

Gabriel de Albuquerque Silva

Simulação e modelagem computacional em EPR de onda contínua com ênfase a radicais nitróxidos em regime de movimento rápido

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientador: Maurício Veloso Brant Pinheiro

Belo Horizonte
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586s Silva, Gabriel Albuquerque.
Simulação e modelagem computacional em EPR de onda contínua com ênfase a radicais nitróxidos em regime de movimento rápido / Gabriel Albuquerque Silva. – 2019.
130f., enc. : il.

Orientador: Maurício Veloso Brant Pinheiro.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Física.
Bibliografia: f. 127-130.

1. Ressonância paramagnética eletrônica. 2. Métodos de simulação.
I. Título. II. Pinheiro, Maurício Veloso Brant. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2(043)




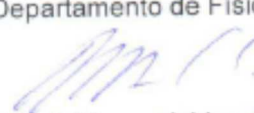
Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

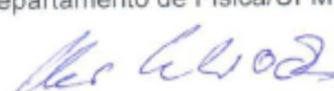
Telefone (xx) (31) 3499 5637
(xx) (31) 3499 5633
Fax (xx) (31) 3499 5688
(xx) (31) 3499 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 626ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA GABRIEL DE ALBUQUERQUE SILVA, orientado pelo professor Maurício Veloso Brant Pinheiro para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 08:00 horas de nove de agosto de 2019, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Maurício Veloso Brant Pinheiro** (Orientador - DF/UFMG), **Bismarck Vaz da Costa** (Departamento de Física/UFMG) e **Klaus Krambrock** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **GABRIEL DE ALBUQUERQUE SILVA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "**Simulação e modelagem computacional em EPR de onda contínua com ênfase a radicais nitróxidos em regime de movimento rápido**". Às 14:00 horas do mesmo dia o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 09 de agosto de 2019.


Prof. Maurício Veloso Brant Pinheiro
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG


Prof. Bismarck Vaz da Costa
Departamento de Física/UFMG


Prof. Klaus Krambrock
Departamento de Física/UFMG

Candidato *Gabriel de Albuquerque Silva*

Agradecimentos

À sociedade brasileira, a qual é a maior financiadora das boas instituições federais de ensino espalhadas pelo país. Espero poder retribuir isso algum dia de alguma maneira. Assim, criamos uma sociedade justa e desenvolvida.

À minha mãe Corácia e meu padrasto Geraldo que ajudaram muito sempre e ainda ajudam. Foram fundamentais para que eu pudesse ter me concentrado e realizado este trabalho. À minha avó Maria Alves e irmã Gabriela que também compõem o núcleo familiar e ajudam a manter uma estrutura e ambiente de convívio fraterno. À meus filhos Vallentina e Bernardo que sempre criaram uma atmosfera de alegria através de suas brincadeiras com a simplicidade típica das crianças.

Ao professor e orientador Maurício, o qual foi sempre muito motivador e confiou em mim desde quando deu-me a oportunidade de ser monitor na graduação. Ajudou a dar uma direção para este trabalho baseando-se em problemas cotidianos em seu laboratório.

Aos técnicos Túlio e Darlan, os quais ajudaram muito durante estes anos e foram muito companheiros. Também aos colegas Alan, Emerson e Marcos que, juntamente com Túlio e Darlan, nos divertimos muito, mesmo estudando ou trabalhando.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), ao Instituto de Ciências Exatas da UFMG e ao respectivo Departamento de Física, que forneceram estrutura e pessoas altamente capacitadas para meu aprendizado.

Aos órgãos apoiadores de pesquisas, como a CAPES, o CNPQ e a FAPEMIG, pois deram grande ajuda através do suporte financeiro.

Resumo

Como o título sugere, neste estudo foram realizadas simulações e modelagens computacionais em cw (*continuous-wave*) EPR empregando alguns métodos numéricos. Todo o procedimento foi escrito em linguagem C e as representações gráficas foram geradas automaticamente no programa GnuPlot. Futuramente, pretende-se “fechar” o código e criar um arquivo executável que possa ser aplicado especificamente a radicais nitróxidos em regime de movimento rápido (*fast-motion*). A primeira parte deste procedimento, é simular o espectro utilizando um modelo apropriado. Isto envolve obter as energias e autoestados de um Hamiltoniano de spin através de diagonalização numérica, bissecionamento recursivo do intervalo de campo magnético, interpolação por splines cúbicas dos níveis de energia, busca pelos campos ressonantes e outros detalhes para a construção do espectro final, como formas de linha e modelo para larguras de linha.

A modelagem computacional é a segunda parte do procedimento. Basicamente, trata-se do ajuste de um espectro simulado a um espectro experimental. Esta realização é feita por ajuste de mínimos quadrados não-linear. As técnicas de minimização utilizada foram os métodos de Levenberg-Marquardt, Nelder-Mead simplex e recozimento simulado (*simulated annealing*) com o algoritmo de Monte Carlo. Através da matriz covariância foi possível estimar incertezas dos parâmetros do Hamiltoniano de spin, larguras de linha e tempo de correlação para difusão rotacional. No entanto, o ajuste de mínimos quadrados não-linear assume um espectro experimental com ruído Gaussiano, mas na prática estes desvios podem ser nem totalmente randômicos e nem totalmente Gaussianos. Isso pode levar a subestimativas das incertezas dos parâmetros, ficando assim a necessidade de mais avaliações dos dados experimentais, como a observação dos residuais dos ajustes, a distribuição deles e até outros testes estatísticos a medida que se fizer necessário. A função alvo pode ser escolhida de acordo com a distribuição dos desvios experimentais.

Palavras-chave: cw EPR, simulação em cw EPR, regime *fast-motion*, ajuste de mínimos quadrados não-linear.

Abstract

As the title suggests, in this study we performed simulations and computational modeling in cw (continuous-wave) EPR using some numerical methods. The entire procedure was written in C language and the graphical representations were automatically generated in the GnuPlot program. Hereafter, we intend to "close" the code and create an executable file that can be applied specifically to nitroxide radicals in fast-motion regime. The first part of this procedure is to simulate the spectrum using an appropriate model. This involves obtaining the energies and eigenstates of a spin Hamiltonian by numerical diagonalization, recursive bisection of the magnetic field interval, interpolation by cubic splines of energy levels, search for the resonant fields, and other details for the construction of the final spectrum as lineshapes and linewidths model.

Computational modeling is the second part of the procedure. Basically, it is the adjustment of a simulated spectrum to an experimental spectrum. This realization is done by nonlinear least squares fitting. The minimization techniques used were the Levenberg-Marquardt, Nelder-Mead simplex and simulated annealing methods with the Monte Carlo algorithm. Through the covariance matrix it was possible to estimate uncertainties of the parameters of the spin Hamiltonian, linewidths and correlation time for rotational diffusion. However, the nonlinear least squares fitting takes on an experimental spectrum with Gaussian noise, but in practice these deviations can be neither totally random nor fully Gaussian. This may lead to underestimation of parameter uncertainties, thus requiring further evaluation of experimental data, such as observing the residuals of the fit, their distribution, and even other statistical tests as needed. The target function can be chosen according to the distribution of experimental deviations.

Keywords: cw EPR, cw EPR simulation, fast-motion regime, nonlinear least squares fitting.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. O HAMILTONIANO DE SPIN E A RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	19
2.1 INTERAÇÃO ZEEMAN E INTERAÇÃO FINA	22
2.2 INTERAÇÃO HIPERFINA	25
2.3 INTERAÇÃO QUADROPOLAR NUCLEAR	28
2.4 O HAMILTONIANO TOTAL DE SPIN	32
2.5 REFERENCIAL E ORIENTAÇÕES	33
2.6 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	36
3. CONSTRUÇÃO DO ESPECTRO SIMULADO EM EPR	47
3.1 BUSCA DOS CAMPOS RESSONANTES: UMA FORMA EXATA	47
3.2 BUSCA DOS CAMPOS RESSONANTES: UMA FORMA APROXIMADA.....	51
3.2.1 DIAGONALIZAÇÃO DO HAMILTONIANO	51
3.2.2 INTERPOLAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA	54
3.2.3 EXTRAINDO OS CAMPOS RESSONANTES.....	60
3.3 INTENSIDADE DAS TRANSIÇÕES.....	64
3.4 LARGURA DE LINHA E FORMAS DE LINHA	66
3.5 O ESPECTRO	69
3.6 APLICAÇÃO: REGIME DE MOVIMENTO RÁPIDO (FAST-MOTION REGIME).....	72
4. AJUSTE ENTRE ESPECTRO EXPERIMENTAL E SIMULADO EM EPR	83
4.1 A FUNÇÃO ALVO	83
4.1.1 QUALIDADE DO AJUSTE	85
4.1.2 INCERTEZA DOS PARÂMETROS.....	88
4.2 MINIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO ALVO.....	93
4.2.1 MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT.....	93

4.2.2	MÉTODO SIMPLEX DE NELDER-MEAD.....	96
4.2.3	RECOZIMENTO SIMULADO (SIMULATED ANNEALING).....	98
4.3	EXEMPLOS DE AJUSTES EM EPR	102
4.3.1	AJUSTE EM ESPECTRO ARTIFICIAL.....	103
4.3.2	AJUSTE EM ESPECTRO REAL	108
4.3.3	CONSIDERAÇÕES E CORREÇÕES DO AJUSTE EM ESPECTRO REAL	113
5.	CONCLUSÃO	125
	REFERÊNCIAS.....	127

1. Introdução

Simulações computacionais para se obter espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, electron paramagnetic resonance) são extremamente úteis pois, muitas vezes o Hamiltoniano de spin do sistema paramagnético sendo analisado pode ser bastante complexo. A consequência disso é a impossibilidade de encontrar resultados analíticos para um espectro teórico. Para um sistema paramagnético policristalino por exemplo, a simulação torna-se indispensável [1]. Os fenômenos de relaxação em EPR também são complicadores adicionais [2]. No entanto, o emprego de métodos numéricos para realizar simulações é capaz de reproduzir praticamente qualquer espectro de acordo com o modelo subjacente utilizado.

Uma forma muito comum de experimentos de EPR é denominado ressonância paramagnética de onda contínua (*continuous-wave* EPR ou abreviado como cw EPR), e este é considerado neste trabalho, sendo referido somente como EPR de agora em diante (exceto quando for necessário enfatizar que se trata de cw EPR). Nesse experimento é utilizado microondas incidindo continuamente (por isso denomina-se EPR de onda contínua) em uma amostra paramagnética exposta a um campo magnético estático dentro de uma cavidade. O campo magnético estático cria uma magnetização líquida na amostra que precessa em torno de sua direção. O campo magnético da microonda, oscilando perpendicularmente à direção do campo magnético estático, induz a ressonância paramagnética, modificando a orientação da magnetização da amostra a partir de sua orientação inicial. Do ponto de vista quântico, quando a ressonância paramagnética ocorre, há a absorção de fótons da microonda. Na maioria dos espectrômetros, a ressonância é encontrada variando-se a intensidade do campo magnético estático e mantendo a frequência da microonda fixa. O espectro experimental é gravado num computador e, devido uma modulação do campo magnético estático, ele é proporcional à derivada do espectro de absorção (desde de que não haja uma sobremodulação do campo magnético estático). A simulação computacional visa reproduzir este espectro experimental.

Os modelos teóricos para EPR são classificados em quatro diferentes regimes dinâmicos de acordo com intervalos de um tempo característico, denominado tempo de

correlação rotacional [3]. Os quatro regimes, ordenados no sentido de diminuição do tempo de correlação rotacional, são: limite rígido (rigid limit), regime de movimento lento (slow-motion regime), regime de movimento rápido (fast-motion regime) e limite isotrópico (isotropic limit). No limite rígido, o centro paramagnético tem pouca mobilidade rotacional e translacional. Seria o caso de uma amostra paramagnética policristalina por exemplo, em que o espectro de EPR exhibe a máxima anisotropia do centro paramagnético. No regime de movimento lento a mobilidade rotacional e translacional não é mais restrita e ocorre de uma forma estocástica. Este regime configura uma espécie paramagnética em uma solução em baixa temperatura ou em solução muito viscosa. O espectro de EPR nesse caso possui uma forma não tão intuitiva devido ser bem distorcido em relação aos espectros de EPR dos outros regimes. O regime de movimento rápido possui espectros com linhas bem definidas, mas com larguras de linha diferentes, exibindo indícios da anisotropia do centro paramagnético. Ele ocorre por exemplo, para uma amostra paramagnética em solução à temperatura ambiente e de baixa viscosidade. Os centros paramagnéticos se reorientam constantemente em relação ao campo magnético externo por causa de colisões randômicas. O tempo de correlação rotacional, o qual estima a o intervalo de tempo em que as moléculas perdem a orientação em relação ao campo magnético externo, é bem menor no regime de movimento rápido quando comparado aos outros regimes. Mas sobre a escala de tempo do experimento de EPR, ele pode ser grande o suficiente para revelar a anisotropia do centro paramagnético. Quando o tempo de correlação se torna pequeno comparado com a escala de tempo do experimento de EPR, já não é mais possível observar anisotropia espectral e as linhas do espectro de EPR tornam-se idênticas. Este é o limite isotrópico e pode ser o caso de uma amostra paramagnética numa solução em temperatura bem maior que a temperatura ambiente ou em solução de baixa viscosidade.

Cada um dos quatro regimes mencionados utilizam uma teoria diferente, fazendo com que não haja uma forma geral de se obter um espectro simulado por um único método. Com isso, um método numérico junto com um modelo para simular um espectro correspondente a uma amostra paramagnética líquida não é o mesmo para uma amostra paramagnética sólida policristalina. Dessa forma, cada regime utilizará métodos numéricos diferentes para que seja construído um espectro.

A simulação de um espectro EPR permite ir além. É possível fazer uma verificação mais precisa se um espectro simulado utilizando algum modelo teórico é condizente com um espectro experimental e então verificar a aplicabilidade do modelo. Conseqüentemente, isto permite extrair informações tais como valores dos parâmetros do Hamiltoniano de spin, larguras de linha, tempo de correlação, dentre outros. A técnica numérica para esta realização é dada por uma regressão não-linear através dos pontos do espectro experimental. Um método particular de regressão não-linear é o ajuste de mínimos quadrados não-linear [4, 5], o qual é muito usado em ajustes de formas de linha de EPR [6, 7]. Seu objetivo é encontrar um conjunto de parâmetros do modelo proposto para o centro paramagnético que minimiza a soma dos quadrados da diferença entre o espectro simulado com o espectro experimental ponto a ponto. A função a ser minimizada é chamada de função alvo ou função objetivo. Esta minimização só é possível de ser realizada numericamente. A função alvo pode opcionalmente ser definida para seguir alguma estatística, como por exemplo, a estatística qui-quadrado [4, 8-10]. Ela permite a tomada de decisões sobre a aceitação do ajuste entre o espectro simulado e o espectro experimental e aferir se o modelo representa razoavelmente o fenômeno subjacente. No entanto, isso deve ser feito com cuidado e com algum critério porque há sempre uma heurística nas definições deste tipo de função alvo.

Atualmente, existem programas os quais realizam simulações e ajustes em EPR para diferentes regimes dinâmicos e outros tipos de experimentos envolvendo ressonância magnética [6]. Alguns são disponibilizados gratuitamente e outros comercializados. Como exemplo, dois deles são muito utilizados. Um chama-se EasySpin [11] e o outro XSophe [12]. O EasySpin é gratuito e trabalha na plataforma do programa comercial Matlab. O XSophe possui uma interface própria e é comercializado pela empresa Bruker, juntamente com seus espectrômetros. Ambos são bem consolidados e vêm passando por diversos melhoramentos e incrementos desde as suas criações. Embora o EasySpin seja gratuito, ele depende de um programa comercial e conseqüentemente acaba caindo sob a mesma condição que o XSophe. Embora estes dois programas sejam muito bons e possuem diversas funcionalidades, eles não fornecem detalhes dos ajustes espectrais tais como incertezas dos parâmetros finais ou residuais do ajuste. Isto é frequentemente desprezado na literatura experimental [6].

Este trabalho expõe alguns métodos para simulação e ajuste de espectros de EPR, baseados nos já existentes, como nos do EasySpin. Aqui as simulações são empregadas

principalmente em exemplos de espectros de radicais nitróxidos em solução, no regime de movimento rápido. Os radicais nitróxido são frequentemente utilizados em laboratório como marcadores de spin (spin labels) e são bem conhecidos na literatura [13-15]. É considerado somente o regime de movimento rápido, porque a abordagem de métodos para simular outros regimes dinâmicos (como limite rígido e regime de movimento lento) tornaria o trabalho muito extenso no caso de uma exposição detalhada, como é feita aqui. No lugar de se descrever simulações para os outros regimes, o foco aqui será dado aos dos ajustes espectrais para o regime de movimento rápido.

As simulações e ajustes são realizados por um arquivo executável obtido de um código escrito em linguagem de programação C, totalmente desenvolvido neste trabalho. Para as visualizações dos resultados, os espectros e outros gráficos relacionados, utilizou-se o programa gratuito Gnuplot, de forma automatizada. Os gráficos feitos pelo programa Gnuplot possuem boa qualidade e permitem interações rápidas com a linguagem C. A ideia inicial foi construir um arquivo executável que possa brevemente ser usado de forma simples para realizar simulações e ajustes, especificamente para radicais nitróxidos em solução nos regimes dinâmicos de movimento rápido e no limite isotrópico. Estes regimes são caracterizados pelo tempo de correlação rotacional, que mede a taxa de reorientação em relação ao campo magnético estático de um grande conjunto de dipolos magnéticos da amostra paramétrica. Por hora, todas as simulações e ajustes feitos neste trabalho foram obtidos manuseando diretamente o código fonte em C, no IDE (*Integrated Development Environment*) disponibilizado livremente e conhecido como CodeBlocks. Além disso, foi fornecido os parâmetros dos ajustes (principalmente os do Hamiltoniano de Spin) junto com suas incertezas e resultados estatísticos referentes ao ruído contido no espectro experimental, algo que nenhum dos softwares mencionados realizam, e indispensável para os trabalhos desenvolvidos no Laboratório. Esta última informação é importante para que seja conhecida sob quais condições as incertezas dos parâmetros estão sendo estimadas.

O núcleo deste trabalho é constituído de três capítulos, dos quais dois tratam da parte computacional em EPR. O capítulo 2 mostra como surge o Hamiltoniano de spin, considerando os termos mais comumente ocorrentes, como a interação Zeeman eletrônica e nuclear, interação fina ou desdobramento de campo zero, interação hiperfina e interação quadrupolar nuclear. Também descreve os referenciais e orientações relativos de centros

paramagnéticos e expõe como ocorre a ressonância paramagnética. No capítulo 3 são descritos alguns procedimentos para a construção de um espectro EPR, o quais podem ser empregados no regime rígido, regime de movimento rápido e no limite isotrópico. No final deste capítulo são mostrados espectros obtidos da aplicação destes procedimentos. O capítulo 4 é dedicado à realização de ajustes entre espectros simulados e espectros experimentais, envolvendo repetidas iterações dos procedimentos do capítulo 3. São discutidos critérios para definir a qualidade de ajuste e as incertezas de parâmetros, métodos numéricos de minimização multidimensional e aplicação destes métodos a ajustes de espectros. Os ajustes são feitos em espectros artificiais e espectros reais. Ainda há uma análise sobre a diferença de resultados obtidos no ajuste de um espectro simulado com um espectro artificial e no ajuste de um espectro simulado com um espectro real. O capítulo 5 é uma conclusão destacando os pontos relevantes ao longo deste trabalho e aplicações futuras.

2. O Hamiltoniano de Spin e a Ressonância Paramagnética Eletrônica

Em ressonância paramagnética eletrônica, as amostras analisadas possuem o que se chama de centro paramagnético. Este centro contém um ou mais elétrons desemparelhados, bem como núcleo ou vizinhos que possuem, ou não, momentos de dipolo magnéticos diferentes de zero. A presença de elétrons desemparelhados faz com que os centros paramagnéticos se comportem como pequenos dipolos magnéticos. O momento de dipolo magnético para o spin do elétron e, caso haja, de um núcleo, são, respectivamente

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\hbar\gamma_e\mathbf{S} = -g_e\beta_e\mathbf{S}, \quad (2.1)$$

$$\boldsymbol{\mu}_n = \hbar\gamma_n\mathbf{I} = g_n\beta_n\mathbf{I}, \quad (2.2)$$

onde \hbar é a constante de Planck reduzida, γ_e é a razão giromagnética do elétron, g_e é o fator g para o elétron livre, β_e é o magneton de Bohr eletrônico e, para os termos nucleares em (2.2), as definições são análogas. \mathbf{S} e \mathbf{I} são os operadores de spin eletrônico e nuclear, nessa ordem.

Na sua forma mais geral possível, as interações envolvendo \mathbf{S} e \mathbf{I} são oriundas dos constituintes do centro paramagnético (elétrons e núcleo) e/ou de sua vizinhança, i.e. de outros átomos ou moléculas próximos a ele. Estas interações são intermediadas por campos magnéticos e elétricos. Considere-se, por exemplo, a interação de um elétron com um núcleo em um meio cristalino qualquer. O Hamiltoniano completo que representa este sistema é dado por [16]

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_0 + V_{crist} + \frac{e\hbar}{2m^2c^2}\mathbf{S} \cdot \left[\mathbf{E} \times \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right] + \gamma_e\hbar\mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \\
& + \frac{e}{2mc}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2}A_0^2 + \frac{e}{2mc}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}_n + \mathbf{A}_n \cdot \mathbf{P}) \\
& + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_e\gamma_n\hbar^2}{r^3} \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right] + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \gamma_e\gamma_n\hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) \\
& - \gamma_n\hbar\mathbf{B} \cdot \mathbf{I} + \mathcal{H}_Q.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Nessa equação, algumas quantidades são definidas como segue:

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla \quad (\text{momento linear do elétron}), \tag{2.4}$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad (\text{potencial vetor associado ao campo magnético externo}), \tag{2.5}$$

$$\mathbf{A}_n = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (\text{potencial vetor associado ao momento de dipolo magnético do núcleo}), \tag{2.6}$$

$$\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}. \tag{2.7}$$

As equações de (2.4) a (2.7) são operadores espaciais. Além disso, em (2.3), \mathbf{E} é o campo elétrico causado pelo núcleo e \mathbf{r} é a posição do elétron em relação a este. Devido ao movimento relativo do elétron em relação ao núcleo, ele experimenta um campo magnético $(-1/c^2)\mathbf{v} \times \mathbf{E}$ [17]. Em (2.3) e (2.6), μ_0 é permeabilidade magnética do vácuo. O primeiro termo na equação (2.3) é a energia cinética do elétron, enquanto que o segundo termo é a energia potencial eletrostática devido o campo elétrico resultante de outros elétrons, caso participem das interações, e do núcleo. Ele poderia ser escrito como [18]

$$V_0 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_i}, \tag{2.8}$$

onde r_i é a posição do elétron desemparelhado em relação aos outros elétrons, e Z é o número atômico do átomo central do centro paramagnético.

Voltando à equação (2.3), o terceiro termo é a energia potencial eletrostática devido às cargas externas ao átomo. O quarto termo é devido ao acoplamento spin-órbita, o quinto é a energia Zeeman eletrônica, o sexto e o sétimo vêm do acoplamento orbital com um campo magnético externo. O oitavo é o acoplamento do momento de dipolo magnético do núcleo com o movimento orbital do elétron. O nono e o décimo são os acoplamentos de momento de dipolo magnético nuclear (interação hiperfina) com o momento de dipolo de spin eletrônico para os casos de orbitais que não sejam de estados “s” (termo dipolar) e para os casos que sejam orbitais de estados “s” (termo de contato de Fermi), respectivamente. O penúltimo termo é a energia nuclear Zeeman e o último termo representa o acoplamento do momento de quadrupolo nuclear ao gradiente de campo elétrico devido à carga do elétron e de cargas externas.

A equação (2.3) seria o Hamiltoniano exato para descrever de maneira mais precisa possível um problema de um centro paramagnético inserido em uma rede cristalina. Exemplo real para este centro seria aquele causado por um átomo de hidrogênio neutro em turmalinas [19]. No entanto, na prática, ele não é resolvido diretamente e sim por métodos perturbacionais. O Hamiltoniano então, seria resolvido considerando somente os três primeiros termos [16], obtendo uma solução exata para os autoestados e energias. Todos os outros termos restantes seriam tratados como perturbação, os quais em muitos casos possuem ordem de grandeza bem menor que os três primeiros termos [18]. No entanto, o estudo de ressonância paramagnética eletrônica é feito com um Hamiltoniano efetivo, denominado Hamiltoniano de Spin. Nesse Hamiltoniano de spin, todos os operadores são de spin eletrônico e/ou nuclear e os termos envolvendo a energia cinética e energias potenciais eletrostáticas são omitidos. Estes dois últimos termos são necessários para a obtenção dos autoestados espaciais.

As excitações na ressonância paramagnética eletrônica ocorrem por absorção de microondas e as mesmas não afetam estes termos relacionados às energias cinética e potenciais, os quais são afetados por fótons de luz visível (da ordem de cem mil vezes mais energéticos que a microonda). Isto justifica porque é possível escrever um Hamiltoniano de spin. Nas próximas seções é mostrado como os termos que compõem o Hamiltoniano de spin surgem.

2.1 Interação Zeeman e Interação Fina

O Hamiltoniano a seguir, equivaleria a algumas partes de (2.3), envolvendo o quarto, o quinto e o sexto de seus termos quando expandidos e simplificados [16]:

$$\mathcal{H} = \beta_e \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.9)$$

O primeiro termo incorpora a interação do campo magnético estático com o momento magnético orbital e com o momento magnético de spin. O segundo termo é o acoplamento spin-órbita e λ é uma constante de acoplamento que surge de uma aplicação do teorema de Wigner-Eckart [20]. Lembrando que $\mathbf{L} = -i\mathbf{r} \times \nabla$. A equação (2.9) tem dependência explícita em variáveis espaciais. A eliminação desta dependência se dá através da verificação dos elementos de matriz de \mathcal{H} com correções até a segunda ordem [21]. Os autoestados para expressar os elementos de matriz são da forma $|\varphi_n, S, m_S\rangle = |\varphi_n\rangle \otimes |S, m_S\rangle$, isto é, o produto externo dos autoestados espaciais do Hamiltoniano composto dos termos energia cinética e energia potencial eletrostática com os autoestados dos operadores de spin. A notação é simplificada fazendo-se $|\varphi_n, S, m_S\rangle = |\varphi_0, m_S\rangle$.

Tomando os autoestados $|\varphi_0, m_S\rangle$ como do estado fundamental, sem degenerescência orbital, os elementos de matriz de (2.9) corrigidos em primeira ordem são somente os termos da interação Zeeman. Então, partindo para correção de segunda ordem, tem-se [21]

$$(\mathcal{H})_{m_S, m'_S} = - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \varphi_0, m_S | (\beta_e \mathbf{B} + \lambda \mathbf{S}) \cdot \mathbf{L} + \beta_e g_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} | \varphi_n, m'_S \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (2.10)$$

O denominador de (2.10) representa diferenças das energias do Hamiltoniano não perturbado. Como $\langle \varphi_0, m_S | \beta_e g_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} | \varphi_n, m'_S \rangle = \langle \varphi_0 | \varphi_n \rangle \langle m_S | \beta_e g_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} | m'_S \rangle = 0$, (2.10) torna-se

$$\begin{aligned}
& (\mathcal{H})_{m_S, m'_S} \\
&= - \sum_{n \neq 0} \frac{[\langle m_S | (\beta_e \mathbf{B} + \lambda \mathbf{S}) | m'_S \rangle \cdot \langle \varphi_0 | \mathbf{L} | \varphi_n \rangle][\langle \varphi_n | \mathbf{L} | \varphi_0 \rangle \cdot \langle m'_S | (\beta_e \mathbf{B} + \lambda \mathbf{S}) | m_S \rangle]}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (2.11)
\end{aligned}$$

Os dois termos $\langle \varphi_0 | \mathbf{L} | \varphi_n \rangle$ e $\langle \varphi_n | \mathbf{L} | \varphi_0 \rangle$ em (2.11) são agrupados para formar o produto externo entre eles, gerando uma matriz 3x3 simétrica \mathbf{A} ,

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \mathbf{L} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \mathbf{L} | \varphi_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} = \begin{pmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} \end{pmatrix} = \mathbf{A}. \quad (2.12)$$

Os elementos de matriz de (2.12) são dados de acordo com as componentes do operador vetor \mathbf{L} ,

$$\Lambda_{ij} = - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | L_i | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | L_j | \varphi_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (2.13)$$

Substituindo \mathbf{A} em (2.11), observa-se que aqueles elementos de matriz pertencem a um Hamiltoniano que, adicionando-se o termo $\beta_e g_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ a ele, forma um Hamiltoniano efetivo da forma

$$\mathcal{H}_{ef} = \beta_e \mathbf{B} \cdot (g_e \mathbf{1} + 2\lambda \mathbf{A}) + \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \beta_e^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.14)$$

O último termo em (2.14) dá uma contribuição constante à energia dos estados de spin e não causa deslocamentos entre os níveis de energia, por isso será omitido. Ele representa o paramagnetismo independente da temperatura de Van Vleck [18, 21]. O primeiro e o segundo termo são a interação Zeeman eletrônica e a interação fina, respectivamente. $\mathbf{1}$ é uma matriz unitária 3x3.

Em uma notação convencional, \mathcal{H}_{ef} é então composto dos termos de interação Zeeman eletrônica \mathcal{H}_{ez} e a interação fina \mathcal{H}_f , sendo escrito como

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_f = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.15)$$

onde $\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + 2\lambda \mathbf{\Lambda}$ e $\mathbf{D} = \lambda^2 \mathbf{\Lambda}$. Usualmente, \mathbf{D} é tomado para ter traço nulo ao subtrair sua parte isotrópica $Tr(\mathbf{D})/3$. Pode ser visto que as alterações em \mathbf{g} ocorrem devido ao acoplamento spin-órbita. Ressalta-se também que \mathbf{S} é um operador de spin efetivo do estado fundamental, ou seja, ele pode ser a soma de dois ou mais elétrons, por exemplo.

Em uma outra abordagem, o termo de interação fina surge considerando a interação dipolar magnética entre dois elétrons de um mesmo átomo ou molécula com momentos de dipolo magnéticos $\boldsymbol{\mu}_1 = -g_1 \beta_e \mathbf{S}_1$ e $\boldsymbol{\mu}_2 = -g_2 \beta_e \mathbf{S}_2$ [21]

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\mu_0 g_1 g_2 \beta_e^2}{4\pi r^3} \left[\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right], \quad (2.16)$$

onde r é a distância relativa dos dois elétrons. Para simplificar, considera-se $g_1 = g_2 = g$ isotrópicos. Além disso, é conveniente escrever os termos que aparecem da expansão dos produtos escalares envolvendo as componentes de spin de \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 em termo das componentes do momento angular total de spin $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$. Com isso, (2.16) é agora

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ee} = \frac{\mu_0 g^2 \beta_e^2}{8\pi r^5} & \left[(r^2 - 3x^2)S_x^2 + (r^2 - 3y^2)S_y^2 + (r^2 - 3z^2)S_z^2 \right. \\ & \left. - 3xy(S_x S_y + S_y S_x) - 3xz(S_x S_z + S_z S_x) - 3yz(S_y S_z + S_z S_y) \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Se $|\Psi\rangle$ é a função de onda espacial eletrônica, $\langle \Psi | \mathcal{H}_{ee} | \Psi \rangle$ será o Hamiltoniano da interação fina, dependente somente do operador \mathbf{S} ou dos operadores \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 . Comparando este Hamiltoniano com a expressão $\sum_{i,j} D_{ij} S_i S_j$, verifica-se que

$$\mathcal{H}_f = \frac{\mu_0 g^2 \beta_e^2}{8\pi} (S_x \ S_y \ S_z) \begin{pmatrix} \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3yz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3xz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3yz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$$= \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1.$$

Os termos como $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_2$ são zero. A média dos termos espaciais em (2.18) é avaliada através da integração ponderada por $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ no espaço. Este Hamiltoniano de interação fina é às vezes chamado de Hamiltoniano de spin de quadrupolo eletrônico. Ele é adequado para $S = 1$ mas, para $S = 3/2$ seria necessário a adição de termos cúbicos no operador de spin eletrônico [18, 21]. Por exemplo, se o spin efetivo é $S = 5/2$ e existe um campo cristalino originado de uma distribuição de cargas em simetria cúbica, o Hamiltoniano (2.13) teria termos até quarta ordem em \mathbf{S} [18, 20],

$$\mathcal{H}_{ef} = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \frac{a}{6} \left\{ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} [3\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} - 1] \right\}, \quad (2.19)$$

a é um parâmetro, x, y e z são os eixos cúbicos.

Observa-se que a interação spin-órbita e a interação dipolar levam a termos como $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$. Na verdade, a presença desse termo já deve incluir efeitos de todas as fontes, como a correção em segunda ordem do efeito spin-órbita e a interação dipolar pois, existe uma relação entre os operadores espaciais de (2.16) com os operadores de momento angular orbital estabelecida pela aplicação do teorema de Wigner-Eckart [18] que gera um conjunto de operadores equivalentes [20, 22].

2.2 Interação Hiperfina

O oitavo, nono e décimo termo em (2.1) podem ser reescritos como [17, 18, 21]

$$\mathcal{H} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e g_n \beta_n \beta_e \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} + \frac{8\pi}{3} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) \right] + \frac{\mu_0}{4\pi} 2g_n \beta_n \beta_e \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}}{r^3}, \quad (2.20)$$

Com r sendo a posição relativa do elétron e o núcleo e $\delta(\mathbf{r})$ a função Delta de Dirac. Este é o Hamiltoniano de interação hiperfina entre um spin eletrônico e um spin nuclear do um átomo, mas contém operadores espaciais além dos operadores de spin eletrônico e nuclear. Os dois primeiros termos entre colchetes são devido à interação dipolar do elétron com o núcleo, válido para estados que não seja “s” (em referência ao momento angular orbital igual a zero). Se for prosseguido de maneira análoga ao que foi feito a (2.16) para chegar a (2.17) com este termo de interação dipolar de (2.20), tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{en} = & -\frac{\mu_0 g_e g_n \beta_n \beta_e}{4\pi r^5} [(r^2 - 3x^2)S_x I_x + (r^2 - 3y^2)S_y I_y + (r^2 - 3z^2)S_z I_z \\ & - 3xy(S_x I_y + S_y I_x) - 3xz(S_x I_z + S_z I_x) - 3yz(S_y I_z + S_z I_y)]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Se desta vez $|\Psi\rangle$ é uma função de onda espacial para essa interação contendo autoestados com orbitais diferentes de “s”, ou seja, com momento angular orbital diferente de zero, o operador $\langle \Psi | \mathcal{H}_{en} | \Psi \rangle$ será o Hamiltonino de spin da interação hiperfina anisotrópica

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hfaniso} = & \\ = & -\frac{\mu_0 g_e g_n \beta_n \beta_e}{4\pi} (S_x \ S_y \ S_z) \begin{pmatrix} \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3xz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3yz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{-3xz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{-3yz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \quad (2.22) \\ = & \mathbf{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{I}. \end{aligned}$$

Aqui \mathbf{T} é um tensor simétrico e possui traço nulo. As coordenadas x, y e z são tomadas no sistema de referência do átomo ou molécula, e no primeiro caso o núcleo está na origem.

Novamente, as médias dos termos espaciais em (2.22) são tomadas de maneira semelhante à aquelas de (2.18).

O terceiro termo entre os colchetes em (2.20) surge para os casos em que o elétron não possui momento angular orbital, ocupando estados do tipo “s” e é chamado Termo de Contato de Fermi. A função de onda espacial, nesse caso, tem valor diferente de zero em $r = 0$. Dentro do núcleo o campo magnético depende da distribuição magnética. Por simplicidade, foi assumido que o interior do núcleo é um meio uniformemente magnetizado [17, 18]. Quando tomado seu produto interno com a função de onda espacial apropriada contendo autoestados com orbitais do tipo “s”, feito de maneira semelhante para $\mathcal{H}_{hf\text{aniso}}$, obtém-se a o Hamiltoniano de spin da interação hiperfina isotrópica

$$\mathcal{H}_{hf\text{iso}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_e g_n \beta_n \beta_e |\Psi(0)|^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = A_0 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.23)$$

onde A_0 é o parâmetro hiperfino isotrópico. O Hamiltoniano de spin hiperfino total é a soma de (2.22) e (2.23), sem considerar o acoplamento orbital com o momento magnético do núcleo (ou considerando correções até a primeira ordem, onde esse termo torna-se nulo). Com isso,

$$\mathcal{H}_{hf} = A_0 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (2.24)$$

com $\mathbf{A} = A_0 \mathbf{1} + \mathbf{T}$ sendo o tensor hiperfino contendo a parte isotrópica e anisotrópica. A_0 é justamente igual ao traço de \mathbf{A} , isto é, $A_0 = \text{Tr}(\mathbf{A})/3$.

É possível generalizar (2.20) para mais elétrons, de forma que $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$, em que \mathbf{l}_i é o momento angular do i -ésimo elétron e de maneira similar, $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. Derivações mais gerais podem ser obtidas usando o teorema de Wigner-Eckart para obter operadores equivalentes [20]. Por exemplo [22],

$$x^n \rightarrow (J_x)^n, \quad y^n \rightarrow (J_y)^n, \quad z^n \rightarrow (J_z)^n, \quad (2.25)$$

$$r^2 \rightarrow J(J + 1) = \mathbf{J} \cdot \mathbf{J}. \quad (2.26)$$

Estas transformações são dimensionadas de acordo com uma constante de proporcionalidade e \mathbf{J} seria um momento angular total. Para o caso do Hamiltoniano não perturbado, envolvendo os termos de energia cinética e energia potencial eletrostática e sem considerar nenhum spin, o momento angular total seria devido somente aos momentos angulares orbitais de cada elétron e assim \mathbf{J} seria igual a \mathbf{L} .

2.3 Interação Quadrupolar Nuclear

É considerado agora, a interação eletrostática dos elétrons e prótons do núcleo do átomo como se estes não fossem pontuais. Os elétrons estariam distribuídos como uma “nuvem eletrônica” num formato não esférico e o núcleo tendo dimensão finita. Em analogia a expressão clássica para a energia de duas distribuições de cargas, o Hamiltoniano dessa interação, é [20]

$$\mathcal{H} = \sum_{k,q} \mathcal{A}_k^q \mathcal{B}_k^{q*}, \quad (2.27)$$

em que \mathcal{A}_k^q e \mathcal{B}_k^q são elementos dos operadores tensores de multipolo do núcleo e dos elétrons, respectivamente. Eles são expressos como

$$\mathcal{A}_k^q = \sum_{i=1}^N e_i R_i^k C_k^q(\theta_i, \Phi_i), \quad (2.28)$$

$$\mathcal{B}_k^q = -e \sum_{i=1}^n r_i^{-(k+1)} C_k^q(\theta_i, \varphi_i). \quad (2.29)$$

onde R_i , θ_i e Φ_i são as coordenadas dos N prótons ou núclídeos, r_i , θ_i e φ_i são as coordenadas dos n elétrons e $C_k^q(\theta, \varphi) = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_k^q(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos normalizados.

Valores ímpares de k em (2.28) são proibidos, considerando que os estados estacionários nucleares têm paridade bem definidas [20]. Além disso, o raio dos elétrons são bem maiores que o raio dos núclídeos (em relação a origem), de forma que termos com k

superior a dois na razão $(R_i/r_i)^k$ tornam-se desprezíveis e são pouco observados experimentalmente. O termo $k = 0$ implica em uma interação eletrostática dos elétrons com um núcleo pontual de carga Ze , a qual já está contida no Hamiltoniano não perturbado, como é visto em (2.8). Dessa forma, considera-se somente os termos de (2.28) e (2.29) com $k = 2$, resultando na interação de quadrupolo. A equação (2.28) torna-se

$$\mathcal{A}_2^0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N e_i (3Z_i^2 - R_i^2), \quad (2.30)$$

$$\mathcal{A}_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_{i=1}^N e_i Z_i (X_i \pm iY_i), \quad (2.31)$$

$$\mathcal{A}_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{8}} \sum_{i=1}^N e_i (X_i \pm iY_i)^2. \quad (2.32)$$

Utilizando o teorema de Wigner-Eckart para obter operadores equivalentes em termos do momento angular total de spin do núcleo, \mathbf{I} , as equações (2.30), (2.31) e (2.32) são equivalentes a

$$Q_2^0 = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{1}{2} (3I_z^2 - \mathbf{I} \cdot \mathbf{I}), \quad (2.33)$$

$$Q_2^{\pm 1} = \mp \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z), \quad (2.34)$$

$$Q_2^{\pm 2} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \sqrt{\frac{3}{8}} I_{\pm} I_{\pm}. \quad (2.35)$$

Q é o momento de quadrupolo nuclear e $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$. Imediatamente observa-se destas três últimas equações que $I \geq 1$.

De forma semelhante às componentes do tensor de quadrupolo nuclear, os operadores \mathcal{B}_2^q são escritos como

$$\mathcal{B}_2^0 = -\frac{1}{2}e \sum_{i=1}^n r_i^{-5} (3z_i^2 - r_i^2), \quad (2.36)$$

$$\mathcal{B}_2^{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{2}}e \sum_{i=1}^n r_i^{-5} z_i (x_i \pm iy_i), \quad (2.37)$$

$$\mathcal{B}_2^{\pm 2} = -\sqrt{\frac{3}{8}}e \sum_{i=1}^n r_i^{-5} (x_i \pm iy_i)^2. \quad (2.38)$$

Novamente, estas três últimas equações são reescritas como operadores equivalentes em termos dos momentos angulares orbitais \mathbf{l} de cada elétron,

$$P_2^0 = -\frac{1}{2}e \sum_{i=1}^n C_i \langle r^{-3} \rangle_i (3l_{z_i}^2 - \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_i), \quad (2.39)$$

$$P_2^{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{2}}e \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \langle r^{-3} \rangle_i (l_{z_i} l_{\pm i} + l_{\pm i} l_{z_i}), \quad (2.40)$$

$$P_2^{\pm 2} = -\sqrt{\frac{3}{8}}e \sum_{i=1}^n C_i \langle r^{-3} \rangle_i l_{\pm i} l_{\pm i}. \quad (2.41)$$

C_i é a constante de proporcionalidade e o valor médio $\langle r^{-3} \rangle_i$ é tomado pela função de onda de cada elétron. $\langle r^{-3} \rangle_i$ pode ser considerado igual para todos os elétrons. Com isso, as três últimas equações podem ser escritas em termos do momento angular orbital total \mathbf{L} ,

$$P_2^0 = -\frac{1}{2}Ce \langle r^{-3} \rangle (3L_z^2 - \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}), \quad (2.42)$$

$$P_2^{\pm 1} = \pm C \sqrt{\frac{3}{2}}e \frac{1}{2} \langle r^{-3} \rangle (L_z L_{\pm} + L_{\pm} L_z), \quad (2.43)$$

$$P_2^{\pm 2} = -C \sqrt{\frac{3}{8}}e \langle r^{-3} \rangle L_{\pm} L_{\pm}. \quad (2.44)$$

com

$$C = \mp \frac{2(2l + 1 - 4S)}{(2l - 1)(2l + 3)(2L - 1)}, \quad (2.45)$$

Substituindo os operadores de (2.33) a (2.35) e de (2.42) a (2.44) em (2.27), encontra-se o Hamiltoniano da interação de quadrupolo para um íon ou átomo com um orbital não totalmente preenchido, não sendo do tipo “s”, e único termo de acoplamento spin-órbita,

$$\mathcal{H} = -\frac{e^2 Q}{2I(2I - 1)} C \langle r^{-3} \rangle \left[3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{I} - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{L})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) \right]. \quad (2.46)$$

O Hamiltoniano de spin para a interação quadrupolar nuclear pode ser derivado de (2.46). Considerando $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$, com a função de onda $|\Psi\rangle$ contendo autoestados correspondente a um orbital não “s” e os estados excitados tão maiores em energia que a correção em segunda ordem torna-se desprezível [18], obtém-se

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q}{2I(2I - 1)} C \langle r^{-3} \rangle & \left[3\langle L_x^2 \rangle I_x^2 + 3\langle L_y^2 \rangle I_y^2 + 3\langle L_z^2 \rangle I_z^2 \right. \\ & + \frac{3}{2} \langle L_x L_y + L_y L_x \rangle (I_x I_y + I_y I_x) + \frac{3}{2} \langle L_x L_z + L_z L_x \rangle (I_x I_z + I_z I_x) \\ & \left. + \frac{3}{2} \langle L_y L_z + L_z L_y \rangle (I_y I_z + I_z I_y) - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} \rangle (\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) \right]. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Em (2.47), as médias das componentes do momento angular orbital são avaliadas através de $\langle \Psi | \cdot | \Psi \rangle$. Se \mathbf{Q} for definido como o tensor de quadrupolo, verifica-se que

$$Q_{ii} = -\frac{e^2 Q}{2I(2I - 1)} C \langle r^{-3} \rangle [3\langle L_i^2 \rangle - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} \rangle], \quad (2.48)$$

$$Q_{ij} = -\frac{e^2 Q}{2I(2I - 1)} C \langle r^{-3} \rangle \frac{3}{2} \langle L_i L_j + L_j L_i \rangle \quad (i \neq j), \quad (2.49)$$

com $i, j = x, y$ e z , levando a uma notação mais compacta para o Hamiltoniano de spin de quadrupolo nuclear,

$$\mathcal{H}_Q = \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}. \quad (2.50)$$

Observa-se imediatamente de (2.48) e (2.49) que \mathbf{Q} é simétrico e possui traço nulo.

2.4 O Hamiltoniano Total de Spin

Supondo que o sistema paramagnético seja composto por átomos suficientemente isolados entre si para que não exista mais interações do que as especificadas até aqui, o Hamiltoniano total de spin para este caso, sendo adequado para $S = 1$ e $I = 1$ [18] é a soma de \mathcal{H}_{ez} , \mathcal{H}_f , \mathcal{H}_{hf} , \mathcal{H}_Q e o termo de interação Zeeman nuclear \mathcal{H}_{nz} ,

$$\mathcal{H}_{Spin} = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I} - \beta_n g_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}, \quad (2.51)$$

em que g_n é considerado isotrópico.

Os elementos de matriz de \mathcal{H}_{Spin} são obtidos no espaço expandido dos estados de spin de \mathbf{S} e \mathbf{I} , utilizando os estados $|m_S, m_I\rangle = |S, m_S\rangle \otimes |I, m_I\rangle$. O problema então, consiste em encontrar os autoestados e energias de (2.51), o que na forma como está, sem assumir nenhuma simplificação, e considerando de fato $S = I = 1$, é impraticável pois, haveria seis componentes distintas em cada tensor e, em representação matricial, um problema de autovalor e autovetor 9×9 . Em casos bem simples é possível resolver (2.51) de forma exata, por exemplo, para o átomo de Hidrogênio [21, 22], em que $S = I = 1/2$ e os tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} são isotrópicos, além de não haver os termos \mathcal{H}_f e \mathcal{H}_Q .

As soluções para (2.51) costumam ser aproximadas via teoria de perturbação, mantendo \mathcal{H}_{ez} , \mathcal{H}_{nz} e às vezes algum termo simples de \mathcal{H}_{hf} como o Hamiltoniano não perturbado, enquanto os demais termos são tratados como perturbação. O Hamiltoniano de spin para o Mn^{2+} ($S = I = 5/2$) num monocristal em um campo elétrico cristalino com distorção ortorrômbica [2], tem a mesma forma que (2.51), exceto por ignorar termos de quarta ordem em \mathbf{S} (como aqueles de (2.19)) e também \mathcal{H}_Q ausente, com \mathbf{A} sendo isotrópico. As energias deste Hamiltoniano são obtidas através de perturbação até a terceira ordem, por

exemplo. Porém, teoria de perturbação é aplicável de maneira correta se a razão da ordem de grandeza dos termos de perturbação e não perturbados é pequena (para a interação spin-órbita como perturbação no átomo de hidrogênio, esta razão é de 137^{-2} [17]). Se a razão da ordem de grandeza se aproxima de um, as contribuições de todos os termos são igualmente importantes. Neste caso, o método perturbativo não é mais aplicável, restando somente a diagonalização exata de (2.51), realizada por métodos numéricos.

A equação (2.51) pode ser reescrita numa forma compacta, separando os termos dependentes do campo magnético \mathbf{B} dos que não dependem dele, fazendo com que o Hamiltoniano mostre muito claramente uma dependência linear em \mathbf{B} [1],

$$\mathcal{H}(\mathbf{B}) = \mathcal{F} + \mathbf{B} \cdot \mathcal{M} = \mathcal{F} + B\mathcal{M}(\mathbf{e}), \quad (2.52)$$

em que

$$\mathcal{F} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}, \quad \mathcal{M}(\mathbf{e}) = \beta_e \mathbf{e} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - \beta_n g_n \mathbf{e} \cdot \mathbf{I}, \quad (2.53)$$

sendo $\mathbf{e} = \mathbf{B}/B$ o vetor unitário na direção de \mathbf{B} . A notação de (2.52) é mais prática para propósitos computacionais.

2.5 Referencial e Orientações

Em EPR, por convenção, a direção de z é escolhida como a direção do campo magnético estático, enquanto que o campo magnético de microondas permanece ao longo da direção de x (necessário para a ressonância paramagnética eletrônica), ambos tomados no sistema de referência do laboratório. Como pôde ser visto anteriormente, os tensores das interações consideradas aqui, são definidos no sistema de referência do átomo ou íon. Supondo que \mathbf{T} seja qualquer um dos tensores já descritos, ele pode ser transformado em uma forma diagonal através de uma transformação de similaridade

$$\mathbf{T}_d = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{R}, \quad (2.54)$$

em que \mathbf{R} é uma matriz unitária, satisfazendo as relações $\mathbf{R}^{-1}\mathbf{R} = \mathbf{1}$ e $\mathbf{R}^{-1} = \mathbf{R}^T$. \mathbf{T}_d fica escrito então em termo de seus autovalores em seu autosistema formado pelos seus autovetores que definem seus eixos principais. Por sua vez, o sistema de referência da molécula ou sítio paramagnético pode ter alguma simetria que define um sistema referencial próprio. A melhor escolha, no entanto, é definir o sistema de referência na molécula que coincida com os eixos principais do tensor, o qual geralmente é \mathbf{g} mas, pode ser outro, caso este seja isotrópico [1].

O Hamiltoniano de spin pode ser escrito no sistema de referência do laboratório ou no da molécula. A representação de um vetor \mathbf{v}_M do referencial da molécula no referencial do laboratório, é dada por

$$\mathbf{v}_L = \mathbf{R}(\phi, \theta, \psi)\mathbf{v}_M, \quad (2.55)$$

e vice-versa,

$$\mathbf{v}_M = \mathbf{R}(-\psi, -\theta, -\phi)\mathbf{v}_L, \quad (2.56)$$

onde ϕ , θ e ψ são os ângulos de Euler e $\mathbf{R}(\phi, \theta, \psi)$ é a matriz de rotação total oriunda do produto de três matrizes de rotação,

$$\mathbf{R}(\phi, \theta, \psi) = \begin{pmatrix} c\psi c\theta c\phi - s\psi s\phi & c\psi c\theta s\phi - s\psi c\phi & -c\psi s\theta \\ -s\psi c\theta c\phi - c\psi s\phi & -s\psi c\theta s\phi + c\psi c\phi & s\psi s\theta \\ s\psi c\phi & s\theta s\phi & c\theta \end{pmatrix}, \quad (2.57)$$

em que c e s representam as funções cosseno e seno, respectivamente.

A visualização da transformação entre os referenciais do laboratório e da molécula pode ser vista na figura 2.1.

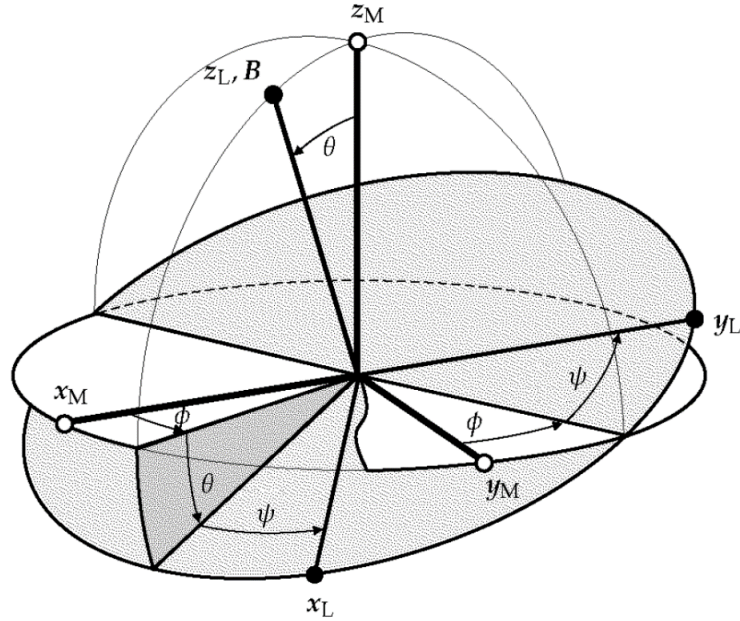


Figura 2.1: Representação dos sistemas de referências do laboratório L e molecular M relacionados através dos ângulos de Euler. Adaptado de [1].

Essa transformação é aplicada a todos os vetores e tensores do Hamiltoniano, implicando na transformação das componentes de \mathbf{S} e \mathbf{I} de um referencial para o outro. O sistema referência da molécula é preferível pois, envolveria somente a transformação de \mathbf{B} para o sistema molecular e os demais termos vetoriais e tensoriais permaneceriam da forma como foram definidos neste referencial [1]. \mathbf{B} seria dado no referencial molecular M como

$$\mathbf{B}_M = \mathbf{R}(-\psi, -\theta, -\phi)\mathbf{B}_L. \quad (2.58)$$

Como \mathbf{B}_L só tem componente na direção do eixo de z do laboratório, (2.58) torna-se

$$\mathbf{B}_M = B \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Com isso, o Hamiltoniano de spin no referencial molecular é dado por

$$\mathcal{H} = \mathcal{F} + \mathbf{B}_M \cdot \mathcal{M} = \mathcal{F} + B(\cos \phi \sin \theta \mathcal{M}_x + \sin \phi \sin \theta \mathcal{M}_y + \cos \theta \mathcal{M}_z), \quad (2.60)$$

em que \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y e \mathcal{M}_z são:

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_x &= \beta_e \mathbf{i} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - \beta_n g_n \mathbf{i} \cdot \mathbf{I}, & \mathcal{M}_y &= \beta_e \mathbf{j} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - \beta_n g_n \mathbf{j} \cdot \mathbf{I}, \\ \mathcal{M}_z &= \beta_e \mathbf{k} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - \beta_n g_n \mathbf{k} \cdot \mathbf{I}.\end{aligned}\tag{2.61}$$

Em (2.61), \mathbf{i} , \mathbf{j} e \mathbf{k} são, respectivamente, vetores unitários na direção de x , y e z definidos em M . No sistema de referência da molécula, \mathbf{B} é visto como mostra a figura 2.2.

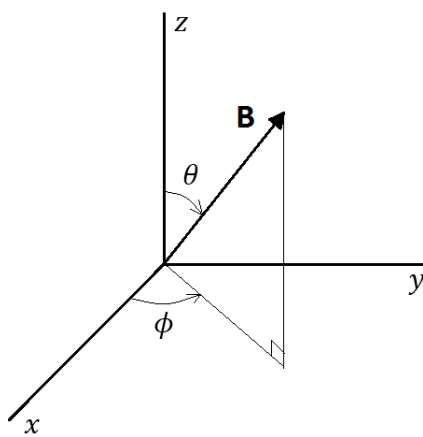


Figura 2.2: Campo magnético estático visto no referencial da molécula.

2.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Uma substância paramagnética pode ser definida como aquela que só apresenta magnetização se houver a presença de um campo magnético externo e é atraída pela fonte que gera este campo. Na ausência de campo magnético externo, a magnetização da substância seria nula. A magnetização é definida como [23]

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{M}_i = \sum_i N_i \langle \boldsymbol{\mu}_i \rangle,\tag{2.62}$$

em que N_i é o número de uma espécie i de momentos de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}_i$ por unidade de volume. $\langle \boldsymbol{\mu}_i \rangle$ é o valor médio do operador momento de dipolo magnético total, tomado como o traço do produto do operador densidade de estados com operador momento de dipolo da espécie paramagnética [24]. A magnetização é então o efeito macroscópico de um

grande número de entidades com momento de dipolo líquido em uma escala atômica. Para o caso de uma única espécie de momentos de dipolo, escreve-se $\mathbf{M} = N\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$.

Se uma amostra paramagnética está na presença de um campo magnético \mathbf{B} , ela passa a ter uma magnetização diferente de zero em resposta ao campo externo e comporta-se como um dipolo magnético, podendo sofrer um torque $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \times \mathbf{B}$. Por outro lado, se os dipolos magnéticos que contribuem para $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$ são elétrons, a relação entre momento angular total e momento de dipolo magnético total é $\boldsymbol{\mu} = -\hbar\gamma\mathbf{J}$ (\mathbf{J} é o operador momento angular total, dado pela soma dos operadores momento angular orbital e de operador de spin). Utilizando o teorema de Ehrenfest [23], obtém-se a equação [16, 17]

$$\frac{d\langle\boldsymbol{\mu}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \boldsymbol{\mu}]\rangle, \quad (2.63)$$

com o Hamiltoniano simplesmente dado por

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \hbar\gamma\mathbf{B} \cdot \mathbf{J}. \quad (2.64)$$

Quando se resolve o comutador $[\mathcal{H}, \boldsymbol{\mu}]$ em (2.63), é encontrada a equação de movimento para o momento de dipolo magnético:

$$\frac{d\langle\boldsymbol{\mu}\rangle}{dt} = \gamma\mathbf{B} \times \langle\boldsymbol{\mu}\rangle. \quad (2.65)$$

A equação (2.65) chega ao mesmo resultado de um dipolo magnético descrito classicamente pela segunda lei de Newton para movimentos angulares. Em termos da magnetização \mathbf{M} , (2.65) torna-se

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{B} \times \mathbf{M}. \quad (2.66)$$

A equação (2.66) é considerada para um sistema paramagnético em equilíbrio térmico e sem nenhum mecanismo de relaxação e assumindo \mathbf{B} numa forma geral [21]. Se \mathbf{B} é constante ao longo da direção z por exemplo, a solução de (2.66) mostra que a magnetização

\mathbf{M} precessa em torno de \mathbf{B} com velocidade angular γB . A descrição completa da magnetização é dada por adicionar termos de relaxação na equação (2.66):

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{B} \times \mathbf{M} - \mathbf{R} \cdot (\mathbf{M} - \mathbf{M}_0), \quad (2.67)$$

onde \mathbf{R} é o tensor de relaxação [25], dado por

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{pmatrix}, \quad (2.68)$$

e \mathbf{M}_0 seria o valor estacionário da magnetização. Em (2.68), T_1 é o tempo de relaxação spin-rede ou relaxação longitudinal e T_2 é o tempo de relaxação spin-spin ou relaxação transversal. A equação (2.67) é conhecida como equação de Bloch.

O campo magnético em um experimento de EPR, tem a forma

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t) = i2B_1 \cos \omega t + \mathbf{k}B_0, \quad (2.69)$$

com B_1 frequentemente sendo bem menor que B_0 e ω sendo a frequência angular de microondas. $\mathbf{B}_1(t)$ pode ser escrito como duas componentes circularmente polarizadas em sentidos opostos, mas retendo somente a polarização que gira no mesmo sentido da precessão de \mathbf{M} , a qual tem relevância para a ressonância. Dessa maneira, (2.69) é escrito como

$$\mathbf{B} = iB_1 \cos \omega t + jB_1 \sin \omega t + \mathbf{k}B_0. \quad (2.70)$$

A equação (2.67) ao invés de ser tratada num referencial fixo, é considerada num referencial girante com velocidade angular $\boldsymbol{\omega} = \omega \mathbf{k}$. A variação de \mathbf{M} com o tempo no referencial fixo pode ser escrita como

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{d'\mathbf{M}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}, \quad (2.71)$$

onde $d'\mathbf{M}/dt$ é a variação temporal de \mathbf{M} no referencial girante. Substituindo (2.67) em (2.71), obtém-se a equação de movimento da magnetização no referencial girante,

$$\frac{d'\mathbf{M}}{dt} = (\gamma\mathbf{B} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{M} - \mathbf{R} \cdot (\mathbf{M} - \mathbf{M}_0), \quad (2.72)$$

com $\mathbf{B} = B_1\mathbf{i}' + B_0\mathbf{k}'$ e $\boldsymbol{\omega} = \omega\mathbf{k}'$, sendo \mathbf{i}' e \mathbf{k}' vetores unitários no referencial girante, relacionadas ao referencial fixo por $\mathbf{i}' = \mathbf{i} \cos \omega t + \mathbf{j} \sin \omega t$, $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. A equação (2.72) desdobra-se em três equações para cada uma das componentes no referencial girante:

$$\begin{aligned} \frac{d'M_{x'}}{dt} &= -(\gamma B_0 - \omega)M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2}, \\ \frac{d'M_{y'}}{dt} &= (\gamma B_0 - \omega)M_{x'} - \gamma B_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2}, \\ \frac{d'M_{z'}}{dt} &= \gamma B_1 M_{y'} + \frac{M_0 - M_{z'}}{T_1}, \end{aligned} \quad (2.73)$$

em que \mathbf{M}_0 foi considerado igual $M_0\mathbf{k}'$.

Para o caso de EPR (EPR de onda contínua), a variação dos campos magnéticos ocorre de forma lenta comparado aos tempos de relaxação T_1 e T_2 , tal que nesse regime, as soluções de (2.73) não dependem do tempo [18], implicando em $d'\mathbf{M}/dt = \mathbf{0}$. (2.73) torna-se um sistema linear:

$$\begin{aligned} (\gamma B_0 - \omega)M_{y'} + \frac{M_{x'}}{T_2} &= 0, \\ (\gamma B_0 - \omega)M_{x'} - \gamma B_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2} &= 0, \\ \gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_{z'}}{T_1} &= -\frac{M_0}{T_1}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

As soluções deste sistema de equações, são:

$$\begin{aligned}
 M_{x'} &= M_0 \frac{\gamma B_1 (\gamma B_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2}, \\
 M_{y'} &= -M_0 \frac{\gamma_e B_1 T_2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2}, \\
 M_{z'} &= M_0 \frac{1 + (\gamma B_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2}.
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

A magnetização transversa, relacionada ao campo \mathbf{B}_1 , pode ser descrita no referencial fixo em termos de grandezas complexas [16]. Assumindo $\mathbf{B}_1(t) = 2B_1 \cos \omega t$, a equação que relaciona a magnetização complexa $\tilde{M}_x(t)$ com o campo magnético complexo $\tilde{B}_{1x}(t)$, é:

$$\tilde{M}_x(t) = \frac{\tilde{\chi} \tilde{B}_{1x}(t)}{\mu_m}, \tag{2.76}$$

com $\tilde{M}_x(t) = M_x(t) + i\bar{M}_x(t)$, $\tilde{\chi} = \chi' + i\chi''$, $\tilde{B}_{1x}(t) = 2B_1 e^{i\omega t}$ e μ_m é a permeabilidade magnética do meio, considerado magneticamente isotrópico [21]. A magnetização transversa $M_x(t)$ no referencial fixo, relaciona-se com as componentes $M_{x'}$ e $M_{y'}$ do referencial girante através da transformação do vetor magnetização transversa do referencial girante para o referencial fixo [16],

$$M_x(t) = M_{x'} \cos \omega t + M_{y'} \sin \omega t. \tag{2.77}$$

A equação (2.77) é a parte real de $\tilde{M}_x(t)$ e se for expandido (2.76) em termos das componentes reais e imaginárias e fazendo $M_x(t) = \text{Re}[\tilde{\chi} \tilde{B}_x(t) / \mu_m]$, obtém-se os resultados

$$\chi' = \frac{\mu_m M_{x'}}{2B_1} \quad \text{e} \quad \chi'' = -\frac{\mu_m M_{y'}}{2B_1}. \tag{2.78}$$

χ' é chamado de dispersão e χ'' denominado absorção [18]. Substituindo as duas primeiras equações de (2.75) para $M_{x'}$ e $M_{y'}$ em (2.78), tem-se

$$\chi' = \frac{\mu_m M_0}{2} \frac{\gamma(\gamma B_0 - \omega)T_2^2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2}, \quad (2.79)$$

$$\chi'' = \frac{\mu_m M_0}{2} \frac{\gamma T_2}{1 + (\gamma B_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2} = \frac{\chi'}{(\gamma B_0 - \omega)T_2}. \quad (2.80)$$

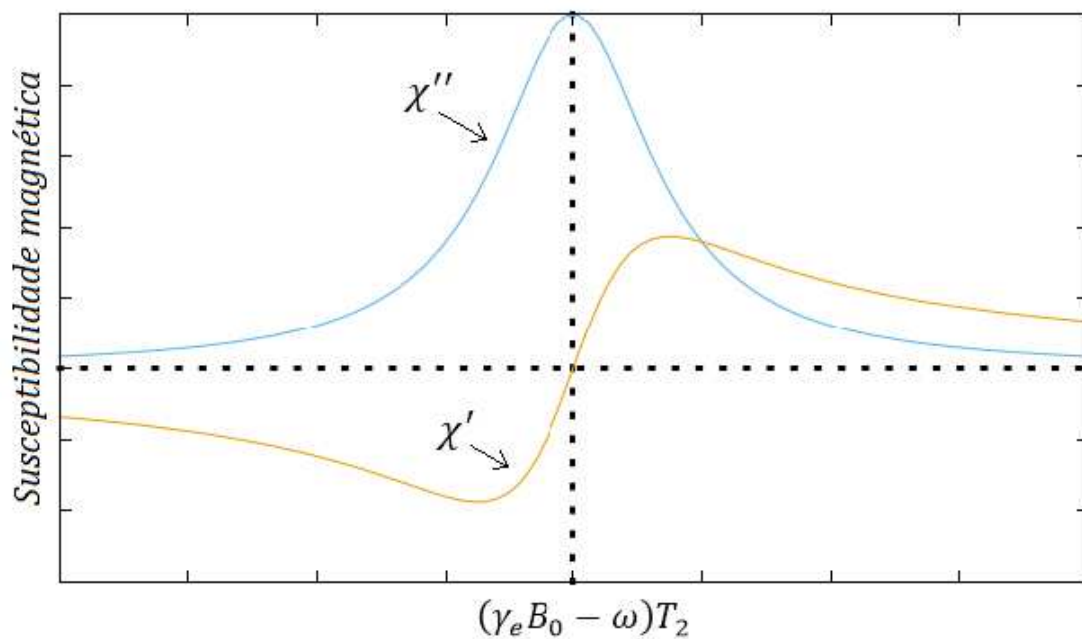


Figura 2.3: Exemplo das curvas de absorção e dispersão. A curva de absorção tem uma forma Lorentziana.

A figura 2.3 mostra a forma gráfica de (2.79) e (2.80). A curva de absorção tem uma forma Lorentziana com largura de linha definida como metade da largura total à meia altura, sendo igual à $\Gamma = [1 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2]^{1/2} / T_2$ quando considera-se ω como variável independente, mantendo-se fixo o campo magnético estático B_0 . Caso seja o contrário, isto é, a frequência mantida fixa e B_0 variando (como acontece na maioria dos casos em experimentos de cw EPR), o argumento da Lorentziana, $\gamma B_0 - \omega$, fica escrito como $B_0 - B_r$, em que $B_r = \omega/\gamma$ e a largura de linha no domínio do campo magnético B_0 corresponde a Γ/γ .

A equação para $M_{z'}$ em (2.75) resulta em M_0 quando o termo $(\gamma B_1)^2 T_1 T_2$ é muito menor que a unidade. Este termo é conhecido como termo de saturação [21] e quando B_1 é grande o bastante para fazer com que ele seja maior ou bem maior que a unidade, o

experimento se encontra numa condição de saturação e isto influencia na absorção de microondas pelo sistema de spins, como pode ser visto a seguir.

A potência média por unidade de volume absorvida do campo magnético da microondas, linearmente polarizada, é dada por [21]

$$P = \frac{\omega B_1^2 \chi''}{\mu_0} = \frac{\omega B_1^2 \mu_m \gamma M_0 T_2}{2\mu_0 [1 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2]} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\gamma B_0 - \omega)^2}, \quad (2.81)$$

com $\Gamma = [1 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2]^{1/2} / T_2$. Fazendo $\gamma B_0 = \omega$ em (2.81), tem-se

$$P_{\text{máx}} = \frac{\omega B_1^2 \mu_m \gamma M_0 T_2}{2\mu_0 [1 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2]}, \quad (2.82)$$

e (2.81) torna-se

$$P = P_{\text{máx}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\gamma B_0 - \omega)^2}. \quad (2.83)$$

A equação (2.83) mostra claramente como a potência absorvida pelo sistema de spins é influenciada pelas condições experimentais. A função Lorentziana multiplicada por $P_{\text{máx}}$ em (2.83) tem seu gráfico idêntico a aquele de χ'' na figura 2.3. A condição de ressonância é alcançada quando $\omega = \gamma B_0$, onde pode-se estar variando ou o campo magnético B_0 ou a frequência ν ($\omega = 2\pi\nu$).

Por enquanto, a descrição da ressonância paramagnética eletrônica foi feita de um ponto de vista clássico, com a conexão estabelecida ao nível quântico pelo teorema de Ehrenfest (equação (2.63)). Para uma compreensão do fenômeno pela abordagem quântica, considera-se um grande conjunto, por exemplo, de N centros paramagnéticos por unidade de volume. Sob as mesmas condições mencionadas anteriormente, isto é, um campo magnético estático e um campo magnético oscilante perpendicular ao primeiro, a distribuição do número de elementos paramagnéticos em determinados estados será afetada. Supõe-se agora que exista transições do estado de spin i para o estado j . Estas transições podem ocorrer pela absorção de energia do campo magnético oscilante associada a uma probabilidade de transição por unidade de tempo w_{ij} , e também por acoplamento aos modos térmicos do meio

(rede cristalina, líquido, gás) que circunda os centros paramagnéticos, com uma probabilidade de transição por unidade de tempo W_{ij} .

Designando N_i para ser o número de centros paramagnéticos no estado i , sua evolução temporal é dada como [18]

$$\frac{dN_i}{dt} = -N_i \sum_j (w_{ij} + W_{ij}) + \sum_j N_j (w_{ji} + W_{ji}), \quad (2.84)$$

onde w_{ji} e W_{ji} representam probabilidades de transição do estado j para i por unidade de tempo. Considerando o estado i com energia inferior à do estado j , o segundo termo em (2.84) seria um decaimento. É importante observar que $N = \sum_i N_i$. O termo w_{ij} é de aspecto quântico, obtido via teoria de perturbação dependente do tempo, enquanto os termos W_{ij} e W_{ji} são considerados de caráter mecânico-estatísticos [18]. Para determinar w_{ij} , considera-se o Hamiltoniano em (2.64), reescrito como

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t), \quad (2.85)$$

em que $\mathcal{H}_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$ é o Hamiltoniano não perturbado, com autovalores e autoestados determinados, e o Hamiltoniano $\mathcal{H}_1(t) = \mathcal{H}_1 \cos \omega t$ é a perturbação dependente do tempo, sendo $\mathcal{H}_1 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_1$ e $\mathbf{B}_1 = 2B_1 \mathbf{i}$. Da teoria de perturbação dependente do tempo, para perturbação senoidal, a equação de w_{ij} é dada pela Regra de Ouro de Fermi [17]

$$w_{ij} = \frac{1}{2\hbar^2} |\langle \varphi_j | \mathcal{H}_1 | \varphi_i \rangle|^2 f(\omega), \quad (2.86)$$

com $|\varphi_i\rangle$ sendo autoestado de \mathcal{H}_0 e $f(\omega)$ seria devido a existência de uma densidade de estados próximos daquele da ressonância, quando $\omega = \omega_{ij}$, e é também normalizada no intervalo $(0, \infty)$. Nota-se que $w_{ij} = w_{ji}$. Foi considerado que existem dois estados somente. Se houvesse mais estados com energia superior ao estado i , deveria ser introduzido em (2.86) um somatório sobre os outros estados j .

Os termos W_{ij} e W_{ji} são verificados considerando o sistema em equilíbrio. Dessa forma, a equação (2.84) é feita como $dN_i/dt = 0$. Além disto, também considera-se que o

campo magnético $\mathbf{B}_1(t)$ está ausente. O resultado obtido para o sistema no equilíbrio térmico e usando balanço detalhado [26], considerando os centros paramagnéticos não interagentes entre si, é

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right). \quad (2.87)$$

Não como w_{ij} e w_{ji} , a equação (2.87) mostra que W_{ij} e W_{ji} são diferentes, sendo que $W_{ji} > W_{ij}$. Isso justifica-se pelo fato que é mais provável que o sistema sofra uma transição espontânea do estado de maior energia para o de menor energia, atentando que a troca de energia nesse caso é entre os centros paramagnéticos e o meio que os circunda. As transições de menor energia para maior energia ocorrem através de processos estimulados, e a relação com processos espontâneos é dada pelos coeficientes de Einstein [18, 21].

A equação (2.84) com $dN_i/dt = 0$, pode ser escrita em termo da diferença do número de elementos no estado i e j como $n = N_i - N_j$, e em termo do número total $N = N_i + N_j$. Com isso, tem-se

$$n = \frac{1}{1 + 2w_{ij}/(W_{ij} + W_{ji})} n_0, \quad (2.88)$$

onde n_0 é a diferença do número de elementos paramagnéticos no estado i e j no equilíbrio térmico,

$$n_0 = \frac{W_{ji} - W_{ij}}{W_{ij} + W_{ji}} N. \quad (2.89)$$

Em (2.88), percebe-se que a saturação ocorre se eventualmente w_{ij} é muito grande, fazendo com que n tenda a zero, afetando a potência média de absorção por unidade de volume, dada por

$$P = n(E_j - E_i)w_{ij} = n\omega\hbar w_{ij}. \quad (2.90)$$

Esta equação é mais geral do que a equação (2.81) obtida através das equações de Bloch. Comparando (2.90) com (2.81), a susceptibilidade χ'' torna-se:

$$\chi'' = \frac{\mu_0 n}{2\hbar B_1^2} |\langle \varphi_j | \mathcal{H}_1 | \varphi_i \rangle|^2 f(\omega). \quad (2.91)$$

Quando é considerado o caso $J = 1/2$ e escreve-se $M_0 = \gamma n_0 \hbar / 2$, verifica-se da comparação de (2.90) com (2.81) que $f(\omega)$ tem forma Lorentziana e que $T_1^{-1} = W_{ij} + W_{ji}$ [18]. A forma de linha pode ser também Gaussiana, como por exemplo

$$f(\omega) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Gamma} \exp\left[-\frac{\ln 2 (\gamma B_0 - \omega)^2}{\Gamma^2}\right]. \quad (2.92)$$

Este tipo de forma de linha é encontrado experimentalmente quando existe uma distribuição aleatória de frequências de ressonância para dipolos não interagentes devido a presença de muitas interações hiperfina não resolvidas [18]. Pode ocorrer de a forma de linha ser uma combinação de Lorentziana e Gaussiana [1], a qual é aproximada pela convolução destas duas últimas.

Outro ponto importante da equação (2.91) é o fato que \mathcal{H}_1 é proporcional a $(J_+ + J_-)/2$ e que $|\varphi_i\rangle = |J, m_i\rangle$, fazendo com que as únicas transições diferentes de zero, à primeira ordem, tenham $m_j = m_i \pm 1$.

Para finalizar, (2.91) será reescrita para fins práticos. Primeiro considera-se a equação (2.89), assumida no equilíbrio térmico. Decorre que no equilíbrio térmico, o princípio de balanço detalhado [26] diz que $P_i W_{ij} = P_j W_{ji}$, em que

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_k \exp(-E_k/kT)} \quad (2.93)$$

é a probabilidade do elemento paramagnético está no estado i , e analogamente para P_j . As probabilidades são normalizadas, isto é, $\sum_k P_k = 1$. Com isso, n_0 pode escrito como

$$n_0 = \Delta P_{ij} N, \quad (2.94)$$

com $\Delta P_{ij} = P_i - P_j$. Agora, \mathcal{H}_1 é escrito de forma semelhante à (2.52) como $\mathcal{H}_1 = 2B_1\mathcal{M}(\mathbf{i})$.

Dessa forma, (2.91) corresponde a

$$\chi'' = \frac{2\mu_0 N \Delta P_{ij}}{\hbar} \frac{|\langle \varphi_j | \mathcal{M}(\mathbf{i}) | \varphi_i \rangle|^2 f(\omega)}{1 + 8T_1 B_1^2 |\langle \varphi_j | \mathcal{M}(\mathbf{i}) | \varphi_i \rangle|^2 f(\omega) / \hbar^2}. \quad (2.95)$$

Para casos fora da condição de saturação, o denominador de (2.95) é próximo a unidade e a expressão da potência média de absorção da transição ij , fica dada por

$$P = \frac{2\omega B_1^2 N \Delta P_{ij}}{\hbar} |\langle \varphi_j | \mathcal{M}(\mathbf{i}) | \varphi_i \rangle|^2 f(\omega). \quad (2.96)$$

Esta expressão servirá de base para a simulação de espectros de EPR.

3. Construção do espectro simulado em EPR

Este capítulo abordará de forma puramente numérica a construção de um espectro de EPR. O paralelo analítico seria primeiro obter as energias e autoestados de um Hamiltoniano de spin qualquer, para em seguida, obter a equação geral para a diferença de energias que satisfaçam a condição de ressonância a uma frequência de microondas fixa. Desta equação é obtido os campos ressonantes. O espectro seria então construído com esses campos ressonantes, com as respectivas intensidades e larguras de linhas apropriadas a algum modelo. Estes passos são um esboço geral. Na prática, na maioria dos casos, não é possível obter uma expressão analítica para os campos ressonantes, exceto em situações bem simples.

3.1 Busca dos campos ressonantes: uma forma exata

Para ser geral, considera-se o Hamiltoniano de spin da equação (2.52). Ele é redimensionado para ter unidades de frequência, sendo dividido pela constante de Planck \hbar . Com isso, redefine-se (2.52) como

$$H = F + BM(\mathbf{e}), \quad (3.1)$$

em que $H = \mathcal{H}/\hbar$, $F = \mathcal{F}/\hbar$ e $M = \mathcal{M}/\hbar$. Os autoestados de (3.1) serão designados pelo conjunto $\{|\varphi_i\rangle\}$ e serão expressos na base $\{|m_s, m_l\rangle\}$ formada pelo produto externo dos autoestados dos operadores de spin \mathbf{S} e \mathbf{I} (se referindo indiretamente aos operadores S^2, S_z, I^2 e I_z), enquanto as energias são $\{E_i\}$, com $i = 1, 2, \dots, n$. Se $i < j$, implica que $E_i \leq E_j$ desde que as degenerescências, caso ocorram, existam somente em um número finito de pontos isolados no domínio das energias $E_i(\mathbf{B}), E_j(\mathbf{B})$, etc. [27]. A função $E_i(\mathbf{B})$ é um campo escalar definido num espaço tridimensional [1]. O campo magnético é variável e a frequência é fixa. Estas considerações garantem um ordenamento único e não ambíguo dos autoestados e energias.

A condição de ressonância que induz uma transição do estado i para o estado j a uma frequência fixa ν_0 é

$$\Delta E_{ij} = E_j - E_i = \nu_0, \quad (3.2)$$

lembrando que definido $H = \mathcal{H}/h$, as energias têm unidades de frequência. Deve ser realçado que $\Delta E_{ij} = \Delta E_{ij}(B)$, onde está B numa direção fixa, e que os valores de campo magnético que satisfazem (3.2) são os campos ressonantes, representados por B_{ij} . A dependência funcional de ΔE_{ij} com B é desconhecida. Mesmo que se esta dependência fosse conhecida, ela poderia ser muito complicada e não seria possível determinar B_{ij} analiticamente. Pode haver mais de um campo ressonante para a mesma transição no domínio do campo magnético, embora no domínio da frequência isso não ocorra [1].

Existe uma forma direta e exata para encontrar os campos ressonantes. Para isso, o problema pode ser visto como

$$H|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle, \quad (3.3)$$

$$\langle\varphi_j|H = \langle\varphi_j|(E_i + \nu_0). \quad (3.4)$$

Fazendo o produto externo a direita por $\langle\varphi_j|$ em ambos os lados de (3.3) e fazendo o mesmo em (3.4) mas com $|\varphi_i\rangle$ a esquerda, tomando em seguida a diferença de (3.3) e (3.4) para eliminar E_i , obtém-se

$$H|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| - |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|H = -\nu_0|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|. \quad (3.5)$$

Esta equação pode ser representada no superespaço [28] como

$$(H \otimes \mathbb{1} - \mathbb{1} \otimes H)|(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|)\rangle = -\nu_0\mathbb{1} \otimes \mathbb{1}|(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|)\rangle, \quad (3.6)$$

onde $\mathbb{1}$ é o operador identidade no espaço de estado, $|(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|)\rangle$ é o super-ket ou superestado e os termos à sua esquerda são superoperadores. O operador $|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|$ será chamado de operador transição e no super-espaço, sua representação na forma de superestado, será chamado de superestado transição. O superoperadores $H \otimes \mathbb{1} - \mathbb{1} \otimes H$ é

chamado de Liouvilliano [29]. O espaço de estado tem dimensão n , enquanto o superespaço tem dimensão n^2 .

A substituição de (3.1) em (3.6) permite escrever

$$(F \otimes \mathbb{1} - \mathbb{1} \otimes F + \nu_0 \mathbb{1} \otimes \mathbb{1})|(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|)\rangle = B_{ij}(\mathbb{1} \otimes M - M \otimes \mathbb{1})|(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|)\rangle. \quad (3.7)$$

Pensando em (3.7) numa forma matricial, é realizado as seguintes substituições:

$$A = F \otimes \mathbb{1} - \mathbb{1} \otimes F + \nu_0 \mathbb{1} \otimes \mathbb{1}, \quad (3.8)$$

$$C = \mathbb{1} \otimes M - M \otimes \mathbb{1}, \quad (3.9)$$

$$v_{ij} = |(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|)\rangle. \quad (3.10)$$

Estas substituições levam (3.7) a um problema de autovalor generalizado

$$Av_{ij} = B_{ij}Cv_{ij}, \quad (3.11)$$

em A e C são matrizes Hermitianas $n^2 \times n^2$, v_{ij} são os autovetores $n^2 \times 1$ e B_{ij} os autovalores, aqui chamados de autocampos. Os autocampos são justamente os campos ressonantes e cada um deles com os respectivos autovetores pertencem a diferentes Hamiltonianos de spin. Os autovetores representam as transições e são usados para o cálculo das intensidades de transição, que seriam proporcionais a

$$|(H_1)_{ij}|^2 = |(|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|)|\mathbb{E}_1|\mathbb{1}|^2, \quad (3.12)$$

em que \mathbb{E}_1 é um super-operador associado com a energia, chamado super-operador energia, definido por

$$\mathbb{E}_1 = \frac{1}{2}(H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_1), \quad (3.13)$$

e $|1\rangle$ é um super-ket unitário. H_1 é o Hamiltoniano amplitude da perturbação dependente do tempo devido o campo magnético de microondas, ou seja, do Hamiltoniano $H_1(t) = H_1 \cos 2\pi\nu_0 t$.

A equação (3.11), considerando A e C sem nenhuma simplificação particular, por exemplo, não singulares, é resolvida através do algoritmo QZ [30]. Este algoritmo procede fazendo transformações em A para tipos triangulares superior como Hessenberg e quase-triangular, até alcançar a forma triangular superior, enquanto C é simultaneamente transformada na forma triangular superior e mantida assim a cada transformação de A . Ao final deste processo os autovalores e autovetores são extraídos. O algoritmo é um pouco complicado e tem grande custo computacional, principalmente em termos de memória quando se trata de sistemas com grande número de estados [1] pois, a matriz crescerá em tamanho de acordo com $n^2 \times n^2$, onde $n = (2S + 1)(2I_1 + 1) \dots (2I_p + 1)$ se houvesse por exemplo um spin eletrônico interagindo com p núclídeos.

É possível obter resultados úteis de (3.7) explorando algumas propriedades de A e C [28]. Tratando M como diagonal, implicaria em C também diagonal mas n vezes singular. Isso significa que não haveria mais que $n^2 - n$ autocampos possíveis na solução de (3.7). Se houvesse degenerescência m em cada autovalor de M , então C seria m^2 vezes singular por cada um destes autovalores. Nesse caso, não haveria mais que $n^2 - \sum m^2$ autocampos.

Olhando agora para a matriz A , considerando F diagonal, implicando então em A diagonal, se atenta para os casos em que ela é definida positiva e definida não positiva. No primeiro caso, A é invertível e (3.7) torna-se

$$Dv_{ij} = B_{ij}^{-1}v_{ij}, \quad (3.14)$$

com $D = A^{-1}C$ sendo Hermitiano. Dessa forma, existem n^2 autovalores reais. Caso haja degenerescência nos autovalores de M e a frequência de transição não mude com a reversão do campo magnético (como ocorre usualmente), existirá $(n^2 - \sum m^2)/2$ autocampos distintos. Isto equivale a dizer que se a maior diferença de energia (em unidade de frequência) entre o estado de maior energia e o de menor energia é inferior à frequência de microondas em $B = 0$, isto é,

$$\Delta E_{1n}(0) = E_n(0) - E_1(0) < \nu_0, \quad (3.15)$$

existirá somente um campo B_{ij} para cada transição do estado i para o estado j .

Por outro lado, se A é definida não positiva, podem ocorrer autocampos complexos, os quais são ignorados, e autocampos reais, que podem até aparecer em pares [27]. No caso especial em que A é singular, pode ocorrer ou nenhum autocampo ou indeterminados autocampos. Então, se a maior diferença de energia entre o estado de maior energia e o de menor energia é igual ou superior à frequência de microondas em $B = 0$, ou seja,

$$\Delta E_{1n}(0) = E_n(0) - E_1(0) \geq \nu_0, \quad (3.16)$$

pode existir um número arbitrário de campos ressonantes para uma mesma transição.

As relações (3.15) e (3.16) predizem como os campos ressonantes podem ocorrer e auxiliarão em suas buscas através do método aproximativo da próxima seção.

3.2 Busca dos campos ressonantes: uma forma aproximada

Aqui é apresentado um método adaptativo [27] de busca aos campos ressonantes que utiliza resultados da diagonalização do Hamiltoniano (3.1), esquema interpolativo local e busca de raízes.

3.2.1 Diagonalização do Hamiltoniano

Para realizar a diagonalização numérica do Hamiltoniano, é preciso de sua representação matricial e estabelecer um ordenamento de seus elementos de matriz de acordo com a sequência adotada dos estados $|m_S, m_I\rangle$. A matriz Hamiltoniana será construída tomando o seguinte ordenamento dos estados $|m_S, m_I\rangle$:

$$\begin{aligned}
& | -S, -I \rangle, | -S, -I + 1 \rangle, \dots, | -S, I - 1 \rangle, | -S, I \rangle, \dots, | S, -I \rangle, | S, -I + 1 \rangle, \dots, \\
& | S, I - 1 \rangle, | S, I \rangle,
\end{aligned} \tag{3.17}$$

onde os números quânticos m_S e m_I usados em (3.17) são definidos como

$$m_S = -S, -(S - 1), \dots, S + 1, S, \tag{3.18}$$

$$m_I = -I, -(I - 1), \dots, I + 1, I. \tag{3.19}$$

S e I são os números quânticos de spin total eletrônico e nuclear, respectivamente. O ordenamento (3.17) inicia com o menor valor de $m_S = -S$ e, mantendo-o fixo, segue a sequência em m_I iniciando de seu menor valor $-I$ e indo até o seu valor máximo I . Isto é repetido até $m_S = S$. Então o primeiro estado na sequência (3.17) seria o vetor 1. O segundo estado a partir da primeira reticências, seria o vetor $2I + 1$ e assim, enumerando até o último estado de (3.17), o vetor $n = (2S + 1)(2I + 1)$.

Os elementos de matriz do Hamiltoniano de spin, são calculados por

$$(H)_{pq} = \langle m'_S, m'_I | H | m_S, m_I \rangle, \tag{3.20}$$

segundo o ordenamento definido acima. Os operadores presentes em H , são somente de spin, S e I , os quais os elementos de matrizes são facilmente obtidos com a base de estados que foi definida aqui. Com todos os $(H)_{pq}$ calculados, H agora deixa de ser um operador do espaço de estado e torna-se uma matriz complexa, Hermitiana.

O problema de autovalor envolvendo H é

$$Hw = Ew, \tag{3.21}$$

em que w é o autovetor expresso na base das formas vetoriais dos estados $|m_S, m_I\rangle$. Este problema pode ser convertido em um problema de autovalor com matriz real e simétrica e autovetores reais [4]. Para isso, (3.21) é escrita explicitamente em uma forma complexa, com $H = A + iB$ e $w = u + iv$, levando a um problema de autovalor $2n \times 2n$

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

A matriz em (3.22) é real e simétrica, recorrente de H ser Hermitiana. Se E_1, E_2, \dots, E_n são os autovalores de (3.21), os autovalores em (3.22) serão repetido duas vezes cada um, $E_1, E_1, E_2, E_2, \dots, E_n, E_n$. Os autovetores de (3.22) resultarão em pares $u + iv$ e $i(u + iv)$. O resultado para (3.21) é escolher um autovalor e um autovetor de cada par.

Os autovalores e autovetores de (3.22) são obtidos usando o método de Jacobi [4, 31]. Ele é baseado em uma transformação de similaridade

$$D = V^T C V, \quad (3.23)$$

onde D é a matriz diagonal de autovalores, V é a matriz ortogonal contendo os autovetores em suas colunas e C é a matriz aumentada em (3.22). V é construída por uma sequência de matrizes ortogonais P_k , tal que

$$\lim_{k \rightarrow \infty} P_1 P_2 \cdots P_k = V. \quad (3.24)$$

Cada matriz P_k realiza uma rotação de Jacobi, a qual é uma rotação plana que aniquila um dos elementos de matriz $(C)_{pq}$ fora da diagonal. Devido a matriz C ser simétrica, a aniquilação de $(C)_{pq}$ já implica também na aniquilação de $(C)_{qp}$. Os autovetores em V terminam normalizados e são ortogonais.

Embora o método de Jacobi seja um método iterativo infinito, na aplicação específica em resolver (3.22), $k = 50$ é suficiente para atingir a convergência, a qual é vista observando a soma do módulo ao quadrado dos elementos fora da diagonal em cada iteração [4]. Mesmo sendo um pouco menos eficiente que métodos iterativos finitos, como o método QR, seu algoritmo é mais simples e ele é absolutamente infalível para matrizes simétricas reais. Os autovalores não são ordenados na saída do procedimento de Jacobi e são, portanto, ordenados junto com os correspondentes autovetores, em ordem crescente de energia.

3.2.2 Interpolação dos níveis de energia

O próximo passo é obter uma forma funcional para as energias onde, posteriormente, é possível encontrar os campos ressonantes numericamente. Para isso, os níveis de energias serão modelados através de splines cúbicas de Hermite. A equação deste tipo de curva, é definida como

$$p(t) = (2t^3 - 3t^2 + 1)f_0 + (t^3 - 2t^2 + t) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{t=0} + (-2t^3 - 3t^2)f_1 + (t^3 - t^2) \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{t=1}, \quad (3.25)$$

com $t = (x - x_k)/(x_{k+1} - x_k)$, $x \in [x_k, x_{k+1}]$ (implicando em $t \in [0,1]$) e f sendo a função que se deseja interpolar. Os valores de f junto com sua primeira derivada, são conhecidos em x_k e x_{k+1} (equivalente a t igual a zero e igual a um, respectivamente). Este é um método de interpolação local, ou seja, somente utiliza informações do intervalo $[x_k, x_{k+1}]$ [32], diferente da interpolação com spline cúbica natural, a qual necessita de informações de todos os intervalos para estar definida em um único intervalo, levando a um problema de sistema linear de tamanho proporcional ao número de pontos disponíveis [31].

Supõe-se que o intervalo de variação do campo magnético seja $[B_{min}, B_{max}]$, e que $0 \leq B_{min} < B_{max}$. Fazendo a equação (3.25) para a energia aproximada \tilde{E}_i de um estado i , em um subintervalo de campo magnético $[B_k, B_{k+1}]$, o qual está contido em $[B_{min}, B_{max}]$, com $B_k < B_{k+1}$, tem-se [27]

$$\tilde{E}_i(B) = (2t^3 - 3t^2 + 1)E_i(B_k) + (t^3 - 2t^2 + t)\Delta B \left(\frac{\partial E_i}{\partial B} \right)_{B=B_k} + (-2t^3 - 3t^2)E_i(B_{k+1}) + (t^3 - t^2)\Delta B \left(\frac{\partial E_i}{\partial B} \right)_{B=B_{k+1}}, \quad (3.26)$$

desta vez com $t = (B - B_k)/\Delta B$, $\Delta B = B_{k+1} - B_k$ e E_i sendo o valor conhecido da energia do estado i obtido pela diagonalização do Hamiltoniano em B_k e B_{k+1} . A derivada de E_i com respeito a B , é obtida através do teorema de Hellman-Feynman [17],

$$\frac{\partial E_i}{\partial B} = \left\langle \varphi_i \left| \frac{\partial H}{\partial B} \right| \varphi_i \right\rangle = \langle \varphi_i | M(\mathbf{e}) | \varphi_i \rangle, \quad (3.27)$$

e os autoestados $|\varphi_i\rangle$ calculados da diagonalização de H em B_k e B_{k+1} . $\tilde{E}_i(B)$ então, passa pelo valor exato de $E_i(B)$ e imita sua inclinação nos extremos do intervalo.

A energia aproximada $\tilde{E}_i(B)$ é uma função definida por partes no intervalo total $[B_{min}, B_{max}]$. O intervalo total pode ser dividido em subintervalos de mesmo tamanho ou bisseccionado adaptativamente [27]. Esta última forma de dividir o intervalo total e os subintervalos, é adaptativo devido os bisseccionamentos ocorrerem somente se alguns critérios o permitirem. Para a presente aplicação, os critérios são dados pelo erro máximo tolerado entre a função aproximada e a função exata da energia em um ponto do intervalo junto com a possibilidade de haver campos ressonantes no intervalo.

Considera-se o módulo do desvio máximo entre $E_i(B)$ e $\tilde{E}_i(B)$ em um subintervalo $[B_k, B_{k+1}]$. Esse desvio será δ_i . Para saber seu valor máximo é necessário conhecer $E_i(B)$ em todo subintervalo, o que implica em fazer muitas diagonalizações de H em diferentes valores de B . Ao invés disso, define-se um desvio ϵ_i no meio do subintervalo, em $B_{k+1/2} = (B_k + B_{k+1})/2$ ($t = 1/2$), obtendo (3.26) como

$$\tilde{E}_i(B_{k+1/2}) = \frac{1}{2} [E_i(B_k) + E_i(B_{k+1})] + \frac{\Delta B}{8} \left[\left(\frac{\partial E_i}{\partial B} \right)_{B=B_k} - \left(\frac{\partial E_i}{\partial B} \right)_{B=B_{k+1}} \right]. \quad (3.28)$$

H é agora diagonalizado em $B_{k+1/2}$ para obter $E_i(B_{k+1/2})$ e ϵ_i fica então definido como

$$\epsilon_i = |E_i(B_{k+1/2}) - \tilde{E}_i(B_{k+1/2})|, \quad (3.29)$$

sendo uma estimativa do erro para a função aproximada da energia do estado i . A figura 3.1 ilustra estas considerações. O erro global, para ser usado como um critério de parada para a divisão dos subintervalos, é expresso como

$$\epsilon = 2 \max_i \epsilon_i. \quad (3.30)$$

Para conseguir o resultado da equação (3.30), cada erro ϵ_i dos n estados devem ser comparados entre si em $B_{k+1/2}$ no intervalo $[B_k, B_{k+1}]$.

A interrupção do procedimento de bissecionamento iterativo acontece se não há a possibilidade de ter campos ressonantes no intervalo (ou subintervalos), ou se, caso haja possibilidade de ter campos ressonantes, ϵ seja menor que um limite ϵ_0 . Os campos ressonantes são suficientemente precisos para simulações espectrais se $\epsilon_0 = 10^{-3}\nu_0$ [27].

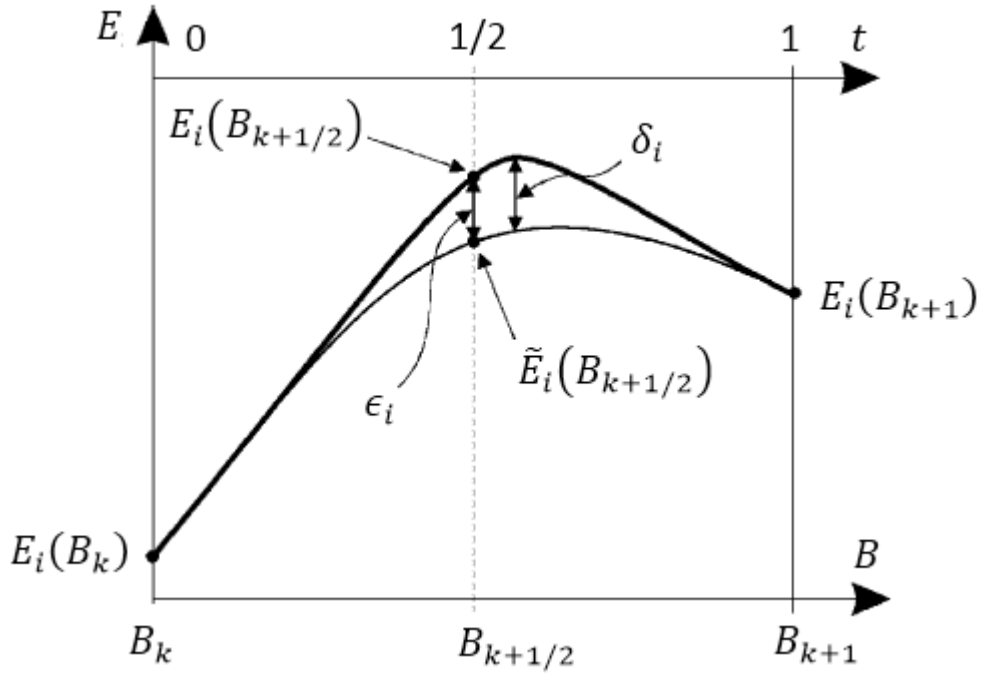


Figura 3.1: Aproximação da energia $E_i(B)$ de um estado i por uma spline cúbica $\tilde{E}_i(B)$ num intervalo $[B_k, B_{k+1}]$. δ_i é o máximo desvio entre a energia exata e a aproximada enquanto ϵ_i é o desvio definido no meio do intervalo entre ambas. Adaptado de [27].

A existência de um campo ressonante num intervalo $[B_k, B_{k+1}]$ é imediatamente excluída se $\Delta E_{1n}(B_{k+1}) < \nu_0$, considerando que $\Delta E_{1n}(B)$ cresce monotonicamente com B . Caso $\Delta E_{1n}(B_{k+1}) > \nu_0$, observa-se $\Delta E_{1n}(0)$ utilizando (3.15) e (3.16). De (3.15), se $\Delta E_{1n}(0) < \nu_0$, há somente uma ressonância por par ij de estados. Para verificar se todos os pares possuem um campo ressonante B_{ij} no intervalo de análise, é observado a desigualdade

$$R_{ij}(B_k)R_{ij}(B_{k+1}) \leq 0, \quad (3.31)$$

onde R_{ij} é a função ressonância, definida como $R_{ij}(B) = \Delta E_{ij}(B) - \nu_0$. Se (3.31) é satisfeita, a função ressonância muda de sinal no intervalo e conseqüentemente passa por zero, indicando que há um campo ressonante para a transição ij . Caso (3.31) não seja satisfeita, para nenhum par de estados, o intervalo não é bisseccionado.

Por (3.16), caso $\Delta E_{1n}(0) \geq \nu_0$, mais que uma ressonância pode ocorrer para o mesmo par de estados e o teste é mais complexo. Considera-se a máxima derivada da energia de um estado com relação ao campo magnético,

$$\lambda = \max_{i,B} \frac{\partial E_i}{\partial B} = \left(\frac{\partial E_n}{\partial B} \right)_{B=\infty} = \frac{\beta_e}{h} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}| S - \frac{\beta_n}{h} g_n I. \quad (3.32)$$

Nesta equação, S é o número de spin eletrônico e I é o número de spin nuclear e resulta do Hamiltoniano (3.1). A equação (3.32) leva ao resultado que a máxima e mínima derivada da função transição $\Delta E_{ij}(B)$ é respectivamente 2λ e -2λ . Isto implica que qualquer função transição estará contida dentro do paralelogramo mostrado na figura 3.2. Não existirá campos ressonantes no intervalo se a linha horizontal $\Delta E_{ij}(B) = \nu_0$ não passa pelo paralelogramo. Matematicamente, isto é visto pela desigualdade

$$\left| \frac{\Delta E_{ij}(B_k) + \Delta E_{ij}(B_{k+1})}{2} - \nu_0 \right| > \lambda \Delta B. \quad (3.33)$$

Em resumo, as exclusões de possíveis ressonâncias num intervalo $[B_k, B_{k+1}]$ de uma transição ij , atende aos critérios:

- a) $\Delta E_{1n}(B_{k+1}) < \nu_0$, então não há ressonância no intervalo.
- b)
 1. $\Delta E_{1n}(0) < \nu_0$, há somente uma ressonância por par de estado no problema. Se $R_{ij}(B_k)R_{ij}(B_{k+1}) \leq 0$, há uma ressonância no segmento. $R_{ij}(B_k) = \Delta E_{ij}(B_k) - \nu_0$ é a função ressonância.
 2. $\Delta E_{1n}(0) \geq \nu_0$, pode haver mais que uma ressonância por par de estado. Caso a desigualdade (3.33) seja satisfeita, não há ressonâncias no segmento. Caso contrário, as ressonâncias não podem ser excluídas.

É importante notar que sempre será necessário obter as energias e os autoestados em $B = 0$, diagonalizando o Hamiltoniano nesse ponto.

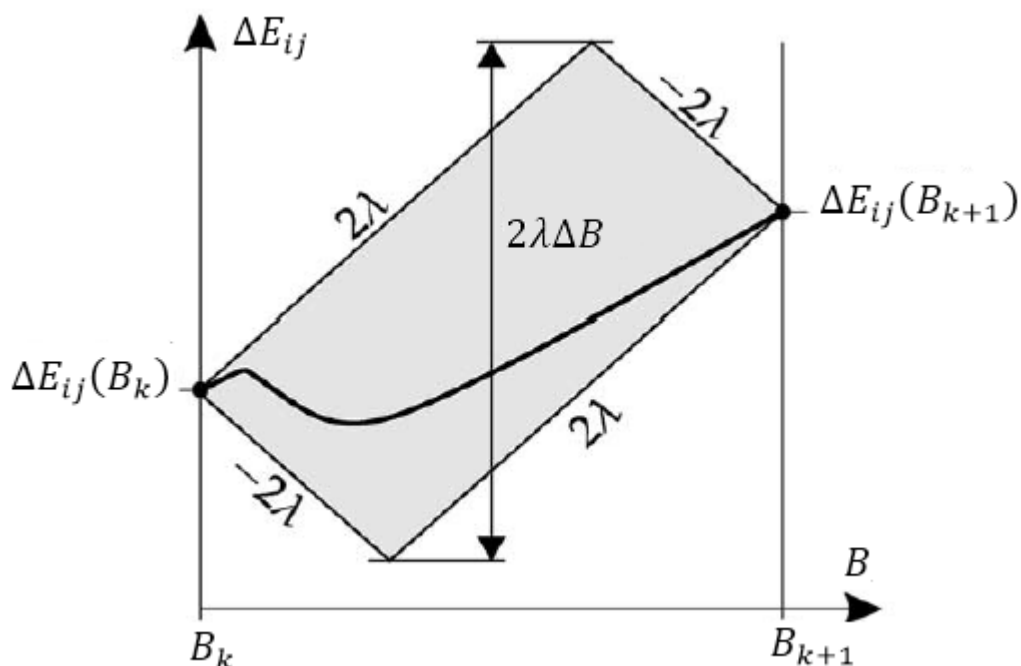


Figura 3.2: Paralelogramo formado pelas máximas e mínimas derivadas da função transição ΔE_{ij} com respeito ao campo. Toda função transição situa-se em seu interior em um intervalo $[B_k, B_{k+1}]$. λ é a máxima derivada da energia e $\Delta B = B_{k+1} - B_k$. Adaptado de [27].

A figura 3.3 é um exemplo ilustrativo da aplicação deste método de bisseccionamento adaptativo. Nela, a linha horizontal é a frequência do espectrômetro, considerada de 9.5 GHz , e as demais curvas são as diferenças de energias ΔE_{ij} , resultantes de um Hamiltoniano de spin com $S = 1/2$ e $I = 1$. É também assumido que o tensor \mathbf{g} é isotrópico, com sua parte isotrópica sendo $g_0 = 2.0$ e o campo magnético \mathbf{B} (medido em Tesla) na direção do eixo z . A única interação adicionada à Zeeman eletrônica é a interação hiperfina, com o tensor \mathbf{A} também isotrópico, em que a parte isotrópica é $A_0 = 2.0 \text{ GHz}$. A interseção das curvas com a linha horizontal são os pontos que satisfazem a condição de ressonância. O Bisseccionamento inicia em 0.25 T . Então, ambos os segmentos a esquerda e direita deste valor são verificados. Como pode ser visto, não há ressonâncias do lado esquerdo e este segmento não é subdividido. No lado direito há ressonâncias, e então há um novo bisseccionamento em 0.375 T . A avaliação anterior é novamente repetida nos segmentos subdivididos, de forma recursiva, até

que os critérios mencionados anteriormente sejam satisfeitos. Cada ponto mostrado em qualquer curva ΔE_{ij} é onde ocorre a diagonalização (cada diagonalização permite determinar todos os ΔE_{ij} para um valor de B) do Hamiltoniano, exceto aqueles que estão coincidindo exatamente com a linha horizontal de ν_0 . Nestes pontos, as diferenças de energia são dadas por $\Delta \tilde{E}_{ij}$, definida pelas splines de Hermite. Os valores de B nesses pontos são os campos ressonantes.

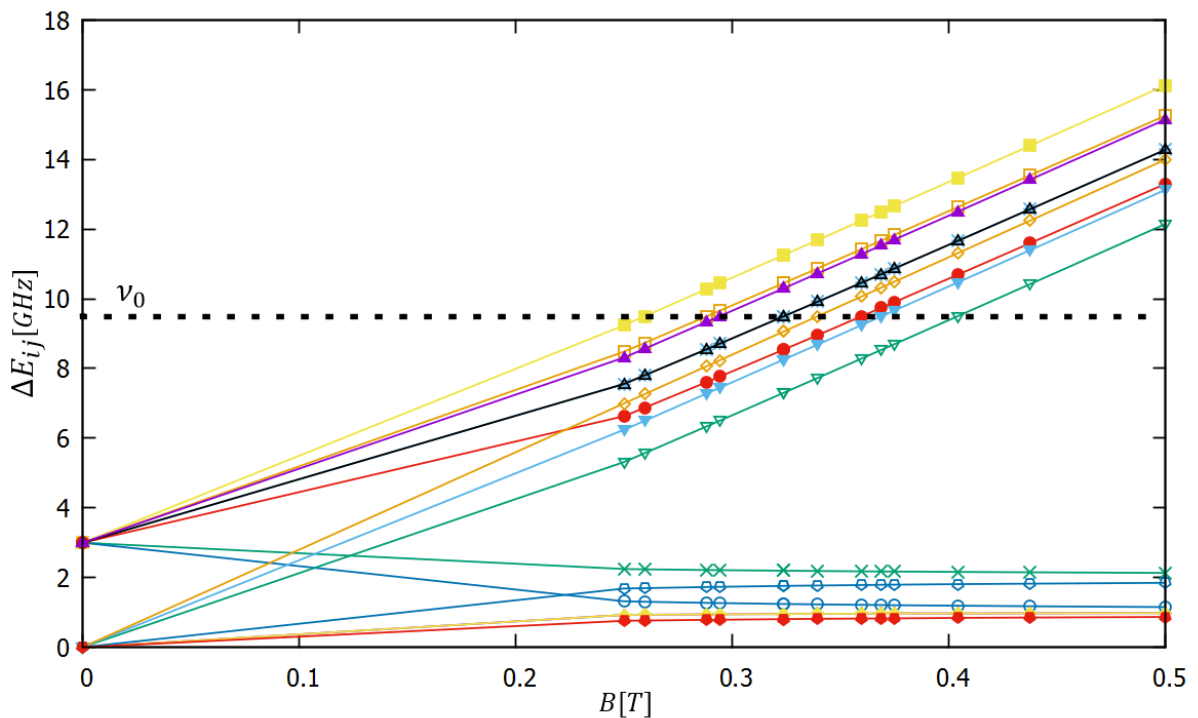


Figura 3.3: Diferenças de energia de todos os pares de diferentes estados de um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1$. A linha horizontal é a frequência do espectrômetro, de 9.5 GHz . A interseção entre as curvas e a linha horizontal é a condição de ressonância. Exemplo usando tensores isotrópicos, com $g_0 = 2.0$ e $A_0 = 2.0 \text{ GHz}$.

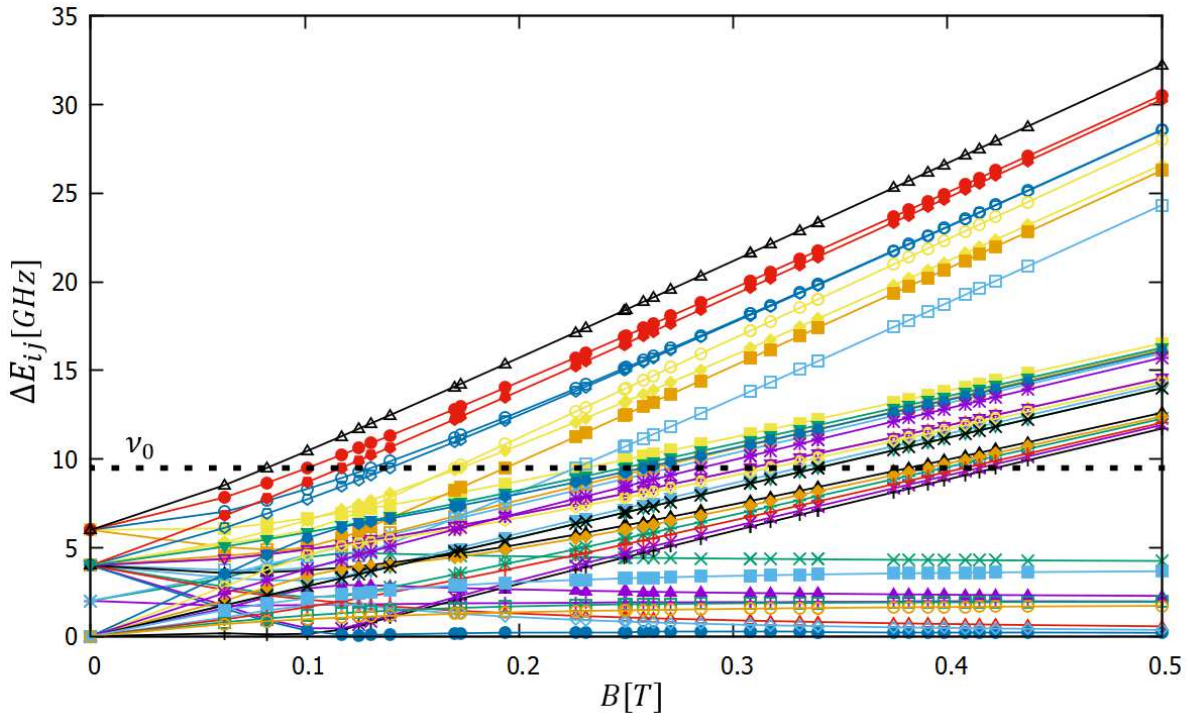


Figura 3.4: Diferenças de energia de todos os pares de diferentes estados de um sistema com $S = 1$ e $I = 1$. A frequência do espectrômetro, de 9.5 GHz . Exemplo usando tensores isotrópicos, com $g_0 = 2.0$ e $A_0 = 2.0 \text{ GHz}$.

A figura 3.4 é mais um exemplo análogo aquele da figura 3.3. A única diferença entre os dois casos é que desta vez $S = 1$ e $I = 1$. O número de biseccionamentos aumenta devido a existência de várias possíveis ressonâncias. O número de curvas de diferenças de energia entre dois estados de n estados, aumenta como $n(n - 1)/2$. Para o caso da figura 3.3, há 15 curvas para as diferenças de energia, enquanto para o caso da figura 3.4 há 36 curvas.

3.2.3 Extraíndo os campos ressonantes

A seção anterior explicou como obter expressões analíticas para os níveis de energia em função do campo magnético num intervalo total $[B_{min}, B_{max}]$. Estas expressões são funções definidas por parte em cada um dos subintervalos $[B_k, B_{k+1}]$. Quando se faz o procedimento da seção anterior, é necessário ordenar os campos magnéticos obtidos de todos biseccionamentos para definir corretamente as funções dos níveis de energia em cada

subintervalo. Os campos ressonantes são então obtidos pela busca das raízes da função ressonância em cada subintervalo.

A expressão analítica para a função ressonância de uma transição ij definida num subintervalo $[B_k, B_{k+1}]$, é

$$\tilde{R}_{ij}(B) = \Delta\tilde{E}_{ij}(B) - \nu_0 = c_3 t^3 + c_2 t^2 + c_1 t + c_0 - \nu_0, \quad (3.34)$$

onde os coeficientes $\Delta\tilde{E}_{ij}(B)$ são:

$$\begin{aligned} c_3 &= -2[\Delta E_{ij}(B_{k+1}) - \Delta E_{ij}(B_k)] + \Delta B \left[\left(\frac{\partial \Delta E_{ij}}{\partial B} \right)_{B=B_k} + \left(\frac{\partial \Delta E_{ij}}{\partial B} \right)_{B=B_{k+1}} \right], \\ c_2 &= 3[\Delta E_{ij}(B_{k+1}) - \Delta E_{ij}(B_k)] - \Delta B \left[2 \left(\frac{\partial \Delta E_{ij}}{\partial B} \right)_{B=B_k} + \left(\frac{\partial \Delta E_{ij}}{\partial B} \right)_{B=B_{k+1}} \right], \\ c_1 &= \Delta B \left(\frac{\partial \Delta E_{ij}}{\partial B} \right)_{B=B_k} \text{ e } c_0 = \Delta E_{ij}(B_k). \end{aligned}$$

Para o caso em que exista somente um campo de ressonância no subintervalo, condição a qual $\Delta E_{1n}(0) < \nu_0$ e a função ressonância muda de sinal neste subintervalo (sem existência de loops de transição), pode haver pelo menos uma raiz de uma das funções ressonância \tilde{R}_{ij} . A busca dessas raízes é feita pelo método de Newton-Raphson [4], o qual tem rápida convergência. A hipótese inicial para a busca da raiz de (3.34) junto com as novas hipóteses, encontradas iterativamente até alcançar um valor tolerável, é

$$t_0 = \frac{1}{2}, \quad t_{m+1} = t_m - \frac{c_3 t_m^3 + c_2 t_m^2 + c_1 t_m + c_0 - \nu_0}{3c_3 t_m^2 + 2c_2 t_m + c_1}. \quad (3.35)$$

Encontrado o valor de t que satisfaça (3.34), sendo designado por t_{ij} , o campo ressonante correspondente é dado por

$$B_{ij} = B_k + t_{ij} \Delta B. \quad (3.36)$$

Quando a função ressonância não muda de sinal no subintervalo e $\Delta E_{1n}(0) \geq \nu_0$ (existência de possíveis loops de transição), o discriminante $d = c_2^2 - 3c_3c_1$ é analisado. Se $d \leq 0$, há somente uma raiz distinta e as equações (3.35) e (3.36) são usadas. Se $d > 0$, pode haver até três raízes. Estas raízes são os autovalores da matriz companheira [1, 4]

$$C = \begin{pmatrix} -\frac{c_2}{c_3} & -\frac{c_1}{c_3} & -\frac{c_0 - \nu_0}{c_3} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.37)$$

Esta última situação, a qual $d > 0$, é ocasional se a frequência do espectrômetro é maior que $\Delta E_{1n}(0)$ do sistema paramagnético. O método de Newton-Raphson consegue ser suficiente, ainda mais se o número de subintervalos aumenta.

As figuras 3.5 e 3.6 mostram os níveis de energia correspondentes aos sistemas com $S = 1/2$ e $I = 1$ e $S = 1$ e $I = 1$, ambos com $g_0 = 2.0$ e $A_0 = 2.0 \text{ GHz}$, já utilizados nas figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. Para o caso de $S = 1$, a interação fina não foi tomada na conta, e a figura 3.5 é uma amostra de como os campos ressonantes são encontrados numa situação mais complexa, como $S > 1/2$. As linhas verticais representam as transições entre os estados. A enumeração dos estados inicia com a curva mais inferior sendo correspondente ao estado 1, e em ordem ascendente, termina na curva mais superior, sendo o estado n . São calculadas todas as transições as quais satisfazem $\Delta E_{ij}(B) = \nu_0$, sem entrar no mérito se todas são ou não permitidas. O erro no valor dos campos ressonantes tem valor máximo $10^{-4}(B_{max} - B_{min})$, considerando situações mais complexas, como $S > 1/2$ e $\Delta E_{1n}(0) \geq \nu_0$.

Os autoestados do Hamiltoniano correspondentes aos campos ressonantes B_{ij} calculados, são obtidos por interpolação linear,

$$|\varphi_i\rangle(B_{ij}) = \frac{B_{k+1} - B_{ij}}{\Delta B} |\varphi_i\rangle(B_k) + \frac{B_{ij} - B_k}{\Delta B} |\varphi_i\rangle(B_{k+1}), \quad (3.38)$$

e uma expressão similar para $|\varphi_j\rangle(B_{ij})$. A interpolação linear é suficientemente precisa, não sendo necessário a interpolação cúbica.

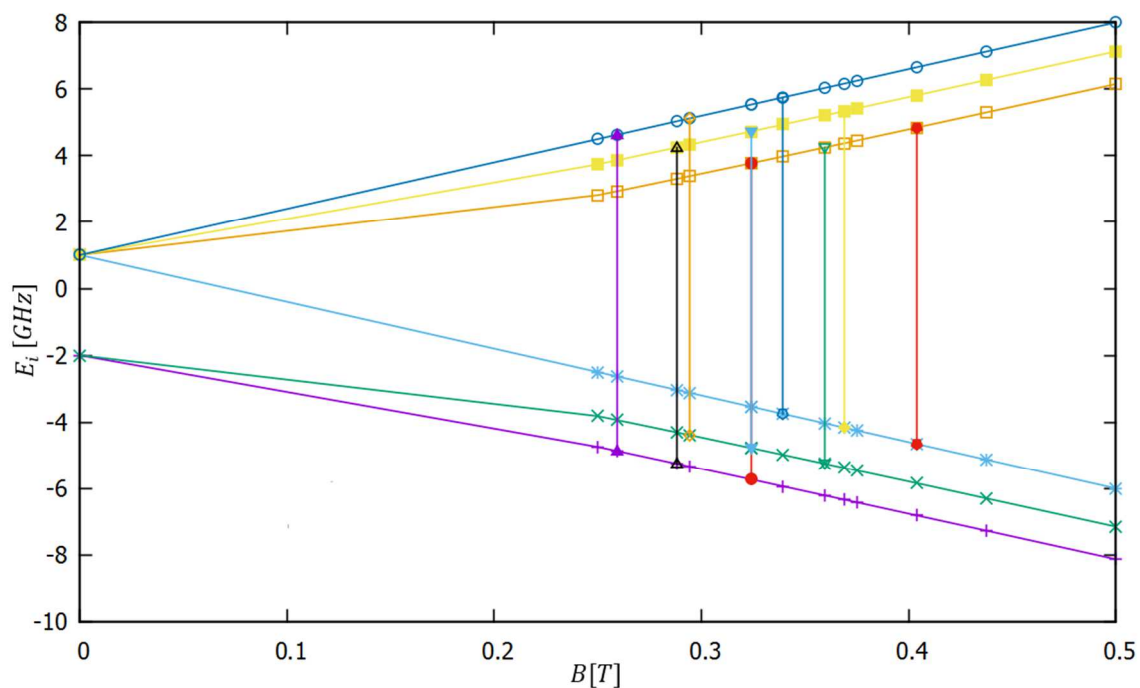


Figura 3.5: Níveis de energia e todas as transições para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1$. O Hamiltoniano de spin contém a interação Zeeman eletrônica e a interação hiperfina, ambas isotrópicas, $g_0 = 2.0$ e $A_0 = 2.0 \text{ GHz}$. A frequência do espectrômetro é de 9.5 GHz .

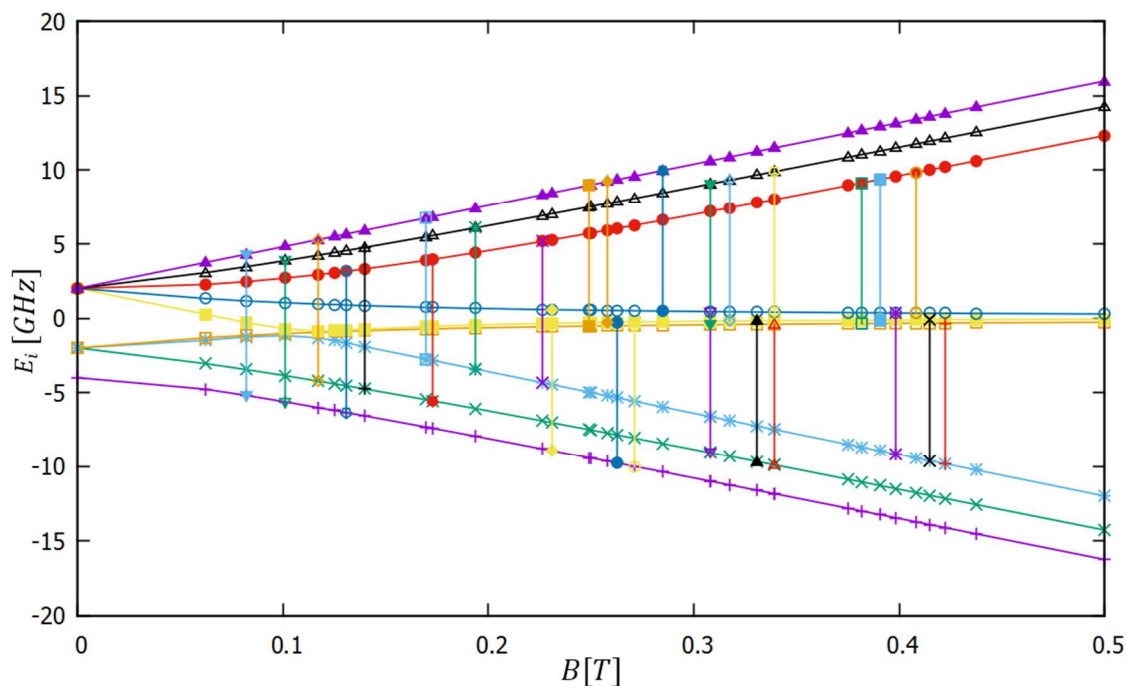


Figura 3.6: Níveis de energia e todas as transições para um sistema com $S = 1$ e $I = 1$. O Hamiltoniano de spin contém a interação Zeeman eletrônica e a interação hiperfina, ambas isotrópicas, $g_0 = 2.0$ e $A_0 = 2.0 \text{ GHz}$. A frequência do espectrômetro é de 9.5 GHz .

3.3 Intensidade das transições

A forma do sinal de ressonância de uma transição do estado i para o estado j , no domínio da frequência de microondas ν , é expressa através da Regra de Ouro de Fermi pela equação (2.96) como

$$P = \frac{4\pi\nu B_1^2 N \Delta P_{ij}}{\hbar} |\langle \varphi_j | \mathcal{M}(\mathbf{e}_1) | \varphi_i \rangle|^2 f(2\pi\nu), \quad (3.39)$$

ou seja, a potência média de absorção por unidade de volume do campo magnético de microondas. Nos experimentos padrões de EPR, a frequência de microondas é mantida fixa enquanto o campo magnético estático é variável, como pôde ser visto anteriormente. Então, na equação (3.39), ν será ν_0 e a função forma de linha dependerá do módulo do campo magnético estático. Para fazer referência a transição ij , a função forma de linha no domínio do campo será escrita como $f_{ij}(B) = f(B - B_{ij}, \Gamma_{B_{ij}})$, com B_{ij} sendo o campo ressonante e $\Gamma_{B_{ij}}$ sendo a largura de linha.

Devido estar considerando o campo magnético estático como variável, deve haver um fator de conversão frequência para campo [1, 11, 12, 33] em (3.39) quando é utilizada uma função forma de linha normalizada pela área. Este fator é definido para cada transição ij por

$$\mathcal{G}_{ij} = \left. \frac{dB(\nu_{ij})}{d\nu_{ij}} \right|_{\nu_{ij}=\nu_0} = \left. \frac{d\nu_{ij}(B)}{dB} \right|_{B=B_{ij}}^{-1}, \quad (3.40)$$

onde $\nu_{ij}(B) = \Delta E_{ij}(B)$ e $\nu_0 = \Delta E_{ij}(B_{ij})$. A aplicação do teorema de Hellman-Feynman em (3.40), leva a

$$\mathcal{G}_{ij} = \frac{1}{|\langle \varphi_j | M(\mathbf{e}) | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i | M(\mathbf{e}) | \varphi_i \rangle|}, \quad (3.41)$$

com \mathbf{e} sendo o vetor unitário na direção do campo estático \mathbf{B} e $M(\mathbf{e}) = \mathcal{M}(\mathbf{e})/\hbar$.

A intensidade de transição é definida usando alguns termos relevantes de (3.39) junto com (3.41),

$$K_{ij} = G_{ij} \Delta P_{ij} \mathcal{W}_{ij}, \quad (3.42)$$

em que

$$\mathcal{W}_{ij} = B_1^2 |\langle \varphi_j | M(\mathbf{e}_1) | \varphi_i \rangle|^2, \quad (3.43)$$

$$\Delta P_{ij} = \frac{\exp(-E_i/kT) - \exp(-E_j/kT)}{\sum_k \exp(-E_k/kT)}. \quad (3.44)$$

Com isso, \mathcal{W}_{ij} é um fator da probabilidade de transição por unidade de tempo do estado i para o estado j e ΔP_{ij} é a diferença entre as probabilidades associada a um grande conjuntos de sítios paramagnéticos em equilíbrio térmico estarem no estado i ou no estado j . Para o cálculo numérico, (3.43) é escrita como

$$\mathcal{W}_{ij} = B_1^2 \left| \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n (\varphi_j)_k^* [M(\mathbf{e}_1)]_{kl} (\varphi_i)_l \right|^2. \quad (3.45)$$

Os termos dentro dos somatórios são as componentes dos autoestados correspondentes a transição ij e os elementos de matriz do operador $M(\mathbf{e}_1)$.

Tomando todas as transições, seria possível obter um espectro em função do módulo B do campo magnético composto de linhas pontuais em cada campo ressonante B_{ij} , cujo o comprimento vertical de cada uma destas linhas é a intensidade da transição, dada por (3.42). Supondo que esse espectro seja designado por $s(B, \nu_0)$, com ν_0 indicando que a frequência é fixa, sua equação pode ser escrita por

$$s(B, \nu_0) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n K_{ij} \delta(B - B_{ij}). \quad (3.46)$$

Para propósitos práticos, a função delta de Dirac não precisa ser tomada literalmente em (3.46). Pode ser feita como $\delta(0) = 1$ ao invés do seu resultado exato, que é infinito, e tornando-se mais semelhante a um delta de Kronecker. No entanto, o espectro completo e o mais próximo da realidade, não exibe esta forma e possui diversos mecanismos de

alargamento de linha em torno dos campos ressonantes. O espectro final é obtido da convolução de cada $\delta(B - B_{ij})$ de (3.46) com alguma função forma de linha $f_{ij}(B)$ centrada em B_{ij} e com uma largura de linha $\Gamma_{B_{ij}}$ associada. A largura de linha seguirá algum modelo apropriado.

3.4 Largura de linha e formas de linha

Como previamente dito, espectros de absorção de ressonância magnética, para uma dada frequência fixa ν_0 , alargam em torno dos campos ressonantes B_{ij} quando se varia o módulo do campo magnético estático B . E de forma geral, estes alargamentos são originários de processos de relaxação de estados excitados instáveis. Na seção 2.6 foi mostrado que a largura de linha no domínio da frequência angular, denominada agora por Γ_ω , segue uma equação da forma

$$\Gamma_\omega = \frac{[1 + (\gamma_e B_1)^2 T_1 T_2]^{\frac{1}{2}}}{T_2}, \quad (3.47)$$

em que os termos de maior relevância são os tempos de relaxação spin-rede T_1 e spin-spin T_2 . O tempo T_1 descreve a relaxação da componente M_z da magnetização, enquanto T_2 descreve a relaxação das componentes M_x e M_y devido o acoplamento mútuo entre vários dipolos magnéticos, ou de outra forma, entre os spins do sistema. Existem muitos modelos para quantificar os mecanismos de relaxação [1, 2, 12, 21, 33], os quais dependem do sistema que se está estudando, exigindo sempre uma aplicação específica.

Fora do regime de saturação, a equação para a largura de linha (3.47), fica simplesmente dada por

$$\Gamma_\omega = \frac{1}{T_2}. \quad (3.48)$$

Considerando a largura de linha no domínio da frequência de microondas para ser Γ_ν , sua relação com Γ_ω é $\Gamma_\nu = \Gamma_\omega / (2\pi)$. Para o caso da equação (3.48), $\Gamma_\nu = 1 / (2\pi T_2)$. Para uma transição ij , a largura de linha no domínio do campo $\Gamma_{B_{ij}}$, corresponde a

$$\Gamma_{B_{ij}} = G_{ij}\Gamma_{\nu_{ij}}, \quad (3.49)$$

onde G_{ij} é o fator de conversão frequência para campo expresso por (3.40) e $\Gamma_{\nu_{ij}}$ é a largura de linha da transição ij no domínio da frequência.

Os alargamentos de linha têm duas classificações. O primeiro tipo é chamado alargamento homogêneo. Ele ocorre quando todos os spins de um grande conjunto deles experimentam aproximadamente o mesmo ambiente local em toda parte. Mais precisamente, isto significa que no sistema de spins, todos eles experimentam localmente o mesmo campo magnético médio líquido durante um intervalo de tempo suficientemente pequeno e têm os mesmos conjuntos de parâmetros do Hamiltoniano de spin. A forma de linha nesse caso é uma Lorentziana, e se normalizada pela área, é definida no domínio do campo B como

$$f_L(B) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_B}{\Gamma_B^2 + (B - B_r)^2}, \quad (3.50)$$

com B_r sendo um campo ressonante qualquer.

O segundo tipo de alargamento é denominado alargamento inhomogêneo e ele é justamente o oposto do que ocorre no caso de alargamento homogêneo, ou seja, num conjunto de spins, a maioria deles não experimentam o mesmo ambiente local, implicando que sentem localmente campos magnéticos médios líquidos diferentes durante um intervalo de tempo suficientemente pequeno, além de terem distintos conjuntos de parâmetros do Hamiltoniano de spin. Um caso típico de alargamento inhomogêneo ocorre quando se há interações hiperfinas não resolvidas, i.e. escondidas na largura de linha do espectro de EPR. O resultado disso é a observação de uma linha constituída da superposição de um grande número de componentes individuais (conhecido como pacote de spins) suavemente transladadas umas das outras, gerando uma forma Gaussiana [1, 21]. A forma de linha Gaussiana no domínio do campo B , normalizada pela área, é dada por

$$f_G(B) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Gamma_B} \exp\left[-\frac{\ln 2 (B - B_r)^2}{\Gamma^2}\right]. \quad (3.51)$$

Se os dois tipos de alargamento mencionados acima ocorrem, então a forma de linha será uma intermediária entre a Gaussiana e a Lorentziana [18]. Esta forma de linha é frequentemente definida como a convolução entre a Gaussiana e a Lorentziana,

$$f_V(B) = f_G(B) * f_L(B), \quad (3.52)$$

e f_V é conhecida como função Voigt [1].

Embora seja possível calcular (3.52) numericamente, não é tão vantajoso do ponto de vista de consumo de tempo e por poder gerar resultados imprecisos se o algoritmo de integração não for apropriadamente designado [35]. Utiliza-se então, uma aproximação da função Voigt. Essa aproximação é uma combinação linear das funções Gaussiana e Lorentziana e é denominada de pseudo-Voigt [35-37], dada por

$$f_{pV}(B) = (1 - \eta)f_G(B) + \eta f_L(B), \quad (3.53)$$

em que η é um parâmetro com valores entre zero e um. A figura 3.7 mostra as curvas Gaussiana, Lorentziana e a pseudo-Voigtiana obtida de (3.53) com $\eta = 0.5$. O parâmetro η pode ser relacionado com as larguras de linha individuais da Gaussiana e Lorentziana, designadas por Γ_G e Γ_L , respectivamente, através da expressão [36, 37]

$$\eta = 1.36603(\Gamma_L/\Gamma) - 0.47719(\Gamma_L/\Gamma)^2 + 0.11116(\Gamma_L/\Gamma)^3, \quad (3.54)$$

onde $\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2.69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2.42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4.47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0.07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5}$. Esta é a largura de linha que deve ser usada nas funções Gaussiana e Lorentziana em (3.53). Com a utilização de (3.54) em (3.53), o máximo desvio encontrado em relação a função Voigt exata fica em torno de 1.2% para $\eta \simeq 0.58$ [37].

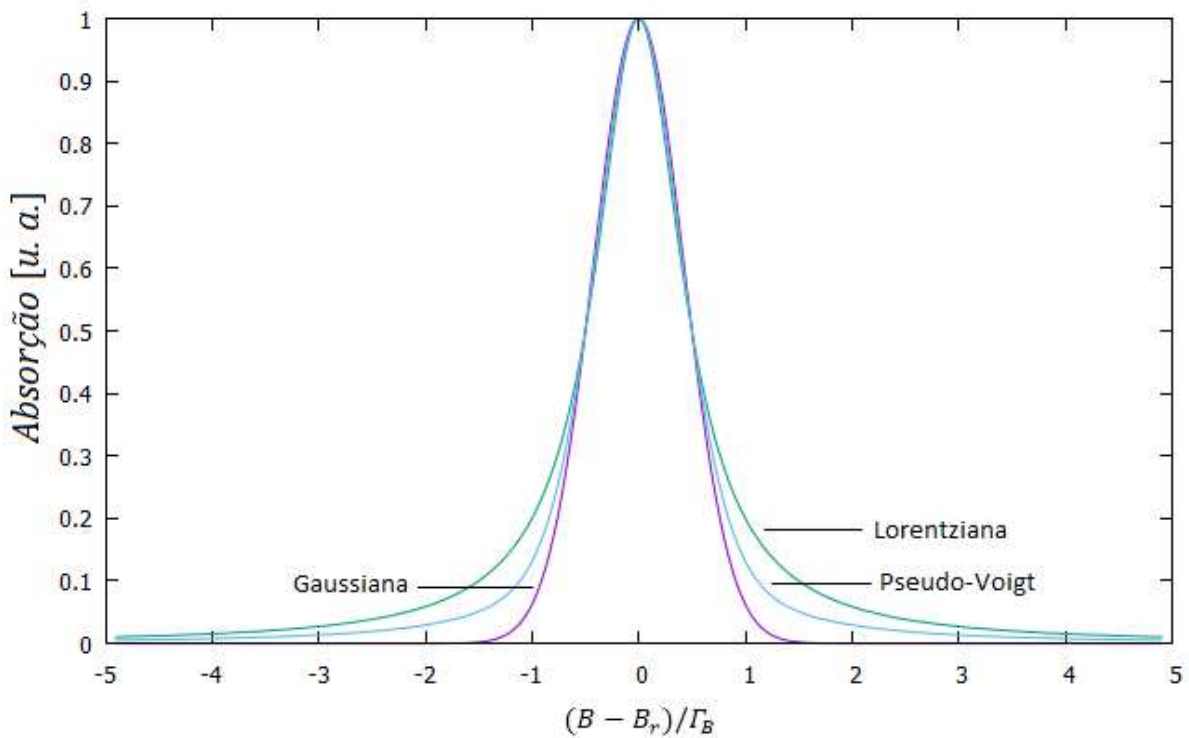


Figura 3.7: Comparação entre as curvas Gaussiana, Lorentziana e pseudo-Voigtiana. A curva pseudo-Voigtiana situa-se intermediária as curvas Gaussiana e Lorentziana.

3.5 O espectro

Na seção 3.3 foi mostrado um espectro não real que teria forma de barras discretas indicando o tamanho da energia do fóton de microondas e cuja a sua expressão é a equação (3.46). Foi dito também que o espectro real seria a convolução de alguma função forma de linha para cada transição ij com a correspondente parcela do espectro em barras. Se cada transição tem uma função forma de linha $f_{ij}(B) = f(B - B_{ij}, \Gamma_{B_{ij}})$ com uma largura de linha $\Gamma_{B_{ij}}$ associada, o espectro real $S(B, \nu_0)$, resulta em

$$S(B, \nu_0) = C \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n K_{ij} f(B - B_{ij}, \Gamma_{B_{ij}}), \quad (3.55)$$

em que a constante C incorpora as demais constantes de (3.39) além de parâmetros experimentais [12, 21, 33]. K_{ij} é dado pela equação (3.42).

Em equipamentos de medição de ressonância paramagnética eletrônica de onda contínua, o sinal medido é proporcional a derivada do espectro dado por (3.55) em relação ao campo magnético estático [18, 21]. Isto ocorre devido a adição de um campo magnético oscilante na mesma direção do campo magnético estático, gerando uma modulação deste último. Nesse caso, é útil definir a largura pico a pico ΔB_{pp} da derivada de $S(B, \nu_0)$ com relação a B . Esta derivada é essencialmente proporcional a derivada das formas de linha $f_{ij}(B)$ em relação ao campo B [21, 34]. Considerando $f_L(B)$ e $f_G(B)$ como formas de linha Lorentziana e Gaussiana, respectivamente, suas derivadas com relação a B são

$$\frac{\partial f_L}{\partial B} = -\frac{1}{\pi} \frac{2\Gamma_B(B - B_r)}{[\Gamma_B^2 + (B - B_r)^2]^2}, \quad (3.56)$$

e

$$\frac{\partial f_G}{\partial B} = -\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2(\ln 2)(B - B_r)}{\Gamma_B^3} \exp\left[-\frac{\ln 2 (B - B_r)^2}{\Gamma_B^2}\right]. \quad (3.57)$$

A curva de (3.56) é mostrada na figura 3.8 e a curva de (3.57) é mostrada na figura 3.9. Nestas figuras, a largura pico a pico é definida como o módulo da diferença entre o ponto onde a derivada das formas de linha tem valor máximo com o ponto que tem valor mínimo. Para a Lorentziana, a largura pico a pico está relacionada com a meia da largura de linha em meia altura por

$$\Delta B_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \Gamma_B, \quad (3.58)$$

enquanto que para a Gaussiana tem-se

$$\Delta B_{pp} = \left(\frac{2}{\ln 2}\right)^{\frac{1}{2}} \Gamma_B. \quad (3.59)$$

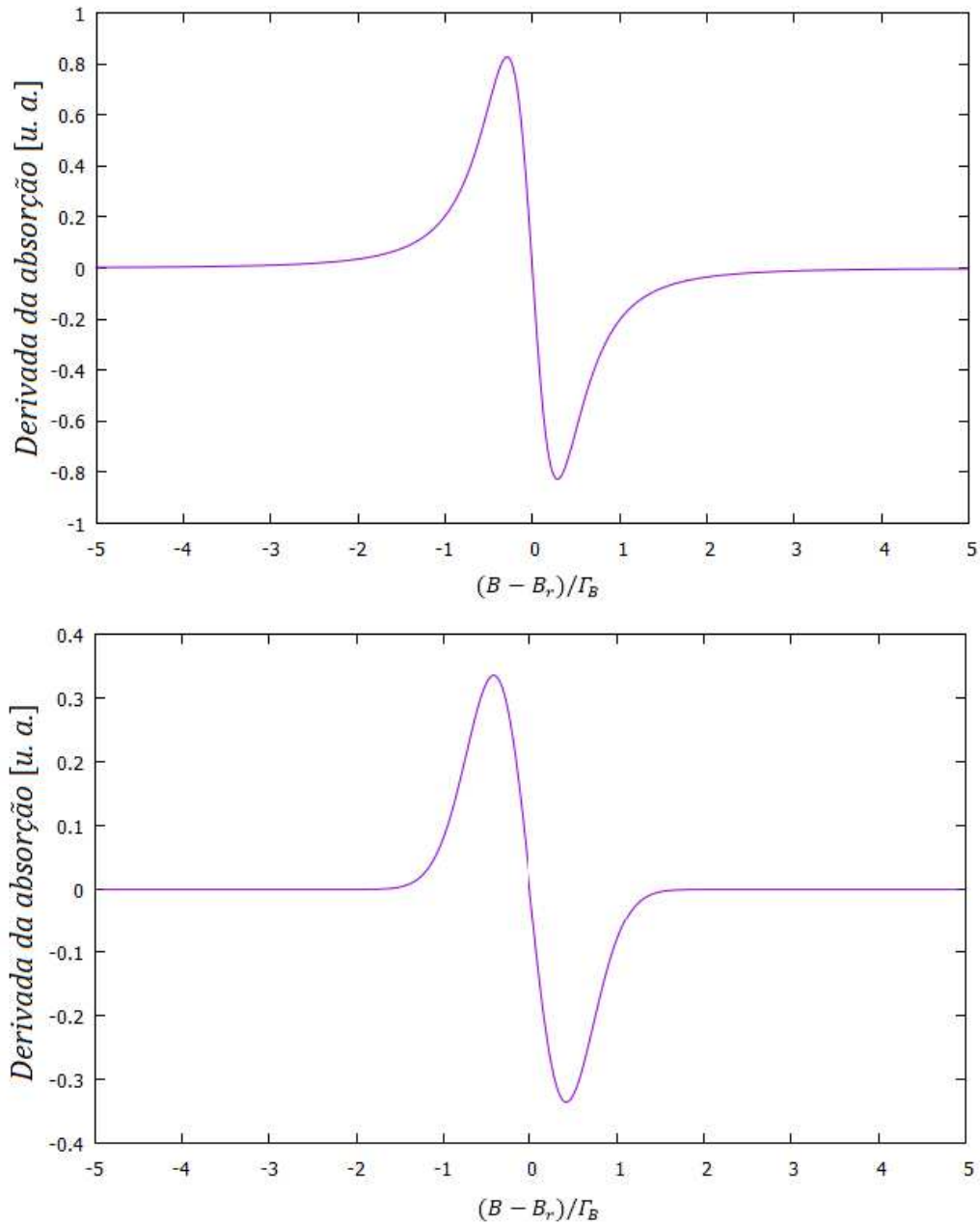


Figura 3.8: Derivada com respeito a B da forma de linha Lorentziana normalizada pela área (gráfico superior) e derivada com respeito a B da forma de linha Gaussiana normalizada pela área (gráfico inferior).

A amplitude pico a pico $I_{pp}(B_m)$ (duas vezes o valor máximo da derivada da forma de linha) e largura pico a pico $\Delta B_{pp}(B_m)$ do sinal detectado no espectrômetro, são funções da amplitude B_m do campo que modula o campo magnético estático. Para que o sinal observado seja a derivada do espectro de absorção, ele deve satisfazer a condição $B_m \leq 0.2\Delta B_{pp}(0)$, caso contrário, o sinal observado será uma distorção do sinal verdadeiro, com $\Delta B_{pp}(B_m)$ se

tornando cada vez maior que a largura pico a pico verdadeira $\Delta B_{pp}(0)$ [21]. Se é desejado modelar efeitos de modulação com valores maiores para B_m , deve-se utilizar pseudo modulação, a qual é a convolução do espectro de absorção com uma função kernel adequada [1, 11].

O sinal detectado (pode ser também chamado de derivada da absorção) é então a derivada de (3.55) com respeito a B (se $B_m \leq 0.2\Delta B_{pp}(0)$),

$$\frac{\partial S(B, \nu_0)}{\partial B} = C \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n K_{ij} \frac{\partial f(B - B_{ij}, \Gamma_{B_{ij}})}{\partial B}. \quad (3.60)$$

A constante C em (3.60) incorpora, além dos termos já referenciados anteriormente, parâmetros referentes a características do espectrômetro, como volume da cavidade ressonante, temperatura do detector de microondas, dentre outros [21, 33].

A equação (3.55) e conseqüentemente (3.60) tratam de um sítio paramagnético com uma única orientação relativa ao campo estático \mathbf{B} . Isto significa que para o caso de uma amostra paramagnética policristalina (também chamado de pó), uma solução congelada e um vidro, todas as orientações em relação a \mathbf{B} dos muitos sítios paramagnéticos são igualmente prováveis [3]. Então é necessário realizar uma integração da equação (3.60) sobre todas as orientações em um hemisfério (devido a invariância sob a inversão do campo magnético estático) de uma esfera unitária de acordo com a dependência angular na equação (2.60) da seção 2.5 do capítulo 2. Os limites de integração dependem da simetria do sítio [11, 12].

3.6 Aplicação: regime de movimento rápido (fast-motion regime)

Antes de mostrar alguns exemplos de espectros de EPR utilizando os procedimentos descritos nas seções anteriores, é importante observar os diferentes regimes dinâmicos que influenciam os espectros de acordo com as propriedades e estado da amostra. Estes regimes fazem referência a mobilidade orientacional do sítio paramagnético em relação ao campo magnético estático. Para entender isso, basta pensar em uma amostra líquida e outra sólida, ambas da mesma espécie paramagnética. Os sítios paramagnéticos, que podem bem ser moléculas com spin eletrônico líquido diferente de zero, estão se reorientando em

relação ao campo magnético estático, o tempo todo, randomicamente na amostra líquida, enquanto que na amostra sólida a orientação relativa dos sítios permanece constante. Esses diferentes comportamentos levam a diferentes espectros para a mesma espécie paramagnética.

A mobilidade orientacional pode ser estimada por um tempo característico, o qual seria o tempo que, dada uma orientação inicial idêntica para um grande número de moléculas em relação ao campo magnético estático, estas levariam para perdê-la [43]. Este tempo característico da difusão rotacional, é denominado de tempo de correlação rotacional, designado por τ_c .

O tempo de correlação rotacional é relacionado com uma medida da anisotropia espectral $\Delta\omega$, a qual é a máxima diferença entre a posição das linhas de ressonância quando a orientação da molécula é variada. Com isso, pode-se definir alguns regimes dinâmicos de ressonância [3, 6]. O regime em que $\tau_c = 0$ é chamado de limite isotrópico (isotropic limit). Para $\tau_c^{-1} \gg \Delta\omega$, tem-se o regime de movimento rápido (fast-motion regime). Se $\tau_c^{-1} \approx \Delta\omega$, a dinâmica é chamada de regime de movimento lento (slow-motion regime) e finalmente, o último regime, nomeado como limite rígido (rigid limit) em que não há rotação e $\tau_c^{-1} = 0$.

Todos os regimes, exceto aquele de movimento lento, podem ser resolvidos com o método descrito nas seções anteriores. O regime de movimento lento é mais complicado e é tratado por modelos determinísticos ou estocásticos [2, 3, 6]. Para os demais regimes, a diferença para a construção dos espectros para uma mesma espécie paramagnética estará no modelo de largura de linha que será utilizado e se está sendo considerada uma amostra líquida, uma monocristalina ou uma policristalina.

Como exemplo, será considerado o caso de um radical nitróxido genérico no limite isotrópico e no regime de movimento rápido. Este radical é comumente usado em armadilhas de spin e marcadores de spin [13-15, 38]. Ele é definido pelo grupo N-O*, o qual é isoeletrônico com o grupo carbonila (C=O) [39]. O elétron desemparelhado fica distribuído em ambos os átomos, mas com uma ligeira preferência ao átomo de oxigênio. Este radical pode ser representado por um Hamiltoniano de spin com $S = 1/2$ interagindo com um spin nuclear $I = 1$ (para o caso do isótopo nitrogênio 14 com praticamente 100% de abundância natural). O tensor \mathbf{g} é anisotrópico, ortorrômbico, e é devido a interação spin-órbita que surge principalmente do oxigênio. O tensor hiperfino \mathbf{A} tem aproximadamente simetria axial, tendo

um único eixo de simetria, definido na direção z da molécula (ver [39]). A componente A_{zz} é muito maior do que as componentes A_{xx} e A_{yy} ($A_{xx} = A_{yy}$). Os tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} são colineares e seus eixos principais coincidentes com o referencial da molécula.

No limite isotrópico, as reorientações das moléculas são muito rápidas, de modo que todas as anisotropias no Hamiltoniano de spin na média estão na escala de tempo do experimento de EPR [6]. Tomando um caso simples, sem interações de troca eletrônica ou quadrupolar nuclear, o Hamiltoniano de spin tem a forma [34, 40, 41]

$$\mathcal{H} = \beta_e g_0 B_z S_z + A_0 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.61)$$

Em (3.61), o termo g_0 é o fator g isotrópico e A_0 é a constante de acoplamento hiperfina isotrópica. O termo de interação Zeeman nuclear poderia estar em (3.60), mas posteriormente ele se tornaria irrelevante, devido a regra de seleção das transições de EPR obedecerem a $\Delta m_S = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$ [21]. O Hamiltoniano de (3.61) tem os níveis de energia em função da intensidade do campo magnético estático mostrado na figura 3.9. As linhas verticais, que estão muito próximas, representam as possíveis transições. Ele foi obtido usando os métodos acima e precisou de somente cinco diagonalizações. Os valores utilizados para os parâmetros nesta simulação foram $g_0 = 2.00587$ e $A_0 = 45.7 \text{ MHz}$, estes são valores típicos para o radical TEMPOL [14, 15], por exemplo. A frequência da microonda foi $\nu_0 = 9.5 \text{ GHz}$. O campo magnético está em unidade de tesla, variando de 0 a 0.4 T. O desdobramento hiperfino é sutil nesta escala. Há seis curvas de energia, embora não seja possível vê-las claramente.

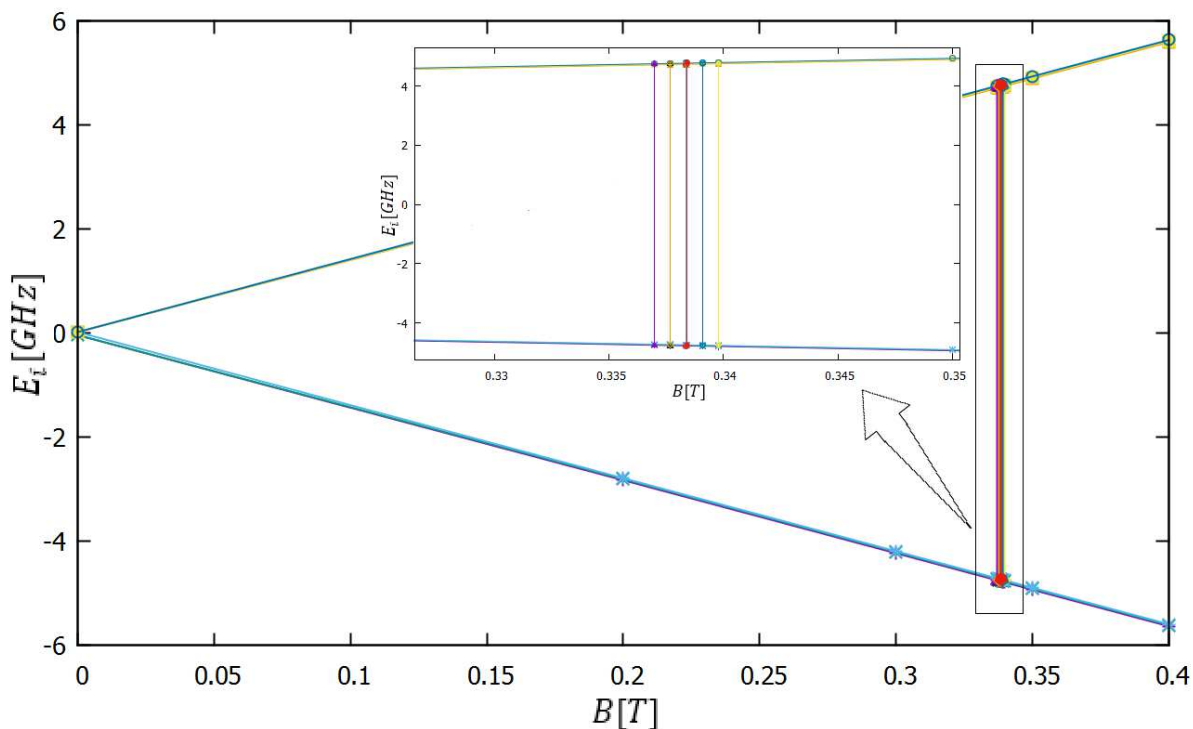


Figura 3.9: Níveis de energia para um radical nitróxido genérico, com $S = 1/2$ e $I = 1$, obtido para uma frequência de 9.5 GHz. O Hamiltoniano de spin que o representa tem parâmetros isotrópicos, $g_0 = 2.00587$ e $A_0 = 45.7$ MHz [14, 15]. Não é possível ver, mas há três linhas na linha espessa inclinada para baixo e três linhas na linha espessa inclinada para cima, além de nove possíveis transições, que são as linhas verticais.

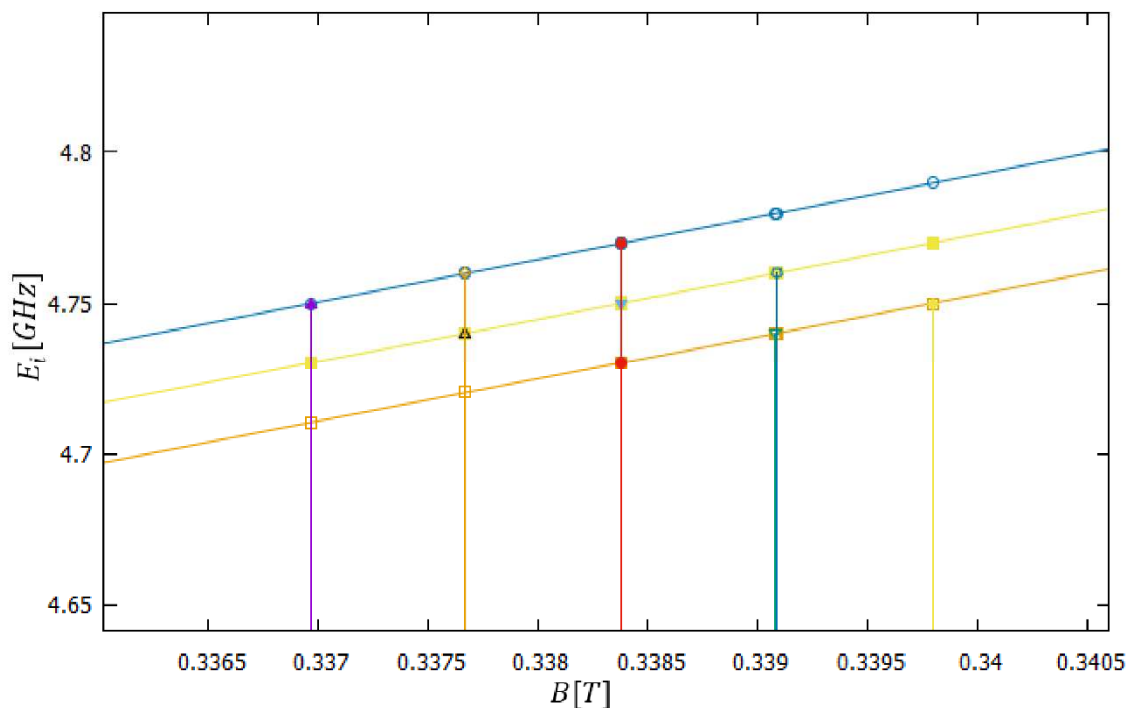


Figura 3.10: Ampliação da interseção das linhas verticais com as curvas de energia crescente da figura 3.9. Explicitamente é possível ver cinco linhas de transição, mas há quatro linhas parcialmente sobrepostas a estas.

A figura 3.10 mostra uma ampliação da interseção das linhas verticais com as curvas de energia crescente da figura 3.9. Nela é possível ver o desdobramento hiperfino. A imagem para o caso da interseção com as curvas decrescentes é análoga. Existem nove transições possíveis (quatro linhas de transições verticais estão parcialmente sobrepostas), mas somente três delas são permitidas, como pode ser visto na figura 3.11, a qual representa o espectro isotrópico do sistema considerado.

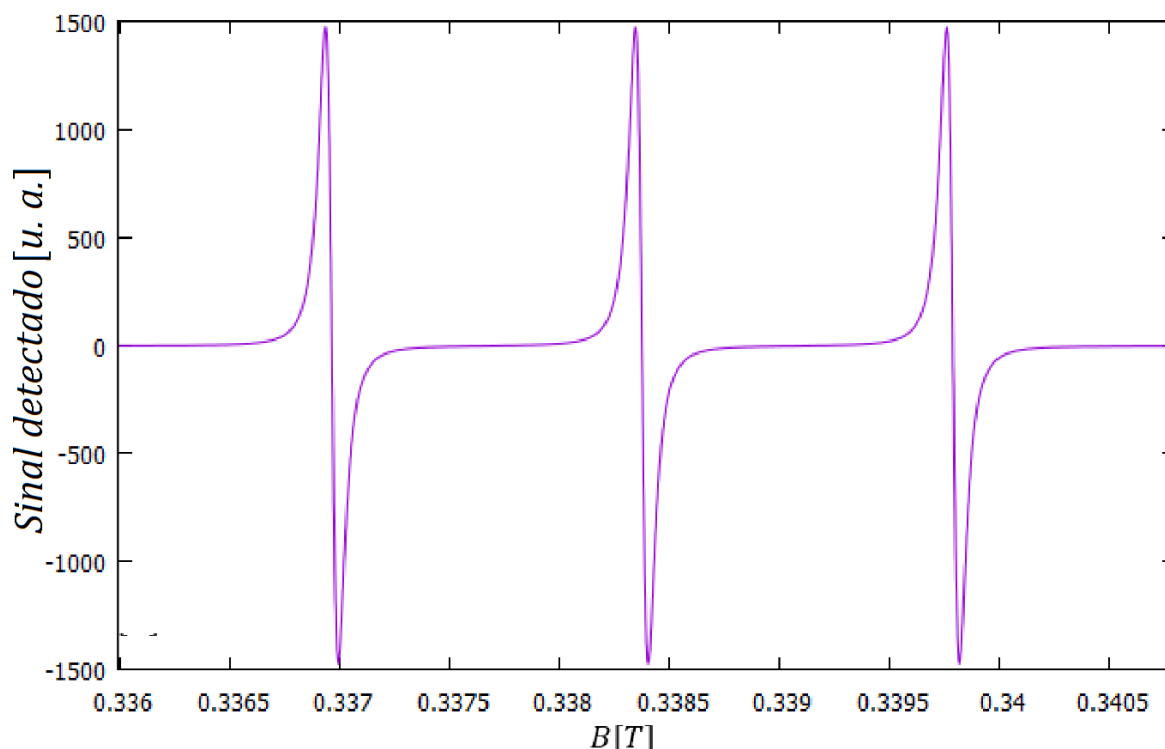


Figura 3.11: Espectro de um radical nitróxido genérico no limite isotrópico obtido por simulação computacional. As linhas são formadas por Lorentziana. As larguras de linhas são iguais para as três linhas: 0.1 mT . Os parâmetros isotrópicos são $g_0 = 2.00587$ e $A_0 = 45.7 \text{ MHz}$ [14, 15]. A frequência é de 9.5 GHz .

O espectro da figura 3.11 é composto de linhas Lorentziana. As larguras de linhas são iguais para as três linhas: 0.1 mT . Essa largura de linha é a largura total, ou seja, duas vezes a meia largura definida na seção 3.4. Se fosse desejado considerar formas de linhas não resolvidas de desdobramentos hiperfino devido interação com spins de outros núclídeos, a contribuição Gaussiana deveria ser adicionada ao espectro [3, 18], utilizando a forma de linha pseudo-Voigt (3.53) junto com (3.54).

No regime de movimento rápido, as larguras de linhas não são mais idênticas, embora as posições dos picos ainda sejam as mesmas que a do espectro no limite isotrópico. O que de

fato muda é somente o modelo para largura de linha, que toma agora os efeitos das reorientações moleculares e o Hamiltoniano de spin (3.61) continua sendo válido. A taxa de reorientações depende da forma e tamanho da molécula, de sua interação com a vizinhança (o solvente) e da temperatura. Por sua vez, os efeitos no espectro dependerão da anisotropia dos parâmetros do Hamiltoniano de spin [21]. As reorientações podem ser isotrópicas (probabilidade igual para rotações em torno de diferentes eixos por um mesmo ângulo) ou poder ser anisotrópicas (probabilidade depende do eixo em que a rotação relativa acontece). Será considerado o primeiro caso.

O modelo utilizado baseia-se no movimento Browniano. Assume-se que cada molécula da amostra gira com velocidade angular arbitrária, continuamente e livremente em relação a algum eixo. Em qualquer intervalo de tempo, o eixo de rotação e a velocidade mudam instantaneamente e randomicamente, por causa de uma colisão com outra molécula, por exemplo. Nesse caso, a equação para as larguras de linha no domínio da frequência angular, é obtida pela teoria de RedField [16] e é dada por [41]

$$\Gamma_{\omega}(m_I) = a + bm_I + cm_I^2, \quad (3.62)$$

em que os coeficientes a , b e c são:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\beta_e^2 B^2}{\hbar^2} \left[\frac{2J(0)}{15} + \frac{2J(\omega_0)}{15} \right] (\Delta \mathbf{g} : \Delta \mathbf{g}) + 4\pi^2 I(I+1) \left[\frac{J(0)}{20} + \frac{7J(\omega_0)}{60} \right] (\Delta \mathbf{A} : \Delta \mathbf{A}), \\ b &= 2\pi \frac{\beta_e B}{\hbar} \left[\frac{4J(0)}{15} + \frac{J(\omega_0)}{5} \right] (\Delta \mathbf{g} : \Delta \mathbf{A}), \\ c &= 4\pi^2 \left[\frac{J(0)}{12} - \frac{J(\omega_0)}{60} \right] (\Delta \mathbf{A} : \Delta \mathbf{A}). \end{aligned} \quad (3.63)$$

Nas equações (3.63), a função $J(\omega)$ é a densidade espectral, expressa como $J(\omega) = \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$, com τ_c sendo o tempo de correlação rotacional isotrópico. Os termos entre parêntesis envolvendo $\Delta \mathbf{g}$ e $\Delta \mathbf{A}$ são definidos como produto interno de dois tensores de segunda ordem, sendo a soma dos produtos de elemento a elemento como segue [34],

$$\Delta\mathbf{g}:\Delta\mathbf{g} = \sum_{i,j} (\Delta\mathbf{g})_{ij}^2 \quad \text{e} \quad \Delta\mathbf{g}:\Delta\mathbf{A} = \sum_{i,j} (\Delta\mathbf{g})_{ij}(\Delta\mathbf{A})_{ji}. \quad (3.64)$$

Esses termos são as partes anisotrópicas dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} , com $\Delta\mathbf{g} = \mathbf{g} - g_0\mathbf{1}$ e $\Delta\mathbf{A} = \mathbf{A} - A_0\mathbf{1}$. Lembrando que $g_0 = (\sum_i g_{ii})/3$ e $A_0 = (\sum_i A_{ii})/3$. Anteriormente, foi assumido que \mathbf{g} e \mathbf{A} são colineares e diagonais no sistema de seus eixos principais. Isto faz com que as equações em (3.64) sejam

$$\Delta\mathbf{g}:\Delta\mathbf{g} = \sum_i (g_{ii} - g_0)^2 \quad \text{e} \quad \Delta\mathbf{g}:\Delta\mathbf{A} = \sum_i (g_{ii} - g_0)(A_{ii} - A_0). \quad (3.65)$$

A equação (3.62) é uma das contribuições para a largura de linha total. Deve ser adicionada dentro dela um termo para tomar todos outros efeitos e que seja independente do número quântico m_I e do campo magnético B [3, 40, 41]. Além disso, se não houvesse esse efeito adicional, a medida que τ_c diminui, a largura linha se tornaria cada vez menor, como pode ser visto nas equações (3.62) e (3.63), e no caso de $\tau_c = 0$, a largura de linha seria zero. Com isso, a largura de linha total fica dada por

$$\Gamma_{total}(m_I) = d + a + bm_I + cm_I^2, \quad (3.66)$$

onde d toma os outros efeitos de relaxação. Esta largura de linha deve ser multiplicada pelo fator de conversão frequência para campo e dividida por 2π , como em (3.49).

A figura 3.12 mostra os espectros no regime de movimento rápido para diferentes valores de τ_c utilizando os mesmos valores para os parâmetros do Hamiltoniano de spin do caso isotrópico e mesma frequência. Mas os valores das componentes diagonais dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} devem ser especificados, os quais são: $g_{xx} = 2.0088$, $g_{yy} = 2.0061$, $g_{zz} = 2.0027$, $A_{xx} = A_{yy} = 16.3 \text{ MHz}$ e $A_{zz} = 86.5 \text{ MHz}$ [3]. Foi mantida uma largura de linha residual de 0.1 mT (associada ao coeficiente d em (3.66)). O espectro parece quase idêntico ao caso do limite isotrópico em $\tau_c = 5.0 \times 10^{-12} \text{ s}$. Ele se modifica sutilmente em $\tau_c = 1.0 \times 10^{-11} \text{ s}$ e em $\tau_c = 1.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ começa ficar nítido a mudança no espectro. Até que em $\tau_c = 5.0 \times$

10^{-10} s as larguras de linha são claramente maiores que nos outros espectros, além de haver uma diminuição da intensidade quando se aumenta o tempo de correlação rotacional.

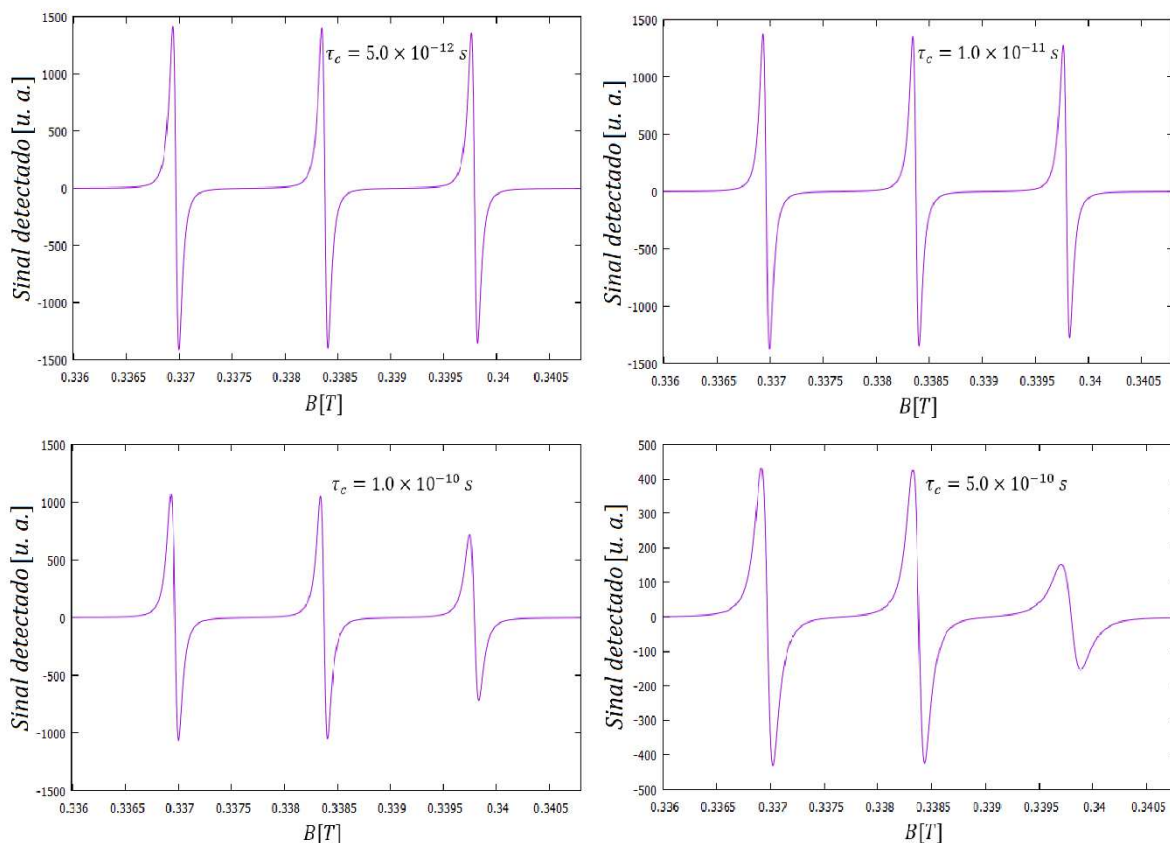


Figura 3.12: Espectro de um radical nitróxido genérico no regime de movimento rápido (fast-motion regime) obtido por simulação computacional. As linhas são formas Lorentziana. As larguras de linhas começam quase iguais no espectro com $\tau_c = 5.0 \times 10^{-12}$ s e vão aumentando tornando-se diferentes até chegar ao espectro com $\tau_c = 5.0 \times 10^{-10}$ s. Há uma largura residual de 0.1 mT além daquelas oriundas dos efeitos de anisotropia. Os parâmetros anisotrópicos do Hamiltoniano de spin estão no texto. A frequência é de 9.5 GHz.

Como um outro exemplo de espectro utilizando a equação (3.66), considera-se um sistema com $S = 1/2$ e $I = 7/2$. Este é o caso para um cátion de acetilacetato de vanádio em solução líquida [40]. A figura 3.13 mostra os níveis de energia utilizando o Hamiltoniano de spin (3.60) para esse sistema, calculado computacionalmente. Para a frequência de 9.2 GHz, com $g_0 = 1.969$ e $A_0 = -184.4$ MHz foi encontrado 64 transições, mas somente 8 são permitidas e são vistas na figura 3.14, a qual mostra como as larguras de linha no espectro aumentam acentuadamente quando τ_c aumenta de 1.0×10^{-11} s para 1.0×10^{-10} s. No limite isotrópico as larguras de linha seriam iguais. As componentes diagonais dos tensores \mathbf{g}

e \mathbf{A} são: $g_{xx} = 1.979$, $g_{yy} = 1.985$, $g_{zz} = 1.943$, $A_{xx} = -119.6 \text{ MHz}$, $A_{yy} = -112.3 \text{ MHz}$ e $A_{zz} = -321.3 \text{ MHz}$ [40]. As curvas são puramente Lorentzianas e possuem uma largura de linha residual de 0.5 mT .

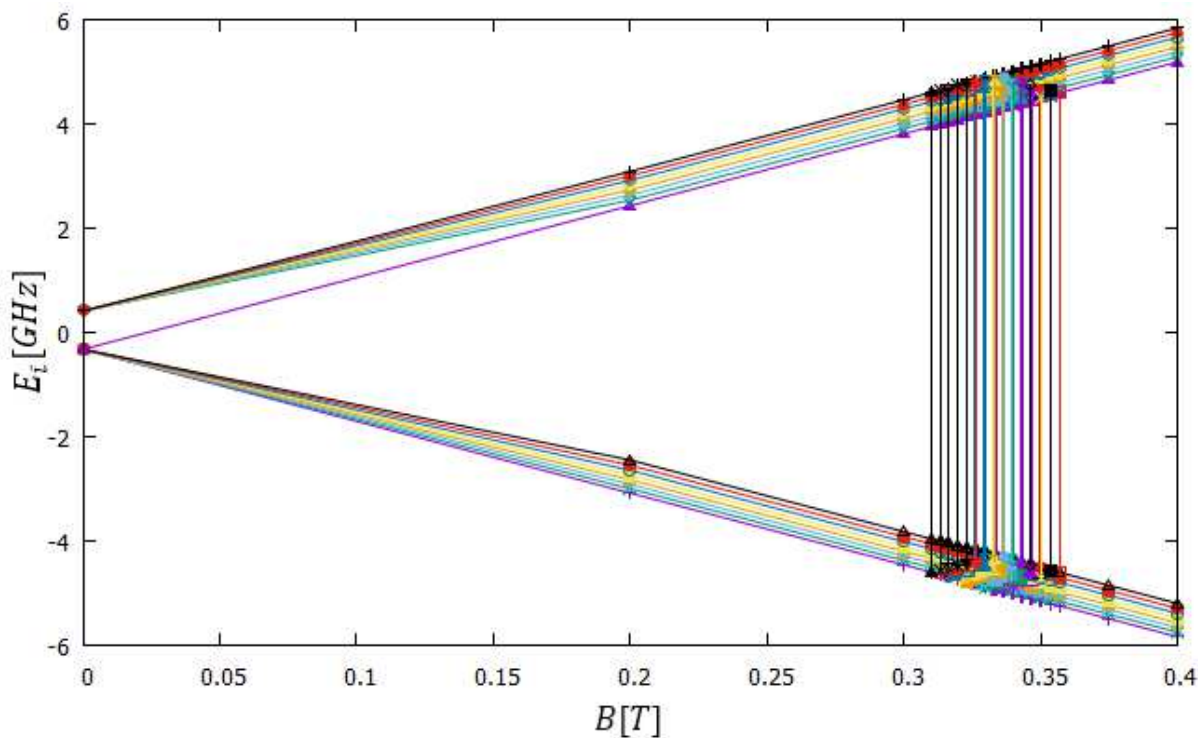


Figura 3.13: Níveis de energia para um cátion de acetilacetonato de vanádio, com $S = 1/2$ e $I = 7/2$, obtido com uma frequência de 9.2 GHz , computacionalmente simulado. O Hamiltoniano de spin que o representa tem parâmetros isotrópicos, $g_0 = 1.969$ e $A_0 = -184.4 \text{ MHz}$ [40]. Existem 64 possíveis transições, mas somente 8 são permitidas.

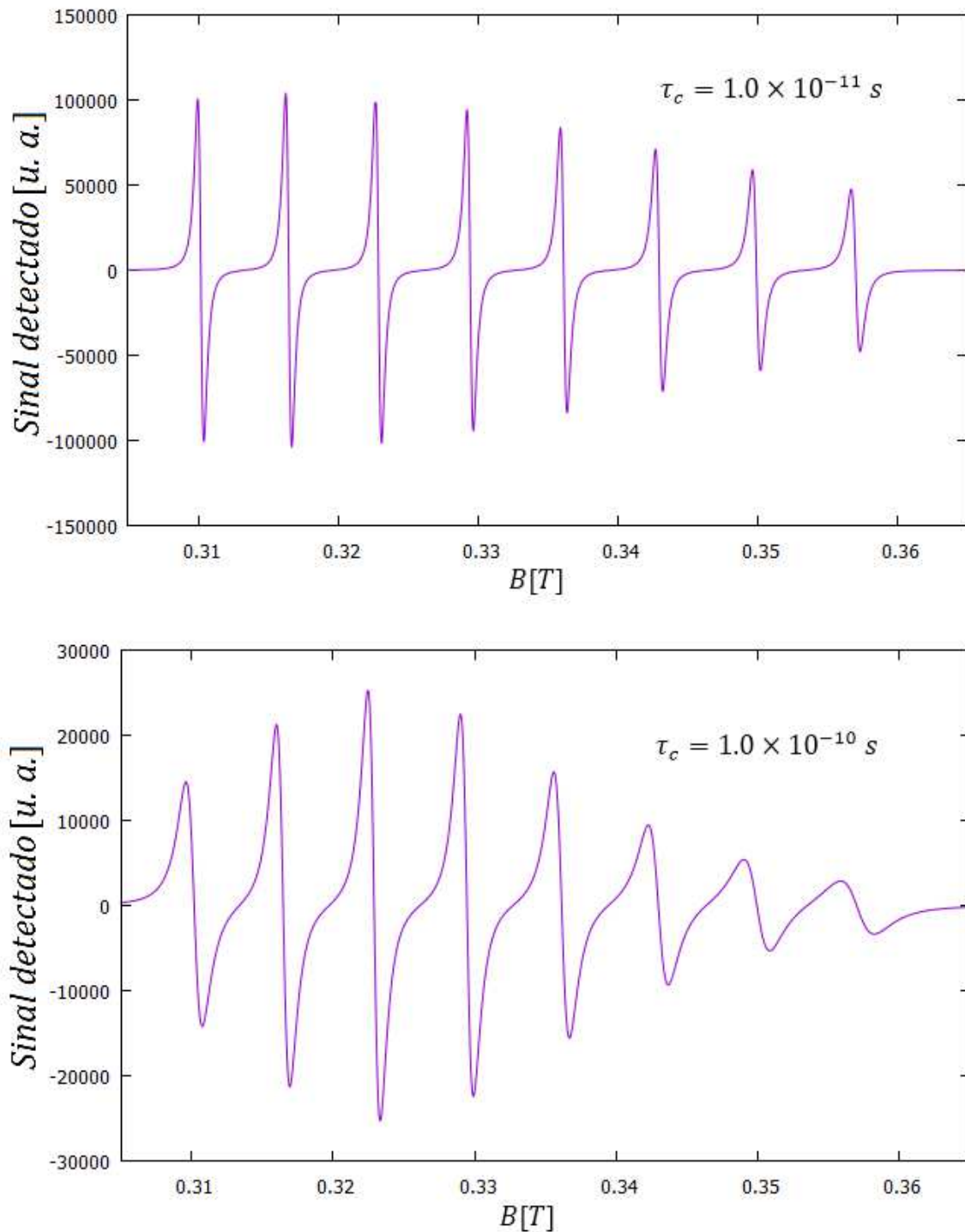


Figura 3.14: Espectro de um cátion de acetilacetato de vanádio em solução líquida no regime de movimento rápido (fast-motion regime) obtido por simulação computacional. Os parâmetros do Hamiltoniano de spin se encontram em [29]. Os números quânticos de spin eletrônico e nuclear são $1/2$ e $7/2$, respectivamente. As linhas são formas Lorentziana. Há uma largura residual de 0.5 mT além daquelas oriundas dos efeitos de anisotropia. Os parâmetros anisotrópicos do Hamiltoniano de spin estão no texto. A frequência é de 9.2 GHz .

É possível aplicar os métodos descritos anteriormente ao caso por exemplo de monocristais, considerando somente uma direção do campo magnético relativa a alguma orientação do cristal ou de alguma dos tensores. O Hamiltoniano de spin poderia ser considerado como aquele de (2.51), mas quase sempre costuma ser mais simplificado. Em alguns casos aparecendo termos de ordem superior no operador de spin S e em suas componentes [42]. Em outra situação, como radicais livres presos em sólidos e com $S = 1/2$, o Hamiltoniano de spin teria os termos de interação Zeeman eletrônico e nuclear, a interação hiperfina e o termo de quadrupolo nuclear (caso $I > 1/2$), com os tensores sendo anisotrópicos [43]. A base para a construção do espectro é conhecer a intensidade das transições, os campos ressonantes e a largura de linha associada com a forma de linha. Como não existe uma forma geral para tratar o caso da largura de linha, a qual tem a ver com os mecanismos de relaxação, cada caso exige uma descrição específica [2]. Tendo isso em vista, encerra-se esta seção com os exemplos já mostrados.

4. Ajuste entre espectro experimental e simulado em EPR

Nesta seção será descrito métodos para ajustar um espectro simulado com um espectro real. A técnica se baseia no ajuste de mínimos quadrados não-linear. É definida uma função alvo ou função erro, frequentemente designada por χ^2 . Esta função é proporcional a soma dos quadrados da diferença ponto a ponto entre o espectro experimental e o espectro simulado. Os pontos são formados pelo campo magnético e espectro obtidos de uma medição experimental. O objetivo é encontrar um conjunto de parâmetros do Hamiltoniano de spin que faz com que a função erro tenha o menor valor possível. Matematicamente isso implica em um problema de otimização. Esse problema é não-linear e exige emprego de métodos numéricos. As próximas subseções mostrarão os procedimentos e alguns métodos para resolver esse problema.

4.1 A função alvo

Tanto espectros simulados quanto espectros experimentais, são formados por um domínio discreto no intervalo de campo magnético. Assim foi o caso para o capítulo anterior, onde o número de pontos é convenientemente escolhido. O número de pontos de um espectro experimental depende das configurações do equipamento de medida. Supondo que um espectro experimental S_{exp} seja composto de N pontos e obtido em uma frequência ν_0 . Tenta-se simular um espectro S_{sim} tão semelhante quanto possível ao espectro experimental seguindo um modelo físico adequado baseado no Hamiltoniano de spin e mecanismos de relaxação. Este espectro é simulado no domínio do campo magnético experimental. A função alvo fica então definida como [6, 12]

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^N \frac{[S_{exp,k} - \alpha S_{sim}(B_k, \nu_0)]^2}{\sigma_k^2}, \quad (4.1)$$

onde σ_k seria uma medida do ruído em $S_{exp,k}$ e α é um fator de dimensionamento entre o espectro simulado e o espectro experimental. O dimensionamento pode ser feito utilizando o módulo máximo $|S_{exp,k}|_{m\acute{a}x}$ ou integrando duas vezes o espectro experimental para escalar o espectro simulado [6, 44]. Se necessário, o espectro experimental deve ser corrigido por uma linha de base, removendo algum efeito que não tenha haver com o fenômeno estudado.

A equação (4.1) deve ser minimizada com respeito aos parâmetros do Hamiltoniano de spin que está sendo considerado. Os parâmetros ficam contidos em um vetor \mathbf{p} de dimensão correspondente ao número deles. Se existem m parâmetros para serem variados, \mathbf{p} pertence a um espaço m -dimensional (espaço dos parâmetros). A função alvo é tratada como sendo função de \mathbf{p} , tal que $\chi^2 = \chi^2(\mathbf{p})$. O problema central é expresso por

$$\chi_{min}^2 = \chi^2(\mathbf{p}^*) = \min_{\mathbf{p}} \chi^2(\mathbf{p}). \quad (4.2)$$

\mathbf{p}^* será o vetor de parâmetros que leva ao menor valor χ_{min}^2 da função alvo obtido por algum processo de minimização variando o vetor de parâmetros. Esse é um caso de ajuste de mínimos quadrados não-linear. O termo não-linear se refere a condição de que a dependência de χ^2 com \mathbf{p} é não linear. Exceto para modelos teóricos bem simples como uma linha reta ou polinômios de baixa ordem, para o problema não-linear não existe fórmulas analíticas fechadas obtidas da solução de (4.2), restando somente recursos numéricos [8].

Para se ter uma ideia da complexidade de se realizar um ajuste de mínimos quadrados para espectros de EPR no domínio do campo, compara-se este caso com a situação do ajuste de uma função Gaussiana $f_G = f_G(B; K, B_0, \Gamma)$ (com valor máximo K , centrada em B_0 e com largura de linha Γ) a um conjunto de dados experimentais plausíveis. A fim de obter primariamente K , B_0 e Γ , a função χ^2 teria dependência explícita nesses parâmetros obedecendo a forma funcional da Gaussiana. Agora supõe-se um espectro de absorção EPR com forma Gaussiana. Considera-se também que o Hamiltoniano de spin dependa em termos de parâmetros, somente de \mathbf{g} e \mathbf{A} , podendo ambos os tensores serem diagonais. O espectro teórico $S(B; \mathbf{g}, \mathbf{A})$, dependeria de \mathbf{g} e \mathbf{A} , sendo estes os parâmetros de interesse num eventual ajuste. Numa situação geral, $S(B; \mathbf{g}, \mathbf{A})$ não dependeria de \mathbf{g} e \mathbf{A} explicitamente. O espectro teria dependência da seguinte forma: $S(B; \mathbf{g}, \mathbf{A}) = K(\mathbf{g}, \mathbf{A})f_G[B; B_0(\mathbf{g}, \mathbf{A}), \Gamma(\mathbf{g}, \mathbf{A})]$. Mas K , B_0 e Γ , no domínio do campo, não têm uma relação direta com \mathbf{g} e \mathbf{A} , passando ainda por

uma dependência indireta mais complicada, a qual dependeria do Hamiltoniano de spin com seus autoestados e energias determinados por diagonalização. Dessa forma, o espectro teria dependência $S(B; \mathbf{g}, \mathbf{A}) = K[\mathcal{H}(\mathbf{g}, \mathbf{A})]f_G\{B; B_0[\mathcal{H}(\mathbf{g}, \mathbf{A})], \Gamma[\mathcal{H}(\mathbf{g}, \mathbf{A})]\}$, ressaltando que esta dependência em \mathcal{H} envolve o problema de autovalor e autovetor, e não uma dependência explícita em \mathcal{H} . A dependência de χ^2 sobre \mathbf{g} e \mathbf{A} seria totalmente implícita e significa sempre ter que diagonalizar o Hamiltoniano de spin a cada mudança nos parâmetros.

4.1.1 Qualidade do ajuste

A função alvo (4.1) no contexto de mínimos quadrados surge da estimativa de máxima verossimilhança junto com o teorema do limite central, supondo que cada ponto $S_{exp,k}$ dos dados possui uma distribuição Gaussiana em torno do valor “verdadeiro” $\alpha S_{sim}(B_k, \nu_0)$. Isso é expresso como $S_{exp,k} = \alpha S_{sim}(B_k, \nu_0) + \varepsilon_k$, onde ε_k é uma perturbação randômica normalmente distribuída, e associa um desvio padrão σ_k ao valor de $\alpha S_{sim}(B_k, \nu_0)$ [4, 8, 9]. Isto implica em considerar como verdadeiro o modelo sendo usado e aferir a probabilidade de que os dados experimentais poderiam ocorrer para um conjunto particular de parâmetros do modelo. Maximizar a função de verossimilhança implica em minimizar χ^2 dado pela equação (4.1), como é mostrado na próxima seção.

Para definir um critério de qualidade de ajuste, é necessário considerar o erro das medidas e utilizar alguma estatística padrão. Dessa forma, o processo de ajuste se torna ainda mais útil se ele fornece os parâmetros, a estimativa de erro sobre os parâmetros e uma medida estatística da qualidade do ajuste. A função alvo (4.1) nesse caso é conhecida como “qui-quadrado”, a qual possui a estatística qui-quadrado [4,8-10].

Para utilizar a estatística qui-quadrado corretamente, deve ser considerado que a única fonte de erros entre os espectros experimental e o simulado é um ruído experimental normalmente distribuído. χ^2 é uma variável randômica que assume valores positivos de zero a infinito e tem uma função distribuição de probabilidade normalizada, dada por

$$p(\chi^2, n) = \frac{(\chi^2)^{\frac{n}{2}-1} e^{-\chi^2/2}}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma(n/2)}, \quad (4.3)$$

em que n é o número de pontos N dos dados menos o número de parâmetros M a serem encontrados e $\Gamma(n/2)$ é a função gama. n é definido como os graus de liberdade da distribuição qui-quadrado. A quantidade de importância para verificar o critério de qualidade do ajuste mede a probabilidade de se obter um valor de χ^2 entre χ_{min}^2 e ∞ . Esta quantidade é a probabilidade cumulativa, $P(\chi_{min}^2, n)$, expressa como

$$P(\chi_{min}^2, n) = \int_{\chi_{min}^2}^{\infty} p(\chi^2, n) d\chi^2. \quad (4.4)$$

Essa é a probabilidade na qual um modelo que descreve verdadeiramente um conjunto de N pontos dos dados daria um valor tão maior, ou maior, que o menor valor já encontrado de χ^2 , no caso sendo χ_{min}^2 . $P(\chi_{min}^2, n)$ é frequentemente tabulado em livros de estatística para diferentes valores de graus de liberdade, embora seja possível fazer a integração numérica para valores arbitrários de χ_{min}^2 e n para determiná-lo [4].

A qualidade do ajuste consiste em verificar se a probabilidade calculada em (4.4) tem um valor aceitável. Considera-se um bom ajuste se $P(\chi_{min}^2, n) \approx 0.5$. Por outro lado, ressalta-se que não existe um valor crítico de $P(\chi_{min}^2, n)$ no qual pode-se rejeitar o modelo usado no ajuste [8]. Habitualmente, pode-se encontrar modelos aceitáveis com $P \sim 10^{-3}$ devido a possibilidade de ocorrer erros nas medidas que não são normalmente distribuídos e/ou não-randômicos (desvios sistemáticos), o que gera redução na probabilidade que foi assumida para erros normalmente distribuídos. Subestimativa dos erros dos dados também podem criar pequenos valores de P . Modelos genuinamente errados são considerados com $P \sim 10^{-18}$. Contrariamente, se $P > 0.5$ e no caso especial em que torna-se próximo de 1, não significa que houve um excelente ajuste, mas possivelmente ocorreu uma sobrestimativa da medida dos erros experimentais.

Uma regra comumente seguida para verificar a qualidade do ajuste é observada através de χ_{min}^2 . Para um ajuste considerado bom, em que $P(\chi_{min}^2, n) \approx 0.5$ [8], tem-se χ_{min}^2 próximo da média da distribuição de χ^2 , correspondendo a $\chi_{min}^2 \approx n$ e um desvio padrão $\sqrt{2n}$. A medida que n torna-se grande, a distribuição χ^2 torna-se normalmente distribuída. O modelo ajustado pode ser aceito se χ_{min}^2 encontra-se dentro de um intervalo $[\chi_{min}^2 -$

$2\sqrt{2n}, \chi_{min}^2 + 2\sqrt{2n}]$. Em outro caso, o modelo pode ser questionado se χ_{min}^2 é maior que $\chi_{min}^2 + 3\sqrt{2n}$.

Existe outra forma de se obter uma rápida indicação se um modelo pode ser aceitável. Esse indicador é chamado de qui-quadrado reduzido e é definido como [8]

$$\chi_n^2 = \frac{\chi^2}{n}. \quad (4.5)$$

Quando $\chi_n^2 \approx 1$ o ajuste é considerado bom. Se $\chi_n^2 \ll 1$, possivelmente os erros das medidas foram sobrestimados. E caso $\chi_n^2 \gg 1$, indica que os erros das medidas foram subestimados ou o modelo não é apropriado aos dados do experimento. É preciso verificar χ_n^2 caso a caso pois, seu valor depende dos graus de liberdade n . Embora χ_n^2 gere uma análise rápida, ele não contém tanta informação quanto χ_{min}^2 e n usados para calcular $P(\chi_{min}^2, n)$.

Há outros indicadores auxiliares que podem ajudar na verificação da qualidade do ajuste, como a observação gráfica dos residuais normalizados

$$r_k = \frac{S_{exp,k} - \alpha S_{sim}(B_k, \nu_0)}{\sigma_k}, \quad (4.6)$$

observando se não há a existência de nenhuma estrutura no gráfico de r_k em função de B_k . Também há o teste de autocorrelação dos residuais normalizados, oriundo da estatística de Durbin-Watson, dentre outros [8-10].

Vale lembrar que toda a descrição anterior para estabelecer um critério de qualidade para o ajuste entre um modelo teórico e um conjunto de dados, é válido se for considerado os erros das medidas dos dados. Caso contrário, se os σ_k 's não forem tomados na conta, χ^2 pode resultar em pequenos ou grandes valores e já não seria mais descrito pela estatística qui-quadrado. Em tal situação, χ^2 não seria mais a função alvo, a qual agora se tornaria a soma dos quadrados dos residuais não normalizados,

$$r^2 = \sum_{k=1}^N [S_{exp,k} - \alpha S_{sim}(B_k, \nu_0)]^2. \quad (4.7)$$

Em EPR, se o espectro simulado é dimensionado a escala do espectro experimental, cada diferença $S_{exp,k} - \alpha S_{sim}(B_k, \nu_0)$ pode, por exemplo, ser da ordem de 10^2 , mesmo quando r^2 é minimizado, resultando em um espectro muito bem ajustado aos olhos. Essa diferença ao quadrado, torna-se da ordem de 10^4 . Para um número de 4096 pontos (valor típico) do espectro experimental, a soma em (4.7) resultaria em um valor de 4.096×10^7 . Por outro lado, se ambos os espectros são normalizados de forma que o máximo de cada um seja igual a 1, r^2 estaria na ordem de umas poucas unidades à dezena. Para os dois casos, o ajuste seria praticamente idêntico. Dessa forma, o único critério para verificar o ajuste é que r^2 seja tão menor quanto possível de acordo com a escala que os espectros forem tomados.

Numa outra abordagem mais simples, ao invés de verificar χ^2 , pode ser observado o erro médio quadrático [45], definido como

$$\varepsilon = \sqrt{r^2/N}. \quad (4.8)$$

A magnitude desse erro, quando r^2 é minimizado, depende de N e do dimensionamento dos espectros. Como já dito, este não permite estabelecer uma análise estatística como aquela de χ^2 . Em contraponto, pode ser também que os resultados de χ^2 do melhor ajuste levariam a conclusões de que o espectro simulado não descreve o espectro real, embora poderia não ser este o caso. Isso pode ocorrer pois, quaisquer desvios detectáveis maiores que os ruídos experimentais produziram valores de $\chi_{min}^2 \gg N - M$ e que ainda seriam bem ajustados aos olhos [7]. Um pouco de expertise pode ser necessário, juntamente com um conhecimento razoável sobre o sistema que está sendo analisado.

4.1.2 Incerteza dos parâmetros

Na seção anterior, foi dito que além do processo de ajuste fornecer os parâmetros de algum modelo, é importante que ele forneça também alguma estimativa dos erros desses parâmetros. A análise feita a seguir, será baseada nas mesmas condições estabelecidas na seção anterior: cada ponto $S_{exp,k}$ dos dados possui uma distribuição Gaussiana em torno do valor “verdadeiro” $\alpha S_{sim}(B_k, \nu_0)$ com um desvio padrão σ_k .

Considera-se a função verossimilhança. Ela é o produto das probabilidades de cada ponto $(S_{exp,k}, B_k)$ ocorrer num intervalo ΔS_k fixo para cada ponto [4], e é expressa por [9]

$$V(\mathbf{p}) = \prod_{k=1}^N \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \right) \exp \left\{ -\frac{[S_{exp,k} - \alpha S_{sim}(B_k, \nu_0; \mathbf{p})]^2}{2\sigma_k^2} \right\} \Delta S_k, \quad (4.9)$$

em que \mathbf{p} , nesse caso, é o vetor de parâmetros do Hamiltoniano de spin. Essa expressão baseia-se no teorema do limite central, onde a distribuição de probabilidade da soma de um grande número de desvios randômicos muito pequenos converge a uma distribuição normal. A maximização de $V(\mathbf{p})$ implica na minimização de $\chi^2(\mathbf{p})$ da equação (4.1), o qual é definido por tomar o logaritmo natural de $V(\mathbf{p})$.

Supõe-se agora que χ^2 foi minimizado, tornando-se $\chi_{min}^2 = \chi^2(\mathbf{p}^*)$, com \mathbf{p}^* sendo o vetor de parâmetros que o minimizou. Realiza-se um grande número de simulações para obter um grande conjunto de dados sintéticos. Cada conjunto de dados sintéticos, é obtido a partir do modelo teórico (S_{sim}) utilizando o vetor de parâmetros \mathbf{p}^* , o qual por sua vez, foi obtido da minimização de χ^2 usando os dados reais. Para cada um desses conjuntos de dados sintéticos, χ^2 é minimizado e um novo vetor de parâmetros de χ_{min}^2 é encontrado. Assim, tem-se um grande conjunto de vetores de parâmetros $\{\mathbf{p}_1^*, \mathbf{p}_2^*, \dots, \mathbf{p}_i^*, \dots\}$ de várias minimizações. Esses vetores de parâmetros ficam distribuídos em torno de \mathbf{p}^* por diferenças $\delta\mathbf{p} = \mathbf{p}_i^* - \mathbf{p}^*$. Dessa forma, para um grande número desses conjuntos de parâmetros obtidos em torno de \mathbf{p}^* , (4.9) torna-se proporcional a uma distribuição normal multivariada em $\delta\mathbf{p}$ [4]

$$V(\mathbf{p}) \propto constante \times \exp \left(-\frac{1}{2} \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \delta\mathbf{p} \right), \quad (4.10)$$

onde \mathbf{C} é a matriz de covariância dos desvios padrões dos M parâmetros que formam \mathbf{p}^* e a *constante* depende das incertezas das medidas.

Novamente, a maximização de (4.10) em relação a algum \mathbf{p} em torno de \mathbf{p}^* (\mathbf{p} não precisa ser somente do conjunto $\{\mathbf{p}_1^*, \mathbf{p}_2^*, \dots, \mathbf{p}_i^*, \dots\}$ nesse caso e assim $\delta\mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}^*$) equivale a minimizar $\chi^2(\mathbf{p})$ em torno de \mathbf{p}^* , o qual é o argumento da exponencial de (4.10), exceto pelo fator $-1/2$. Dessa forma, tem-se

$$\chi^2(\mathbf{p}) = \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \delta\mathbf{p} + \text{constante}. \quad (4.11)$$

Sobre outra visão, em torno de \mathbf{p}^* , a função $\chi^2(\mathbf{p})$ pode ser esperada ter uma boa aproximação por uma forma quadrática. Expandindo-a em série de Taylor em torno de \mathbf{p}^* , obtém-se

$$\chi^2(\mathbf{p}) \simeq \chi^2(\mathbf{p}^*) + \frac{\partial\chi^2(\mathbf{p} = \mathbf{p}^*)}{\partial\mathbf{p}} \cdot \delta\mathbf{p} + \frac{1}{2} \delta\mathbf{p} \cdot \frac{\partial^2\chi^2(\mathbf{p} = \mathbf{p}^*)}{\partial\mathbf{p}\partial\mathbf{p}} \cdot \delta\mathbf{p}. \quad (4.12)$$

O gradiente de χ^2 em \mathbf{p}^* é igual a zero pois está sendo calculado no valor mínimo. Resta o primeiro termo e o terceiro, o qual a derivada segunda com respeito aos parâmetros está em notação matricial, sendo a matriz Hessiana $M \times M$.

A variação de $\Delta\chi^2 = \chi^2(\mathbf{p}) - \chi^2(\mathbf{p}^*)$ para \mathbf{p} próximo de \mathbf{p}^* , deve ser a mesma se for utilizada a equação (4.11) ou (4.12). Isto implica que

$$\mathbf{C}^{-1} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2\chi^2(\mathbf{p} = \mathbf{p}^*)}{\partial\mathbf{p}\partial\mathbf{p}}. \quad (4.13)$$

Definindo o lado esquerdo de (4.13) por \mathbf{A} , então tem-se

$$\mathbf{C} = \mathbf{A}^{-1}. \quad (4.14)$$

Isso significa que a matriz de covariância pode ser calculada a partir da inversa da matriz proporcional a Hessiana de χ^2 calculada em \mathbf{p}^* . \mathbf{A} é chamada de matriz curvatura. Os elementos diagonais de \mathbf{C} são as variâncias e os elementos fora da diagonal é a covariância dos parâmetros em \mathbf{p}^* .

O erro sobre cada parâmetro de \mathbf{p}^* , pode ser estabelecido por observar uma variação $\Delta\chi^2 = \chi^2(\mathbf{p}) - \chi^2(\mathbf{p}^*)$ estabelecida, quando se varia somente uma componente p_i , mantendo todas as outras $M - 1$ componentes inalteradas do valor que minimiza χ^2 . Utilizando (4.11) ou (4.12) junto com (4.13), é obtido

$$\Delta\chi^2 = \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \delta\mathbf{p}. \quad (4.15)$$

Quando χ^2 encontra-se no mínimo, suas primeiras derivadas com respeito aos $M - 1$ parâmetros inalterados são zero, restando apenas a primeira derivada em relação a p_i diferente de zero, tendo um valor arbitrário c de forma a ajustar o valor desejado para $\Delta\chi^2$ em (4.15). Tomando então o gradiente de (4.12), tem-se

$$\delta\mathbf{p} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{b}, \quad (4.16)$$

onde \mathbf{b} é proporcional ao gradiente de χ^2 calculado em \mathbf{p}^* e, para esse caso, $\mathbf{b} = (0, \dots, c, \dots, 0)$, com c na posição correspondente à derivada de χ^2 com respeito a p_i . A substituição de (4.16) em (4.15), leva a estimativa da incerteza do parâmetro p_i :

$$\delta p_i = \pm \sqrt{\Delta\chi^2 C_{ii}}. \quad (4.17)$$

Na equação (4.15), $\Delta\chi^2$ é distribuído como uma distribuição qui-quadrado de M graus de liberdade, seguindo a equação (4.3). Essa distribuição faz referência somente na dependência de $\Delta\chi^2$ com o número de parâmetros, enquanto χ_{min}^2 , que possui $N - M$ graus de liberdade, tem distribuição referente ao número de dados. $\chi^2(\mathbf{p})$ em torno de χ_{min}^2 , define um parabolóide no espaço M -dimensional dos parâmetros e $\Delta\chi^2$ define uma região nesse espaço, a qual é chamada de região de confiança. Essa região contém um certo percentual da distribuição total da probabilidade de que os valores verdadeiros dos parâmetros estejam contidos nela em torno dos valores encontrados. Em uso científico, esse percentual é comumente definido com valores de 68.3%, 90%, 95.4%, 99% e 99.73% [4].

Nas equações (4.15) e (4.17), $\Delta\chi^2$ possui somente um grau de liberdade. Nesse caso, a região de confiança está num subespaço unidimensional do espaço M -dimensional dos parâmetros e é a projeção da região M -dimensional definida por um valor fixo de $\Delta\chi^2$ sobre o espaço unidimensional de interesse. Se a região de confiança corresponder a 68.3%, para um grau de liberdade $\Delta\chi^2$ é igual a 1. Para um intervalo de confiança de 95.4%, $\Delta\chi^2$ é igual

a 4 e para 99.73%, $\Delta\chi^2$ é igual a 9. A incerteza nos parâmetros se tornam maiores à medida que se aumenta o intervalo de confiança.

Quando não se tem nenhuma estimativa dos σ_k 's, o qual é o caso da equação (4.7) para r^2 , a estimativa do intervalo de confiança para cada parâmetro seguirá a estatística da distribuição t para $N - 1$ graus de liberdade [5]. A incerteza em cada parâmetro em um intervalo de confiança de $100(1 - \mu)\%$, será dada por

$$\delta p_i = \pm t_{N-1}^{\mu/2} s(\mathbf{p}^*) \sqrt{(\mathbf{C}^{-1})_{ii}}, \quad (4.18)$$

onde $s(\mathbf{p}^*) = \sqrt{r^2(\mathbf{p}^*)/(N - 1)}$, $t_{N-1}^{\mu/2}$ é determinado de acordo com o valor de μ através de tabelas ou numericamente [4, 9]. A matriz inversa de covariância em (4.18) é dada analogamente a aquela da expressão (4.13), exceto que no lugar de χ^2 , estará r^2 .

Para um número grande de graus de liberdade, o resultado da estatística da distribuição t multivariada tende a uma distribuição normal multivariada [5, 9]. Um espectro com 4096 pontos leva a um grande número de graus de liberdade. Na ausência das incertezas das medidas, a incerteza de cada parâmetro pode ser encontrada utilizando o intervalo de confiança obtido de $\Delta\chi^2$ para um grau de liberdade e com

$$\sigma^2 = \frac{r^2(\mathbf{p}^*)}{N - M} \approx \frac{r^2(\mathbf{p}^*)}{N} = \varepsilon^2, \quad (4.19)$$

(ε é definido pela equação (4.8)) sendo uma estimativa imparcial de $\sigma_k^2 = \sigma^2$, com $k = 1, \dots, N$ [4, 5]. Contudo, não será mais possível uma avaliação independente da qualidade do ajuste por χ^2 , já que o cálculo seria circular.

Foi assumido que os erros das medidas fossem normalmente distribuídos para encontrar as fórmulas (4.17) e (4.18). Se os erros não são normalmente distribuídos, a minimização de χ^2 ainda é válida. No entanto não seguirá mais a estatística qui-quadrado, sendo avaliado de maneira conveniente. Ainda será possível definir intervalos de confiança em um contorno constante $\Delta\chi^2$ e a matriz covariância seria a “matriz covariância formal do ajuste” [4].

4.2 Minimização da função alvo

Como dito no início deste capítulo, obter um conjunto de parâmetros que faça a função alvo ter um valor mínimo é um problema de otimização. Implica em resolver a equação (4.2), $\chi_{min}^2 = \min_{\mathbf{p}} \chi^2(\mathbf{p})$, devendo ser minimizada por algum meio, chegando ao vetor de parâmetros M -dimensional \mathbf{p}^* que leva a χ_{min}^2 . Será apresentado três métodos para minimizar a função alvo. Dois deles são determinísticos e um é probabilístico.

4.2.1 Método de Levenberg-Marquardt

A função alvo $\chi^2(\mathbf{p})$ é expandida em série de Taylor, até a segunda ordem, supondo que ela esteja próxima ao seu valor mínimo, χ_{min}^2 em \mathbf{p}^* e seja uma boa aproximação. Porém, diferentemente da equação (4.12), em que a expansão de $\chi^2(\mathbf{p})$ é feita em torno de \mathbf{p}^* , aqui ela é feita em torno de um vetor de parâmetros inicial, \mathbf{p}_0 , o qual é a hipótese inicial e não pode estar muito distante de \mathbf{p}^* . Dessa forma,

$$\chi^2(\mathbf{p}) \approx \chi^2(\mathbf{p}_0) + \mathbf{d} \cdot \delta\mathbf{p} + \frac{1}{2} \delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{D} \cdot \delta\mathbf{p}, \quad (4.20)$$

em que $\delta\mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_0$,

$$\mathbf{d} = \frac{\partial \chi^2(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0)}{\partial \mathbf{p}} \quad \text{e} \quad \mathbf{D} = \frac{\partial^2 \chi^2(\mathbf{p} = \mathbf{p}_0)}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}, \quad (4.21)$$

\mathbf{d} é o gradiente M -dimensional e \mathbf{D} é Hessiana $M \times M$ de χ^2 calculados em \mathbf{p}_0 .

O valor mínimo de χ^2 , ocorrerá onde o gradiente de (4.20) for igual a zero, se a aproximação for boa. O gradiente é dado por

$$\frac{\partial \chi^2(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{d} + \mathbf{D} \cdot \delta\mathbf{p}, \quad (4.22)$$

e igualando a zero, resulta num sistema linear $\mathbf{D} \cdot \delta\mathbf{p} = -\mathbf{d}$ de M equações para $\delta\mathbf{p}$, e multiplicando ambos os lados por $1/2$, define-se $\mathbf{b} = -2^{-1}\mathbf{d}$ e $\mathbf{A} = 2^{-1}\mathbf{D}$ (\mathbf{b} foi usado na equação (4.16) e \mathbf{A} é a matriz curvatura definida na seção anterior). Com isso, $\delta\mathbf{p}$ é obtido resolvendo o sistema linear

$$\mathbf{A} \cdot \delta\mathbf{p} = \mathbf{b}. \quad (4.23)$$

Caso a aproximação seja ruim para a forma da função $\chi^2(\mathbf{p})$ original, o que resta fazer é dar um passo para baixo no gradiente [4], de forma que

$$\delta\mathbf{p} = \text{constante} \times \mathbf{b}, \quad (4.24)$$

onde a constante deve ser pequena o bastante para não desfazer a direção de descida para o mínimo.

O método de Levenberg-Marquardt une as duas situações que levam às equações (4.23) e (4.24), mas utilizando informações da matriz curvatura no caso de (4.24), escalando a constante pelos valores diagonais de \mathbf{A} . O resultado disso é [4, 8, 9]

$$\mathbf{A}' \cdot \delta\mathbf{p} = \mathbf{b} \quad \text{com} \quad A'_{ij} = \begin{cases} A_{ij}(1 + \lambda), & i = j \\ A_{ij} & , \quad i \neq j \end{cases} \quad (4.25)$$

A constante λ é positiva e referida como constante de regularização. Valores grandes de λ são usados quando a solução tentativa \mathbf{p}_k de uma k -ésima interação está distante do mínimo, fazendo com que a solução avance com um grandes passos nas direções com pequena curvatura (medida pela matriz \mathbf{A}). Valores pequenos de λ geram pequenos passos para grandes curvaturas, esse é o caso quando a solução tentativa está próxima do mínimo.

O procedimento para encontrar \mathbf{p}^* , partindo de uma hipótese inicial $\mathbf{p}_k = \mathbf{p}_0$, $k = 1$, é dado com segue:

1. Calcular $\chi^2(\mathbf{p}_k)$.
2. Definir um valor inicial modesto para λ , como $\lambda = 0.001$.

3. Resolver o sistema linear definido por (4.25) para $\delta\mathbf{p}$ e então calcular $\chi^2(\mathbf{p}_k + \delta\mathbf{p})$.
4. Se $\chi^2(\mathbf{p}_k + \delta\mathbf{p}) \geq \chi^2(\mathbf{p}_k)$, aumentar λ por um fator de 10 ou outro fator, e voltar em 3.
5. Se $\chi^2(\mathbf{p}_k + \delta\mathbf{p}) < \chi^2(\mathbf{p}_k)$, diminuir λ por um fator de 10, fazer $\mathbf{p}_{k+1} = \mathbf{p}_k + \delta\mathbf{p}$ e voltar em 3.

O critério de parada do procedimento iterativo acima, é avaliado a cada iteração e pode ser definido como [4]

$$\epsilon < 2 \frac{|\chi^2(\mathbf{p}_{k+1}) - \chi^2(\mathbf{p}_k)|}{\chi^2(\mathbf{p}_{k+1}) + \chi^2(\mathbf{p}_k)}, \quad (4.26)$$

sendo ϵ (10^{-4} a 10^{-3} [4]) uma tolerância pré-definida.

O sistema linear em (4.25) pode ser resolvido numericamente por decomposição LU [4, 31], e quando χ_{min}^2 é encontrado, λ dever ser igualado a zero. A matriz de covariância é obtida deste método através da inversão de \mathbf{A} calculada em \mathbf{p}^* . Os elementos de matriz de \mathbf{A} e as componentes de \mathbf{b} , proporcionais às derivadas parciais mostradas em (4.21), são calculadas numericamente através de diferenças finitas centradas

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi^2(\mathbf{p})}{\partial p_l} &\approx \frac{\chi^2(p_l + \Delta p_l, p_m) - \chi^2(p_l - \Delta p_l, p_m)}{2\Delta p_l}, \\ \frac{\partial^2 \chi^2(\mathbf{p})}{\partial p_l^2} &\approx \frac{\chi^2(p_l + 2\Delta p_l, p_m) - 2\chi^2(p_l, p_m) + \chi^2(p_l - 2\Delta p_l, p_m)}{4(\Delta p_l)^2}, \\ \frac{\partial^2 \chi^2(\mathbf{p})}{\partial p_l \partial p_m} &\approx [\chi^2(p_l + \Delta p_l, p_m + \Delta p_m) \\ &\quad - \chi^2(p_l + \Delta p_l, p_m - \Delta p_m) - \chi^2(p_l - \Delta p_l, p_m + \Delta p_m) \\ &\quad + \chi^2(p_l - \Delta p_l, p_m - \Delta p_m)] / (4\Delta p_l \Delta p_m). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Nessas equações, os índices l e m variam de 1 a M e os incrementos no denominador devem ser números pequenos, valores típicos de 10^{-5} [7]. O cálculo analítico destas derivadas faz com que os cálculos sejam mais rápidos no computador, além de mais preciso. Porém, em

EPR, não há uma expressão geral para as derivadas, sendo diferentes para cada caso de acordo com o modelo envolvido.

4.2.2 Método Simplex de Nelder-Mead

O método apresentado agora, o qual será chamado de método simplex, procede de forma bastante diferente daquele mostrado na subseção anterior. Ele não faz uso de nenhuma derivada da função χ^2 com respeito a \mathbf{p} e necessita somente de cálculos de $\chi^2(\mathbf{p})$. Seu escopo é puramente geométrico, e o nome simplex deriva disso [4].

Simplex é um objeto geométrico em M dimensões, formado por $M + 1$ pontos interconectados por segmentos de linha, faces poligonais, etc. Em duas dimensões, o simplex é um triângulo e em três dimensões é um tetraedro (não necessariamente regular). O simplex deve envolver um volume interno M dimensional finito para não ser degenerado. Se qualquer ponto do simplex não-degenerado é tomado como origem, os outros M pontos definem vetores que expandem um espaço vetorial M -dimensional. O espaço M -dimensional no presente caso é o espaço dos M parâmetros que formam \mathbf{p} .

O procedimento de minimização de χ^2 parte de um simplex inicial, onde um dos pontos definido como a origem, é a hipótese inicial \mathbf{p}_0 . Os outros M pontos são obtidos por

$$\mathbf{p}_k = \mathbf{p}_0 + \lambda \mathbf{e}_k, \quad (4.28)$$

em que os \mathbf{e}_k 's são M vetores unitários e λ é uma constante a qual é tomada como hipótese da escala de comprimento do problema. Em EPR, essa constante é usada com um valor diferente para cada vetor unitário devido ao alto grau de anisotropia do espaço de parâmetros. χ^2 é calculado em cada ponto e seus valores devem ser armazenados correspondentemente a cada um deles para posteriormente serem comparados um a um, definindo em qual ponto ocorre o maior valor e em qual ocorre o menor valor de χ^2 .

Daí em diante, uma sequência de modificações sobre o simplex inicial é tomada. A figura 4.1 mostra um exemplo bidimensional de um simplex inicial, no caso um triângulo. A fim de mover o ponto onde χ^2 é maior através da face oposta para um ponto onde χ^2 seja menor, é feita uma reflexão (figura 4.1, a)) e se ela ocorre, em seguida o simplex é expandido

em uma ou outra direção para tomar passos maiores (figura 4.1, b)). Se o chão de um vale da topografia de χ^2 é alcançado, o simplex contrai-se na direção que liga os pontos \mathbf{p}_0 e \mathbf{p}_1 e tenta escoar o vale (figura 4.1, c)). Numa situação em que o simplex tenta passar como que por um pequeno ralo de escoamento, ele contrai-se em todas as direções em torno do ponto onde χ^2 teve o menor valor encontrado (figura 4.1, d)).

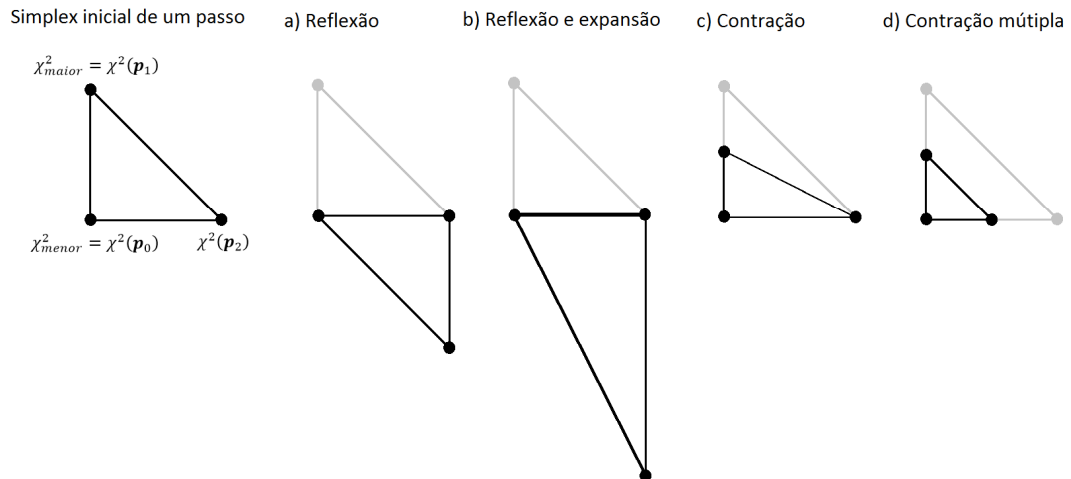


Figura 4.1: As possíveis modificações realizadas durante o método simplex. É mostrada o caso de um simplex bidimensional, o qual é o triângulo no início de um passo. O triângulo mais claro é o simplex inicial e é mostrado para comparar as transformações que ocorrem com relação a ele. Em a) ocorre uma reflexão do ponto de maior valor de χ^2 , b) é uma reflexão e expansão do ponto de maior valor de χ^2 , c) é uma contração em uma dimensão do ponto de maior valor de χ^2 e d) é uma contração ao longo de todas as direções em direção ao ponto onde χ^2 tem o menor valor.

As transformações mostradas na figura 4.1 do ponto \mathbf{p}_1 para um ponto \mathbf{p}_t , para os casos de a) até c), são dadas genericamente por

$$\mathbf{p}_t = \frac{1 - \alpha}{M} \mathbf{p}_s - \frac{1 - \alpha(1 + M)}{M} \mathbf{p}_h, \quad (4.29)$$

onde $\mathbf{p}_s = \mathbf{p}_0 + \mathbf{p}_1 + \dots + \mathbf{p}_M$, \mathbf{p}_h é o ponto em que $\chi^2(\mathbf{p}_h) = \chi^2_{\text{maior}}$ e α é um fator de transformação. No caso a) da figura 4.1, $\alpha = -1$, o caso b) é o caso a) seguido com um $\alpha = 2$, e no caso c), $\alpha = 1/2$. Já a contração múltipla da figura 4.1, o caso d), é dada por

$$\mathbf{p}_k = \alpha(\mathbf{p}_s + \mathbf{p}_l), \quad (4.30)$$

onde \mathbf{p}_k são M pontos, não incluído o ponto \mathbf{p}_l , em que $\chi^2(\mathbf{p}_l) = \chi_{menor}^2$. Para esse caso, $\alpha = 1/2$. O vetor \mathbf{p}_s deve ser sempre atualizado ao fim de cada passo que modifica o simplex.

O critério de parada avaliado a cada iteração do método simplex é semelhante ao usado no método de Levenberg-Marquardt apresentado na subseção anterior. Aqui são usados os valores de χ_{maior}^2 e χ_{menor}^2 , tal que para um tolerância ϵ , tem-se

$$\epsilon < 2 \frac{|\chi_{maior}^2 - \chi_{menor}^2|}{\chi_{maior}^2 + \chi_{menor}^2}, \quad (4.31)$$

com ϵ podendo ser escolhido entre os valores 10^{-4} a 10^{-3} [4]. Satisfeita essa desigualdade, o ponto onde χ^2 terminou com o menor valor possível, é assumido para ser o ponto mínimo \mathbf{p}^* e é atribuído ao ponto \mathbf{p}_0 . Este método não dá um acesso a matriz covariância de forma natural como aquele de Levenberg-Marquardt, embora funcione muito bem e seja rápido.

4.2.3 Recozimento Simulado (Simulated Annealing)

O recozimento simulado (simulated annealing) é uma técnica de minimização baseada em uma analogia com um sistema físico (como um metal, por exemplo) que, após ser aquecido e atingir uma temperatura relativamente alta, é resfriado lentamente a fim de que os átomos neste sistema se organizem em uma configuração de menor energia possível, tal como um cristal. A redução da temperatura confina o sistema a uma região cada vez menor no espaço de fase, mas de forma lenta o suficiente para que o sistema não fique preso a mínimos locais metaestáveis de energia. Dessa forma, o sistema atinge uma configuração de mínimo global. Justamente como no método de Monte Carlo é possível simular um tal sistema físico, isto pode ser aplicado a problemas de minimização onde deseja-se buscar um mínimo global de uma função (análoga à energia) definida sobre um espaço de parâmetros (análogo aos graus de liberdade do sistema físico) [46, 47].

De forma semelhante àquela da subseção 4.2.1, deseja-se proceder na minimização da função alvo, avaliando a diferença

$$\Delta\chi^2 = \chi^2(\mathbf{p}_k + \delta\mathbf{p}) - \chi^2(\mathbf{p}_k), \quad (4.32)$$

em uma k -ésima iteração adicionando incrementos $\delta\mathbf{p}$ ao vetor de parâmetros. Naquele caso, $\delta\mathbf{p}$ é obtido da solução do sistema linear (4.25). Desta vez, $\delta\mathbf{p}$ são passos randômicos. Se $\Delta\chi^2$ é negativo, o passo é aceito, e assim $\mathbf{p}_{k+1} = \mathbf{p}_k + \delta\mathbf{p}$. Se $\Delta\chi^2$ é positivo, o passo é aceito com uma probabilidade

$$P = \exp(-\Delta\chi^2/T), \quad (4.33)$$

T sendo análogo a temperatura. A série de passos aceitos gera uma parede randômica a qual explora o espaço de parâmetros, e em um grande intervalo de tempo obedece a função distribuição de probabilidade

$$\rho(\mathbf{p}) = \frac{\exp[-\Delta\chi^2(\mathbf{p})/T]}{Z}, \quad (4.34)$$

onde Z seria a constante de normalização ou a “função partição”. T seguirá algum esquema lento de diminuição do seu valor a cada iteração, de forma que um volume $\Omega(T)$ do espaço de parâmetros com $\rho(\mathbf{p})$ não desprezível encolha até estar forçado a cair no menor valor de χ^2 . Se a diminuição de T for lenta o bastante, χ^2 não ficará preso em mínimos locais, pois a equação (4.33) permitirá que χ^2 aumente temporariamente e avance por uma barreira caindo em um novo mínimo local ou um mínimo global.

Os passos randômicos são escolhidos construindo um vetor \mathbf{u} cujas M componentes são escolhidas aleatoriamente num intervalo $[-\sqrt{3}, \sqrt{3}]$. O vetor \mathbf{u} ocorre com uma densidade de probabilidade $g(\mathbf{u})$ dentro de um hipercubo de volume $(2\sqrt{3})^M$. Os passos são então escolhidos por

$$\delta\mathbf{p} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}, \quad (4.35)$$

em que \mathbf{Q} é a matriz que controla os passos da distribuição. De forma geral, \mathbf{Q} pode ser obtido através da matriz covariância,

$$C_{ij} = \int \delta p_i \delta p_j g(\mathbf{u}) d^M u, \quad (4.36)$$

onde, considerando que $g(\mathbf{u}) = (2\sqrt{3})^{-M}$ dentro do hipercubo e $g(\mathbf{u}) = 0$ fora do hipercubo, usando (4.35), a integração leva a

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^M Q_{ik} Q_{jk}. \quad (4.37)$$

Dessa forma, a equação (4.37) generaliza para uma equação matricial

$$\mathbf{C} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}^T, \quad (4.38)$$

e é resolvida para \mathbf{Q} através da decomposição de Choleski [4, 31]. Após isso, os passos são gerados utilizando (4.35).

Na subseção 4.1.2, a matriz de covariância \mathbf{C} era dada pela equação (4.13), invertendo \mathbf{C}^{-1} , a qual era igual a matriz curvatura. Desta vez, \mathbf{C} será obtido baseando-se nas excursões da própria parede randômica como medida da topografia local [46]. Para isso, no fim do l -ésimo conjunto de N passos, calcula-se o primeiro e o segundo momento do segmento da parede randômica,

$$\langle p_i \rangle^{(l)} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N p_i^{(k;l)}, \quad (4.39)$$

$$S_{ij}^{(l)} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [p_i^{(k;l)} - \langle p_i \rangle^{(l)}][p_j^{(k;l)} - \langle p_j \rangle^{(l)}], \quad (4.40)$$

onde $p_i^{(k;l)}$ é a i -ésima componente de \mathbf{p} no k -ésimo passo do l -ésimo conjunto. \mathbf{C} e \mathbf{S} não são iguais. \mathbf{C} descreve a distribuição de probabilidade das tentativas de passos individuais, enquanto \mathbf{S} descreve a forma de um segmento atual da parede. Inicialmente, é sugerido a prescrição para escolher \mathbf{C} na a próxima iteração por

$$\mathbf{C}^{(l+1)} = \frac{\alpha_s}{\beta N} \mathbf{S}^{(l)}, \quad (4.41)$$

em que α_s é o “fator de crescimento” e é maior que 1, podendo ser assumido tipicamente como 3, e $\beta = 1/6$ é adotado. Se o número de parâmetros é menor que 8, N pode ser feito aproximadamente como $15M$. A cada l -ésima iteração, calcula-se (4.39) e (4.40), e em seguida (4.41). \mathbf{Q} é então obtido de (4.38) e usado em (4.35) para obter os passos da próxima iteração.

Uma outra fórmula que evita problemas em determinar \mathbf{Q} quando \mathbf{C} é tal que não é definida positiva, é dada por

$$\mathbf{C}^{(l+1)} = \eta \frac{\alpha_s}{\beta N} \mathbf{S}^{(l)} + (\eta - 1) \mathbf{C}^{(l)}, \quad (4.42)$$

onde a constante de amortecimento $0 < \eta < 1$ controla a taxa na qual a informação de \mathbf{S} é mantida dentro de \mathbf{C} .

A redução da temperatura em cada iteração é feita por

$$T_{l+1} = \alpha_T^l T_0, \quad (4.43)$$

com $0.80 < \alpha_T < 0.99$ e T_0 sendo a temperatura inicial. α_T é um fator de resfriamento e deve ser escolhido de forma assegurar uma diminuição razoavelmente lenta de T . Outros esquemas de redução da temperatura também são disponíveis, como logarítmicos ou exponenciais [47]. A temperatura inicial é escolhida por experimentação de acordo com a natureza de cada problema, embora exista formas de se tentar determiná-la de maneira automatizada [48]. Além disso, é possível observar o progresso de diminuição em χ^2 com a diminuição de T através da definição de um “calor específico”,

$$c(T) = \frac{\langle (\chi^2)^2 \rangle - \langle \chi^2 \rangle^2}{T^2}. \quad (4.44)$$

Em analogia com a mecânica estatística, um pico em $c(T)$ indica que a estrutura está tornando-se ordenada, caindo em uma configuração de menor energia. Isto pode ser usado para verificar se χ^2 está preso a algum mínimo local ou se atingiu o mínimo global e também a dar uma ideia da complexidade da topografia, se por exemplo existe muitos mínimos.

O critério de parada é dado por

$$\epsilon < \frac{\langle \chi^2 \rangle - \chi_{min}^2}{\langle \chi^2 \rangle}, \quad (4.45)$$

como anteriormente, ϵ sendo escolhido entre os valores 10^{-4} a 10^{-3} . Embora seja possível continuar a iteração até T se tornar muito pequeno e chegar a χ_{min}^2 , isso seria muito custoso em tempo e até desnecessário. Pode-se parar em um certo valor de T e em seguida continuar usando o método de Levenberg-Marquardt ou o método simplex. Às vezes, pode ser necessário também limitar as variações dos parâmetros durante a minimização quando se não está tão próximo de uma solução que poderia ser mais ou menos previamente esperada. O método de minimização apresentado aqui, consegue realizar a minimização com hipóteses iniciais de parâmetros mais distantes de algum mínimo do que os outros métodos anteriores, porém, ele pode levar a outras soluções não correspondentes ao sistema físico. Como dito anteriormente, a solução pode sair de um mínimo e cair em outros devido passos que aumentam χ^2 poderem ser aceitos.

4.3 Exemplos de ajustes em EPR

Como exemplo da aplicação dos métodos descritos na seção anterior para minimização de χ^2 , dado pela equação (4.1), será utilizado os dois casos da seção 3.6: o espectro de um radical nitróxido genérico e o espectro do acetilacetato de vanádio. Para verificar que o critério de qualidade do ajuste se verifica quando o ruído experimental é normalmente distribuído, o ajuste é feito sobre um espectro artificial, obtido pela adição de um ruído gaussiano ao espectro simulado. A variância desse ruído pode ser convenientemente escolhida. E também será feito o ajuste para dois espectros reais de radical livre TEMPOL [13, 39, 49], o qual é um radical nitróxido.

4.3.1 Ajuste em espectro artificial

O primeiro exemplo é aplicado ao espectro do radical nitróxido genérico, em que $S = 1/2$ e $I = 1$. Considera-se o regime de movimento rápido, com $\tau_c = 5.0 \times 10^{-10}$ s. Os parâmetros dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} são dados na seção 3.6, os quais são: $g_{xx} = 2.0088$, $g_{yy} = 2.0061$, $g_{zz} = 2.0027$, $A_{xx} = A_{yy} = 16.3$ MHz e $A_{zz} = 86.5$ MHz [3]. Diferente daquela situação em que as formas de linhas eram somente Lorentzianas, agora elas possuem uma contribuição Gaussiana, com formas de linhas dadas pela pseudo-Voigtiana, expressa por (3.53). As larguras de linhas residuais para cada contribuição, Γ_L e Γ_G , serão iguais para as duas formas de linha: $\Gamma_L = \Gamma_G = 0.05$ mT (metade da largura de linha em meia altura). A frequência é de 9.5 GHz. Os parâmetros isotrópicos g_0 e A_0 , dados inicialmente por $Tr(\mathbf{g})/3$ e $Tr(\mathbf{A})/3$, respectivamente, junto com τ_c , Γ_L e Γ_G , são as quantidades de interesse em um ajuste e definem o espaço de parâmetros com dimensão 5. A figura 4.2 mostra um espectro artificial obtido desses parâmetros junto com um espectro que irá ser ajustado a ele.

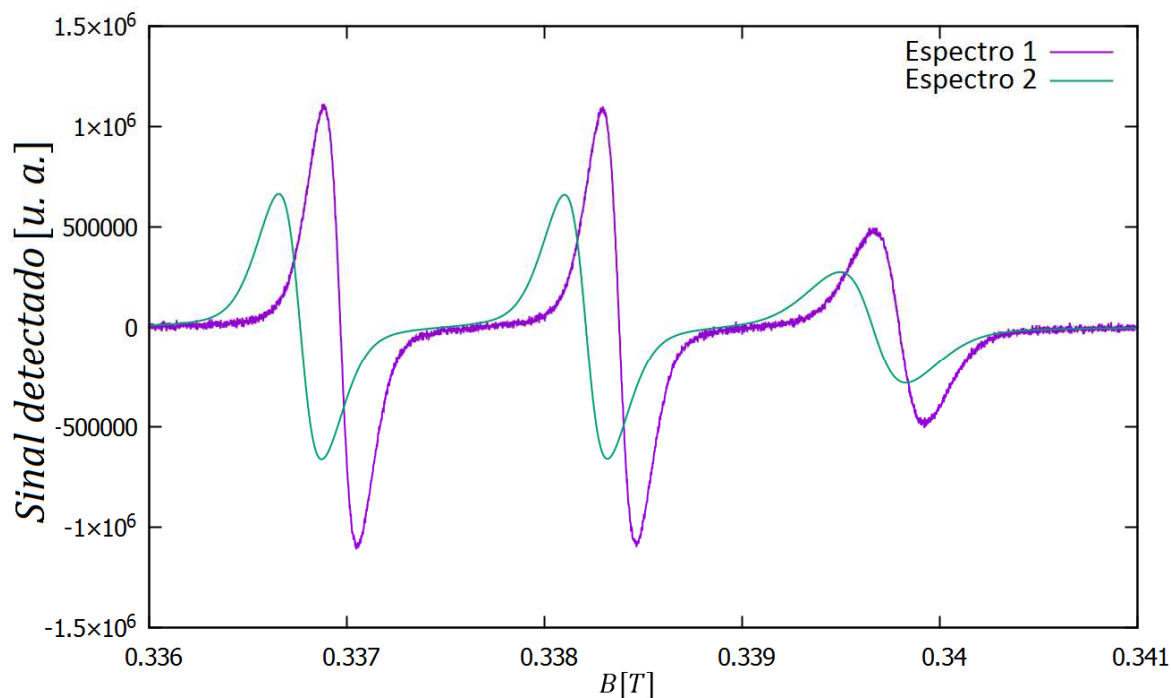


Figura 4.2: Espectro artificial (espectro 1) obtido por adição de ruído Gaussiano ao espectro simulado e espectro simulado (espectro 2) o qual será ajustado ao espectro 1 para um radical nitróxido genérico. Os parâmetros que geram o espectro 1 estão no texto. O espectro 2 é obtido dos parâmetros que geram o espectro 1 perturbados de seus valores já definidos. Os parâmetros a serem variados são g_0 , A_0 , τ_c , Γ_L e Γ_G .

O ruído no espectro 1 da figura 4.2 possui média 0 e variância correspondente a 10000. A perturbação dos parâmetros que geram o espectro 1 e é usada para gerar o espectro 2, é dada por: $\delta g_0 = 0.001$, $\delta A_0 = 1.0 \text{ MHz}$, $\delta \tau_c = 2.0 \times 10^{-10} \text{ s}$, $\delta \Gamma_L = \delta \Gamma_G = 0.01 \text{ mT}$. O espectro é mais sensível a variações em g_0 , A_0 e nas larguras de linhas residuais, de forma que perturbações muito maiores do que às utilizadas, fazem com que os parâmetros iniciais estejam muito distantes daqueles que minimizam χ^2 e a convergência para um mínimo global ou mesmo local torna-se difícil. Em problemas de ajuste não-linear podem existir múltiplos mínimos em intervalos razoáveis de valores dos parâmetros, então uma boa escolha dos parâmetros iniciais é muito importante para que a convergência seja para um mínimo global do intervalo [9].

Quando é usado somente o método de Levenberg-Marquardt ou o método simplex para ajustar o espectro 2 ao espectro 1 da figura 4.2, nenhum dos dois sozinhos conseguem fazer χ^2 convergir para χ_{\min}^2 , a não ser que as perturbações nos parâmetros sejam reduzidas. O método de recozimento simulado consegue sozinho minimizar χ^2 . No entanto, ele possui um custo computacional bem maior que os outros métodos até chegar a χ_{\min}^2 . Isso sugere uma união dos três métodos para conseguir a minimização desejada. O recozimento simulado faria um ajuste mais grosseiro, dando uma grande redução em χ^2 , sem trabalhar até a minimização completa ser realizada, parando antes. Em seguida, utiliza-se o método simplex para um refino e, logo após, o método de Levenberg-Marquardt, o qual leva definitivamente para o valor mínimo de χ^2 ou confirma o mínimo encontrado no método simplex. O resultado do ajuste é mostrado graficamente na figura 4.3.

Quando os espectros estão na condição inicial da figura 4.2, antes de nenhuma minimização, $\chi^2 = 8.3 \times 10^6$. Após minimização com o método de recozimento simulado, $\chi^2 = 21567.4$. Em seguida, da aplicação do método simplex, $\chi^2 = 4258.1$ e finalmente com Levenberg-Marquardt, $\chi^2 = 4257.7$. O método de recozimento simulado realiza a redução drástica em χ^2 e os outros dois métodos o reduzem até o mínimo. Nesse caso, o método de Levenberg-Marquardt praticamente confirmou o mínimo e deu as incertezas dos parâmetros utilizando a equação (4.17) para um intervalo de confiança de 68.3%. A tabela 4.1 resume os resultados.

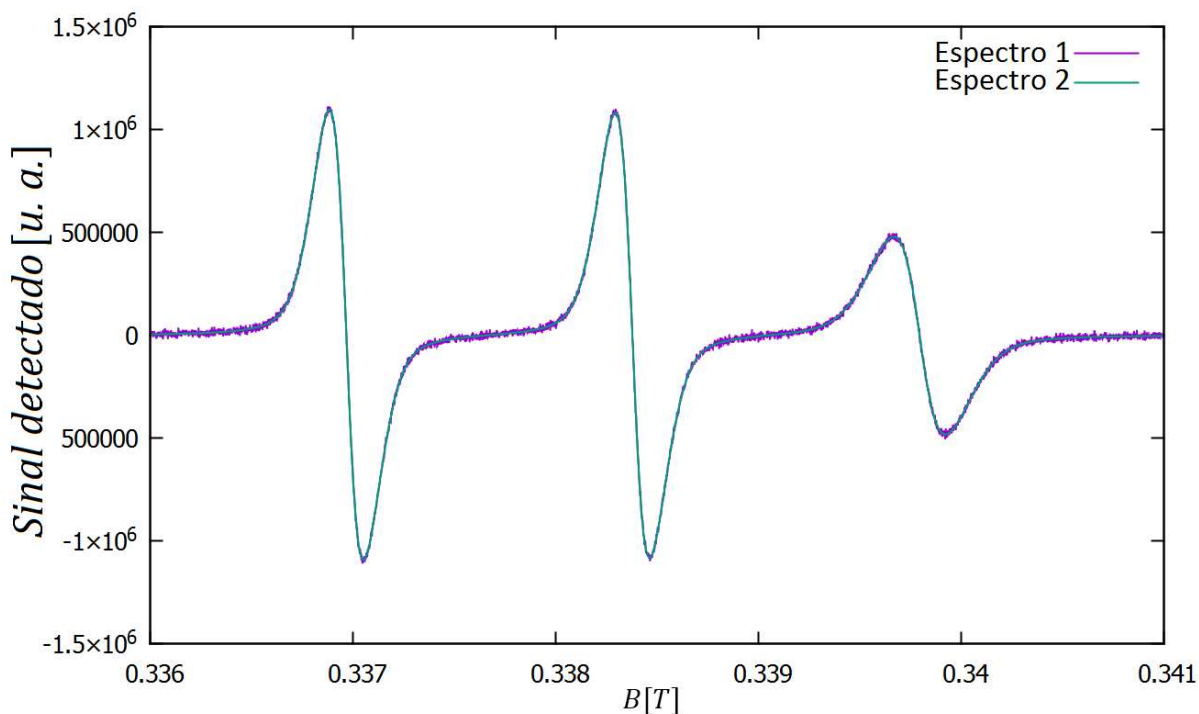


Figura 4.3: Ajuste entre o espectro simulado (espectro 2) mostrado na figura 4.2 ao espectro artificial (espectro 2) utilizando três métodos de minimização diferentes em sequência. 5 parâmetros são variados: g_0 , A_0 , τ_c , Γ_L e Γ_G , todos descritos no texto.

Tabela 4.1: Parâmetros originais do espectro 1, parâmetros perturbados do espectro 2 da figura 4.2 e parâmetros e incertezas obtidos da minimização de χ^2 entre os espectros mostrados na figura 4.2 para um radical nitróxido genérico. Os parâmetros resultantes dão o espectro ajustado da figura 4.3.

Espectros	g_0	A_0 [MHz]	τ_c [10^{-10} s]	Γ_L [10^{-5} T]	Γ_G [10^{-5} T]	χ^2_{min}
1	2.0058667	39.700	5.000	5.000	5.000	-
2	2.0068667	40.700	7.000	6.000	6.000	-
ajustado	2.0058668 ± 0.0000002	39.699 ± 0.001	4.984 ± 0.003	5.015 ± 0.003	4.997 ± 0.004	4257.7

O outro exemplo considera o ajuste do espectro do acetilacetonato de vanádio [29] no regime de movimento rápido, semelhante ao caso do radical nitróxido genérico, mas com $\tau_c = 2.0 \times 10^{-11}$ s. Este é um sistema com $S = 1/2$ e $I = 7/2$. As componentes diagonais dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} dados na seção 3.6, são: $g_{xx} = 1.979$, $g_{yy} = 1.985$, $g_{zz} = 1.943$, $A_{xx} = -119.6$ MHz, $A_{yy} = -112.3$ MHz e $A_{zz} = -321.3$ MHz. A frequência é de 9.2 GHz. O espectro possui contribuição Lorentziana e Gaussiana, Γ_L e $\Gamma_G = 0.15$ mT e é

gerado artificialmente como no exemplo anterior, mas com o ruído tendo variância igual a 1000. Ele pode ser visto na figura 4.4.

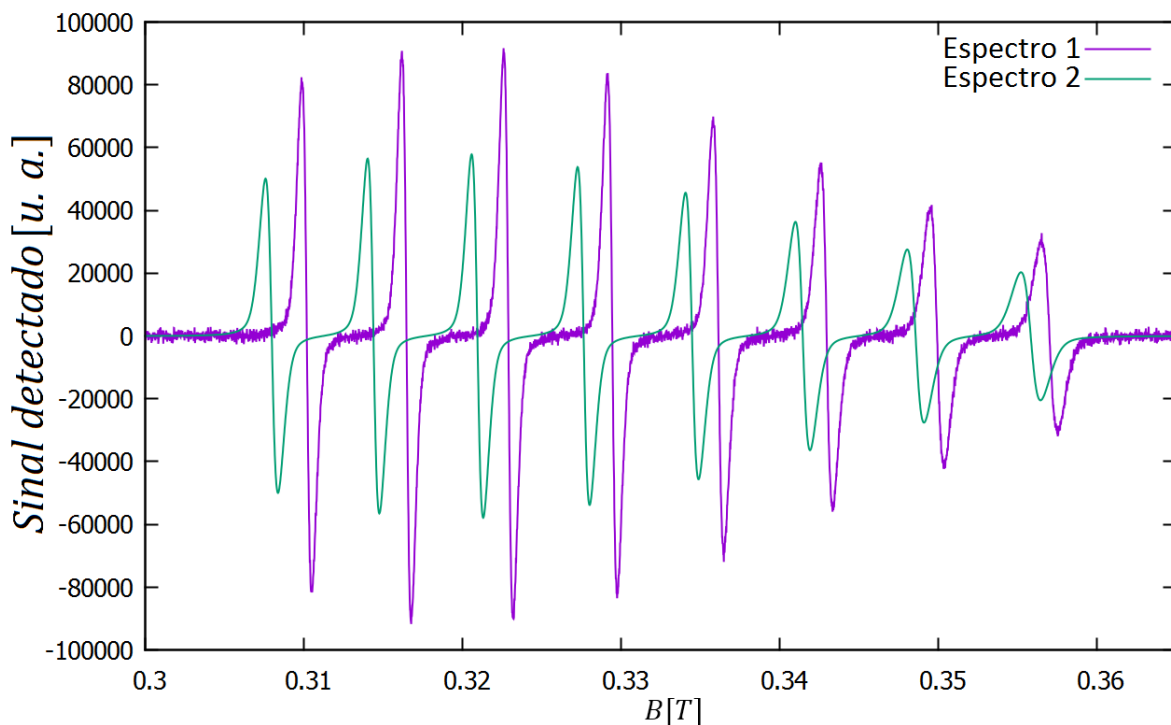


Figura 4.4: Espectro artificial (espectro 1) obtido por adição de ruído Gaussiano ao espectro simulado e espectro simulado (espectro 2) o qual será ajustado ao espectro 1 para acetilacetionato de vanádio. Os parâmetros que geram o espectro 1 estão no texto. O espectro 2 é obtido dos parâmetros que geram o espectro 1 perturbados de seus valores já definidos. Os parâmetros a serem variados são g_0 , A_0 , τ_c , Γ_L e Γ_G .

A perturbação dos parâmetros que geram o espectro 1 é usada para gerar o espectro 2 da figura 4.4, e é dada por: $\delta g_0 = 0.01$, $\delta A_0 = -5.0 \text{ MHz}$, $\delta \tau_c = 2.0 \times 10^{-11} \text{ s}$, $\delta \Gamma_L = \delta \Gamma_G = 0.01 \text{ mT}$. O resultado do ajuste, procedendo da mesma forma que anteriormente na minimização de χ^2 , é mostrado graficamente na figura 4.5.

Na situação inicial da figura 4.4, $\chi^2 = 3.7 \times 10^6$. Utilizando o método de recozimento simulado, $\chi^2 = 101965.0$. Com a aplicação do método simplex, $\chi^2 = 36972.4$, e na sequência com o método de Levenberg-Marquardt, $\chi^2 = 4263.7$. A tabela 4.2 mostra os resultados do ajuste, com as incertezas dos parâmetros resultantes num intervalo de confiança de 68.3%.

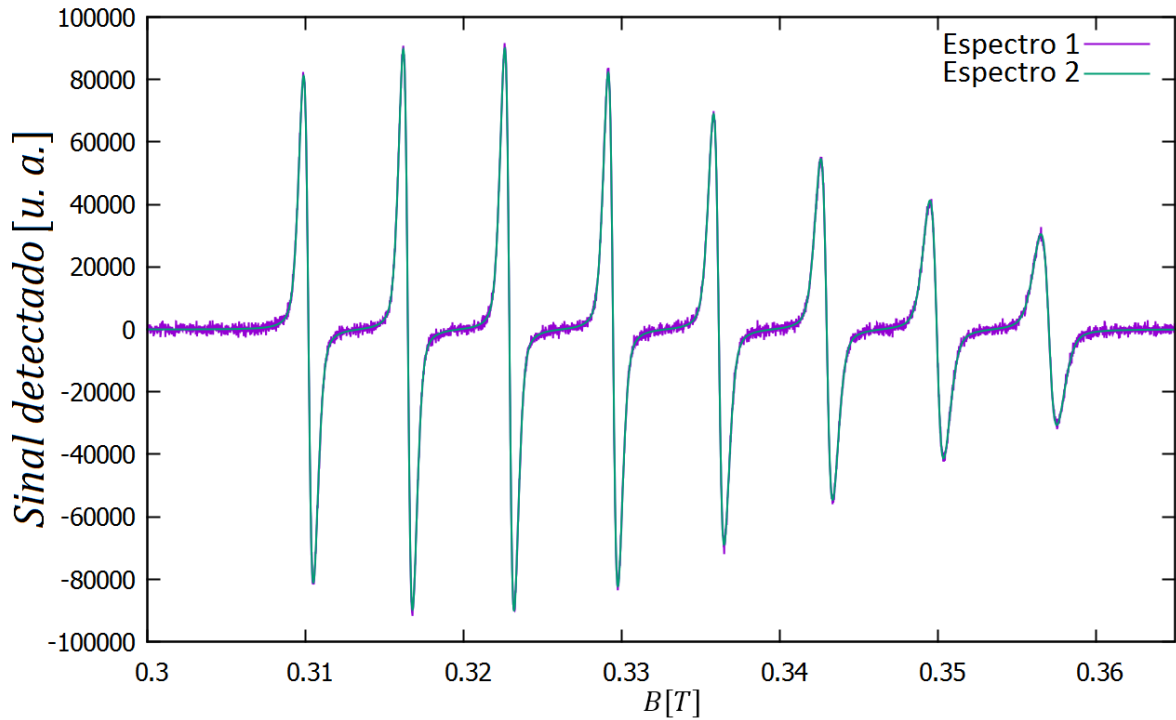


Figura 4.5: Ajuste entre o espectro simulado (espectro 2) mostrado na figura 4.4 ao espectro artificial (espectro 2) utilizando três métodos de minimização diferentes em sequência. 5 parâmetros são variados: g_0 , A_0 , τ_c , Γ_L e Γ_G , todos descritos no texto.

Tabela 4.2: Parâmetros originais do espectro 1 (figura 4.4), parâmetros perturbados do espectro 2 (figura 4.4) e parâmetros e incertezas obtidos da minimização de χ^2 entre estes dois espectros para o acetilacetato de vanádio. Os parâmetros resultantes dão o espectro ajustado da figura 4.5.

Espectros	g_0	A_0 [MHz]	τ_c [10^{-11} s]	Γ_L [10^{-4} T]	Γ_G [10^{-4} T]	χ^2_{min}
1	1.969000	-184.400	2.000	1.500	1.500	-
2	1.979000	-189.400	4.000	1.600	1.600	-
ajustado	1.968999 ± 0.000001	-184.401 ± 0.002	1.962 ± 0.003	1.521 ± 0.002	1.504 ± 0.002	4263.7

A probabilidade de que o modelo seja correto, dada pela equação (4.4), para os resultados de χ^2_{min} nas tabelas 4.1 e 4.2, dão respectivamente 0.034 e 0.029. O intervalo $[\chi^2_{min} - 2\sqrt{2n}, \chi^2_{min} + 2\sqrt{2n}]$ ($n = 4096 - 5$) para o primeiro exemplo é [4082.8, 4444.6] e para o segundo exemplo é [4076.8, 4438.6]. O valor de qui-quadrado reduzido χ^2_n para o resultado da tabela 4.1 é 1.041 e para o resultado da tabela 4.2 é 1.042. As probabilidades encontradas são aceitáveis, além de χ^2_{min} de ambos os casos estarem dentro dos respectivos

intervalos de aceitação. Os valores de χ_n^2 são próximos de 1, o que também corrobora a aceitação do modelo, como deveria ser esperado.

4.3.2 Ajuste em espectro real

Considera-se o espectro do radical livre TEMPOL (4-Hydroxy-TEMPO) [43]. Ele possui o mesmo Hamiltoniano para o caso do radical nitróxido genérico da seção anterior, um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1$. Toda descrição da seção 3.6 é válida para o TEMPOL, já que ele é só um caso específico da generalização. Será considerado então, o espectro do radical TEMPOL em uma solução aquosa de etanol e outro espectro em uma solução aquosa de etileno glicol, obtidos experimentalmente em laboratório. Os dados foram fornecidos pelo autor de [38] em um trabalho de dissertação o qual, dentre outros estudos, estuda a ressonância paramagnética eletrônica de radicais nitróxido. Ambos os espectros se enquadram no regime de movimento rápido, devido as condições experimentais o permitirem (fora da condição de saturação, sem interações de troca, amplitude de modulação que permita o sinal ser a derivada da absorção e feito a temperatura ambiente).

Como feito na subseção anterior, a figura 4.6 mostra o espectro do TEMPOL em solução de etanol e o espectro simulado o qual será ajustado ao espectro experimental. O espectro simulado é dimensionado à escala do espectro experimental, utilizando o módulo do valor máximo dele. Uma forma simples de tentar estimar o desvio padrão σ das medias do espectro experimental para que se possa utilizar χ^2 como função alvo, consiste inicialmente em selecionar um segmento da linha de base em ambos os extremos do espectro, cobrindo em torno de 10 – 20% dos pontos espectrais [7]. Em seguida é realizado um ajuste linear aos dois segmentos. Assumindo que σ é igual em todos os pontos, ele pode ser estimado através da equação (4.19),

$$\sigma^2 = \frac{r^2(a^*, b^*)}{m - 2}, \quad (4.46)$$

com $r^2(a^*, b^*)$ sendo a soma dos quadrados dos residuais do ajuste da reta e m o número de pontos. Ocorre na prática que a reta ajustada aos pontos selecionados da linha de base possui

$a^* \neq 0$ e $b^* \neq 0$, revelando uma medida intrínseca de fundo não exatamente conhecida. Para o espectro experimental da figura 4.6, na estimativa de (4.46), foi obtido $\sigma^2 = 1476$.

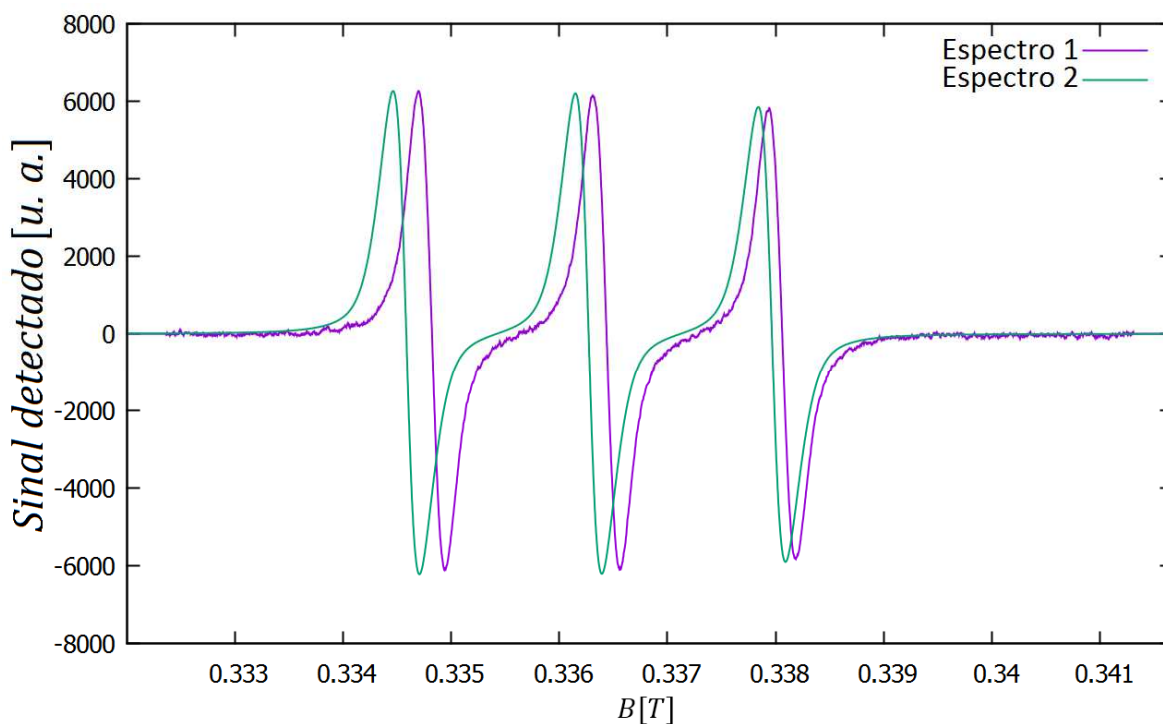


Figura 4.6: Espectro experimental do TEMPOL diluído em etanol (espectro 1) e espectro simulado (espectro 2), o qual será ajustado ao espectro experimental. O espectro simulado é obtido com valores de parâmetros de forma a gerá-lo um pouco semelhante ao espectro experimental.

Os elementos diagonais dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} (os quais supõe-se serem conhecidos) para o TEMPOL em etanol, são dados por [38]: $g_{xx} = 2.0089$, $g_{yy} = 2.0062$, $g_{zz} = 2.0022$, $A_{xx} = 16.9 \text{ MHz}$, $A_{yy} = 19.9 \text{ MHz}$ e $A_{zz} = 100.3 \text{ MHz}$. A frequência é de 9.45 GHz . O espectro simulado utiliza a forma de linha pseudo-Voigtiana e possui larguras de linhas residuais Gaussianas, Γ_G , e Lorentzianas, Γ_L . Como está sendo considerado o regime de movimento rápido, o espaço de parâmetros para o ajuste é composto por g_0 , A_0 , τ_c , Γ_L e Γ_G , onde g_0 e A_0 são as partes isotrópicas de \mathbf{g} e \mathbf{A} respectivamente, e τ_c o tempo de correlação rotacional. O espectro simulado na figura 4.6 é obtido utilizando valores de parâmetros de forma que ele seja semelhante ao espectro experimental.

O procedimento de ajuste é o mesmo que aquele definido na subseção anterior e aplicado ao espectro da figura 4.6 resulta no ajuste visto na figura 4.7. Os parâmetros resultantes são mostrados na tabela 4.3.

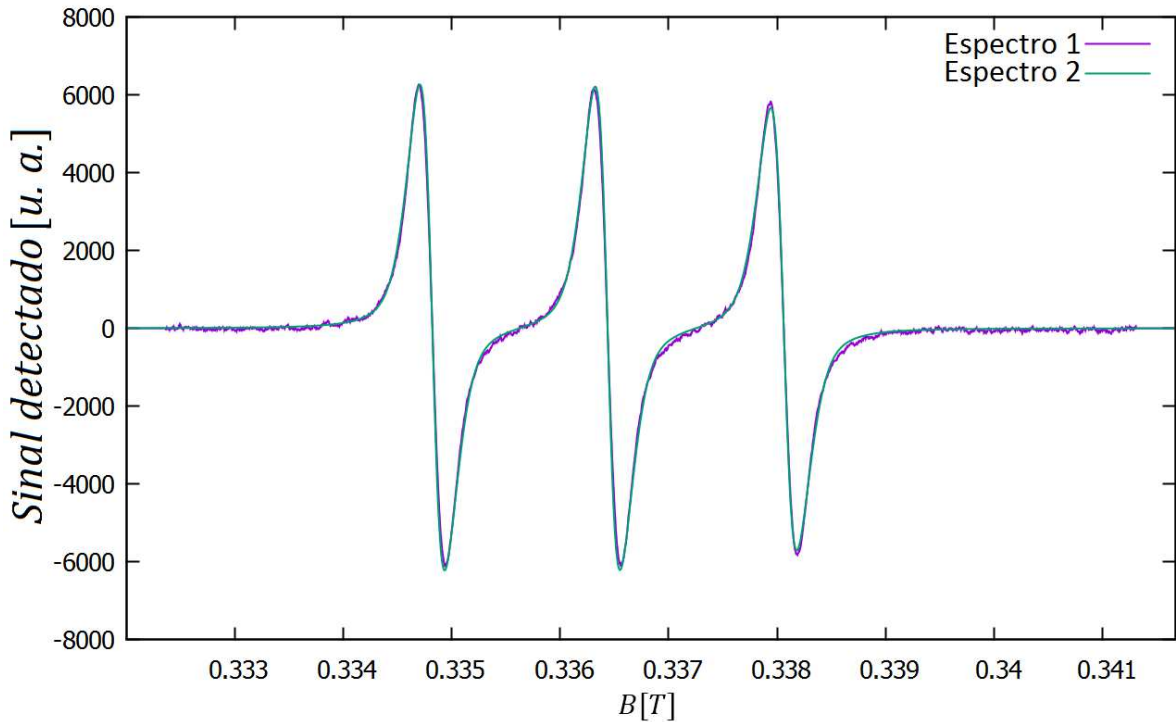


Figura 4.7: Ajuste entre os espectros da figura 4.6, obtido para o TEMPOL diluído em etanol.

Tabela 4.3: Parâmetros e incertezas obtidos da minimização de χ^2 entre os dois espectros da figura 4.6. O espectro experimental é de TEMPOL diluído em etanol. Os parâmetros resultantes dão o espectro ajustado da figura 4.7.

Espectro	g_0	A_0 [MHz]	τ_c [10^{-11} s]	Γ_L [10^{-4} T]	Γ_G [10^{-4} T]	χ_{min}^2
ajustado	2.0057781 ± 0.000002	45.465 ± 0.001	4.60 ± 0.02	1.294 ± 0.006	0.836 ± 0.005	38955.3

Os resultados de g_0 e A_0 na tabela 4.3 concordam muito bem com os valores originais destes parâmetros, a saber, 2.0057667 e 45.461 MHz, respectivamente. As larguras de linha resultantes daquele trabalho são $\Gamma_L = 1.385 \times 10^{-4}$ T e $\Gamma_G = 0.839 \times 10^{-4}$ T, mostrando que a largura de linha Gaussiana é muito próxima da encontrada aqui, enquanto que a largura de linha Lorentziana difere por aproximadamente 0.1 mT. O tempo de correlação determinado naquele trabalho foi de 2.86×10^{-11} s, mostrando uma diferença de aproximadamente 60% deste valor em relação ao encontrado aqui. O valor de χ_{min}^2 também é muito grande comparado com aqueles obtidos na seção anterior, considerando que o número de pontos seja de 4096. Antes de discutir esses desvios, será mostrado mais um

exemplo utilizando o espectro experimental de TEMPOL em solução aquosa de etileno glicol, obtido sob as mesmas condições que a do espectro anterior.

Os elementos diagonais dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} para o TEMPOL em etileno glicol, são dados por [38]: $g_{xx} = 2.0090$, $g_{yy} = 2.0061$, $g_{zz} = 2.0020$, $A_{xx} = 16.8 \text{ MHz}$, $A_{yy} = 20.6 \text{ MHz}$ e $A_{zz} = 100.7 \text{ MHz}$. A mesma frequência que a utilizada anteriormente, 9.45 GHz . O desvio do ruído foi obtido pelo procedimento já descrito e usando a equação (4.46), resultando em $\sigma^2 = 1402$. A figura 4.8 mostra o espectro experimental e o espectro inicial simulado, utilizando forma de linha pseudo-Voigtiana.

Fazendo o ajuste ao espectro da figura 4.8 resulta no espectro 2 da figura 4.9. É aparente que o espectro parece ser composto de formas de linha quase Gaussianas e serem estreitas. Os parâmetros obtidos do ajuste estão na tabela 4.3.

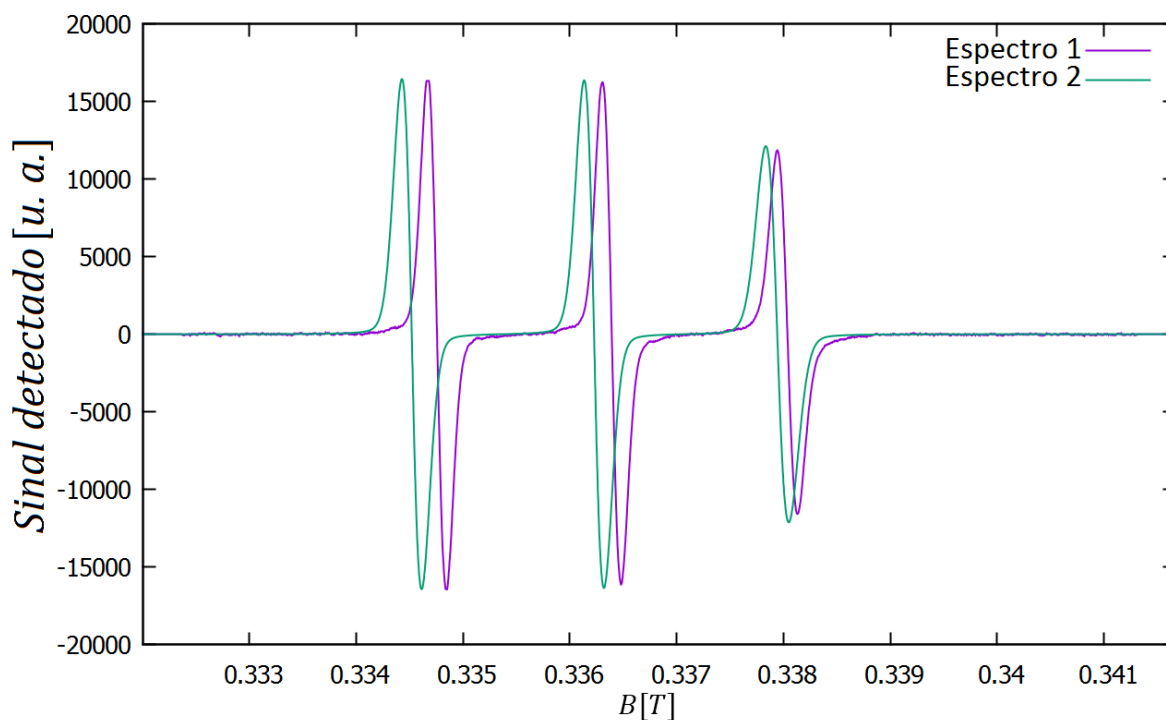


Figura 4.8: Espectro experimental do TEMPOL diluído em etileno glicol (espectro 1) e espectro simulado (espectro 2), o qual será ajustado ao espectro experimental. O espectro simulado é obtido com valores de parâmetros de forma a gerá-lo um pouco semelhante ao espectro experimental.

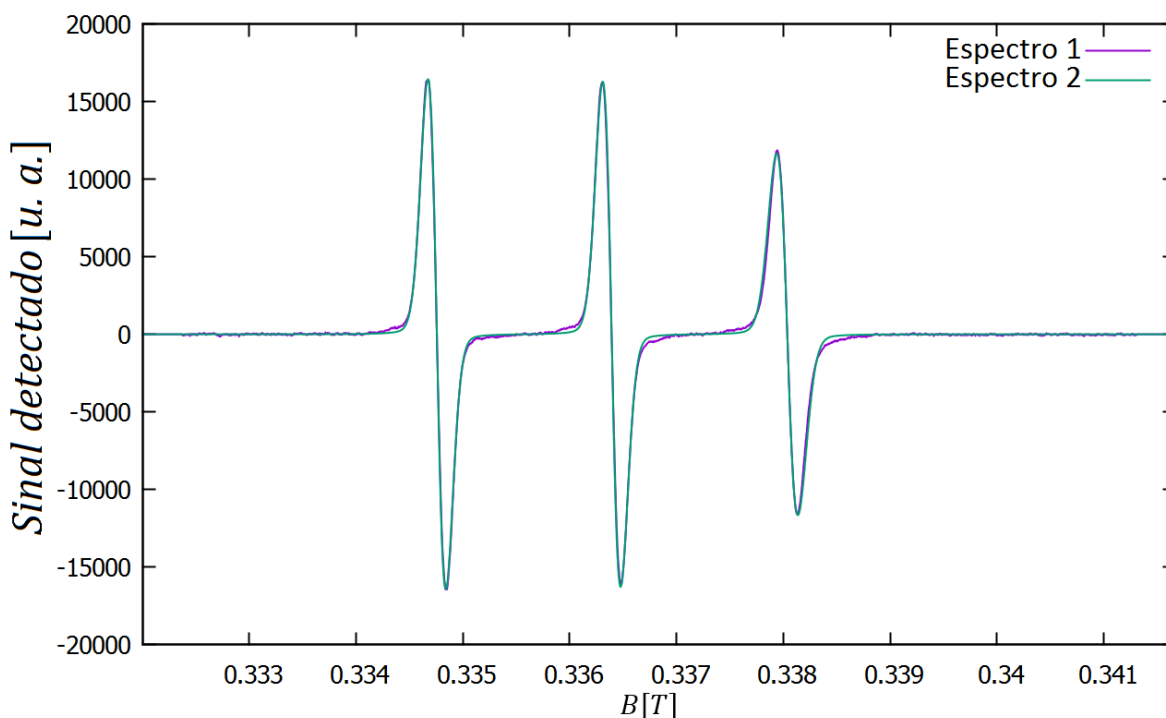


Figura 4.9: Ajuste entre os espectros da figura 4.8, obtido para o TEMPOL diluído em etileno glicol.

Tabela 4.4: Parâmetros e incertezas obtidos da minimização de χ^2 entre os dois espectros da figura 4.8. O espectro experimental é de TEMPOL diluído em etileno glicol. Os parâmetros resultantes dão o espectro ajustado da figura 4.9.

Espectro	g_0	A_0 [MHz]	τ_c [10^{-11} s]	Γ_L [10^{-5} T]	Γ_G [10^{-5} T]	χ^2_{\min}
ajustado	2.00571299 ± 0.0000007	46.036 ± 0.004	10.946 ± 0.009	1.640 ± 0.002	8.157 ± 0.001	112239.0

Novamente, os resultados de g_0 e A_0 estão em concordância com os valores obtidos do trabalho de referência [38], os quais são 2.00573738 e 46.027 MHz, respectivamente. O tempo de correlação obtido originalmente no trabalho de referência é 13.52×10^{-11} s. O tempo de correlação obtido aqui difere em torno de 19% deste valor. As larguras de linhas do trabalho referido são $\Gamma_L = 1.063 \times 10^{-5}$ T e $\Gamma_G = 9.417 \times 10^{-5}$ T. A largura de linha Gaussiana encontrada aqui difere em 13% do respectivo valor anterior. Para a largura de linha Lorentziana, há um desvio de quase 54% em relação ao valor de largura daquele trabalho. Novamente o valor de χ^2_{\min} é grande.

4.3.3 Considerações e correções do ajuste em espectro real

Diversas simulações utilizando espectros experimentais como os mostrados na subseção anterior, mostravam muitas vezes que os parâmetros largura de linhas residuais e tempo de correlação variavam “amarrados” uns aos outros durante o ajuste. A cada ajuste, estes parâmetros resultavam em diferentes valores, sendo observado uma compensação em um e descompensação em outros, por exemplo. Esse efeito foi menos notado quando se utilizava o espectro artificial. Ocorre algo análogo a determinar três parâmetros sendo números naturais, os quais devem ser somados, resultando sempre em um mesmo valor. Isto acaba criando combinações deles que levam a mesma solução. Em contrapartida, os parâmetros g_0 e A_0 convergem sempre para os mesmos valores (diferenças relativamente pequenas de uma minimização para outra). Estes parâmetros são estáveis e quase não afetam a determinação um do outro e nem a dos outros três parâmetros citados acima. Porém, os outros três parâmetros parecem redundantes ou correlacionados [5].

O problema de redundância de parâmetros surge em modelos mal condicionados. Ele é bastante comum em combinações lineares de exponenciais, por exemplo. Mal condicionamento é muitas vezes uma consequência de modelos não-lineares e é, às vezes, inevitável. Um dos indicadores de que está havendo redundância de parâmetros é quando a matriz covariância resultante no mínimo, torna-se mal condicionada. Isto significa que ela deixa de ser definida positiva e algumas ou todas as variâncias (os elementos diagonais da matriz covariância) tornam-se negativas. De fato, verificou-se que isso ocorreu muitas vezes para a variância do parâmetro tempo de correlação obtida a partir da matriz curvatura. Também basta dar uma olhada na equação (3.65) do modelo de largura de linha, onde há a soma de dois termos independentes do número quântico nuclear m_I , os quais um representa a largura de linha residual Lorentziana Γ_L e o outro depende de τ_c . O resultado disso é diversos espectros que se ajustam bem aos dados mas com parâmetros τ_c , Γ_L e Γ_G sempre diferentes a cada ajuste aos mesmos dados. Embora não seja feita uma demonstração rigorosa, a redundância de parâmetros está bem sinalizada. É necessária outra fonte de informação para se determinar τ_c .

Uma maneira de se esquivar do problema de redundância ou correlação de parâmetros consiste em primeiro extrair as larguras de linhas residuais Γ_L e Γ_G do espectro

experimental, as quais são assumidas para ser as mesmas nas três formas de linhas do espectro de nitróxido, ou no caso, o TEMPOL (no espectro artificial, isto não é necessário porque o modelo é exatamente conhecido). Posteriormente τ_c , é calculado destes resultados. Para fazer isso, considera-se a equação (3.66) para as três linhas do espectro,

$$\Gamma(\pm 1) = d + a \pm b + c \quad \text{e} \quad \Gamma(0) = d + a, \quad (4.47)$$

onde representam a largura de linha Lorentziana total de cada linha do espectro. Dividindo a primeira equação pela segunda em (4.47), resulta em

$$\frac{\Gamma(\pm 1)}{\Gamma(0)} = 1 \pm \frac{b}{\Gamma(0)} + \frac{c}{\Gamma(0)}. \quad (4.48)$$

Esta equação desdobra-se em duas, formando um sistema linear em b e c , o qual resulta em

$$b = \frac{\Gamma(0)}{2} \left[\frac{\Gamma(1) - \Gamma(-1)}{\Gamma(0)} \right], \quad (4.49)$$

$$c = \frac{\Gamma(0)}{2} \left[\frac{\Gamma(1) + \Gamma(-1)}{\Gamma(0)} - 2 \right]. \quad (4.50)$$

Por outro lado, a e b são expressos pelas relações (3.63),

$$b = 2\pi \frac{\beta_e B}{\hbar} \left[\frac{4J(0)}{15} + \frac{J(\omega_0)}{5} \right] (\Delta \mathbf{g} : \Delta \mathbf{A}) \quad \text{e} \quad c = 4\pi^2 \left[\frac{J(0)}{12} - \frac{J(\omega_0)}{60} \right] (\Delta \mathbf{A} : \Delta \mathbf{A}). \quad (4.51)$$

Estas duas equações também formam um sistema linear em $J(0)$ e $J(\omega_0)$. Como $J(0) = \tau_c$, a solução para $J(0)$ e conseqüentemente para τ_c , é

$$\tau_c = \frac{3}{19} \left(\frac{5b}{b'} + \frac{60c}{c'} \right), \quad (4.52)$$

com

$$b' = 2\pi \frac{\beta_e B}{\hbar} (\Delta \mathbf{g} : \Delta \mathbf{A}), \quad c' = 4\pi^2 (\Delta \mathbf{A} : \Delta \mathbf{A}), \quad (4.53)$$

restando a e b dados por (4.49) e (4.50). Devido a condição de normalização pela área das formas de linha, há uma relação entre as larguras de linha e amplitudes pico-a-pico da derivada do espectro de absorção, permitindo escrever (4.49) e (4.50) como

$$b = \frac{\Gamma(0)}{2} \left[\sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(1)}} - \sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(-1)}} \right], \quad (4.54)$$

$$c = \frac{\Gamma(0)}{2} \left[\sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(1)}} + \sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(-1)}} - 2 \right]. \quad (4.55)$$

É importante ter em mente que estas equações, até agora, consideram a largura de linha no domínio da frequência angular, a largura de linha da linha central sendo Lorentziana e as amplitudes pico-a-pico de formas de linha Lorentziana. No entanto, o espectro experimental tem uma forma aproximada por uma Voigtiana ou pseudo-Voigtiana. Se as amplitudes pico-a-pico e largura de linha no domínio do campo magnético forem medidas diretamente dos espectros experimentais e inseridas nas equações (4.54) e (4.55), e em seguida em (4.52), podem gerar erros acima de 60% [14]. É necessário um fator de correção dado por

$$f(\xi_0) = \frac{1 + 1.78\xi_0 + 1.85\xi_0^2}{1 + 2.08\xi_0}, \quad (4.56)$$

onde ξ_0 é razão entre as larguras de linha pico-a-pico Gaussiana e Lorentziana da linha central do espectro,

$$\xi_0 = \frac{\Delta B_{pp}^G(0)}{\Delta B_{pp}^L(0)} = \left(\frac{3}{\ln 4} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma_G(0)}{\Gamma_L(0)}. \quad (4.57)$$

O termo $\Gamma(0)$ em (4.54) e (4.55) é a largura de linha total Lorentziana da linha central e será referida como $\Gamma_L(0)$, a mesma da equação (4.57). Dessa forma, as equações (4.54) e (4.55) corrigidas tornam-se

$$b_c = \frac{\Gamma_L(0)}{2} \left[\sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(1)}} - \sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(-1)}} \right] f(\xi_0), \quad (4.58)$$

$$c_c = \frac{\Gamma_L(0)}{2} \left[\sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(1)}} + \sqrt{\frac{I_{pp}(0)}{I_{pp}(-1)}} - 2 \right] f(\xi_0). \quad (4.59)$$

Como foi dito, as larguras de linha estão no domínio da frequência angular. Elas se relacionam com as larguras de linha no domínio do campo pelas equações (3.48) e (3.49) da seção 3.4. Como este sistema possui um Hamiltoniano de spin simples, a largura de linha no domínio da frequência angular em função da largura de linha no domínio do campo é dada por

$$\Gamma_\omega = \frac{g_0 \beta_e}{\hbar} \Gamma_B. \quad (4.60)$$

Esta equação é então substituída em (4.58) e (4.59), que por sua vez, são substituídas em (4.52), resultando em

$$\tau_c = 2\pi \frac{3}{19} \left(\frac{5b_c}{b'} + \frac{60c_c}{c'} \right), \quad (4.61)$$

onde o fator 2π serve para dar o tempo de correlação em segundos [15]. A ausência desse fator dá o tempo de correlação em segundo por radiano. Com isso, o tempo de correlação é calculado a partir das amplitudes pico-a-pico do espectro, da largura de linha residual Gaussiana e da largura de linha total Lorentziana da linha central do espectro. Essas larguras de linhas são determinadas realizando o ajuste da linha central do espectro simulado à linha central do espectro experimental. Nesse ajuste somente três parâmetros são variáveis: g_0 , Γ_L e Γ_G . A figura 4.10 mostra esse ajuste, em que o espectro 1 é o espectro do TEMPOL em etanol e o espectro 2 é o simulado. Os parâmetros resultantes do ajuste se encontram na tabela 4.5.

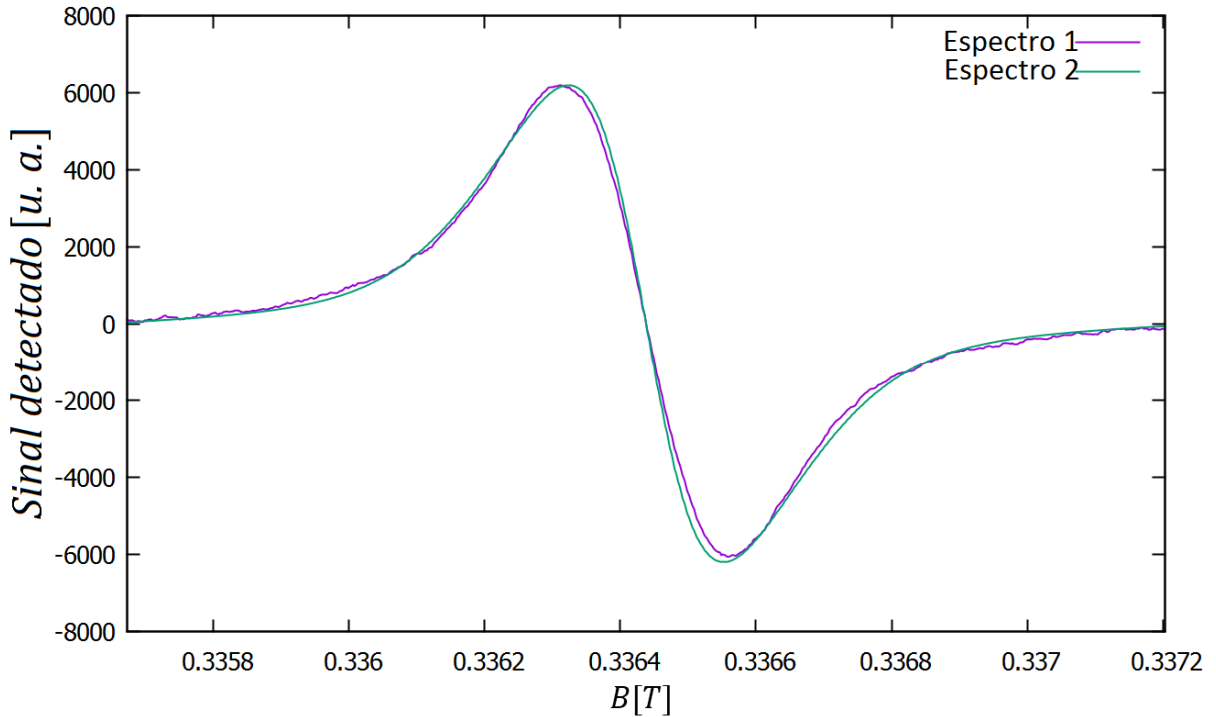


Figura 4.10: Ajuste entre a linha central do espectro do TEMPOL em etanol (espectro 1) com a linha central do espectro simulado (espectro 2). Somente os parâmetros g_0 , Γ_L e Γ_G são variáveis no ajuste.

Tabela 4.5: Parâmetros e incertezas obtidos da minimização de χ^2 resultando no ajuste da figura 4.10. O espectro experimental é de TEMPOL diluído em etanol.

Espectro	g_0	$\Gamma_L [10^{-4} T]$	$\Gamma_G [10^{-4} T]$	$\tau_c [10^{-11} s]$	χ_{min}^2
ajustado	2.0057795 ± 0.0000003	1.359 ± 0.001	0.862 ± 0.009	2.864 ± 0.002	14581.5

A incerteza associada ao tempo de correlação mostrada na tabela 4.5 é obtida por

$$\delta\tau_c = \left[\left(\delta g_0 \frac{\partial \tau_c}{\partial g_0} \right)^2 + \left(\delta \Gamma_L \frac{\partial \tau_c}{\partial \Gamma_L} \right)^2 + \left(\delta \Gamma_G \frac{\partial \tau_c}{\partial \Gamma_G} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4.62)$$

onde as derivadas são realizadas sobre a fórmula (4.61). Os valores dos parâmetros desta tabela são muito próximos aos correspondentes valores mostrados na tabela 4.3, exceto o tempo de correlação, o qual coincidiu com o valor $2.86 \times 10^{-11} s$ encontrado em [38]. O valor de χ_{min}^2 também foi menor. O número de dados do espectro diminuiu de 4096 para 645.

A figura 4.11 mostra o ajuste da linha central para TEMPOL em etileno glicol, resultando nos parâmetros da tabela 4.6. O valores de g_0 , Γ_G e τ_c são poucos diferentes daqueles resultantes em [38]. Apenas Γ_L tem uma diferença maior com relação à Γ_L de [38] (em torno de 37%), mas que mesmo assim permaneceu em uma faixa a qual determinou τ_c com valor semelhante, próximo a 13.52×10^{-11} s.

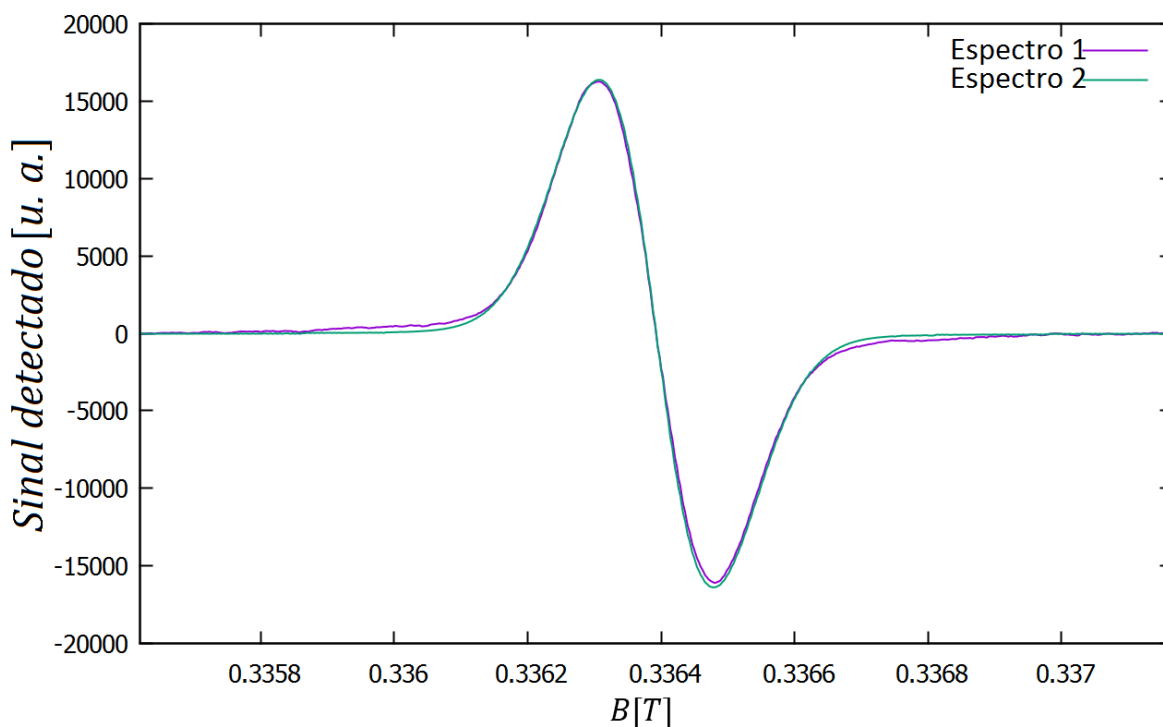


Figura 4.11: Ajuste entre a linha central do espectro do TEMPOL em etileno glicol (espectro 1) com a linha central do espectro simulado (espectro 2). Somente os parâmetros g_0 , Γ_L e Γ_G são variáveis no ajuste.

Tabela 4.6: Parâmetros e incertezas obtidos da minimização de χ^2 resultando no ajuste da figura 4.11. O espectro experimental é de TEMPOL diluído em etileno glicol.

Espectro	g_0	$\Gamma_L [10^{-5} T]$	$\Gamma_G [10^{-5} T]$	$\tau_c [10^{-11} s]$	χ_{min}^2
ajustado	2.0057149 ± 0.0000001	1.456 ± 0.004	9.702 ± 0.002	13.56 ± 0.03	29276.4

Os valores de qui-quadrado reduzido encontrados para os exemplos de espectros experimentais das tabelas 4.3 à 4.6, são respectivamente 9.5, 27.4, 22.7 e 45.6. Valores de qui-quadrado reduzido para um modelo aceitável são próximos de 1. Por esse critério, pelos valores de qui-quadrado reduzido mostrados, nenhum dos ajustes feitos aos espectros

experimentais são aceitáveis. Isto ocorre porque os desvios entre os espectros simulados e espectros experimentais, provavelmente não são randômicos com distribuição normal em toda parte. Na realidade, pequenos desvios não-randômicos entre os espectros simulado e experimental quase inevitavelmente aparecem. Estes são desvios sistemáticos e ocorrem quando o modelo usado é incorreto, ou é aproximado em algum nível, não conseguindo reproduzir exatamente o espectro subjacente ao espectro experimental. Os desvios não-randômicos também podem surgir de erros experimentais sistemáticos, oriundos de não linearidade na variação do campo magnético estático ou da amplificação do sinal [38]. Outra fonte para fazer com que χ_{min}^2 seja grande em relação aos graus de liberdade é uma estimativa insuficiente dos desvios gerados pelo ruído. No caso, podem estar sendo subestimados ou faltando algum outro conhecimento sobre este ruído.

Estes problemas não são específicos de um ou outro ajuste em espectros experimentais, são frequentes, e cada caso deve ser analisado mais profundamente de acordo com o que se deseja, utilizando análises estatísticas sobre a distribuição dos residuais e eventualmente recorrendo a estimativas mais robustas [4, 5].

Como exemplo dos possíveis problemas sobre os desvios entre os espectros simulados e experimentais, a figura 4.12 mostra os gráficos dos residuais normalizados (equação (4.6)) contra o campo magnético dos dados experimentais. Os gráficos (a) e (b) correspondem aos ajustes do TEMPOL em etanol para o espectro total mostrado na figura 4.7 e para o ajuste da linha central na figura 4.10, respectivamente. Similarmente, os gráficos (c) e (d) correspondem aos ajustes do TEMPOL em etileno glicol nas figuras 4.9 e 4.11, respectivamente. Todos os gráficos da figura 4.12 revelam estruturas, indicando desvios sistemáticos. No caso de um ajuste aceitável, no sentido de ter valores de qui-quadrado reduzido próximos de 1, os residuais normalizados seriam espalhados randomicamente em torno de zero, sem apresentar qualquer padrão.

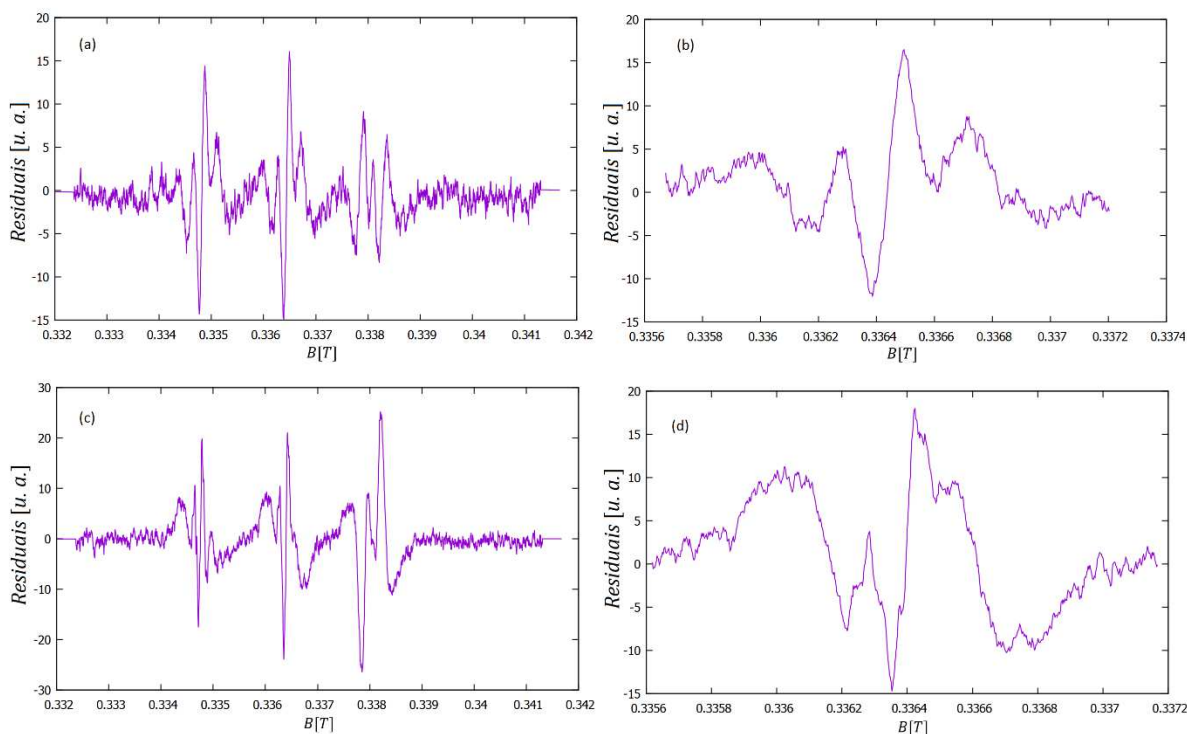


Figura 4.12: Gráficos dos residuais normalizados correspondentes aos ajustes dos espectros de TEMPOL em etanol (gráficos (a) e (b)) e TEMPOL em etileno glicol (gráficos (c) e (d)). Os gráficos à esquerda são obtidos do ajuste do espectro simulado a todo espectro experimental, enquanto os gráficos da direita dizem respeito ao ajuste à linha central somente.

A figura 4.13 mostra a distribuição dos residuais normalizados da figura 4.12, as quais são vistas como histogramas. Os histogramas correspondentes aos residuais do TEMPOL em etanol ((a) e (b)) têm as barras com largura de 1 e aqueles do TEMPOL em etileno glicol ((c) e (d)) têm barras com largura de 3. Estes valores foram escolhidos de forma a suavizar um pouco os ruídos. Nos histogramas (a) e (c) foram ajustadas exponenciais duplas. Eles são para os casos dos ajustes sobre o espectro experimental inteiro, com todos os pontos (figuras 4.7 e 4.9). Os histogramas (b) e (d) ajustados com Gaussianas são dos ajustes das linhas centrais dos espectros (figuras 4.10 e 4.11). O histograma (d) é o mais problemático ao ajuste com Gaussiana. Isso se deve ao par de barras à esquerda e à direita da barra maior no centro que ultrapassam a curva Gaussiana ajustada. Surgem de altos desvios sistemáticos. Os demais histogramas parecem razoavelmente bem representados pelos ajustes sobre eles. O histograma (b) mostra que embora exista desvios sistemáticos nos residuais normalizados, eles ainda seguem aproximadamente uma distribuição normal. Os histogramas (a) e (b)

seguem aproximadamente uma distribuição de exponenciais duplas. Isto é para ser visto de forma qualitativa. Para uma maneira quantitativa, é necessário realizar o teste de Kolmogorov-Smirnov (teste K-S) [4].

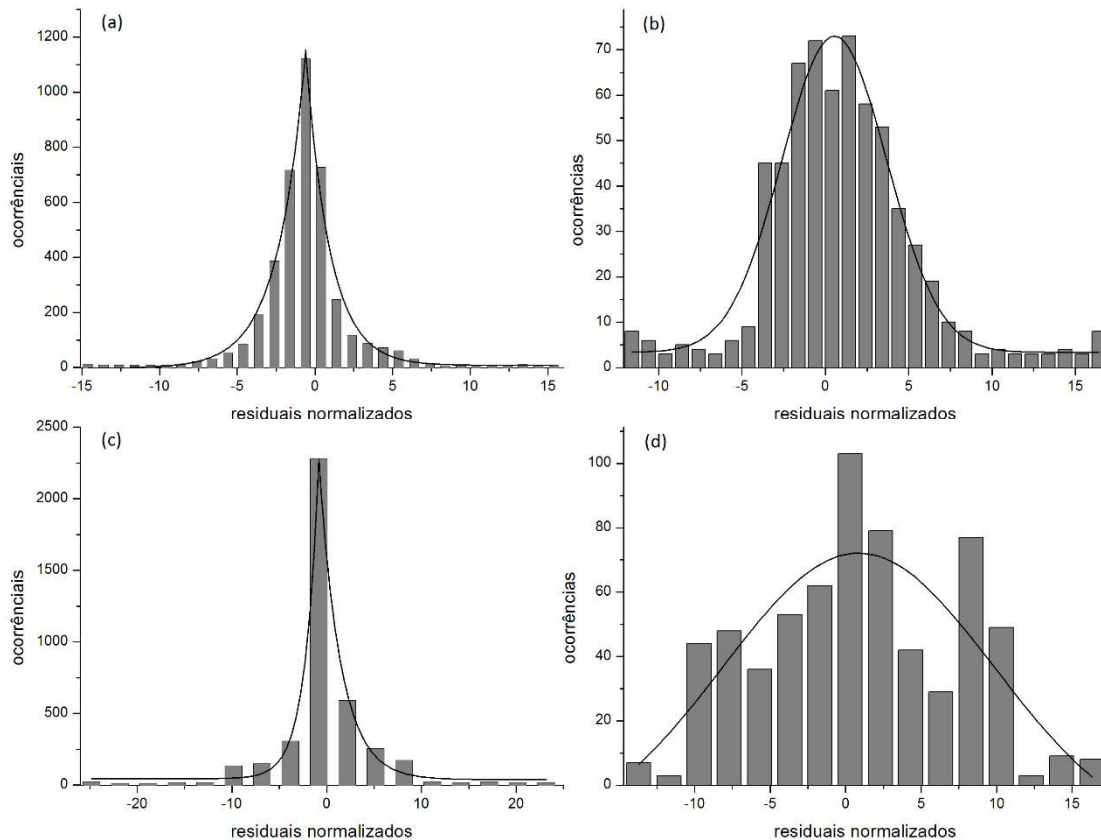


Figura 4.13: Histogramas mostrando a distribuição dos residuais normalizados na figura 4.12. A ordem dos histogramas segue a mesma daquela da figura 4.12. As curvas mostradas à esquerda são ajustes com exponenciais duplas, e aquelas à direita são ajustes com Gaussianas.

A importância de se verificar as distribuições dos residuais não normalizados, como os das figuras 4.13, é que elas podem revelar qual seria a melhor função alvo a ser minimizada, a qual seria oriunda de um estimador de máxima verossimilhança apropriado. Devido as distribuições dadas por exponenciais duplas da figura 4.13 por exemplo, poderia ser usado como função alvo o desvio médio absoluto ao invés de desvio médio quadrático [7]. Outro ponto é que a constatação de que os dados experimentais não atendam ao critério de desvios normalmente distribuídos, faz com que a região de confiança sobre a estimativa dos parâmetros e de suas incertezas não seja dada de forma simples como a equação (4.17), a partir da matriz curvatura.

Na forma mais geral, em que não se conhece quase nada sobre o processo subjacente ou a natureza dos erros das medidas, recorre-se a simulações de Monte Carlo [4, 8]. O procedimento central deste método é brevemente discutido no terceiro parágrafo da subsecção 4.1.2. Lá foi considerado que os parâmetros teriam distribuição normal multivariada, mas era somente naquela situação específica. Para todos os casos, são realizadas centenas de minimizações a fim de obter centenas de soluções de vetores parâmetros. Com isso é possível realizar estatísticas sobre eles. É a técnica mais robusta para isso, porém, consome mais tempo. Se o sistema paramagnético simulado em consideração, encontra-se no regime rígido ou no regime de movimento lento, o consumo de tempo é maior ainda.

Mas é ainda possível utilizar a matriz curvatura para obter as incertezas dos parâmetros desde de que termos de ordem superior na expansão em série de Taylor na equação (4.12) não se tornem importantes, o que no caso de EPR não ocorre frequentemente. Mesmo os dados contendo desvios sistemáticos, mas mantendo uma distribuição dos residuais normalizados que ainda possa ser próxima da normal [7], a matriz curvatura ainda pode ser usada. As incertezas obtidas em simulações de Monte Carlo e aquelas obtidas a partir da matriz curvatura concordam bem, no caso de erros normalmente distribuídos [50].

Quando os dados contêm desvios sistemáticos, o método de obter as incertezas dos parâmetros pela matriz curvatura as subestimam, como se tivessem sido obtidas de dados com desvios normalmente distribuídos. Isto é verificado comparando as incertezas obtidas pela matriz curvatura e incertezas obtidas por diversas minimizações com diferentes parâmetros iniciais e realizando estatística sobre o conjunto de parâmetros obtidos [7, 51]. No entanto, a matriz de covariância obtida no método de minimização da subsecção 4.2.3, tem elementos de matriz com ordem superior que aqueles da matriz de covariância obtida da inversa da matriz curvatura quando χ^2 alcança um mínimo. O método de recozimento simulado parece oferecer uma matriz de covariância que não subestima as incertezas.

Para que as incertezas obtidas pela matriz curvatura não fiquem subestimadas, elas são dimensionadas por um fator R , dado por [34]

$$R = \sqrt{\frac{\chi_{min}^2}{N - M}} \quad (4.63)$$

Se R tiver um valor grande, deve-se verificar se o modelo está sendo apropriado ou se há alguma fonte de erros. Em um bom ajuste, R seria próximo de 1. O desvio de 1 é uma consequência das incertezas dos dados experimentais sendo incorretamente estimados. Não conhecendo quais pontos dos dados faz com que R tenha valores não esperados, fica assumido que as incertezas estão sendo incorretamente dimensionadas. Esse dimensionamento funciona bem para residuais com uma distribuição aproximadamente normal, mas ainda subestima as incertezas quando a distribuição dos residuais não é normal. Existem muitas hipóteses inerentes a este procedimento e deve sempre ser verificado se elas são razoáveis e justificáveis, deixando claro como as incertezas estão sendo estimadas.

5. Conclusão

Esta foi uma descrição onde inicialmente simulou-se espectros de EPR em regime dinâmico de movimento rápido e no limite isotrópico. Posteriormente, realizou-se ajustes a um espectro experimental, obtendo parâmetros do Hamiltoniano de spin, larguras de linha e tempo de correlação rotacional, juntos com suas respectivas incertezas. Embora para o exemplo utilizado fosse possível obter os campos ressonantes pela expressão analítica de Breit-Rabi [11], a qual implica em menor custo computacional nas simulações, ela somente se aplica a sistemas paramagnéticos nos regimes mencionados anteriormente. O procedimento descrito e utilizado neste trabalho é mais geral, podendo ser aplicável a Hamiltonianos de spin mais complexos. Além disso, pode ser usado para a obtenção de espectros no regime dinâmico rígido.

Os ajustes espectrais deste trabalho concordaram bem com os mesmos ajustes realizados através da rotina EasySpin [11]. Isso pôde ser verificado através da comparação entre os parâmetros obtidos pelo programa aqui escrito e os parâmetros obtidos do EasySpin. Esta concordância também valida todo o procedimento de simulação espectral pois, caso este estivesse errado, conseqüentemente os resultados obtidos dos ajustes espectrais também estariam errados. Adicionalmente, obteve-se as incertezas dos parâmetros dos ajustes sob a condição de que o ruído nos espectros experimentais seja randômico com distribuição normal. Para constatar esta última condição, foi gerado gráficos dos residuais normalizados em função do campo magnético e gráficos da distribuição dos residuais normalizados. Através deles houve a possibilidade de uma análise qualitativa sobre as características do ruído experimental. Como resultado, notou-se a presença de um padrão no gráfico dos residuais dos ajustes nos espectros experimentais reais, indicando possivelmente uma fraca detecção de algum centro paramagnético além daquele considerado (TEMPOL). Disso, vê-se a importância do fornecimento de mais detalhes ao final dos ajustes espectrais de EPR. A distribuição dos residuais permitiu avaliar se as incertezas dos parâmetros estavam sendo subestimadas, e na ocorrência deste caso, elas devem ser redimensionadas.

Por hora, pretende-se “fechar” esse programa aberto e torná-lo um arquivo executável de fácil acesso e manuseio. Inicialmente, aplicável para os radicais nitróxidos em

regime de movimento rápido e no limite isotrópico. Futuramente, poderia ser introduzido para os radicais nitróxidos, o limite rígido e o regime de movimento lento (slow-motion), sendo este último o mais complexo. Estes dois regimes exigem mais elaboração pois tendem a terem custos computacionais mais altos.

Referências

- [1] Stefan Stoll: Spectral Simulations in Solid-State Electron Paramagnetic Resonance. *ETH Zürich*, PhD thesis no. 15059 (2003).
- [2] Sushil K. Misra: Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance: Theory and Applications. John Wiley & Sons, 2011.
- [3] S. Stoll, A. Schweiger: Easyspin: Simulating cw ESR spectra, *Biol. Magn. Reson.* 27, 299-321 (2007). An overview of EasySpin with special focus on the simulation of nitroxide spectra.
- [4] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery: Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing, 2nd edition. Cambridge University Press, 1992.
- [5] G. A. F. Seber and C. J. Wild: Nonlinear Regression. Wiley, New York, 1989.
- [6] S. Stoll: Computational Modeling and Least-Squares Fitting of EPR Spectra in S. Misra, ed. Handbook of Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance, Wiley-VCH, 2014. A comprehensive review of the underlying theory with over 500 references.
- [7] David D. Budil, Sanghyuk Lee, Sunil Saxena, Jack H. Freed: Nonlinear-Least-Squares Analysis of Slow-Motion EPR Spectra in One and Two Dimensions Using a Modified Levenberg-Marquardt Algorithm. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 120, 155-189 (1996).
- [8] I. G. Hughes, T. P. A. Hase: Measurements and their Uncertainties. A practical guide to modern error analysis. Published in the United States by Oxford University Press Inc., New York, 2010.
- [9] Philip Bevington, D. Keith Robinson: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. McGraw-Hill, Science Engineering Math, 2002.
- [10] R. J. Barlow: Statistics: A Guide and Reference to the Use of Statistical Methods in the Physical Sciences. Wiley, 1993.
- [11] S. Stoll, A. Schweiger: EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* 178 (2006) 42-55.
- [12] G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson: XSophe-Sophe-XeprView®. A computer simulation software suite (v. 1.1.3) for the analysis of continuous wave EPR spectra. *Journal of Inorganic Biochemistry* 98 (2004) 903-916.
- [13] Renat I. Zhdanov: Bioactive Spin Labels. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [14] Bales, B. L. In Spin Labeling: Theory and Applications; Berliner, J. L., Reuben, J., Eds.; Plenum: New York, 1989; Vol. 8.

-
- [15] Shirley Schreier, Carl F. Polnaszek, Ian C.P. Smith: Spin Labels in Membranes Problems in Practice. *Biochimica et Biophysica Acta*, 515 (1978) 375-436.
- [16] C. P. Slichter: Principles of Magnetic Resonance, 2nd edition. Springer, New York, 1980.
- [17] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe: Quantum Mechanics, Volume 2, 2nd edition. John Wiley & Sons Inc, New York, 1991.
- [18] G. E. Pake, T. L. Estle: The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, 2nd edition. W. A. Benjamin, Advanced Book Program, University of Minnesota, 1973.
- [19] K. Krambrock, M .V. B. Pinheiro, K. J. Guedes, S. M. Medeiros, S. Schweizer, J. -M. Spaeth: Correlation of irradiation-induced yellow color with the O) hole center in tourmaline. *Phys. Chem. Minerals* (2004) 31: 168-175.
- [20] A.Abragam and B. Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [21] John A. Weil, James R. Bolton: Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [22] Jonh E. Wertz, James R. Bolton: Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. McGraw-Hill, USA, 1972.
- [23] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe: Quantum Mechanics, Volume 1, 2nd edition. John Wiley & Sons Inc, New York, 1991.
- [24] Ivan Oliveira, Roberto Sarthour Jr., Tito Bonagamba, Eduardo Azevedo, Jair C. C. Freitas: NMR Quantum Information Processing. Elsevier, 2011.
- [25] Matthias J. N. Junk: Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy, Doctoral Thesis accepted by Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Germany, 2012.
- [26] R. K. Pathria, Paul D. Beale: Statistical Mechanics, Third Edition. Academic Press, USA, 2011.
- [27] Stefan Stoll, Arthur Schweiger: An adaptive method for computing resonance fields for continuous-wave EPR spectra. *Chemical Physics Letters* 380 (2003) 464-470.
- [28] G. G. Belford, R. L. Belford, J. F. Burkhalter: Eigenfields: A Practical Direct Calculation of Resonance Fields an Intensities for Field-Swept Fixed-Frequency Spectrometers. *Journal of Magnetic Resonance* 11, 251-265 (1973).
- [29] Jeener J.: Superoperators in Magnetic Resonance. *Advance Magnetic Resonance and Optical Resonance*, 10 (1982), 1-51.
- [30] C. B. Moler and G. W. Stewart: An Algorithm for Generalized Matrix Eigenvalue. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, Vol. 10, No. 2 (Apr., 1973), pp. 241-256.

- [31] A. Ralston, P. Rabinowitz: A First Course in Numerical Analysis. Second Edition. Dover Publications, New York, 2001.
- [32] C. de Boor: A Practical Guide to Splines. Revised Edition. Springer, New York, 2001.
- [33] J. R. Pilbrow: Lineshapes in Frequency-Swept and Field-Swept EPR for Spin 1/2. *Journal of Magnetic Resonance* 58, 186-203 (1984).
- [34] A. Carrington, A. D. McLachlan: Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics. A Harper International Edition. Harper & Row (New York), and John Weatherhill (Tokyo), 1969.
- [35] Y. Liu, J. Lin, G. Huang, Y. Guo, C. Duan: Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile. *J. Opt. Soc. Am. B/ Vol. 18, No. 5/May 2001*, 666-672.
- [36] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings: Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. *J. Appl. Cryst.* (1987). 20, 79-83.
- [37] T. Ida, M. Ando, H. Toraya: Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *J. Appl. Cryst.* (2000). 33, 1311-1316.
- [38] Henrique Fernandes Vieira Victória: Ressonância Paramagnética Eletrônica de Radicais Nitróxidos e Nanobastões de Ouro Funcionalizados com Marcadores de Spin. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências. 2018.
- [39] Lecture Notes Physical Chemistry IV Part 2: Electron Paramagnetic Resonance, Gunnar Jeschke, 2016. <http://www.epr.ethz.ch>
- [40] Raymond Wilson, Daniel Kivelson: ESR Linewidths in Solution. I. Experiments on Anisotropic and Spin-Rotational Effects. *J. Chem. Phys.* 44, 154 (1966).
- [41] Andrew Hudson, Geoffrey R. Luckhurst: Electron resonance line shapes of radicals in solution. *Chemical Reviews*, 1969, 69 (2), 191-225. DOI: 10.1021/cr60258a003.
- [42] S. K. Misra, S. I. Andronenko, K. A. Earle, and J. H. Freed: Single-Crystal EPR Studies of Transition-Metal Ions in Inorganic Crystals at Very High Frequency. *App. Magn. Reson.* 21, 549-561 (2001).
- [43] Anders Lund, Masaru Shiotani: EPR of Free Radicals in Solids I Trends in Methods and Applications, Second Edition. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2013.
- [44] S. K. Misra: A Rigorous Evaluation of Spin-Hamiltonian Parameters and Linewidth from a Polycrystalline EPR Spectrum. *Journal of Magnetic Resonance* 140, 179-188 (1999).
- [45] Christopher Bishop: Pattern Recognition and Machine Learning. Springer-Verlag New York, 2006.

-
- [46] D. Vanderbilt, S. G. Louie: A Monte Carlo Simulated Annealing Approach to Optimization over Continuous Variables. *Journal Of Computational Physics* 56. 259-271 (1984).
- [47] B. Suman, P. Kumar: Survey of Simulated Annealing as a Tool for Single and Multiobjective Optimization. *Journal of the Operational Research Society* (2006) 57, 1143-1160.
- [48] Walid Ben-Ameur: Computing the Initial Temperature of Simulated Annealing. *Computational Optimization and Applications*, 29, 369-385, 2004.
- [49] Anders Lund, Masaru Shiotani: *EPR of Free Radicals in Solids II: Trends in Methods and Applications*, Second Edition. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2012.
- [50] George W. Fouse and William A. Bernhard: Analysis of Error in Eigenvalues and Eigenvectors Determined from EPR Data. *Journal of Magnetic Resonance* 32,191-198 (1978).
- [51] G. Della Lunga, R. Pogni and R. Basositi: Global versus local minimization procedures for the determination of spin Hamiltonian parameters from electron spin resonance spectra. *Molecular Physics*, 1998, Vol. 95, No. 6, 1275-1281.