_{uu(1)})}{(G_{uu} - G_{vv})}. \quad (2.2.1.15)$$

O cálculo procede-se através da diagonalização da matriz  $\hat{H}^0$  a partir do qual obtém-se  $E_u^0$ ,  $E_v^0$ ,  $W^0 = E_v^0 - E_u^0$ ,  $\delta W = W - W^0$ ,  $\vec{U}^0$  e  $\vec{V}^0$ . O valor de  $X^{(1)}$  é então calculado da equação (2.2.1.11) e  $\vec{U}^{(1)}$  e  $\vec{V}^{(1)}$  utilizando os procedimentos padrão de teoria de perturbação. Este processo pode ser repetido para qualquer ordem desejada.

### 2.3 – Probabilidade de Transição Média

A probabilidade de uma transição que ocorre em uma direção particular do campo magnético estático depende da orientação do vetor campo magnético da radiação,  $B_I$ , a qual pode ter qualquer direção perpendicular ao campo magnético

estático,  $B_0$ . Para um espectro de uma amostra policristalina é necessário apenas a média destas probabilidades de transição, como definido pela equação (2.3.1):

$$\langle M_\alpha \rangle = \int_0^\pi \left| \langle i | H_1(\vec{B}_1) | j \rangle \right|^2 d\chi. \quad (2.3.1)$$

Normalmente  $\hat{H}_1(\vec{B}_1) = \beta \vec{B}_1 \cdot \hat{g} \cdot \vec{S}$ . Expressando as direções de  $B_0$  e  $B_1$  em termos dos ângulos de Euler ( $\theta$ ,  $\phi$  e  $\chi$ ) relativos aos eixos do tensor  $g$ ,

$$\vec{B}_0 = B_0 (\sin \theta \cos \phi; \sin \theta \sin \phi; \cos \theta), \quad (2.3.2)$$

$$\vec{B}_1 = B_1 (\cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \theta \sin \chi; \cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi; -\sin \theta \cos \chi), \quad (2.3.3)$$

desta forma obtemos

$$\langle M_\alpha \rangle = \beta^2 B_1^2 \int_0^\pi \left| \langle i | (\cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \theta \sin \chi) g_x S_x + (\cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi) g_y S_y - \sin \theta \cos \chi g_z S_z | j \rangle \right|^2 d\chi. \quad (2.3.4)$$

Utilizando

$$\int_0^\pi \cos^2 \chi d\chi = \int_0^\pi \sin^2 \chi d\chi = \frac{\pi}{2} \quad (2.3.5)$$

e

$$\int_0^\pi \cos \chi \sin \chi d\chi = 0,$$

teremos para a probabilidade de transição média:

$$\langle M_\alpha \rangle = \frac{\pi}{2} \beta^2 B_1^2 \left[ \left| \langle i | g_x S_x \cos \theta \cos \phi + g_y S_y \cos \theta \sin \phi - g_z S_z \sin \theta | j \rangle \right|^2 + \left| \langle i | g_x S_x \sin \phi - g_y S_y \cos \phi | j \rangle \right|^2 \right]. \quad (2.3.6)$$

## 2.4 – Formas de Linha

Em muitos casos de interesse, a intensidade da absorção em função do campo magnético,  $B$ , pode ser descrita por uma das duas formas de linha [1]:

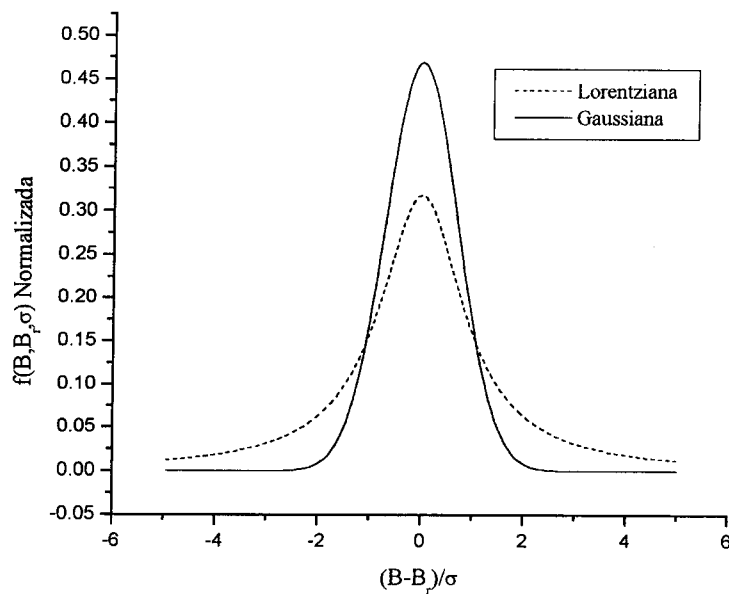
Lorentziana,

$$f(B, B_r, \sigma) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma}{\sigma^2 + (B - B_r)^2}, \quad (2.4.1)$$

e Gaussiana,

$$f(B, B_r, \sigma) = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{1}{\sigma} \exp\left[-\frac{\ln(2)(B - B_r)^2}{\sigma}\right]. \quad (2.4.2)$$

As duas formas de linhas são normalizadas (área unitária) e estão mostradas na Figura 2. Os parâmetros  $\sigma$  e  $B_r$  correspondem à meia largura de linha e à posição do campo ressonante, respectivamente.



**Figura 2: Formas de linha Gaussiana e Lorentziana.**

Quando utiliza-se modulação de campo em conjunto com um sistema de detecção de fase em um experimento de RPE [2], o espectro obtido corresponde à

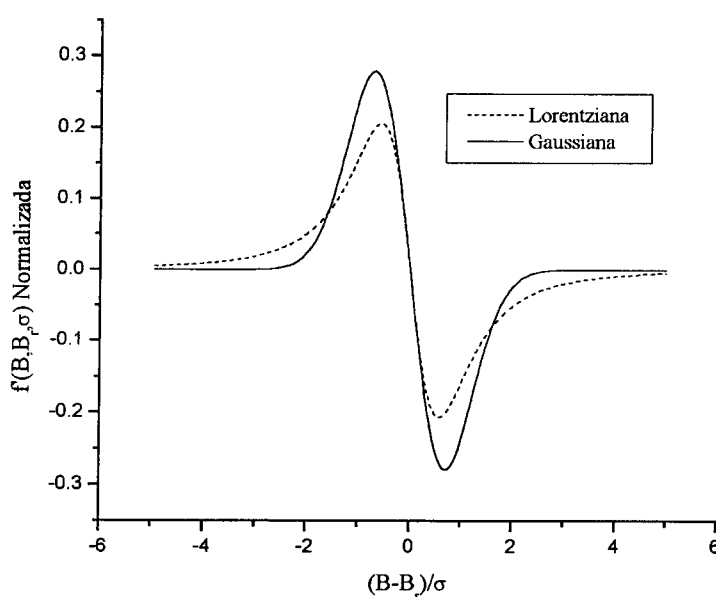
primeira derivada da absorção, como mostra a Figura 3. Assim, as formas de linhas para esse caso são dadas pelas seguintes expressões:

Lorentziana,

$$f'(B, B_r, \sigma) = -\frac{1}{\pi} \frac{2\sigma(B - B_r)}{[\sigma^2 + (B - B_r)^2]^2}, \quad (2.4.3)$$

Gaussiana,

$$f'(B, B_r, \sigma) = -\frac{2\ln(2)^{3/2}(B - B_r)}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left[\frac{-\ln(2)(B - B_r)^2}{\sigma}\right]. \quad (2.4.4)$$



**Figura 3: Primeira derivada das formas de linha Gaussiana e Lorentziana.**

### 2.5 – Largura de Linha

Várias convenções tem sido utilizadas para especificar a largura de linha intrínseca nas simulações de espectros. Em alguns simuladores os parâmetros de entrada, incluindo a largura de linha, são expressos em unidades de campo magnético e/ou frequência. Como veremos a seguir, a forma correta ou, a que induz menos erros

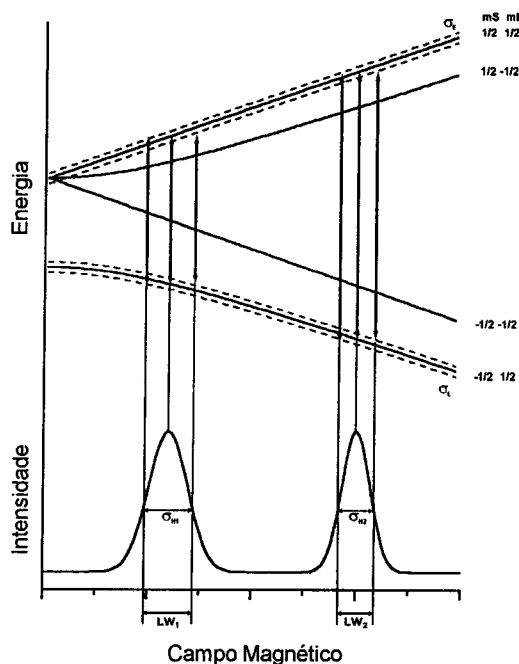
de interpretação é a unidade de frequência. Isto ocorre porque em uma primeira análise o alargamento da linha é consequência direta de uma distribuição espectral dos níveis de energia, seja esta ditada por interações não resolvidas que não foram incluídas no hamiltoniano simulado ou simplesmente ditada pelo princípio de incerteza de Heisenberg. Portanto, considera-se mais apropriado expressar a largura de linha em unidades de energia (ou frequência) para manter-se coerente com a origem física do processo de alargamento da linha. Entretanto, muitas vezes é mais prático utilizar unidades de campo magnético para expressar a largura de linha, o que causa uma certa confusão na análise dos espectros porque entre estas duas unidades não existe necessariamente uma relação linear. Se tomarmos a largura de linha, expressa em energia (ou frequência),  $\sigma_\nu$ , como aquela intrínseca do problema, então a correspondente  $\sigma_B$  passa a ser uma função do campo aplicado. A conversão entre os parâmetros pode ser realizado através de [4]:

$$\sigma_B = \left| \frac{\partial B_r}{\partial \nu} \right| \sigma_\nu, \quad (2.5.1)$$

onde  $\nu$  é frequência do espectrômetro e  $B_r$  é a posição do campo. Esse fator deve ser calculado para cada transição utilizando-se a teoria de perturbação de autocampos [11]. A Figura 4 ilustra, no caso em que a dependência da energia com o campo magnético não for linear, como  $\sigma_B$  pode variar mesmo para um valor fixo de  $\sigma_\nu$ .

Em certos casos de interesse é necessário considerar que a largura de linha possui dependência orientacional. Esta situação pode ocorrer quando existe um alargamento adicional da linha causado, por exemplo, devido a interações hiperfinas não resolvidas [1]. Para certas classes de substâncias, como por exemplo radicais livres em compostos orgânicos, este efeito pode ser a principal causa do alargamento

das linhas. Assim, modelos utilizados para determinar a largura de linha, originalmente desenvolvidos para espécies paramagnéticas diluídas, tem sido utilizados em programas de simulação de espectros de RPE.



**Figura 4: Variação  $\sigma_B$  de com o campo magnético, para  $\sigma_v$  constante.**

Vários programas, entre eles XSophe e Simfonia, utilizam a seguinte expressão para a largura de linha:

$$\sigma_v^2 = \frac{(\sigma_x^2 g_x^2 l_x^2 + \sigma_y^2 g_y^2 l_y^2 + \sigma_z^2 g_z^2 l_z^2)}{g^2}, \quad (2.5.2)$$

onde  $g^2 = (g_x^2 l_x^2 + g_y^2 l_y^2 + g_z^2 l_z^2)$ ,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  são parâmetros de entrada de largura de linha (em unidades de frequência) e  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$  são os cossenos diretores do campo magnético com relação aos eixos principais da matriz  $g$ .

Uma outra fonte de alargamento de linha está relacionada com o fato de não existirem valores únicos para os elementos dos tensores  $g$  e  $A$  capazes de descrever univocamente o comportamento de todos os sítios paramagnéticos. Esta situação,



conhecida na literatura (em inglês) por *g-A strain*, ocorre frequentemente em materiais amorfos ou semi-amorfos, ou até mesmo em materiais cristalinos devido a imperfeições da matriz. Uma forma de simular esta situação seria estabelecer uma distribuição previamente definida de valores dos tensores e realizar uma amostragem estatística através de um procedimento computacional. Este método, com certeza, seria muito lento por isso, outras soluções têm sido propostas. Uma proposta é a originalmente desenvolvida por Froncisz e Hyde [12] e tem sido utilizado com sucesso para explicar alterações nas larguras de linha em sistemas de  $S = \frac{1}{2}$ , particularmente no cobre e em complexos de cobalto de baixo spin [1, 12].

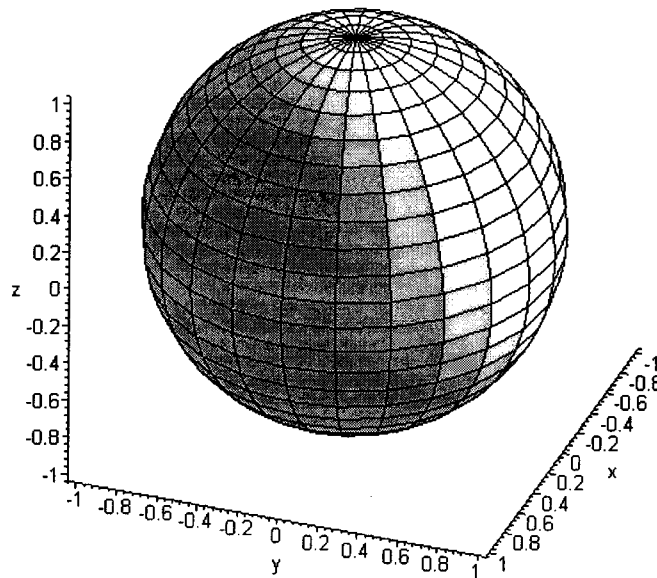
Para sistemas com  $S > \frac{1}{2}$ , a distribuição dos valores de  $D$  e  $E$ , que surgem devido à tensões locais nos sítios paramagnéticos, é provavelmente o fator que mais contribui para variações na largura de linha [13].

## 2.6 – Grades Esféricas

A simulação de espectros de ressonância magnética de amostras policristalinas consiste basicamente na soma de espectros de monocristais calculados para diferentes orientações do campo magnético externo com relação aos eixos principais das interações magnéticas. Isso ocorre devido a dificuldade ou impossibilidade de se realizar uma integração de forma analítica. Para que uma simulação produza, com um número mínimo de pontos, parâmetros confiáveis para hamiltonianos de spin anisotrópicos, essas orientações devem estar preferencialmente distribuídas uniformemente sobre uma superfície esférica. Porém, a distribuição uniforme de um grande número de pontos sobre uma superfície esférica não possui solução analítica [16], o que tem levado diversos autores a proporem e avaliarem

métodos diferentes para solução numérica deste problema [7, 9, 10, 15, 16, 17]. A seguir serão mostrados alguns dos métodos mais utilizados para esse fim.

### 2.6.1 – Método de Distribuição Planar



**Figura 5: Método de distribuição Planar.**

O mais simples e popular método de partição é aquele utilizado na localização geográfica, o qual envolve a divisão do ângulo polar  $\theta$ , que varia de 0 a  $\pi$ , em  $N$  partes iguais e o ângulo azimutal  $\phi$ , que varia de 0 a  $2\pi$ , em  $M$  partes iguais, formando assim uma grade com  $(N \times M)$  pontos [10]. Contudo, como pode ser visto na Figura 5, a densidade de pontos no equador é muito menor que nos pólos, o que implica numa grande diferença entre ângulos sólidos subtendidos pelos pontos da grade. Isso faz com que seja necessária a utilização de fatores de peso e um número maior de pontos para obter-se espectros confiáveis quando comparado à outros métodos.

### 2.6.2 – Método de Distribuição Triangular

Este método consiste em dividir uma superfície esférica em pequenos triângulos. Para isso, considere o octaedro da Figura 6 disposto de forma que seus 6 vértices situem-se ao longo dos eixos e que possuam distância unitária da origem [9]. Dessa forma as faces triangulares do octaedro podem ser particionadas de forma bastante simples. A Figura 7 mostra contornos igualmente espaçados por uma constante  $x$ , em  $x = i/N$  onde  $N$  é o número de partições e  $0 \leq i \leq N$ , sobre a face do octante  $x > 0, y > 0, z > 0$ . Contornos de constante  $y$  em  $y = j/N$  e constante  $z$  em  $z = k/N$  podem ser conseguidos da mesma forma. Esses três contornos combinados formam uma grade de  $N^2$  triângulos equiláteros sobre a face do octaedro. Cada interseção da grade é definida por suas coordenadas  $x$  e  $y$ , visto que a coordenada  $z$  sempre pode ser obtida a partir da equação  $x + y + z = 1$ . Assim as interseções podem ser indexadas pelos inteiros  $i$  e  $j$  com  $i \geq 0, j \geq 0$  e  $i + j \leq N$ . O índice associado à coordenada  $z$  é então dado por  $k = N - i - j$ . A distância da origem até as interseções da grade é dada por

$$R = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)} = \frac{\sqrt{(i^2 + j^2 + k^2)}}{N} = \frac{\sqrt{(i^2 + j^2 + (N - i - j)^2)}}{N}. \quad (2.6.2.1)$$

Os cosenos dos ângulos que descrevem o vetor da origem até as interseções da grade são dados por

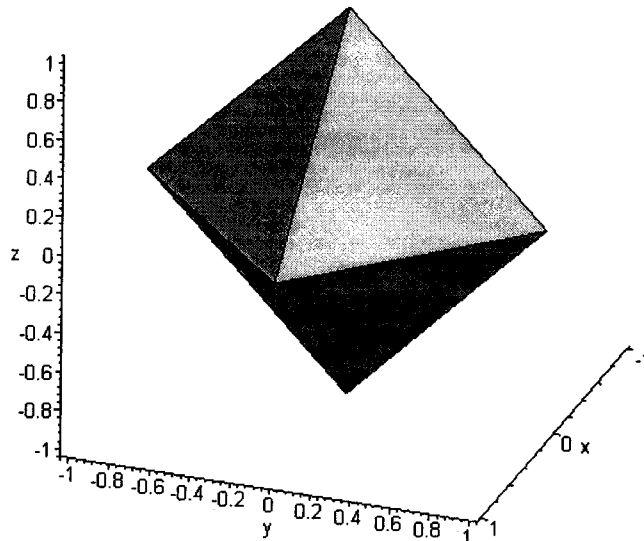
$$\cos(\theta) = \frac{(N - i - j)}{R}, \quad (2.6.2.2)$$

$$\sin(\theta) = \sqrt{\left[1 - \frac{(N - i - j)^2}{R^2}\right]}, \quad (2.6.2.3)$$

$$\cos(\phi) = \frac{i}{NR \sin(\theta)}, \quad (2.6.2.4)$$

$$\text{sen}(\phi) = \frac{j}{NR \text{sen}(\theta)}. \quad (2.6.2.5)$$

Observe que as funções trigonométricas podem ser obtidas diretamente a partir dos índices  $i$  e  $j$ , reduzindo assim o tempo de cálculo dessas funções.

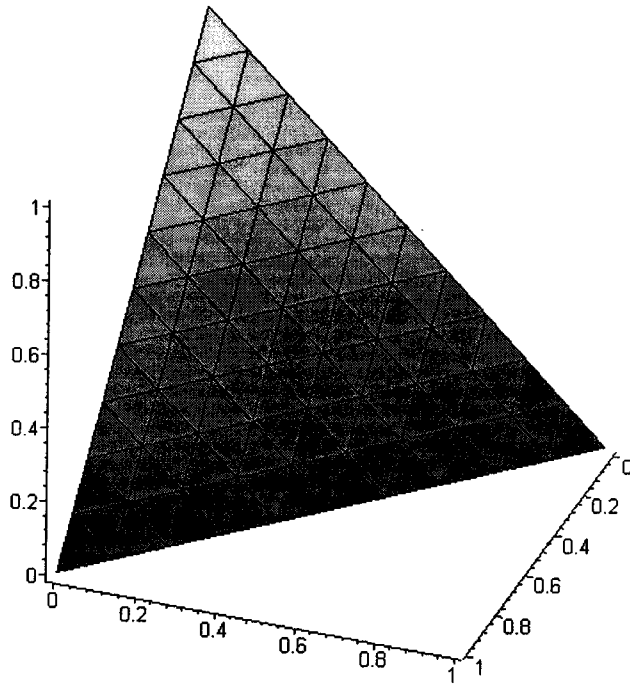


**Figura 6: Octaedro disposto de forma que seus 6 vértices situem-se ao longo dos eixos e que possuam distância unitária da origem.**

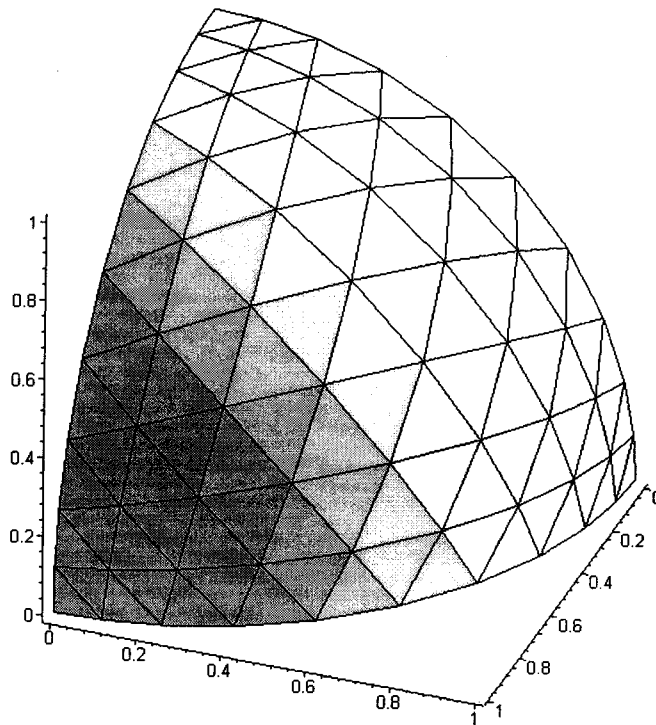
Apesar dos todos os triângulos sobre as faces do octaedro possuírem a mesma área, eles não estão todos subtendidos ao mesmo ângulo sólido, e dessa forma torna-se necessário o cálculo de um fator de peso para cada triângulo, Figura 8. A expressão exata para o ângulo sólido é bastante complicada, mas uma excelente aproximação pode ser facilmente obtida quando as arestas dos triângulos são pequenas comparadas com  $R$  [9]:

$$w_{ij} = \frac{1}{R_{ij}^3}. \quad (2.6.2.6)$$

Dessa forma uma média dos fatores de peso dos três vértices pode ser utilizada para cada triângulo.



**Figura 7: Face do octaedro subdividido em triângulos equiláteros.**



**Figura 8: Método de distribuição Triangular.**

### 2.6.3 – Método de Distribuição SOPHE

De forma semelhante ao método “Iglu” [1], este método [10] pode ser descrito de forma muito simples: dado  $N$  valores para o ângulo polar,  $\theta$ , o número de valores para o ângulo azimutal,  $\phi$ , aumenta em passos de 1 a partir de  $\theta = 0$  até  $N$  para  $\theta = \pi/2$ , gerando assim uma grade com  $N(N+1)/2$  pontos que preenchem um octante de uma superfície esférica unitária. Essa grade pode então ser dividida em  $(N-1)^2$  triângulos, o mesmo número encontrado no método triangular [9]. O nome deste método é proveniente da semelhança que a grade formada possui com a cobertura do *Australian Sydney Opera House*, Figura 9.

A vantagem de se utilizar SOPHE para particionar uma superfície esférica não está somente no fato de que os triângulos subtendidos possuem aproximadamente o mesmo ângulo sólido mas, principalmente, na facilidade de se aplicar um sistema de interpolação *spline* e linear combinados [3].

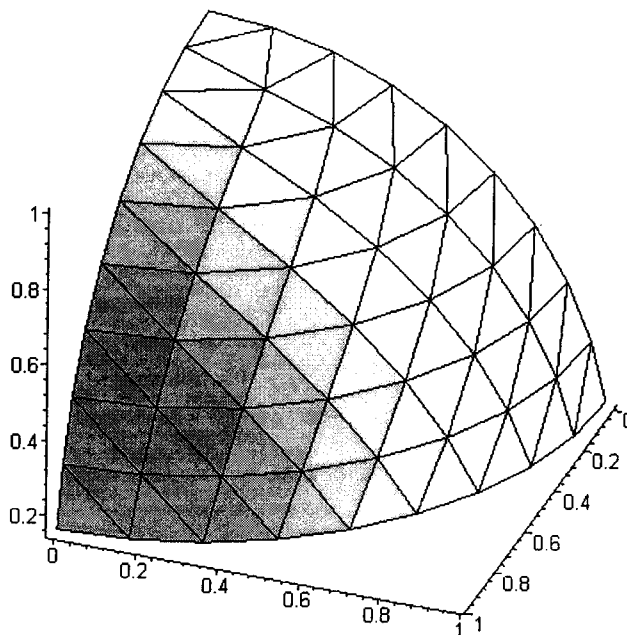


Figura 9: Método de distribuição SOPHE.

#### 2.6.4 – Método de Distribuição Repulsão

Este método utiliza uma abordagem numérica simples para conseguir espectros confiáveis com um número mínimo de orientações [15]. Ele consiste na realização de ângulos sólidos iguais para um dado número de pontos sobre uma superfície esférica. Assim, o método estabelece um conjunto de pontos para o qual cada ponto possui a maior distância possível com os seus vizinhos. Fisicamente essa situação ocorre para o estado de equilíbrio de um sistema de partículas sujeitas à forças repulsivas, sobre uma superfície esférica. A força repulsiva poderia, por exemplo, ser inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os pontos, similarmente ao caso da repulsão Coulombiana entre partículas de mesma carga. Esse exemplo representa a base para este método no qual o estado de equilíbrio é determinado iterativamente movendo-se as partículas sobre influência de forças repulsivas provenientes das outras partículas sobre a superfície. Quando o sistema alcança o equilíbrio, as partículas estão distribuídas com a máxima distância uma das outras.

Considere  $N$  partículas distribuídas aleatoriamente sobre uma superfície esférica de raio unitário, sendo o centro desta a origem  $O$  e  $P_k$  as coordenadas da partícula  $k$ . Introduzindo-se uma força repulsiva entre as partículas  $i$  e  $j$ , e admitindo pequenos deslocamentos, elas irão separar-se ao longo da direção

$$\Delta \vec{P}_i = (\vec{OP}_j \times \vec{OP}_i) \times \vec{OP}_i. \quad (2.6.4.1)$$

Esta equação é válida desde que o deslocamento de cada partícula seja suficientemente menor que o da direção tangencial, o que limita o movimento sobre a superfície esférica. Valendo a hipótese, a repulsão entre as  $N$  partículas deslocará a partícula  $i$  para a nova posição

$$\overrightarrow{OP}_i^{new} = \frac{\overrightarrow{OP}_i^{old} + \overrightarrow{\Delta P}_i}{\left| \overrightarrow{OP}_i^{old} + \overrightarrow{\Delta P}_i \right|} \quad (2.6.4.2)$$

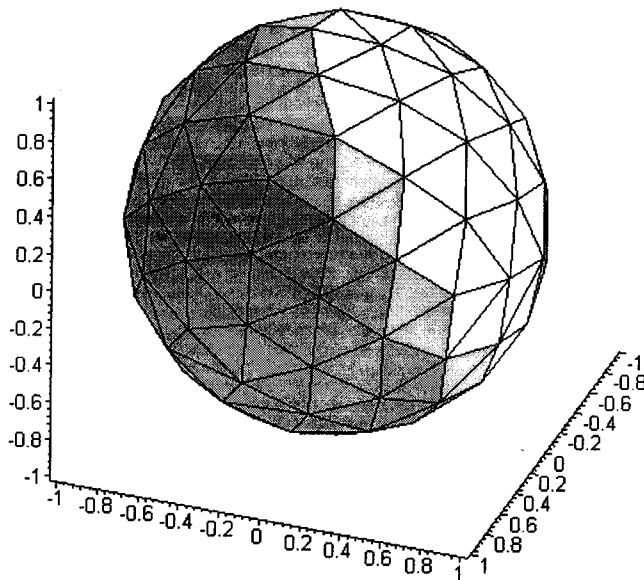
sendo o deslocamento total da partícula  $i$  sendo definida como

$$\overrightarrow{\Delta P}_i = C \sum_{j \neq i} \frac{1}{g_{ij}^2} \frac{\overrightarrow{\Delta P}_j}{\left| \overrightarrow{\Delta P}_j \right|}, \quad (2.6.4.3)$$

onde  $C$  é um fator de escala que assegura que todos os deslocamentos serão suficientemente pequenos e  $g_{ij}$  é o ângulo entre os vetores  $\overrightarrow{OP}_i$  e  $\overrightarrow{OP}_j$ ,

$$g_{ij} = \cos^{-1}(\overrightarrow{OP}_i \cdot \overrightarrow{OP}_j), \quad (2.6.4.4)$$

o qual é proporcional ao deslocamento da partícula. Utilizando as equações acima podemos elaborar um procedimento que, a partir de um conjunto inicial de orientações, determina-se iterativamente o estado de equilíbrio correspondente à máxima separação entre todos os pontos.



**Figura 10: Método de distribuição Repulsão.**



Para cada passo da iteração, os deslocamentos para todos os pontos são calculados utilizando-se um valor apropriado de  $C$  a fim de garantir uma convergência “suave”. Este procedimento é repetido até que ocorra a convergência.

Com relação aos outros métodos, o método da repulsão fornece uma distribuição mais uniforme sobre a superfície esférica. Isso implica que, todos os fatores de peso podem ser considerados iguais. Na prática isso pode ser uma boa aproximação, embora um desempenho levemente melhor possa ser obtido utilizando-se um conjunto de fatores de peso refinado, que leve em consideração as pequenas variações nos ângulos sólidos. Uma primeira indicação das pequenas variações nos ângulos sólidos torna-se aparente através da contagem do número de vizinhos mais próximos (Figura 10). Embora a grande maioria dos pontos possuam seis vizinhos, há uma pequena fração de pontos que possuem cinco e/ou sete vizinhos, dependendo do número total de pontos.

Como a orientação de cada ponto é definida através de repulsão com todos os outros pontos, é intuitivo relacionar o fator de peso com a força de repulsão provocada pelos primeiros vizinhos. Assim, se o ângulo sólido para um dado ponto  $i$  é assumido inversamente proporcional por uma ordem  $b$  para sua repulsão com todos os outros pontos, pode-se definir o fator de peso por

$$w_{ij} \propto \left( \sum_{k \neq i} (\vartheta_{ik})^{-2} \right)^{-b}, \quad (2.6.4.5)$$

com  $k=1, \dots, N$ ,  $j=1$ . Os criadores do método propõem empiricamente  $b=3$  para uma melhor eficiência do processo de média.

### 2.6.5 – Método de Distribuição Espiral

Inspirado no preenchimento hexagonal [16], este método [7] introduz uma forma simples de distribuir pontos sobre uma superfície esférica, e leva uma

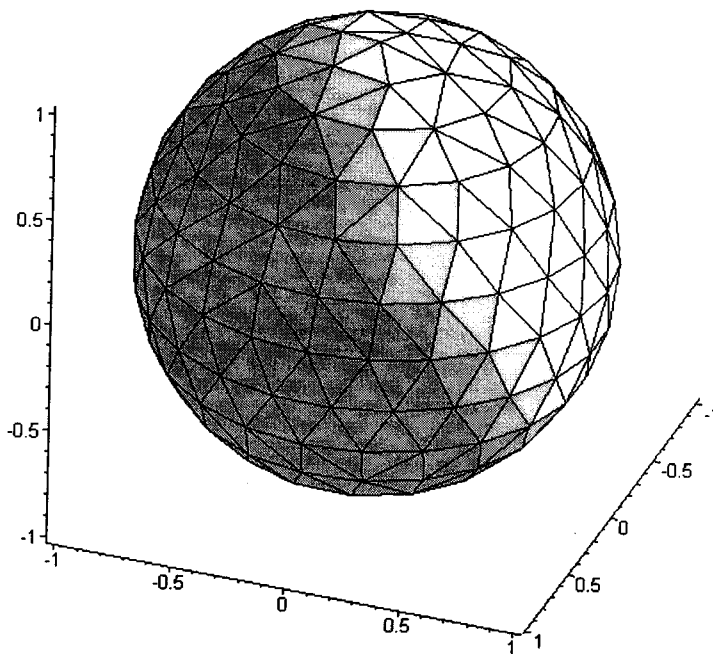
vantagem considerável sobre outros métodos quando  $N$  é muito grande. Utilizando coordenadas esféricas temos:

$$\theta_k = \arccos(h_k), \quad (2.6.5.1)$$

$$h_k = -1 + \frac{2(k-1)}{(N-1)}, \quad 1 \leq k \leq N, \quad (2.6.5.2)$$

$$\phi_k = \left( \phi_{k-1} + \frac{3.6}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{1-h_k^2}} \right) (\text{mod } 2\pi), \quad 2 \leq k \leq N-1, \quad \phi_1 = \phi_N = 0. \quad (2.6.5.3)$$

A Figura 11 mostra um conjunto de pontos para  $N = 200$ .



**Figura 11: Método de distribuição Espiral.**

A construção da grade em espiral tem a seguinte interpretação geométrica. Corta-se uma esfera em  $N$  planos horizontais espaçados de  $2/(N-1)$ , formando  $N$  círculos de latitude na esfera. Cada latitude contém precisamente um ponto da espiral. Para se obter o  $k$ -ésimo ponto da espiral, sobe-se através do meridiano, a partir do ponto  $(\theta_{k-1}, \phi_{k-1})$ , até a próxima latitude e segue-se no sentido horário por uma distância fixa até alcançar o ponto  $(\theta_k, \phi_k)$  (Figura 12). Essa distância fixa é o

valor que deve ser designado à  $(\phi_k - \phi_{k-1})\sqrt{1-h_k^2}$ , e, como sugerido [16], deve estar próximo de

$$\delta_N = \left(\frac{8\pi}{\sqrt{3}}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}} \approx 3.809 \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (2.6.5.4)$$

isto é,

$$(\phi_k - \phi_{k-1})\sqrt{1-h_k^2} \approx \frac{3.809}{\sqrt{N}}. \quad (2.6.5.5)$$

A escolha por uma constante menor que 3.809, isto é 3.6, na equação (2.6.5.3) é baseada na experimentação numérica e pode ser vista como uma acomodação pelo fato das distâncias contraírem-se quando uma rede hexagonal é ortogonalmente projetada de um plano tangente à esfera. De forma mais geral, pode-se introduzir um parâmetro  $C$  no lugar de 3.6 e ajustar seu valor apropriadamente para outras aplicações.

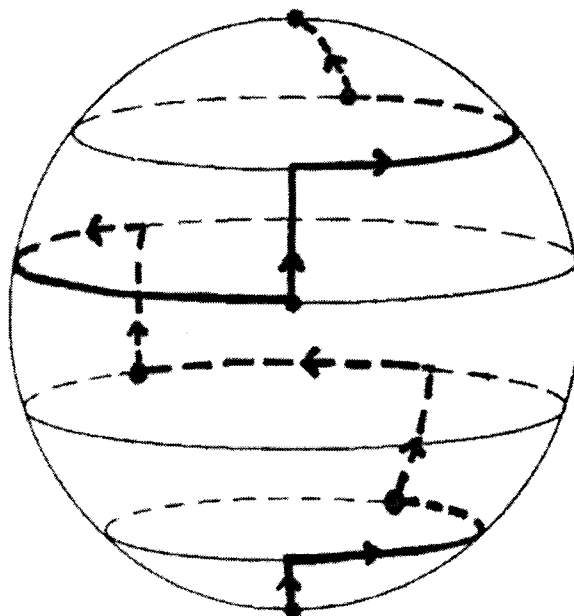


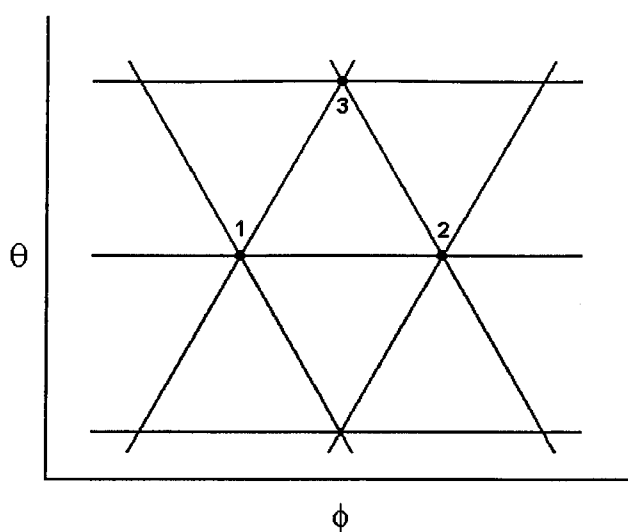
Figura 12: Procedimento de distribuição em espiral para  $N = 6$ .

## 2.7 – Interpolação

Para que as técnicas propostas anteriormente produzam resultados confiáveis é necessário, em diversas situações, que o número de orientações seja muito grande. Isto implicaria em prolongar a duração da execução da simulação ao ponto de torná-la inviável do ponto de vista prático. Uma alternativa a esta situação tem sido discutida por diversos autores [4, 7, 9, 10, 14]. Nestes métodos, a maior parte das posições de campo, intensidades e larguras de linha é determinada a partir da interpolação realizada através de autovalores e autovetores calculados exatamente somente para um pequeno número de orientações. Isto pode reduzir o tempo de processamento na maior parte dos casos. Neste trabalho foi utilizado o método de interpolação bidimensional desenvolvido por Alderman *et al.* [9] descrito a seguir.

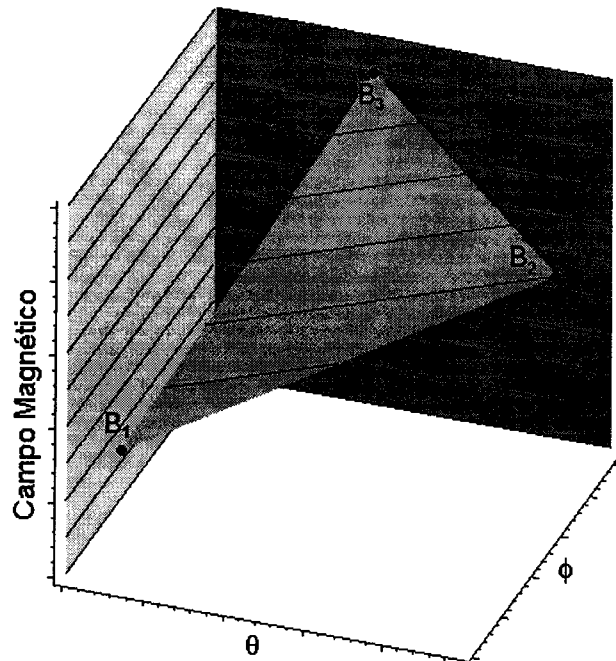
### 2.7.1 – Interpolação Bidimensional

Para o caso unidimensional, somente dois pontos são necessários para se definir um intervalo. Para duas dimensões, a forma mais simples de definir um intervalo, é através dos três pontos dos vértices de um triângulo. Por isso, a superfície da esfera, ou seja, o plano  $\theta-\phi$  é usualmente particionado em triângulos, conforme já efetuado anteriormente, e as posições de campo calculadas para cada vértice como mostra a Figura 13.



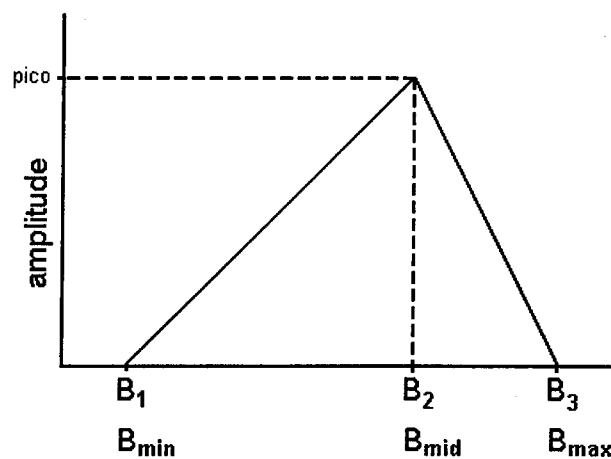
**Figura 13: Particionamento do plano  $\theta$ - $\phi$  em triângulos.**

É conveniente ordenar as posições de campo de forma ascendente e rotulá-las  $B_{min}$ ,  $B_{mid}$  e  $B_{max}$ . Uma função das posições de campo pode então ser linearmente interpolada aproximando-se essa função por um plano que contenha os três pontos. As *curvas de nível* de campo dentro do intervalo estão ilustrados na Figura 14 para o caso no qual  $B_{min} = B_1$ ,  $B_{mid} = B_2$  e  $B_{max} = B_3$ . O espectro daqueles monocristais que estão dentro do intervalo triangular situa-se inteiramente entre  $B_{min}$  e  $B_{max}$ . Sua intensidade em um dado campo é proporcional ao comprimento da curva de nível naquele campo. O espectro é portanto uma *tenda* triangular, como mostrado na Figura 15, cujo os limites situam-se no campo mais baixo e mais alto,  $B_{min}$  e  $B_{max}$ , e cujo pico situa-se no campo intermediário,  $B_{mid}$ . Para que a tenda tenha área unitária, a altura de seu pico deve ser igual a  $2/(B_{min} - B_{max})$ . Esse resultado é independente da forma do intervalo triangular.



**Figura 14:** Curvas de nível de campo magnético constante em um intervalo triangular definido pelos campos  $B_1$ ,  $B_2$ , e  $B_3$ .

O espectro de pó é então obtido somando-se todas as tendas correspondentes aos espectros de um conjunto de intervalos triangulares que cobrem a superfície esférica.



**Figura 15:** Tenda correspondente ao espectro dos pontos dentro do triângulo.

A representação discreta do espectro é obtida através da divisão do eixo do campo magnético em pequenos intervalos iguais e do cálculo da contribuição dos

espectros das tendas em cada intervalo. Um intervalo é definido pelo seu limite inferior,  $B_{low}$ , e seu limite superior,  $B_{high}$ . Por convenção um intervalo contém seu limite inferior,  $B_{low}$ , mas não seu limite superior,  $B_{high}$ , o qual está contido no próximo intervalo. A parte da área da tenda que situa-se dentro de um dado intervalo depende de cinco campos: aquelas que definem o intervalo,  $B_{low}$  e  $B_{high}$ , e aquelas associadas à tenda,  $B_{min}$ ,  $B_{mid}$  e  $B_{max}$ . Uma tenda pode ser tão estreita que toda sua área caia dentro de um único intervalo, ou pode ser larga, estendendo-se por um grande número de intervalos, cada qual recebendo uma fração da área da tenda.

Dependendo de como o campo dispõe-se em relação à tenda, existem dez casos distintos. Todos os casos podem ser calculados com as seguintes equações para a fração de área da tenda que cai dentro cada intervalo:

$B_{low} \leq B_{min}$ ,  $B_{max} < B_{high}$ ; o intervalo contém

$$\text{Área} = 1. \quad (2.7.1.1)$$

$B_{high} \leq B_{min}$ ; o intervalo inteiro cai em campo abaixo da tenda, e assim o intervalo não contém  $B_{min}$ ,  $B_{mid}$  nem  $B_{max}$ :

$$\text{Área} = 0. \quad (2.7.1.2)$$

$B_{low} \leq B_{min} < B_{high} < B_{mid}$ ; o intervalo contém  $B_{min}$  mas não  $B_{mid}$  nem  $B_{max}$ :

$$\text{Área} = \frac{(B_{high} - B_{min})^2}{(B_{max} - B_{min})(B_{mid} - B_{min})}. \quad (2.7.1.3)$$

$B_{min} < B_{low}$ ,  $B_{high} \leq B_{mid}$ ; o intervalo cai entre  $B_{min}$  e  $B_{mid}$ :

$$\text{Área} = \frac{(B_{high} - B_{low})(B_{high} + B_{low} - 2B_{min})}{(B_{max} - B_{min})(B_{mid} - B_{min})}. \quad (2.7.1.4)$$

$B_{low} \leq B_{min}$ ,  $B_{mid} < B_{high} \leq B_{max}$ ; o intervalo contém  $B_{min}$  e  $B_{mid}$ , mas não  $B_{max}$ :

$$\text{Área} = \frac{(B_{mid} - B_{min})}{(B_{max} - B_{min})} + \frac{(B_{high} - B_{mid})(2B_{max} + B_{high} - B_{mid})}{(B_{max} - B_{min})(B_{max} - B_{mid})}. \quad (2.7.1.5)$$

$B_{\min} < B_{\text{low}} \leq B_{\text{mid}} < B_{\text{high}} \leq B_{\text{max}}$ ; o intervalo contém  $B_{\text{mid}}$ , mas não  $B_{\min}$  nem

$B_{\text{max}}$ :

$$\begin{aligned} \text{Área} = & \frac{(B_{\text{mid}} - B_{\text{low}})(B_{\text{mid}} + B_{\text{low}} - 2B_{\text{min}})}{(B_{\text{max}} - B_{\text{min}})(B_{\text{mid}} - B_{\text{min}})} \\ & + \frac{(B_{\text{high}} - B_{\text{mid}})(2B_{\text{max}} + B_{\text{high}} - B_{\text{mid}})}{(B_{\text{max}} - B_{\text{min}})(B_{\text{max}} - B_{\text{mid}})}. \quad (2.7.1.6) \end{aligned}$$

$B_{\min} < B_{\text{low}} \leq B_{\text{mid}}$ ,  $B_{\text{max}} < B_{\text{high}}$ ; o intervalo contém  $B_{\text{mid}}$  e  $B_{\text{max}}$ , mas não

$B_{\min}$ :

$$\text{Área} = \frac{(B_{\text{mid}} - B_{\text{low}})(B_{\text{mid}} + B_{\text{low}} - 2B_{\text{min}})}{(B_{\text{max}} - B_{\text{min}})(B_{\text{mid}} - B_{\text{min}})} + \frac{(B_{\text{max}} - B_{\text{mid}})}{(B_{\text{max}} - B_{\text{min}})}. \quad (2.7.1.7)$$

$B_{\text{mid}} < B_{\text{low}}$ ,  $B_{\text{high}} \leq B_{\text{max}}$ ; o intervalo cai entre  $B_{\text{mid}}$  e  $B_{\text{max}}$ :

$$\text{Área} = \frac{(B_{\text{high}} - B_{\text{low}})(2B_{\text{max}} + B_{\text{high}} - 2B_{\text{low}})}{(B_{\text{max}} - B_{\text{min}})(B_{\text{max}} - B_{\text{mid}})}. \quad (2.7.1.8)$$

$B_{\text{mid}} < B_{\text{low}} \leq B_{\text{max}} < B_{\text{high}}$ ; o intervalo contém  $B_{\text{max}}$ , mas não  $B_{\text{mid}}$  nem  $B_{\min}$ :

$$\text{Área} = \frac{(B_{\text{max}} - B_{\text{low}})^2}{(B_{\text{max}} - B_{\text{min}})(B_{\text{max}} - B_{\text{mid}})}. \quad (2.7.1.9)$$

$B_{\text{max}} < B_{\text{low}}$ ; o intervalo inteiro cai em campos acima da tenda, e portando o intervalo não contém  $B_{\min}$ ,  $B_{\text{mid}}$  nem  $B_{\text{max}}$ :

$$\text{Área} = 0. \quad (2.7.1.10)$$

Quando a intensidade do espectro é função da orientação do campo magnético, a área de cada tenda é tomada como proporcional à média das três intensidades nos vértices do intervalo triangular.

Nota-se portanto a importância do particionamento da superfície esférica em intervalos triangulares. Sendo que três pontos determinam um plano, um intervalo triangular torna possível a interpolação linear da função do campo.



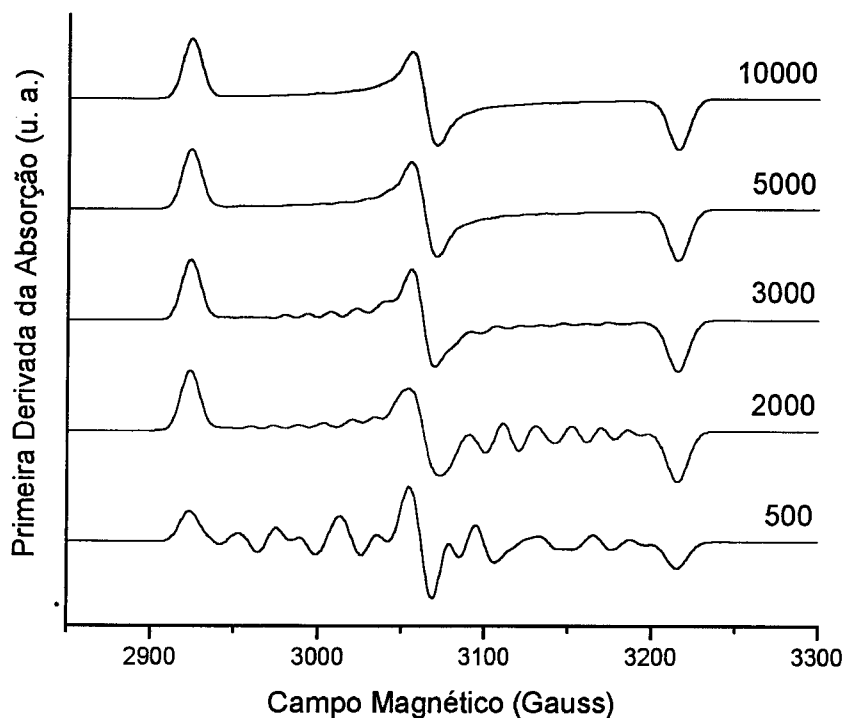
## Capítulo 3 – Resultados

### 3.1 – SimEPR

De posse dos procedimentos mostrados no capítulo anterior, foi desenvolvido um programa para simulação de espectros de RPE de pó (SimEPR). Esse programa constrói o espectro a partir dos parâmetros do hamiltoniano de spin fornecidos pelo usuário, bem como por outros parâmetros: forma de linha, largura de linha, limites para varredura do campo magnético, frequência do campo magnético oscilante, número de segmentos para localização de campos ressonantes e a opção por interpolação. O número de orientações e o método de distribuição são escolhidos dentre arquivos previamente gerados contendo as coordenadas para cada orientação e uma tabela com todos os triângulos formados a partir dessas orientações.

Esses arquivos são produzidos através de métodos de distribuição e de um procedimento de triangulação, conhecido como método de triangulação Delaunay tridimensional [18]. Esse método de triangulação fornece uma tabela com todos os triângulos adjacentes formados por qualquer conjunto de pontos estocástico, o que permite a utilização da interpolação triangular com qualquer método de distribuição de orientações. As figuras 8, 9, 10 e 11 foram produzidas utilizando esse método de triangulação.

A seguir mostraremos alguns resultados obtidos utilizando-se o programa SimEPR e também comparações com outros programas e resultados experimentais.

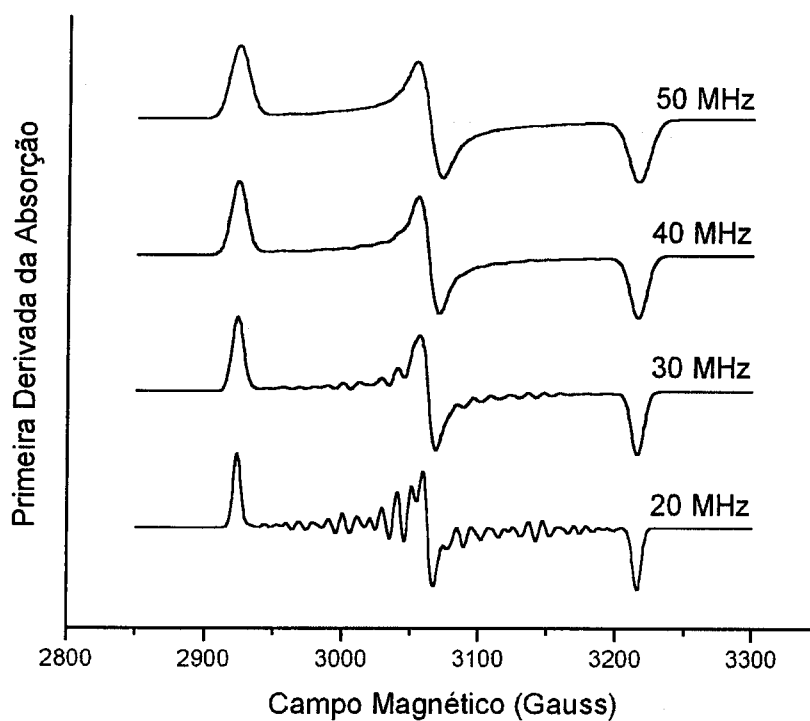


**Figura 16:** Espectros simulados com o programa SimEPR utilizando o método de distribuição em espiral com  $N$  variando de 500 pontos até 5.000 e com os parâmetros do Hamiltoniano de spin :  $S = \frac{1}{2}$ ,  $g_x = 2,00$ ,  $g_y = 2,20$ ,  $g_z = 2,10$ ,  $\sigma_\nu = 40$  MHz e  $\nu = 9.000$  MHz.

### 3.2 – Número de Orientações

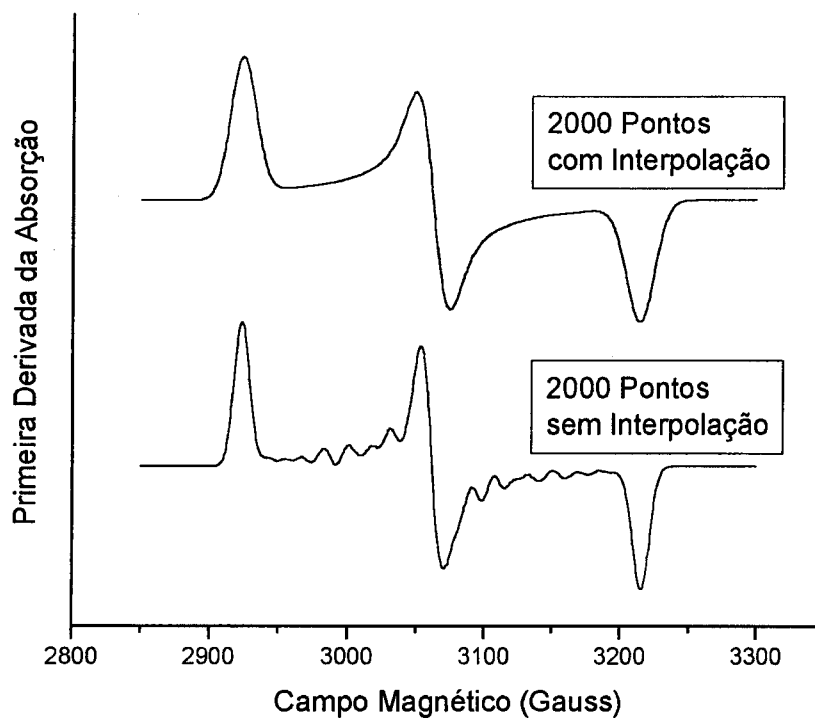
Como mencionado anteriormente, o número de orientações é um fator muito importante na qualidade do espectro simulado, e, de forma geral, quanto maior esse número, melhor a qualidade do espectro obtido. Na Figura 16 são mostrados cinco espectros simulados com os mesmos parâmetros exceto o número de orientações. Eles foram simulados utilizando o método de distribuição em espiral para  $N$  igual 500, 2.000, 3.000, 5.000 e 10.000 pontos, sem interpolação. Pode-se observar que, neste caso, para  $N$  menor que 5.000, os espectros possuem ondulações de amplitudes relevantes e que podem dificultar sua interpretação.

É importante salientar também que o número de orientações necessário para um espectro de boa qualidade está relacionado com a largura de linha, de tal forma que quanto menor a largura de linha, maior deverá ser o número de orientações, como mostra a Figura 17. Nessa figura são mostrados espectros simulados utilizando-se o método de distribuição em espiral com  $N = 5000$ , com os mesmos parâmetros do Hamiltoniano de spin para todos os espectros e a largura de linha variando de 20 MHz até 50 MHz.



**Figura 17:** Espectros simulados com o programa SimEPR utilizando o método de distribuição em espiral com  $N = 5.000$  e com larguras de linha variando de 20 MHz até 50 MHz e com os parâmetros do Hamiltoniano de spin :  $S = \frac{1}{2}$ ,  $g_x = 2,00$ ,  $g_y = 2,20$ ,  $g_z = 2,10$  e  $\nu = 9.000$  MHz.

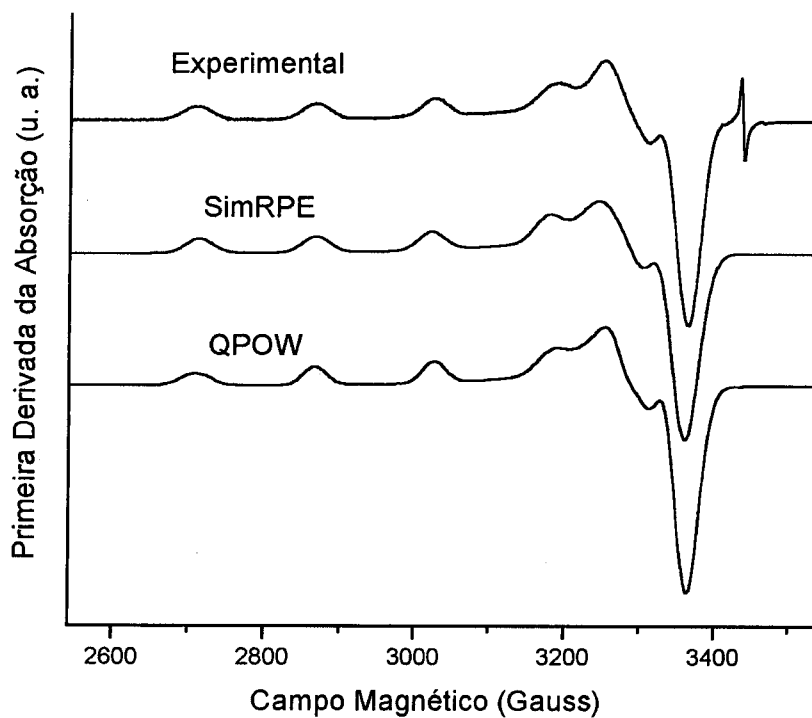
### 3.3 – Interpolação



**Figura 18:** Espectros simulados com o programa SimEPR utilizando o método de distribuição Repulsão para  $N = 2.000$  com interpolação e sem interpolação e com os parâmetros do Hamiltoniano de spin :  $S = \frac{1}{2}$ ,  $g_x = 2,00$ ,  $g_y = 2,20$ ,  $g_z = 2,10$ ,  $\sigma_\nu = 40$  MHz e  $\nu = 9.000$  MHz.

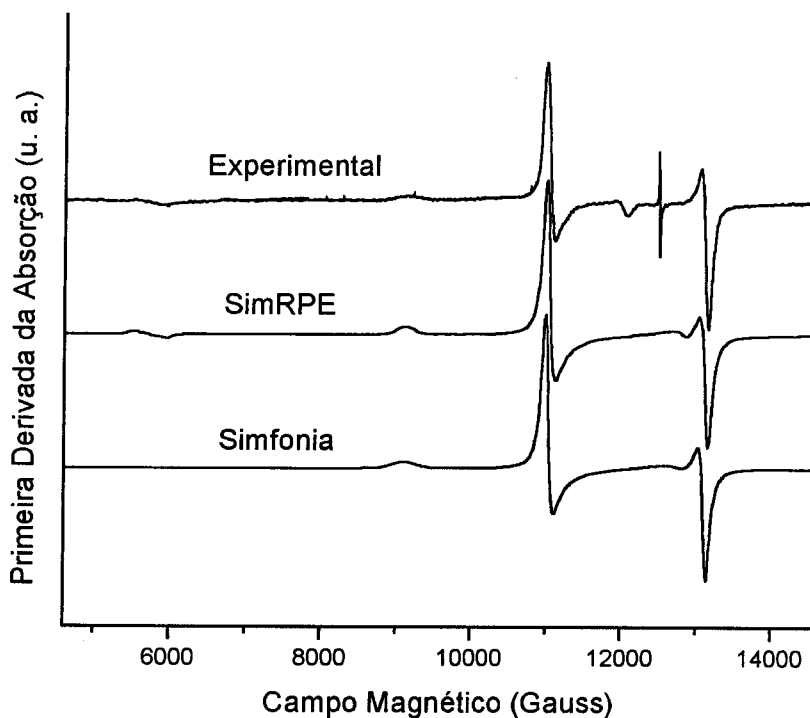
Na Figura 18 são mostradas duas simulações: uma utiliza o sistema de interpolação bidimensional discutido no Capítulo 2 e a outra não. Os dois espectros foram simulados com os mesmos parâmetros e utilizando o método de distribuição por repulsão, com 2.000 orientações. Pode-se observar claramente que o espectro que utiliza a interpolação possui maior qualidade, ou seja, não apresenta ondulações como o espectro produzido sem interpolação. Contudo, a utilização dessa técnica é vantajosa apenas para sistemas com spin alto, que demandam um grande tempo de computação na localização de campos ressonantes, ou com larguras de linha pequenas, que obrigam a utilização de um grande número de orientações.

## 3.4 – Complexo de Óxido de Cobre(II)-Trifenilarsina



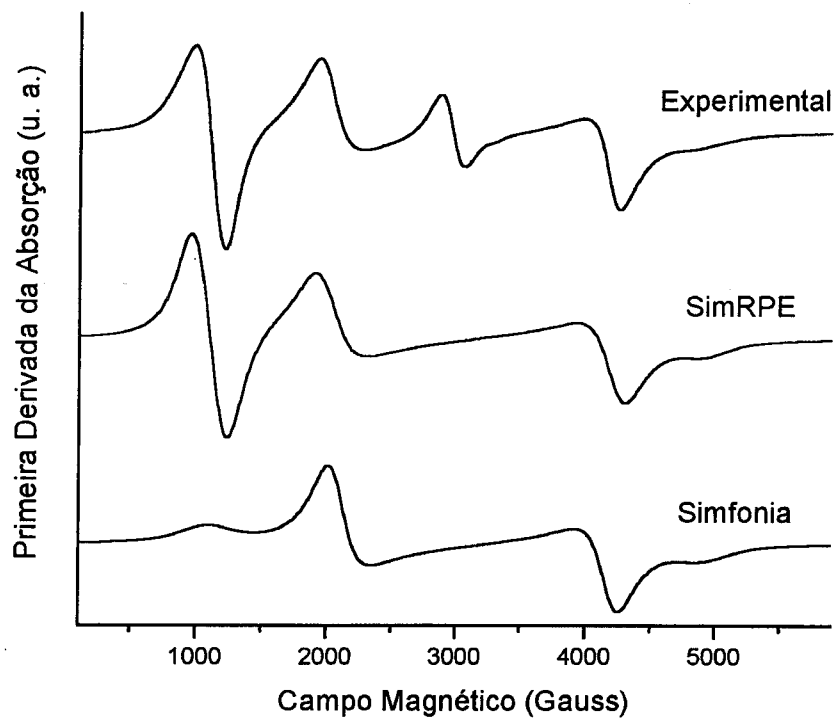
**Figura 19:** Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu(II)(tpa,0)}_4][\text{Cu(I)Cl}_2]_2$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e QPOW com os parâmetros:  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ ,  $g_x = 2,0657$ ,  $g_y = 2,0523$ ,  $g_z = 2,3110$ ,  $A_x = 70$  MHz,  $A_y = 57$  MHz,  $A_z = 500$  MHz,  $\sigma_v = 55$  MHz e  $\nu = 9.520,86$  MHz.

Na Figura 19 é mostrado o espectro do complexo de óxido de cobre(II)-Trifenilarsina medido experimentalmente em banda X, bem como simulações produzidas pelos programas QPOW [20, 21, 22] e SimEPR a partir dos mesmos parâmetros do hamiltoniano. Nota-se que as duas simulações possuem boa qualidade, pois ambas reproduzem o espectro experimental com fidelidade. A linha que aparece em  $g \approx 2$  é devido à utilização de um marcador de campo, e não foi previsto nas simulações.

3.5 – Dímero de Cobre:  $[\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4]$ 

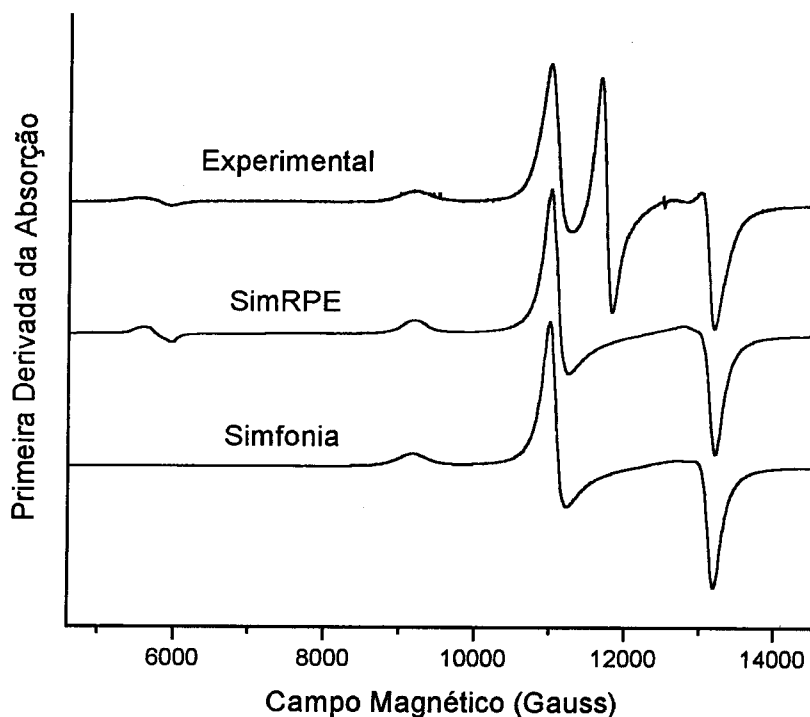
**Figura 20:** Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = 3/2$ ,  $g_x = 2,038$ ,  $g_y = 2,038$ ,  $g_z = 2,240$ ,  $A_x = 0,0$  MHz,  $A_y = 0,0$  MHz,  $A_z = 205$  MHz,  $D = 6.000$  MHz,  $E = 0.0$ ,  $\sigma_\nu = 80$  Gauss e  $\nu = 34.537$  MHz.

Na Figura 20 é mostrado o espectro do composto  $[\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4]$  medido experimentalmente em banda Q. Pode-se ver também na mesma figura as simulações produzidas pelos programas Simfonia[23] e SimEPR ajustadas com os mesmos parâmetros do hamiltoniano de spin. Comparando-se os espectros pode-se ver que o resultado produzido pelo programa SimEPR é mais fiel ao espectro experimental do que a simulação realizada através do programa Simfonia. Isso porque a simulação produzida pelo programa SimEPR mostra transições que não são resolvidas pelo programa Simfonia na região do espectro com campo magnético mais baixo.



**Figura 21:** Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{TzTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = 3/2$ ,  $g_x = 2,038$ ,  $g_y = 2,038$ ,  $g_z = 2,240$ ,  $A_x = 0,0 \text{ MHz}$ ,  $A_y = 0,0 \text{ MHz}$ ,  $A_z = 205 \text{ MHz}$ ,  $D = 6.000 \text{ MHz}$ ,  $E = 0.0$ ,  $\sigma_\nu = 230 \text{ Gauss}$  e  $\nu = 9.417 \text{ MHz}$ .

Na Figura 21 vemos o espectro experimental do mesmo composto mostrado na Figura 20, porém medido em banda X. Para realizar as simulações foi utilizado o mesmo conjunto de parâmetros determinados pelo programa SimEPR a partir do espectro obtido em banda Q. Pode-se observar com maior clareza que o espectro simulado através do SimEPR também possui maior fidelidade com o espectro experimental. A linha de absorção medida em torno de 3000 Gauss corresponde a uma transição de dois fótons, e por isso não está prevista no hamiltoniano utilizado para a simulação.

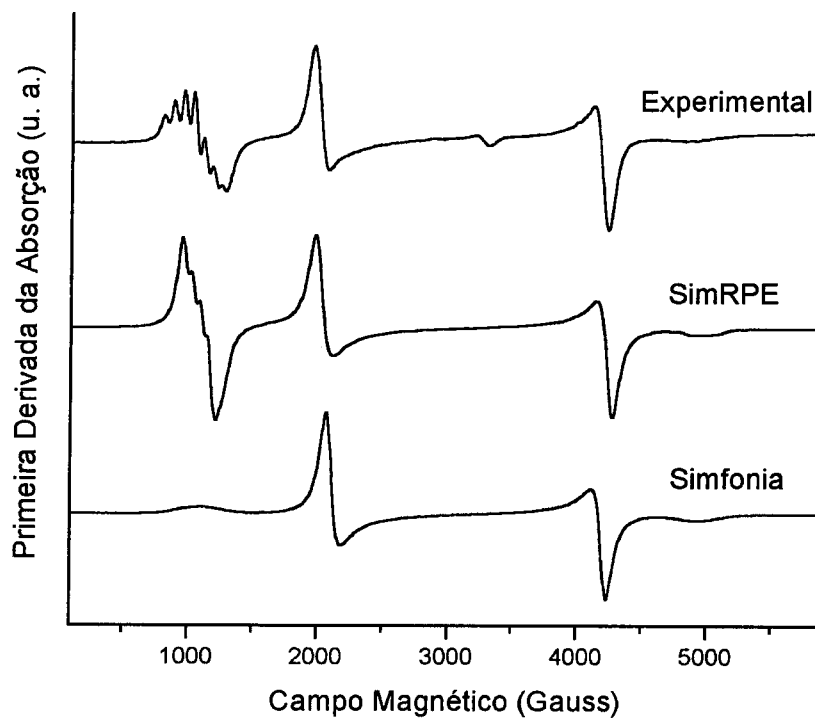
3.6 – Dímero de Cobre:  $[\text{Cu}_2(4\text{MePyNTs})_4]$ 

**Figura 22:** Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(4\text{MePyNTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = 3/2$ ,  $g_x = 2,030$ ,  $g_y = 2,030$ ,  $g_z = 2,220$ ,  $A_x = 0,0$  MHz,  $A_y = 0,0$  MHz,  $A_z = 238$  MHz,  $D = 6.000$  MHz,  $E = 0.0$ ,  $\sigma_v = 160$  Gauss e  $\nu = 34.495,9\text{MHz}$ .

Neste exemplo mostraremos uma situação em que o programa SimEPR forneceu resultados parcialmente corretos. Trata-se do composto  $\text{Cu}_2(4\text{MePyNTs})_4$  no qual o dímero de cobre produz o espectro experimental banda Q mostrado na Figura 22. As duas simulações apresentadas, SimEPR e Simfonia, foram realizadas com o mesmo conjunto de parâmetros, e pode-se observar que a transição de campo baixo, em torno de 6000 Gauss, somente pode ser reproduzida pelo programa SimEPR. Como no exemplo anterior, a linha intensa em torno de 11500 Gauss corresponde a uma transição de dois fótons, que não está prevista em ambos



programas utilizados. A partir do conjunto de parâmetros obtidos em banda Q, foi simulado o espectro experimental de banda X, mostrado na Figura 23. Este espectro apresenta uma peculiaridade que consiste na presença de linhas hiperfinas resolvidas, superpostas à linha de campo baixo, em torno de 1000 Gauss. Estas linhas hiperfinas se originam da interação do elétron desemparelhado com os dois núcleos de cobre do dímero, cada um com spin nuclear  $I = 3/2$ . Em uma primeira análise, os dois núcleos podem ser tratados por um único núcleo equivalente  $I = 3$ , entretanto, a análise correta seria levar a natureza molecular do centro paramagnético. O primeiro caso poderia ser implementado pelo programa SimEPR na sua versão atual, todavia, devido a um problema técnico a ser resolvido brevemente, o programa não funciona corretamente para valores de spin nuclear inteiros maiores ou iguais a 3. O problema que ocorre é que a rotina de diagonalização de matrizes apresenta problemas de convergência para certos valores dos parâmetros de entrada. Este defeito, que pode ser encarado como um “bug”, será consertado brevemente. Por isso, a simulação do SimEPR, apresentada na Figura 23, utiliza como valor para o spin nuclear  $I = 3/2$ . Embora esta não seja a simulação correta, observa-se no espectro simulado a presença da interação hiperfina parcialmente resolvida, tendo reproduzido de forma qualitativa as características principais do espectro experimental. Por outro lado, a simulação do programa Simfonia, com o mesmo conjunto de parâmetros, não reproduz as características do espectro experimental na região de campo baixo. Na região de campo alto ( $> 1500$  Gauss), o programa Simfonia parece executar um trabalho razoável porém, pode-se observar que as duas linhas simuladas nesta região não estão posicionadas nos valores de campo corretos. Portanto, este exemplo mostra mais uma vez a superioridade do programa SimEPR sobre o Simfonia.



**Figura 23:** Espectro experimental do complexo  $[\text{Cu}_2(4\text{MePyNTs})_4]$  e as simulações produzidas pelos programas SimEPR e Simfonia com os parâmetros:  $S = 1$ ,  $I = 3/2$ ,  $g_x = 2,030$ ,  $g_y = 2,030$ ,  $g_z = 2,220$ ,  $A_x = 0,0$  MHz,  $A_y = 0,0$  MHz,  $A_z = 238$  MHz,  $D = 6.000$  MHz,  $E = 0,0$ ,  $\sigma_\nu = 160$  Gauss e  $\nu = 9.417$  MHz.

## Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um programa capaz de simular espectros de RPE de amostras policristalinas a partir do conhecimento do hamiltoniano de spin, mesmo para situações experimentais nas quais outros programas disponíveis não são aplicáveis e/ou não apresentam bom desempenho. Dessa forma, como mostrado no decorrer do trabalho, além de conseguirmos resultados equivalentes a outros programas, foi possível superá-los em alguns casos, obtendo resultados de maior fidelidade com os espectros experimentais. Esse desempenho só foi possível graças aos modernos algoritmos utilizados no programa, como por exemplo:

- método de localização dos campos ressonantes através da segmentação de campo em conjunto com a teoria de perturbação de autocampos;
- método de distribuição por repulsão e em espiral;
- método de interpolação bidimensional triangular.

Desta forma podemos concluir os objetivos foram alcançados. Portanto, possuímos agora um programa que pode ser passível de alterações que possibilitarão a sua adaptação a novas situações de interesse.

Para que o programa desenvolvido possua um melhor desempenho e possa ser utilizado em um número maior de casos, podemos propor para futuros trabalhos:

- Inclusão do cálculo da interação super-hiperfina com núcleos vizinhos

- Possibilidade de incluir diferentes isótopos dos núcleos;
- Implementação de  $g$ ,  $D$ ,  $A$  *strain*, conforme já discutido na seção sobre largura de linha.
- Implementação de métodos de otimização como *simulated annealing*; para realização da busca automática no espaço de parâmetros;
- Implementação de homotopia multidimensional, que consiste em um método mais eficiente para mapear os níveis de energia, mesmo quando estes se cruzam, além de permitir simulações no espaço de frequência.

As três primeiras sugestões são de rápida implementação e já estão sendo desenvolvidas, é muito provável que estarão disponíveis em aproximadamente um mês. As duas últimas sugestões também são passíveis de implementação e, de fato, testes preliminares mostram que os métodos de “Monte-Carlo” e “Simplex” implementados com “simulated annealing” são efetivamente robustos para realizar buscas em um espaço de multi-parâmetros. Portanto, estas sugestões serão certamente realizadas se o projeto não for interrompido. Várias outras sugestões poderiam ser formuladas porém, nos atemos àquelas que estarão sendo, de fato, o objeto do nosso trabalho durante os próximos meses.

---

## Referências

1. J. R. Pilbrow, "Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance", Clarendon Press, Oxford, 1990.
2. J. A. Weil, J. R. Bolton e J. E. Wertz, "Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications", Wiley-Interscience, 1994.
3. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery, "Numerical Recipes in C", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992.
4. G. van Veen, *Jornal of Magnetic Resonance* **38**, 91 (1978).
5. M. C. M. Gribnau, J. L. C. van Tits, e E. J. Reijerse, *Jornal of Magnetic Resonance* **90**, 474 (1990).
6. G. G. Belford, R. L. Belford, e J. F. Burkhalter, *Jornal of Magnetic Resonance* **11**, 251 (1973).
7. M. J. Mombourquette e J. A. Weil, *Jornal of Magnetic Resonance* **99**, 37 (1992).
8. L. Cugunov, A. Mednis, e J. Kliava, *Jornal of Magnetic Resonance A* **106**, 153 (1994).
9. D. W. Alderman, M. S. Solum e D. M. Grant, *Jornal of Chemical Physics*, **84**, 3717 (1996).
10. D. Wang, G. R. Hanson, , *Jornal of Magnetic Resonance A* **117**, 1 (1985).
11. M. I. Scullane, L. K. White, N. D. Chasteen, *Jornal of Magnetic Resonance* **47**, 383 (1982).

12. W. Froncisz, J. S. Hyde, *Jornal of Chemical Physics*, **73**, 3123 (1980).
13. R. F. Wenzel, Y. W. Kim, *Physics Review* **140**, 1592 (1965).
14. G. Morin e D. Bonnin, *Jornal of Magnetic Resonance* **136**, 176 (1999).
15. M. Bak e N. C. Nielsen, *Jornal of Magnetic Resonance* **125**, 132 (1997).
16. E. B. Saff e A. B. J. Kuijlaars, *The Mathematical Intelligencer* **19**, 11 (1997).
17. A. Ponti, *Jornal of Magnetic Resonance* **138**, 288 (1999).
18. D. F. Watson, *Computer Journal* **24**, 167 (1981).
19. O. R. Nascimento e A. C. Massabni, *Polyhedron* **4**, 707 (1985).
20. M. J. Nilges, Ph.D Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois (1979).
21. R. L. Belford e M. J. Nilges, "Computer Simulation Of Powder Spectra", Epr Symposium, 21st Rocky Mountain Conference, Denver, Colorado (August, 1979).
22. A. M. Maurice, Ph.D Thesis, University Of Illinois, Urbana, Illinois,(1980).
23. Bruker Analytische Messtechnik GmbH (1996).
24. A. Abragam, B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of transition ions", Dover Publications, Inc, New York, 1986.
25. G. E. Pake, W. A. Benjamin, "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", Inc, 1973.
26. C. P. Slichter, Springer-Verlag, "Principles of Magnétic Resonance", 3. edição, 1990.

---

## Apêndice A - Programas de Simulação de RPE na Internet

- The International EPR Software Database (ESDB)  
Site que possui um banco de dados com cerca de 150 programas relacionados com RPE, coletados por *International EPR Society*:  
**<http://priscilla.niehs.nih.gov:591/ESDB/>**
- Public EPR Software Tools National Institute of Environmental Health Sciences  
National Institutes of Health Research Triangle Park (NIEHS), NC, USA  
Programas produzidos por NIEHS para análise de espectros de RPE:  
**<http://epr.niehs.nih.gov/pest1.html>**
- EPR/ENDOR Spectral Simulation Programs  
Vários programas desenvolvidos para análise de espectros experimentais de EPR/ENDOR:  
**<http://endor1.chem.nwu.edu/program1.htm>**
- Mark Nilges's EPR Software Page  
Site com vários programas de simulação, incluindo QPOW e SIMPOW:  
**<http://ierc.scs.uiuc.edu/nilges.html>**
- EPR-NMR Program Home Page  
Programa em Fortran desenvolvido com o intuito de alcançar generalidade e flexibilidade na análise de espectros de RPE e RMN em cristais ou em pó:  
**<http://www.chem.queensu.ca/eprnmr/>**

- Bruker - EPR Division

Instrumentação e Software para RPE (SimFonia e XSophe):

**<http://www.bruker.de/wwwesr/software.html>**



## Apêndice B - Imagens Capturadas do Programa SimEPR



Figura 24: Imagem capturada da janela principal do programa SimEPR.

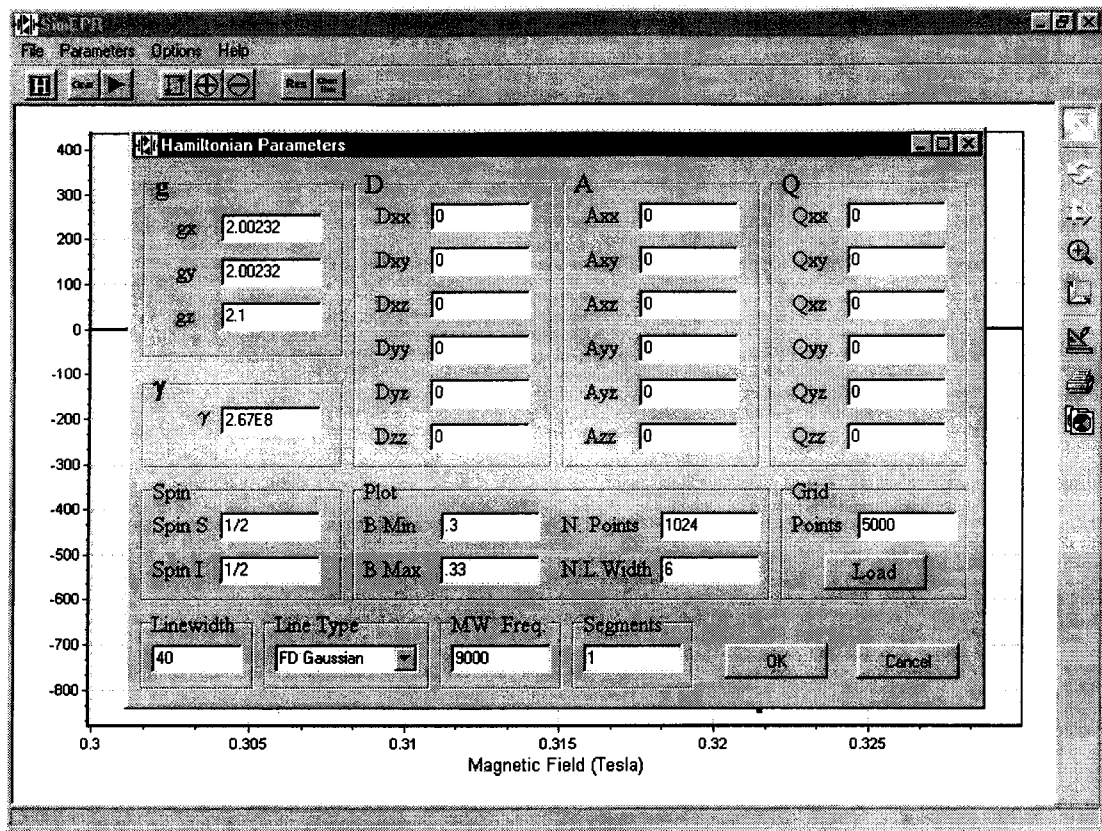


Figura 25: Imagem capturada da janela de parâmetros do programa SimEPR