

Spettroscopie ESR in liquidi

L. Andreozzi

Dipartimento di Fisica dell'Università, Piazza Torricelli 2, 56126 Pisa

E-mail andreozz@ipifidpt.difi.unipi.it

1 - La Hamiltoniana di spin

Le spettroscopie di *Risonanza di Spin Elettronico (ESR)* sono uno dei più potenti strumenti per lo studio delle proprietà dei differenti stati della materia, ed in particolare della materia allo stato condensato (1-3). Nei sistemi diamagnetici, dove non è possibile la rivelazione diretta con la risonanza di spin elettronico, sono disciolte nella matrice ospite piccole concentrazioni di sonde molecolari paramagnetiche, cosiddette *spin probes*, sensibili agli aspetti peculiari del sito molecolare (4); alternativamente, la matrice stessa è marcata chimicamente introducendo centri paramagnetici, detti *spin labels*, o con reazioni chimiche iniziate attraverso energia termica, luce, radiazione ionizzante e forze meccaniche (5). In un esperimento *ESR*, le proprietà locali sono estratte indirettamente osservando come il bagno termico, o reticolo, influenza il sistema di spin, e specificatamente, le frequenze di risonanza, la forma di riga e la larghezza di riga del suo spettro di assorbimento.

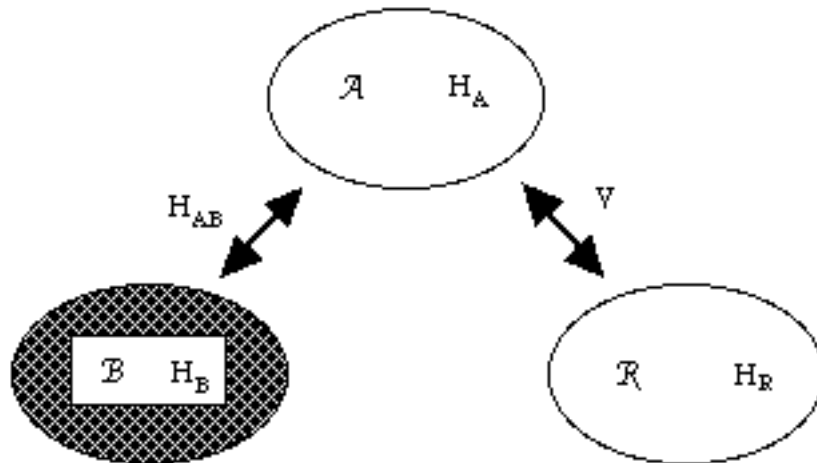


Figura 1 Schematizzazione di un esperimento spettroscopico.

La Hamiltoniana totale H_T di un sistema di spin in presenza di radiazione ed in contatto con un bagno termico B vale:

$$H_T = H_A + H_B + H_{AB} + H_R + V \equiv H + H_R + V \quad [1]$$

con H_A Hamiltoniana del sistema di spin, H_R Hamiltoniana del campo di radiazione, V potenziale di interazione spin radiazione, e con H_B e H_{AB} Hamiltoniana di reticolo e Hamiltoniana di interazione spin reticolo, rispettivamente (figura 1). In [1], è assunto

trascurabile l'accoppiamento tra radiazione e stati di bagno. La Hamiltoniana in assenza di radiazione H determina il moto naturale del sistema in termini del quale, secondo la teoria della risposta lineare (6) e la teoria della risposta lineare generalizzata (7), è deducibile la risposta del sistema ad un adeguata perturbazione esterna.

In H , la Hamiltoniana di reticolo H_B , comprende tutti i termini indipendenti dallo spin ed è funzione solo delle coordinate intermolecolari ed intramolecolari (8). Si assume che il reticolo sia un bagno termico a temperatura costante, caratterizzato da una capacità termica infinita: cioè le sue proprietà sono indipendenti dalla presenza del sistema di spin. Infatti il sistema di spin, descritto da H_A , presenta in genere una piccola capacità termica e l'accoppiamento tra spin e reticolo, H_{AB} , è piccolo.

Seguendo Abragam e Price (9), la *Hamiltoniana di spin*

$$H_S = H_A + H_{AB} \quad [2]$$

rilevante nella dinamica del sistema di spin nelle spettroscopie ESR, è una particolare Hamiltoniana dove tutte le coordinate spaziali elettroniche sono state mediate al second'ordine (esaurienti descrizioni in 1, 3, 9). La Hamiltoniana di spin pura H_A contiene solo costanti molecolari ed operatori di spin e fornisce ad H un contributo invariante per moto. Ovviamente H_A e H_B commutano: $[H_A, H_B] = 0$. La Hamiltoniana di interazione H_{AB} , che dipende sia da operatori di spin che da variabili reticolari, connette la dinamica di spin alla dinamica dei gradi di libertà reticolari, e distrugge ("rilassa") la correlazione nel sistema di spin a tempi lunghi.

Possono essere identificati due canali di rilassamento: un canale, che produce il rilassamento di fase, specificato dal tempo macroscopico T_2 , chiamato *tempo di rilassamento trasversale*, ed un canale che implica un netto scambio di energia tra i gradi di libertà del reticolo e del sistema di spin. Quest'ultimo, specificato dal *tempo di rilassamento longitudinale* T_1 , garantisce equilibrio termodinamico al sistema di spin alla temperatura del bagno termico.

Il meccanismo di rilassamento procede attraverso la modulazione, da parte dei gradi di libertà reticolari, dei campi magnetici di H_{AB} che fluttuano ai tempi microscopici reticolari. Lo spettro di potenza dei campi magnetici fluttuanti determina gli aspetti particolari dello spettro di assorbimento da cui, in linea di principio, possono essere estratte informazioni sulla dinamica molecolare. L'intensità del campo locale, e quindi il valore del contributo alle frequenze caratteristiche del sistema di spin, dipendenti anche dai tempi microscopici della dinamica molecolare, è determinato dalle fluttuazioni delle costanti di accoppiamento scalari o dalle anisotropie delle costanti di accoppiamento delle interazioni magnetiche.

Per ottenere informazioni da esperimenti di risonanza magnetica, è necessario identificare le varie sorgenti di campi magnetici locali e poi considerare il moto molecolare che le modula. Finchè la concentrazione dei siti paramagnetici è mantenuta la più bassa possibile, i meccanismi di rilassamento sono dominati dai processi di riorientazione. Nel seguito sono presentate brevemente le Hamiltoniane magnetiche di interazione più frequentemente incontrate nello studio della dinamica di radicali liberi in soluzione (10).

La *Hamiltoniana Zeeman*

$$H_Z = \beta \bar{S} \bar{g} \bar{B} \quad [3]$$

dove $\beta = (|e|\hbar/2\pi m_e c)$ è il magnetone di Bohr, \bar{S} lo spin elettronico e \bar{B} il campo magnetico statico esterno. L'anisotropia del tensore \bar{g} dipende, via accoppiamento spin orbita, dalle proprietà del sito molecolare in cui è localizzato lo spin elettronico.

L'interazione dello spin elettronico con lo spin \bar{I} del suo proprio nucleo, *interazione iperfine*, vale:

$$H_I = \bar{S} \bar{a} \bar{I} \quad [4]$$

Il tensore \bar{a} consta di un contributo isotropo (interazione di contatto di Fermi) connessa con il carattere *s* dell'elettrone e di un contributo dipolare anisotropo.

Accoppiamenti tra spin elettronico e spin di nuclei vicini danno origine al termine *superiperfine* :

$$H_{SI} = \bar{S} \bar{a}_i \bar{I}_i \quad [5]$$

in cui i tensori \bar{a}_i presentano una struttura analoga a quella del tensore iperfine.

Un ulteriore meccanismo di rilassamento è dovuto all'interazione dello spin elettronico con il momento angolare rotazionale \bar{J} della molecola:

$$H_{SR} = \bar{S} \bar{C} \bar{J} \quad [6]$$

Il termine *spin rotazionale* presenta proporzionalità inversa con la viscosità del solvente e si dimostra molto efficace alle viscosità più basse. Fornisce un contributo dipendente dal tempo all'Hamiltonian di spin H_S poiché sia \bar{C} che \bar{J} sono variabili reticolari.

Ulteriori *accoppiamenti intramolecolari* possono contribuire alla Hamiltoniana di spin H_S , per esempio il termine di *struttura fine*, ma non risultano efficaci in sistemi paramagnetici con $S < 1$.

Per soluzioni diluite i processi di rilassamento e le forme di riga dipendono solo dalle interazioni intramolecolari. D'altra parte, all'aumentare della concentrazione dei centri paramagnetici o al diminuire della viscosità microscopica del solvente (per solventi non molto viscosi già alle concentrazioni di qualche 10^{-4} mol/l), le *interazioni intermolecolari* diventano importanti nel determinare i processi di rilassamento e nell'influenzare le caratteristiche particolari delle forme di riga. La Hamiltoniana dell'interazione intermolecolare *spin spin* vale:

$$H_{SS} = \sum_{i j} \Theta_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j + \sum_{i j} \bar{S}_i \bar{D}_{ij} \bar{S}_j \quad [7]$$

dove gli indici *i* e *j* corrono sulle molecole paramagnetiche. Il primo termine, il termine di *scambio*, coinvolge l'integrale di scambio Θ_{ij} . Dipendendo dalle distanze intermolecolari con il tempo, è sensibile alla diffusione traslazionale molecolare, e

fornisce contributi importanti per separazioni molto piccole. Nel secondo termine, il termine *dipolare elettronico spin spin*, il tensore a traccia nulla $\overline{\overline{D}}_{ij}$ è il tensore di interazione tra dipoli magnetici e dipende con il tempo dalle distanze intermolecolari e relative orientazioni.

Per la dinamica riorientazionale delle sonde paramagnetiche nitrossido (4), in linea di principio, la Hamiltoniana di spin di interesse comprende le interazioni [3-6]. Tuttavia capita (liquidi poco viscosi - soluzioni concentrate) di dover considerare la efficacia dei termini di scambio e dipolare e quindi gli effetti della diffusione traslazionale.

2 - La Hamiltoniana di spin riorientazionale

Per soluzioni diluite di monoradicali nitrossidi (spin elettronico $S=1/2$ e nucleare $I=1$), la Hamiltoniana di spin vale:

$$H_S = \beta \overline{S} \overline{g} \overline{B} + \overline{S} \overline{a} \overline{I} + \sum_i \overline{S} \overline{a}_i \overline{I}_i + \overline{S} \overline{C} \overline{J} \quad [8]$$

I tensori \overline{g} , \overline{a} , \overline{a}_i e \overline{C} sono diagonali in sistemi principali molecolari non necessariamente coincidenti; d'altra parte, il sistema di spin, in approssimazione di alti campi, è quantizzato nel sistema del laboratorio il cui asse z coincide con la direzione del campo magnetico statico esterno (1). La rotazione dal sistema molecolare al sistema del laboratorio è ottenuta con opportune matrici dipendenti dagli *angoli di Eulero* χ , θ e ϕ (11), dove è confinata, in presenza di moto, la dipendenza temporale di H_S .

La variabile stocastica di interesse, che descrive la dinamica rilevante del bagno termico, è $\Omega_{M-L} = (\chi, \theta, \phi)$ (12).

Infatti, allo scopo di ridurre l'enorme numero di variabili di bagno ad un insieme ragionevole, viene abbandonata la descrizione puramente quantomeccanica e le variabili di reticolo sono sostituite da variabili stocastiche classiche definite, in generale, da un vettore a multicomponenti $\overline{W} = \{W_1, \dots, W_n\}$, che mima il comportamento fluttuante del sistema reale. Si assume che \overline{W} descriva un processo stazionario *Markoviano* classico (13), perciò completamente determinato dalla sua probabilità di transizione $P(\overline{W}, t | \overline{W}_0, t_0) = T_\tau(\overline{W} | \overline{W}_0)$, con $\tau = t - t_0$.

L'evoluzione temporale della probabilità di transizione $T_\tau(\overline{W} | \overline{W}_0)$ obbedisce alla *master equation*:

$$\frac{\delta}{\delta t} T_\tau(\overline{W} | \overline{W}_0) = \Gamma_W T_\tau(\overline{W} | \overline{W}_0) \quad [9]$$

La forma esplicita dell'operatore Γ_W dipende dal modello stocastico scelto per il bagno termico. Nella descrizione stocastica, il termine H_{AB} della Hamiltoniana imperturbata H diviene una funzione sia delle variabili quantomeccaniche del sistema di spin che delle variabili classiche stocastiche \overline{W} , attualmente identificate con Ω_{M-L} .

La Hamiltoniana H_S può essere separata in un contributo invariante per moto, H_A , determinato dalle tracce (g, a, a_i) dei tensori \overline{g} , \overline{a} , \overline{a}_i e in una dipendente dal tempo,

H_{AB} , determinata sia dalla parte anisotropa ($\bar{\bar{G}}, \bar{\bar{A}}, \bar{\bar{A}}_i$) dei tensori magnetici espressi nel sistema del laboratorio sia dal termine spin rotazione.

$$H_A = \beta \bar{S} g \bar{B} + \bar{S} a \bar{I} + \bar{S} a_i \bar{I}_i \quad [10a]$$

$$H_{AB}(\Omega_{M-L}) = \beta \bar{S} \bar{\bar{G}} \bar{B} + \bar{S} \bar{\bar{A}} \bar{I} + \bar{S} \bar{\bar{A}}_i \bar{I}_i + \bar{S} \bar{\bar{C}} \bar{J} \quad [10b]$$

La Hamiltoniana H_S può essere riscritta come la contrazione di componenti di tensori sferici piuttosto che cartesiani (11). La conversione è dettagliata in Tabella 1. Per l'interazione Zeeman, i vettori \bar{U} e \bar{V} coincidono, rispettivamente, con lo spin elettronico \bar{S} ed il campo magnetico B , con $\bar{V} = \{0, 0, B\}$. Per l'interazione iperfine, i vettori \bar{U} e \bar{V} coincidono con lo spin elettronico \bar{S} e lo spin nucleare \bar{I} ; analogha identificazione deve essere eseguita per i termini rimanenti di H_S . Nella nuova notazione l'equazione [8] vale:

$$H_S = (-1)^p F_{\mu M}^{(l,p)} D_{q,-p}^l(\Omega_{M-L}) T_{\mu L}^{(l,q)} \quad [11]$$

dove μ indica la natura dell'interazione, $F_{\mu M}^{(l,p)}$ e $T_{\mu L}^{(l,q)}$ sono le componenti sferiche di rango l dei tensori di interazione e gli operatori nel sistema molecolare e del laboratorio rispettivamente. $D_{q,-p}^l(\Omega_{M-L})$ è uno degli elementi delle *matrici di rotazione di Wigner* di rango l che rendono conto della rotazione Ω_{M-L} che porta il sistema molecolare in quello del laboratorio.

L'indice l in equazione [10] corre sopra i valori 0 e 2: i termini di rango 0 delle interazioni Zeeman, iperfine ed eventualmente superiperfine costituiscono H_A , gli altri forniscono i termini fluttuanti di H_{AB} .

(l, p)	$F^{(l,p)}$	$T^{(l,p)}$
(0, 0)	$-(F_{xx} + F_{yy} + F_{zz})/\sqrt{3}$	$-[U_z V_z + (1/2)(U_+ V_- + U_- V_+)]/\sqrt{3}$
(1, 1)	$-[F_{xz} - F_{zx} + i(F_{yz} - F_{zy})]/2$	$-(U_+ V_z - U_z V_+)/2$
(1, 0)	$-i(F_{yx} - F_{xy})/\sqrt{2} a$	$-(U_+ V_- - U_- V_+)/\sqrt{8}$
(1, -1)	$-[F_{xz} - F_{zx} - i(F_{yz} - F_{zy})]/2$	$-(U_- V_z - U_z V_-)/2$
(2, 2)	$[F_{xx} - F_{yy} + i(F_{xy} + F_{yx})]/2$	$U_+ V_+/2$
(2, 1)	$-[F_{xz} + F_{zx} + i(F_{yz} + F_{zy})]/2$	$-(U_+ V_z + U_z V_+)/2$
(2, 0)	$[2F_{zz} - (F_{xx} + F_{yy})]/\sqrt{6}$	$-[2U_z V_z - \frac{1}{2}(U_+ V_- + U_- V_+)]/\sqrt{6}$
(2, -1)	$-[F_{xz} + F_{zx} - i(F_{yz} + F_{zy})]/2$	$(U_- V_z + U_z V_-)/2$
(2, -2)	$[F_{xx} - F_{yy} - i(F_{xy} + F_{yx})]/2$	$U_- V_-/2$

Tabella 1 Componenti sferiche irriducibili del tensore F e del prodotto diretto T di due vettori \bar{U} e \bar{V} ($u_{\pm} = u_x \pm i u_y$).

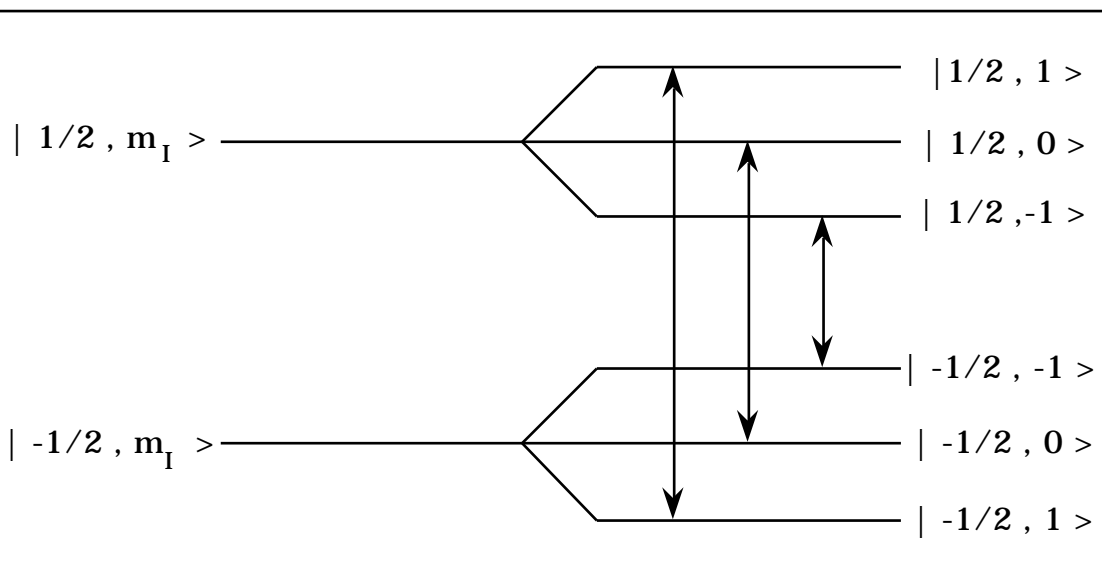


Figura 2 Schema dei livelli energetici e transizioni permesse in approssimazione di dipolo per un sistema nitrossido $S=1/2$, $I=1$ per le interazioni Zeeman ed iperfine. m_I è il numero quantico di spin nucleare.

In elevati campi magnetici statici, come nel caso delle spettroscopie *ESR* in banda *X*, l'interazione iperfine può essere trattata come una perturbazione di cui possono essere trascurati i contributi al second'ordine (1). In tal caso, trascurando l'interazione superiperfine, gli autovettori della Hamiltoniana H_A sono caratterizzati dai numeri quantici $|M_S, m\rangle$ e le transizioni di dipolo magnetico elettronico obbediscono alle regole di selezione:

$$\Delta M_S = \pm 1, \Delta m = 0 \quad [12]$$

Nel caso di sistemi paramagnetici con $S = 1/2$, $I = 1$, lo schema dei livelli energetici è mostrato in figura 2, dove le frecce indicano le transizioni permesse alle frequenze :

$$\omega(m) = \frac{1}{\hbar} (g\beta B + a m) \quad [13]$$

3 - Spettroscopia *ESR*

Moto rapido

La struttura della forma di riga dipende dal regime di moto molecolare (14), la cui definizione è basata sui rapporti fra la scala temporale microscopica, approssimativamente data dal tempo di correlazione τ_c della riorientazione molecolare, ed il tempo macroscopico del decadimento della magnetizzazione che identifica il tempo di osservazione.

Nel regime di moto rapido il rilassamento rotazionale è molto veloce e vi è una netta separazione di scala fra i tempi macroscopici T_2 e T_1 e quello microscopico τ_c . In questo regime, i campi magnetici locali sono modulati così rapidamente dal moto

molecolare che ogni spin sente durante il tempo macroscopico tutti i possibili campi locali. Il comportamento di tutti gli spin è equivalente rispetto a H_{AB} (un solo pacchetto di spin), e la riga, centrata alla frequenza determinata da H_A , risulta allargata omogeneamente.

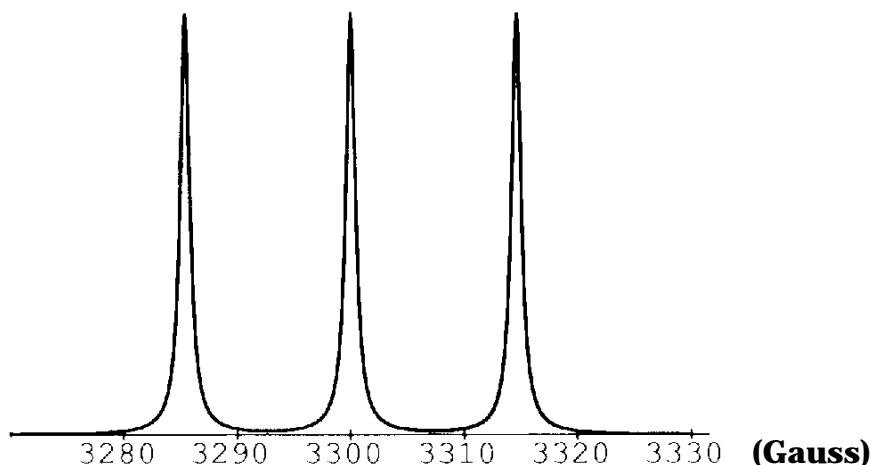


Figura 3 Spettro di assorbimento tipico di un radicale nitrossido in regime di moto rapido in banda X, $a=14.6$ Gauss, $T_2=2$ Gauss⁻¹.

La figura 3 mostra una forma di riga di assorbimento ESR in banda X per un monoradicale nitrossido. La forma di riga consiste di tre righe Lorentziane (tre pacchetti di spin) corrispondenti alle transizioni mostrate in figura 2 e centrate alle frequenze dell'equazione [13].

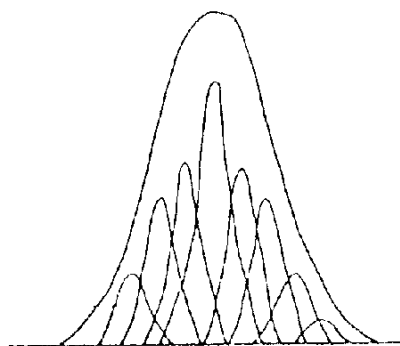


Figura 4 Rappresentazione schematica di un inviluppo disomogeneo.

Tuttavia, se i campi magnetici statici locali portano ad una distribuzione di frequenza dell'ordine o minore della larghezza di riga del singolo pacchetto, lo spettro risultante è la convoluzione di righe omogenee molto prossime e non risolte, e la forma di riga diviene allargata inhomogeneamente (figura 4). Molto spesso questo effetto è connesso alla presenza di un'interazione superiperfine non risolta, eq. [5].

In solventi isotropi in regime di moto veloce, misure di frequenza permettono di ricavare i valori di g ed a . Per solventi anisotropi, come le mesofasi liquido cristalline (15), possono essere ottenute informazioni dirette sul grado di ordine orientazionale delle molecole (16, 17) dai valori delle frequenze di assorbimento degli spettri di risonanza magnetica elettronica in regime di moto veloce.

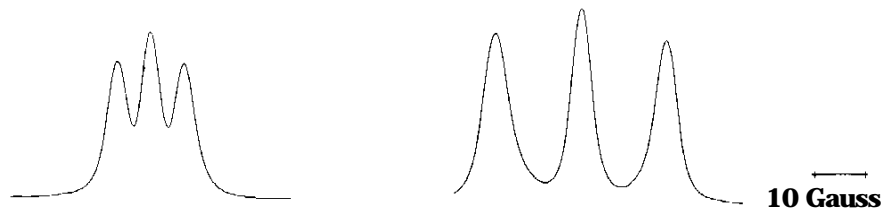


Figura 5 Tipico spettro in assorbimento in regime di moto rapido per un radicale nitrossido disciolto in una fase anisotropa. $A_M^{(2,0)} = -9.75 \text{ Gauss}$, $A_M^{(2,2)} = 12.28 \text{ Gauss}$, $\tilde{A}_{||} = 7.43 \text{ Gauss}$, $\tilde{A}_{\perp} = 18.6 \text{ Gauss}$. Il tensore \tilde{A} è definito nel testo ed in Tabella 2.

Infatti, la presenza di un potenziale orientante (18) (19) fa sì che il moto molecolare medi le anisotropie dei tensori magnetici non più al valore isotropo, la traccia, bensì (figura 5) ad un valore determinato dall'orientazione media molecolare descritta da un campo vettoriale $\hat{n}(\bar{r})$, detto *direttore*, la cui direzione è parallela alla direzione preferita in \bar{r} (16,17, 20). La rotazione del sistema di riferimento del direttore a quello molecolare è descritta dalla terna $\tilde{\Omega}$, mentre la rotazione degli operatori di spin dal sistema del laboratorio a quello del direttore è ottenuta attraverso la terna (α, β, γ) (figura 6).

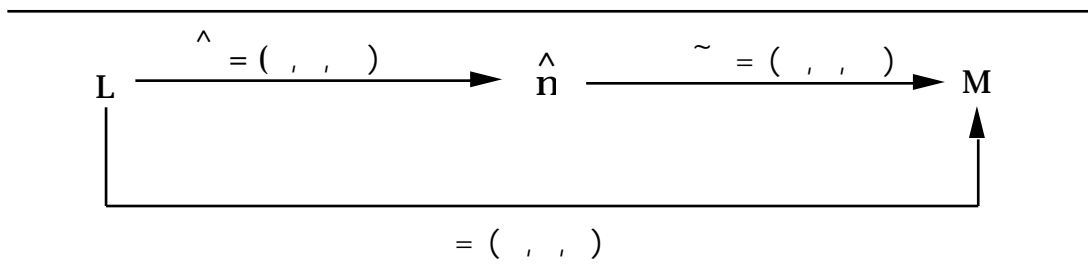


Figura 6 Rappresentazione schematica delle terne di *Eulero* che collegano i sistemi di riferimento di interesse: molecolare (M), del direttore (\hat{n}), del laboratorio (L).

Riscrivendo la Hamiltoniana di spin [8], si ottiene

$$H_S = \sum (-)^p F_{mM}^{(lp)} D_{q,-p}^l(\tilde{\Omega}(t)) D_{r,q}^l(\alpha, \beta, \gamma) T_{mL}^{(l,r)} \quad [14]$$

dove μ indica la natura della interazione, F le componenti irriducibili dei tensori Zeeman ed iperfine espresse nel sistema molecolare (Tabella 1), T le corrispondenti componenti degli operatori di spin nel sistema del laboratorio (Tabella 1), $D_{j,k}^l$ le matrici di *Wigner* che definiscono la rotazione degli operatori di spin dal sistema del laboratorio a quello del direttore e dal sistema del direttore a quello molecolare.

La H_A statica che determina le frequenze di assorbimento è data (20) dalla media della H_S su una opportuna funzione di distribuzione angolare $f(\Omega)$ caratteristica del solvente che esprime la densità di probabilità che l'orientazione di una molecola sia individuata dagli angoli di *Eulero* Ω (20).

L'operazione di media sulla funzione di distribuzione nel caso di mesofasi uniassiali conduce all'espressione per H_A

$$H_A = \sum (-)^p F_m^{(l,p)} \bar{D}_{q,-p}^l D_{rq}^l (0 \beta 0) T_m^{(l,r)} = \sum \tilde{F}_m^{(l,0)} D_{r0}^l (0 \beta 0) T_m^{(l,r)} \quad [15]$$

dove \bar{D} sono i parametri d'ordine, \tilde{F} è il *tensore parzialmente mediato* (16) (Tabella 2) e $D_{r0}^l(, ,)$, nei casi di interesse, dipende solo dall'angolo β tra la direzione del campo magnetico statico e quella del *direttore* (20).

In approssimazione di transizioni di dipolo magnetico elettronico (1a), lo spettro di assorbimento per un sistema paramagnetico con $S=1/2$ $I=1$ disciolto in una mesofase uniaassiale consta di tre righe centrate sulle frequenze (16), (20):

$$(m_I) = \left(\frac{-2 \mu_0}{h} \right) \bar{g}(,) B + \bar{a}(,) m_I \quad [16]$$

dove le espressioni, dipendenti dalla terna di *Eulero* , del fattore \bar{g} e della costante di accoppiamento \bar{a} sono

$$\bar{g}(,) = \left\{ \tilde{g}^2 + \left(\tilde{g}_{||}^2 - \tilde{g}^2 \right) \cos^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad [17]$$

$$\bar{a}(,) = \frac{1}{\bar{g}(,)} \left\{ \tilde{g}^2 \tilde{A}^2 + \left(\tilde{g}_{||}^2 \tilde{A}_{||}^2 - \tilde{g}^2 \tilde{A}^2 \right) \cos^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

In molecole con tensori magnetici uniaassiali, i valori di \tilde{g} ed \tilde{A} dipendono dal solo parametro d'ordine $\bar{D}_{00}^2 = \langle P_2 \rangle$, è quindi possibile ricavarne il valore attraverso misure di frequenze di risonanza.

$\tilde{F}_\mu^{(L,n)} = (-)^p F_\mu^{(L,p)} \bar{D}_{0,-p}^{2,0,n}$	
$\tilde{g}_{ } = g - \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{p} (-)^p g^{(2,p)} \bar{D}_{2,-p}^2$	$\tilde{A}_{ } = a - \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{p} (-)^p A^{(2,p)} \bar{D}_{0,-p}^2$
$\tilde{g} = g - \left(\frac{1}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{p} (-)^p g^{(2,p)} \bar{D}_{0,-p}^2$	$\tilde{A} = a - \left(\frac{1}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{p} (-)^p A^{(2,p)} \bar{D}_{0,-p}^2$

Tabella 2 Componenti parzialmente mediate per il tensore \bar{g} ed iperfine \bar{a} .

Nell'ambito della teoria della risposta lineare (6), lo spettro osservato (10) in un esperimento *ESR* in onda continua, determinato dalla potenza media assorbita dal sistema di spin in presenza di un campo magnetico $H_x \cos(\omega t)$ ortogonale al campo magnetico statico B e oscillante a frequenza angolare ω prossima a quella di *Larmor* , in approssimazione di alta temperatura è espresso dalla parte reale della trasformata di

Fourier della funzione di autocorrelazione $\langle S_x(t) S_x \rangle$

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} dt \langle S_x(t) S_x \rangle \cos(\omega t) \quad [18]$$

L'interesse teorico è quindi focalizzato sulla valutazione della quantità $\langle \bar{S}(t) \bar{S} \rangle$.

Un approccio per la valutazione della [18], valido in regime di moto veloce, parte dalla H_S e sviluppa $\bar{S}(t)$ in termini perturbativi rispetto ad H_{AB} , la cui forma generale, valida sia nel caso di solventi isotropi che anisotropi, è ottenuta sottraendo alla Hamiltoniana di spin [14] la Hamiltoniana statica [15] che determina le frequenze

$$H_{AB} = \sum_{\mu} (-)^p F_{\mu}^{(lp)} D_{-rq}^l \{ D_{q,p}^l(t) - \bar{D}_{0,p} \delta_{0q} \} T_{\mu}^{q,r} = \sum_{\mu} (-)^r F_{\mu}^{(lr)}(t) T_{\mu}^{l,-r} \quad [19]$$

Il corrispondente sviluppo di $\langle \bar{S}(t) \bar{S} \rangle$ presenta un termine all'ordine zero, che determina la forma di riga per un sistema di spin in precessione libera cioè in assenza di rilassamento, e termini di ordine superiore in H_{AB} che, includendo correlazioni nei termini di interazione spin-reticolo, rendono conto dell'effetto della dinamica molecolare, che pilota i processi di rilassamento, sulla funzione di autocorrelazione di spin e quindi sulla forma e larghezza di riga dello spettro di assorbimento ESR.

In particolare, all'ordine due in H_{AB} compaiono le funzioni di correlazione reticolare (10, 20, 21):

$$\langle F_{\mu}^{l,r}(t) F_{\mu}^{l',r'} \rangle = F_{\mu}^{l,r} F_{\mu}^{l',r'} \langle D_{q,-r}^l(t) D_{q',-r'}^{l'} \rangle \quad [20]$$

in cui l'operazione di media, nell'approssimazione di alta temperatura, è effettuata sulla matrice densità (21, 22) di equilibrio reticolare e dalla quale, quindi, possono essere estratte informazioni sulle proprietà microscopiche.

Per il processo stocastico (13) assunto per la variabile rilevante reticolare che modula attraverso le [20] il sistema di spin, è possibile definire (14) l'ampiezza di modulazione

$$\Delta^2(\mu\mu' || rr') = \langle F_{\mu}^{l,r} F_{\mu'}^{l',r'} \rangle \quad [21]$$

ed il tempo di correlazione, che individua la scala temporale microscopica del sistema,

$$\tau_c(\mu\mu' || rr') = \int_0^{\infty} \frac{dt}{\Delta^2(\mu\mu' || rr')} \langle F_{\mu}^{l,r}(t) F_{\mu'}^{l',r'} \rangle \quad [22]$$

i cui valori, in generale, dipendono dalle componenti che intervengono nella valutazione delle [20].

Nell'ipotesi che il sistema sia osservato su scale temporali coarse grained Δt che soddisfino la condizione $T_A > \Delta t > \tau_c$, dove T_A è il tempo di rilassamento del sistema di spin, e che per il processo stocastico sia soddisfatta la condizione di modulazione veloce (14) $\frac{\tau_c}{T_A} \ll 1$, lo sviluppo di $\langle \bar{S}(t) \bar{S} \rangle$ può essere ricondotto (10), (21) a quello di un esponenziale pilotato dal termine di ordine due in H_{AB} . Quest'ultimo definisce la matrice di rilassamento R_2 (21), (23).

Le forme di riga ottenute dalla trasformata di *Fourier* della funzione di autocorrelazione di spin sono quindi *Lorentziane* con semilarghezze determinate dalla matrice di rilassamento.

In particolare, le larghezze di riga dello spettro osservato dipendono dalle densità spettrali

$$J(\omega) = \int_0^{\infty} dt \left\langle F_{\mu}^{l,r}(t) F_{\mu}^{l,r} \right\rangle e^{i\omega t} \quad [23]$$

che intervengono nella matrice di rilassamento e, quindi, dalle densità spettrali delle matrici di *Wigner* dalle quali le $F_{\mu}^{(l,r)}$ dipendono.

Per la valutazione di queste quantità si possono assumere diversi modelli *Markoviani* (13) di riorientazione molecolare. Tuttavia, in regime di moto veloce, la spettroscopia *ESR* non si mostra sensibile al particolare modello dinamico molecolare adottato, conducendo in ogni caso alla stessa larghezza Lorentziana per lo stesso valore di τ_c (24).

Nella regione di moto rapido, i valori dello spettro di potenza $J(\omega)$ (figura 7) dei campi locali calcolati alle frequenze caratteristiche della Hamiltoniana H_{AB} che intervengono nel calcolo dei tempi di rilassamento sono: $J(0)$, $J(\omega_I)$, $J(\omega_0)$.

I termini a frequenza 0, $J(0)$, rappresentano il contributo dei campi magnetici locali fluttuanti molto lentamente in direzione del campo magnetico statico. Questi termini *adiabatici*, detti *secolari*, possono essere identificati in $H_{AB}(\Omega)$ come quelli contenenti gli operatori S_z e $S_z I_z$. Essi influenzano il rilassamento di fase ma non sono in grado di indurre transizioni né elettroniche né nucleari.

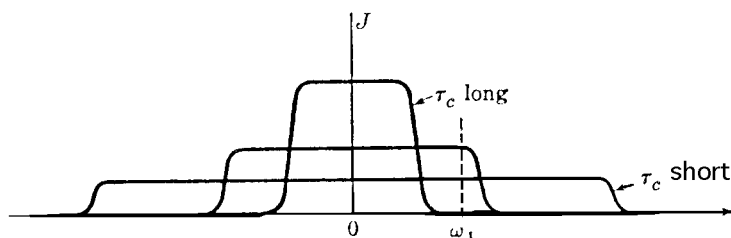


Figura 7 $J(\omega)$ per tre valori del tempo di correlazione (21).

I termini *pseudosecolari* $S_z I_{\pm}$, che corrispondono ai contributi $J(\omega_I)$, sono in grado di indurre transizioni di spin nucleare; infine il contributo di $J(\omega)$ calcolato alla frequenza *Larmor* ω_0 origina dai termini *non secolari* di $H_{AB}(\Omega)$ (S_{\pm} , $S_{\pm} I_{\pm}$, $S_{\pm} I_z$) che inducono transizioni di spin elettronico e, eventualmente, nucleare.

Sia i termini *secolari* che *pseudosecolari* contribuiscono ai valori del tempo di vita e alla larghezza di riga del singolo pacchetto di spin, anche se quest'ultimo è spesso determinato principalmente dai termini *secolari*. Con un linguaggio intuitivo, lo spettro di potenza ha una frequenza di taglio $\omega^* \approx 1/\tau_c$ ed è più o meno uniforme se $\omega < \omega^*$ (confronta figura 7). Se $\omega^* \ll \omega_0$, $\omega^* \ll \omega_I$, gli unici termini per il rilassamento di fase derivano dai termini *secolari*.

Le larghezze di riga dello spettro *ESR* sono usualmente espresse nella forma generale

$$T_2^{-1}(m) = A + B m + C m^2 \quad [24]$$

dove A , B e C (10) sono costanti cui contribuiscono i termini Zeeman e iperfine della Hamiltoniana [11], e, solo per il caso della costante A , anche il termine spin rotazionale (25).

E' comodo riesprimere le densità spettrali secondo la:

$$j_{ij}^{\alpha}(\omega) = \int_0^{\infty} dt \left\langle D_{i'j'}^{\alpha*}(0) D_{ij}^{\alpha}(-\tau) \right\rangle \exp[-i\omega\tau] \quad [25]$$

dove sono state usate le proprietà di ortogonalità delle matrici di Wigner:

$$\left\langle D_{i'j'}^{\alpha*}(0) D_{ij}^{\alpha}(\tau) \right\rangle = \delta_{\alpha\alpha} \delta_{ii} \delta_{jj} \int d\Omega_0 D_{i'j'}^{\alpha*}(\Omega_0) P(\Omega_0) \int d\Omega D_{ij}^{\alpha}(\Omega) P(\Omega) \int d\Omega\tau \quad [26]$$

e $P(\Omega_0|\Omega\tau)$ è la probabilità condizionale del processo di Markov che obbedisce alla master equation [9].

Le densità spettrali di interesse, che pilotano il rilassamento spin rotazionale, sono

$$\hat{j}_{ii}^{\omega}(\omega) = \int_0^{\infty} dt \left\langle \hat{\omega}_i(0) \hat{\omega}_i(-\tau) \right\rangle \exp[-i\omega\tau] \quad [27]$$

dove $\hat{\omega}$ è la velocità angolare. Le costanti A , B e C valgono:

$$A = A' + A'' \quad [28a]$$

$$\begin{aligned} A' = & \frac{2}{3} \left(\beta B F_Z^{20} \right)^2 j_{00}^2(0) + \frac{4}{3} \left(\beta B F_Z^{22} \right)^2 j_{02}^2(0) + \frac{1}{2} \left(F_I^{20} \right)^2 \operatorname{Re} \left\{ j_{00}^2 \left(\frac{\omega_I}{2} \right) \right\} + \\ & \left(F_I^{22} \right)^2 \operatorname{Re} \left\{ j_{02}^2 \left(\frac{\omega_I}{2} \right) \right\} + \left[\frac{7}{6} \left(F_I^{20} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\beta B F_Z^{20} \right)^2 \right] \operatorname{Re} \left\{ j_{00}^2(\omega_0) \right\} + \\ & \left[\frac{7}{3} \left(F_I^{22} \right)^2 + \left(\beta B F_Z^{22} \right)^2 \right] \operatorname{Re} \left\{ j_{02}^2(\omega_0) \right\} \end{aligned} \quad [28b]$$

$$\begin{aligned} A'' = & \frac{k_B T}{9} \left[\left(F_{SR}^{00} \right)^2 + \left(F_{SR}^{20} \right)^2 + 2 \left(F_{SR}^{22} \right)^2 \right] \times \\ & \operatorname{Re} \left\{ I_{xx} \left(j_{xx}^{\omega}(0) + j_{xx}^{\omega}(\omega_0) \right) + I_{yy} \left(j_{yy}^{\omega}(0) + j_{yy}^{\omega}(\omega_0) \right) + \right. \\ & \left. + I_{zz} \left(j_{zz}^{\omega}(0) + j_{zz}^{\omega}(\omega_0) \right) \right\} \end{aligned} \quad [28c]$$

$$\begin{aligned} B = & \beta B F_Z^{20} F_I^{20} \left[\frac{4}{3} j_{00}^2(0) + \operatorname{Re} \left\{ j_{00}^2(\omega_0) \right\} \right] + \\ & \beta B F_Z^{22} F_I^{22} \left[\frac{8}{3} j_{02}^2(0) + 2 \operatorname{Re} \left\{ j_{02}^2(\omega_0) \right\} \right] \end{aligned} \quad [29]$$

$$C = \left(F_I^{20} \right)^2 \left[\frac{2}{3} j_{00}^2(0) - \frac{1}{4} \operatorname{Re} \left\{ j_{00}^2 \left(\frac{\omega_I}{2} \right) \right\} - \frac{1}{12} \operatorname{Re} \left\{ j_{00}^2(\omega_0) \right\} \right] \\ + \left(F_I^{22} \right)^2 \left[\frac{4}{3} j_{02}^2(0) - \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ j_{02}^2 \left(\frac{\omega_I}{2} \right) \right\} - \frac{1}{6} \operatorname{Re} \left\{ j_{02}^2(\omega_0) \right\} \right] \quad [30]$$

In A, è stato isolato il contributo A'' che proviene dal termine spin rotazionale. In A'', le quantità I_{ii} sono le componenti principali del *tensore di inerzia* della molecola rotante e nel termine B, eq. [29], la lettera "B" nell'espressione a secondo membro indica il campo magnetico statico esterno.

Considerando la magnetizzazione trasversa di interesse nella spettroscopia ESR lineare, possono essere identificati due ulteriori regimi: il *regime di moto lento* (figura 8) ed il *regime di moto ultralento* (figura 9) dove la funzione di correlazione della magnetizzazione trasversale decade con un tempo T paragonabile a τ_c .

Come conseguenza, questi regimi di moto non permettono una netta definizione dei valori del tempo di rilassamento trasversale T_2 .

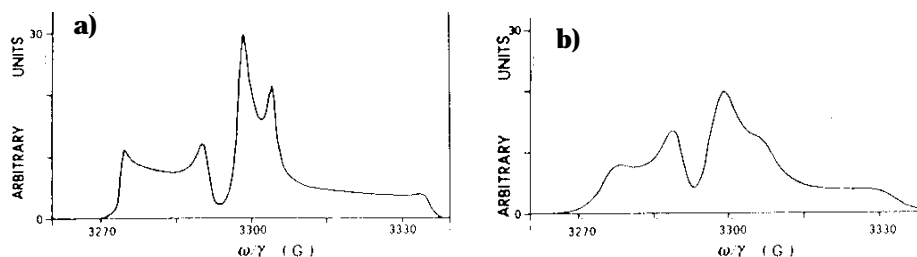


Figura 8 Forme di riga nel regime di moto lento. $g_{ZZ}=2.0027$, $g_{yy}=g_{xx}=2.0075$, $a_{ZZ}=32$ Gauss, $a_{yy}=a_{xx}=6$ Gauss, $D_{||}/D = 10$, a) $D = 0.15$ Gauss, b) $D = 1.5$ Gauss. γ è il fattore giromagnetico, g_{ii} e a_{ii} sono i valori principali dei tensori magnetici \bar{g} e \bar{a} , $D_{||}$ e D le componenti del tensore di diffusione (12).

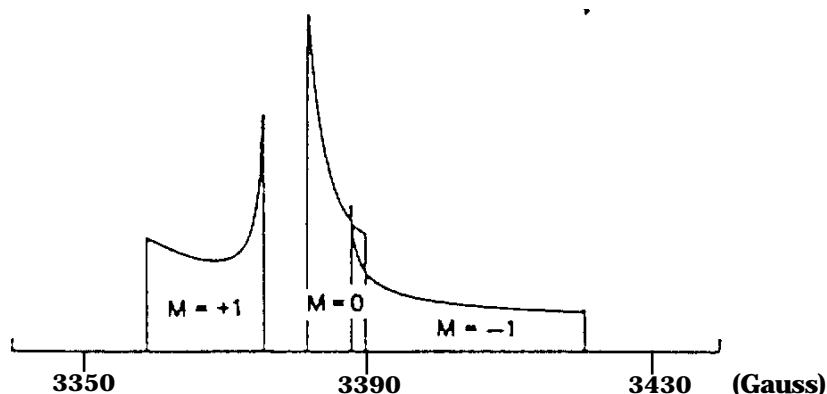


Figura 9 Forma di riga ESR per un radicale nitrossido. $g_{yy}=g_{xx}=2.0075$, $g_{ZZ}=2.0027$, $a_{yy}=a_{xx}=6$ Gauss, $a_{ZZ}=32$ Gauss. L'indice M si riferisce qui ai valori della componente iperfine nelle transizioni.

Mentre nel regime di moto rapido la forma di riga dipende solo dai valori dei tempi

microscopici, indipendentemente dal carattere della dinamica molecolare (24), nel regime di moto lento la forma di riga risulta essere molto sensibile ai dettagli del moto molecolare (26), (27) così come ai valori del tempo di correlazione microscopico.

Moto lento

Nonostante le difficoltà formali incontrate per la simulazione di forme di riga in regime di moto lento, questo problema ha stimolato l'attenzione dei ricercatori per oltre due decenni. L'interesse di questo regime di moto nasce, oltre che dalla necessità di estrarre informazioni da sistemi complessi quali macromolecole e matrici ad alta viscosità, dal fatto che i dettagli della dinamica microscopica influenzano profondamente gli spettri di risonanza magnetica elettronica in queste regioni di moto (26). Tali regioni sono caratterizzate dalla impossibilità di separare completamente i tempi microscopici molecolari da quelli macroscopici propri del sistema di spin.

Un contributo decisivo per il calcolo della forma di riga in regime di moto lento proviene dai risultati teorici ottenuti da H. Mori (28) riprendendo un'idea di M.C.Wang e G.E.Uhnlebek (29) secondo la quale ogni processo fisico può essere considerato come la proiezione di uno multidimensionale di *Markov* (13).

L'interesse rivolto ai processi markoviani nasce dalla semplicità della loro descrizione statistica che consente di scrivere l'equazione del moto della variabile lenta di interesse (*variabile rilevante*) per mezzo di equazioni differenziali stocastiche in cui l'effetto del bagno termico, cioè dell'insieme delle variabili irrilevanti molto veloci rispetto all'osservabile di interesse, è contratto in una opportuna funzione aleatoria.

L'idea di Mori è quella di costruire con tecniche proiettive, partendo dalla variabile di interesse A_0 , un set di variabili dinamiche $\{A_i\}$ che descrivano le variazioni lente del sistema, in modo da isolare, quando è possibile, la dinamica lenta da quella veloce. Ognuna delle A_i obbedisce (28) ad una equazione del moto rigorosa, formalmente analoga all'equazione di Langevin (13), che collega la dinamica della variabile i -ma a quella della $(i-1)$ -ma e $(i+1)$ -ma. La costruzione della gerarchia di stati A_i e delle relative equazioni del moto procede rigorosamente fino ad un generico passo n -mo dell'iterazione, a livello del quale la catena viene troncata, nell'ipotesi che la A_n sia veloce e che, per essa e per le successive, sia possibile una descrizione stocastica. Il set costituito dalla A_0 e dalle successive $(n-1)$ variabili costituisce un processo multidimensionale di Markov.

Il risultato rilevante ottenuto con questo algoritmo proiettivo consiste nella possibilità di ricavare la trasformata di Laplace della funzione di correlazione della variabile di interesse A_0 , da cui dipendono le forme di riga sperimentalmente osservate, in modo completamente analitico come frazione continua (30).

L'introduzione della descrizione stocastica delle variabili veloci del sistema si ripercuote sulla frazione continua, teoricamente infinita, in un troncamento all'ordine n -mo e nella comparsa di un termine fenomenologico che simula la parte restante della catena.

L'applicazione della teoria di Mori per il calcolo di forme di riga *ESR* non ha tuttavia avuto successo a causa della lenta convergenza della frazione continua e dei problemi numerici connessi.

Un approccio, che prende le mosse dall'equazione stocastica di Liouville e generalizza al caso non Hermitiano (13) la procedura proiettiva indicata da Mori, si è mostrato molto

efficace e versatile per la simulazione di forme di riga *ESR* di specie paramagnetiche in regime di moto lento in presenza e non di un potenziale orientante (12).

A partire dalla teoria della risposta lineare, in approssimazione di alti campi, la forma di riga può essere più convenientemente riscritta come trasformata di *Laplace* della funzione di autocorrelazione f

$$I(z) = \text{Re} \mathbb{L} \frac{\langle S_- S_+(t) \rangle}{\langle S_- S_+ \rangle} \quad [31]$$

Individuando negli angoli di *Eulero*, Ω , le variabili reticolari rilevanti (12), (31) e rinunciando ad una trattazione rigorosa dell'evoluzione temporale dell'operatore $S_+(t)$, il rigoroso superoperatore quantomeccanico iL :

$$iL = iH^x = [H, \] \quad [32]$$

è sostituito con un operatore dinamico efficace :

$$\Gamma = iH_A^x + iH_{AB}^x + \Gamma_\Omega^+ \quad [33]$$

dove l'espressione esplicita dell'operatore Γ_Ω , che descrive la legge di probabilità dell'orientazione molecolare, dipende dal modello riorientazionale adottato.

La $I(z)$ può essere ottenuta (12) introducendo un opportuno prodotto scalare

$$I(z) = \text{Re} \frac{\text{Tr}_{\{S\}} \left\{ \int d\Omega f(\Omega) \int dt e^{-zt} \rho_{\text{eq}}(\bar{S}, \bar{I}) S_- S_+(t) \right\}}{\text{Tr}_{\{S\}} \left\{ \int d\Omega f(\Omega) S_- S_+ \right\}} \quad [34]$$

dove $\rho_{\text{eq}}(\bar{S}, \bar{I})$ è la distribuzione di equilibrio del sistema di spin e $f(\Omega)$ quella dell'orientazione molecolare.

La generalizzazione della teoria di Mori è realizzata mediante la costruzione di una opportuna *gerarchia di stati biortogonali* che consente di estendere i risultati della teoria di Mori al caso non Hermitiano. La trasformata di *Laplace* della funzione di correlazione dell'osservabile di interesse $S_+(t)$ è di nuovo espressa come frazione continua, in cui tuttavia la presenza di Liouvilliani efficaci nell'equazione del moto degli stati della catena si manifesta in interazioni col bagno termico ad ogni livello dei termini di espansione della frazione continua (figura 10).

Questo fatto risulta in una convergenza superiore a quella di Mori: in quel caso infatti l'interazione col bagno termico veniva introdotta soltanto nell'ultimo termine con un troncamento scelto arbitrariamente.

L'eleganza dei risultati ottenuti con le tecniche proiettive della teoria di Mori e teoria di Mori generalizzata è dovuta sostanzialmente al fatto che consentono di individuare, tra tutte le possibili, *la miglior base di autofunzioni* (gli stati della catena) in cui sviluppare la variabile di interesse. In realtà una conoscenza diretta di tale set non è essenziale, poichè è stato dimostrato (12) che il calcolo dei termini di espansione della

frazione continua richiede solo la conoscenza dei momenti (13) della funzione di correlazione della variabile di interesse.

Nel caso della spettroscopia di risonanza magnetica elettronica, anche quest'ultimo risultato della teoria è rilevante: infatti, dimostrando la notevole velocità di convergenza ottenibile espandendo il profilo spettrale in una frazione continua i cui parametri sono calcolati in funzione dei momenti spettrali del profilo di riga di assorbimento, inquadra in modo preciso l'informazione contenuta in queste medie che teorie precedenti (vedi riferimenti in (12)) non riuscivano ne' a collocare teoricamente ne' ad interpretare fisicamente ai fini del calcolo delle forme di riga.

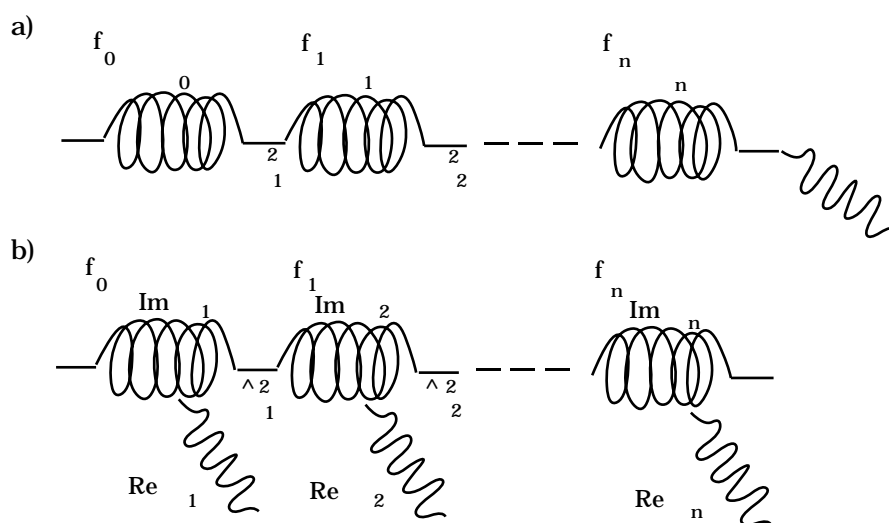


Figura 10 Interpretazione diagrammatica: a) catena di Mori: n oscillatori di frequenza f_i accoppiati con forza $\frac{1}{2}$. L'ultimo di essi è in contatto con il bagno termico tramite una forza fluttuante che origina il rilassamento delle variabili f_0, f_1, \dots ; la variabile di interesse f_0 sente l'agitazione termica attraverso una catena di oscillatori. b) catena di Mori nella teoria generalizzata: la presenza del Liouvilliano efficace non Hermitiano permette al bagno termico di operare su ogni singola variabile della catena e non più esclusivamente sull'ultima.

Il regime di *moto lento* che, per un sistema paramagnetico nitrossido, corre grosso modo nell'intervallo fra 10^{-9} e 10^{-7} s, risulta molto sensibile ai dettagli del moto molecolare (12).

E' utile chiarire le ragioni della sensibilità della spettroscopia ESR ai modelli rotazionali nella regione di moto lento. Infatti, diverse tecniche spettroscopiche, per esempio rilassamento dielettrico, la risonanza magnetica nucleare, lo scattering di luce e di neutroni, sono in grado di investigare moti rotazionali. Tuttavia, usualmente la loro caratterizzazione è piuttosto difficile ed è normalmente ottenuta solo un'informazione molto parziale.

L'informazione sulla dinamica reticolare rilevante è condensata, avendo assunto una descrizione stocastica in termini della orientazione molecolare Ω , sulla probabilità di singoletto e condizionale, $P(\Omega_0)$ e $P(\Omega_0|\Omega\tau)$ del processo di Markov. L'espansione della proprietà condizionale $P(\Omega_0|\Omega\tau)$ sulla base di matrici di Wigner fornisce una serie infinita, per cui la conoscenza della probabilità condizionale implica la conoscenza delle

funzioni di correlazione [26] di tutti i ranghi.

E' usualmente impossibile raggiungere una così grande quantità di informazione. In molti esperimenti, il segnale è proporzionale alle medie di insieme della forma $\langle D_{0,0}^l \rangle$, con $l = 1$, come nel rilassamento dielettrico e nell'assorbimento infrarosso o con $l=2$, come nella spettroscopia Raman, nella depolarizzazione di fluorescenza e nell'effetto Kerr (32). Essi selezioneranno allora solo un termine dell'espansione della probabilità condizionale. Se, da un lato, questa selezione è significativa per la interpretazione dei dati, allo stesso tempo risulta in una limitazione per l'informazione approfondita sul processo dinamico.

Nel caso della risonanza magnetica, differentemente dalle tecniche citate, l'osservabile molecolare non sta nel riferimento molecolare. Ciò implica che la riorientazione molecolare Ω non è collegata in maniera semplice alla orientazione della magnetizzazione.

Il segnale non può essere quindi espresso in modo semplice in termini delle medie di insieme $\langle D_{mn}^l \rangle$ e ci si attende che contribuiscano molti termini dell'espansione con differente rango l (21), (24). Anche se, a prima vista, questa caratteristica sembra complicare l'interpretazione, in realtà ne deriva un miglioramento nella caratterizzazione del moto rotazionale.

E' da notare che nel regime di moto rapido, l'effetto di media dovuto a una rapida riorientazione implica una perdita di informazione su Ω : la forma di riga, infatti, dipende solo dalle funzioni di correlazione di rango 2.

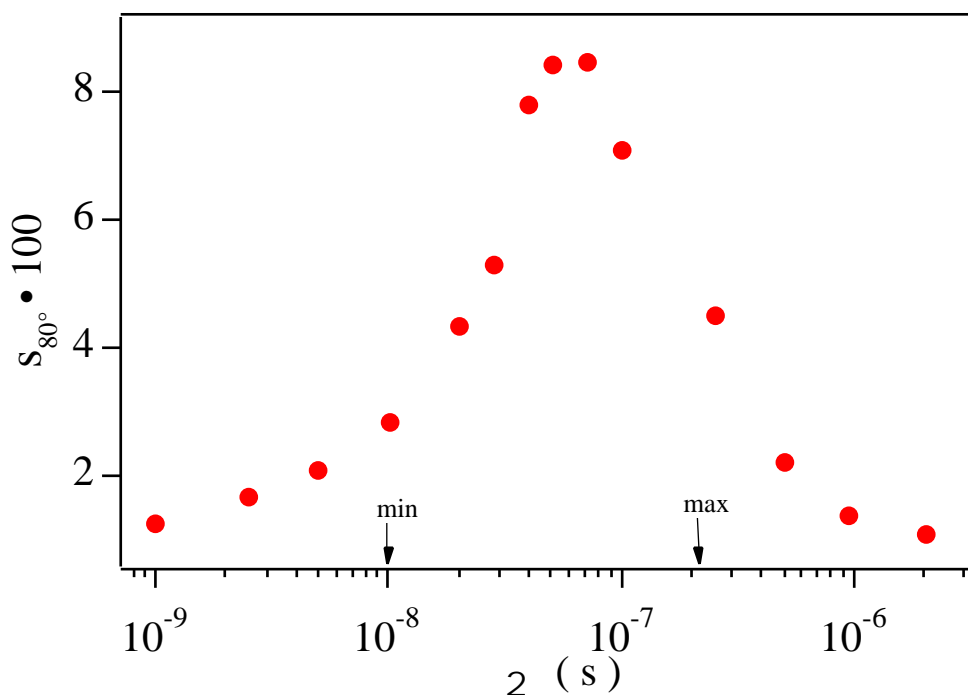


Figura 11 Grafico di sensibilità di s_{80° in funzione del tempo di correlazione τ_2 per uno spin probe nitrossido. (Nel calcolo della forma di riga: $g_{xx}= 2.0086$, $g_{yy}=2.0058$, $g_{zz}=2.0019$, $a_{xx}= 9 \text{ Gauss}$, $a_{yy}= 6 \text{ Gauss}$, $a_{zz}= 33.85 \text{ Gauss}$, espressi nel sistema di riferimento magnetico. Sia $L_{80^\circ}^J(B)$ che $L^D(B)$ sono convoluti con una Gaussiana di larghezza $\Delta\omega_G = 1 \text{ Gauss}$ (36).

La sensibilità della forma di riga dell'ESR lineare al carattere stocastico di Ω è esemplificata confrontando le forme di riga ESR $L_\phi^J(B)$ e $L^D(B)$ calcolate rispettivamente sotto l'assunzione che un spin probe sferico esegua salti molecolari di dimensioni ϕ o che si riorienti in modo diffusivo (33) (figura 11). Il confronto è realizzato definendo la quantità s_ϕ come:

$$s_\phi(\tau_2) = \left\{ \lim_{\delta B \rightarrow 0} \delta B^{-1} \int_{B_0 - \delta B/2}^{B_0 + \delta B/2} dB [L_\phi^J(B) - L^D(B)]^2 \right\}^{1/2} \quad [35]$$

dove τ_2 è il tempo di correlazione della funzione di correlazione della matrice di Wigner di rotazione D_{00}^2 . Poichè $L_\phi^J(B)$ e $L^D(B)$ sono entrambe normalizzate ad una altezza massima unitaria, s_ϕ fornisce la deviazione media frazionaria fra le due forme di riga rispetto al massimo stesso.

Figura 11 mostra la dipendenza della sensibilità s_{80° da τ_2 nel caso di spin probe nitrossidi. s_{80° presenta un picco fra τ_{min} e τ_{max} , definiti come $\tau_{min} = 2\pi / (\gamma \Delta_{max})$ e $\tau_{max} = 2\pi / (\gamma \Delta_{min})$, dove Δ è dell'ordine di grandezza dell'ampiezza dei campi fluttuanti, eq. [21]. E' evidente che quasi su due decadi la spettroscopia ESR lineare è in grado di discriminare effettivamente fra differenti modelli del moto rotazionale. La massima sensibilità è maggiore dell'8 %.

Il moto rotazionale della molecola paramagnetica può essere studiato tramite la accurata simulazione numerica di forme di riga ESR. I parametri di ingresso sono i valori dei tensori magnetici, estratti da misure e relative simulazioni in regime di moto ultralento, ed i parametri del modello rotazionale.

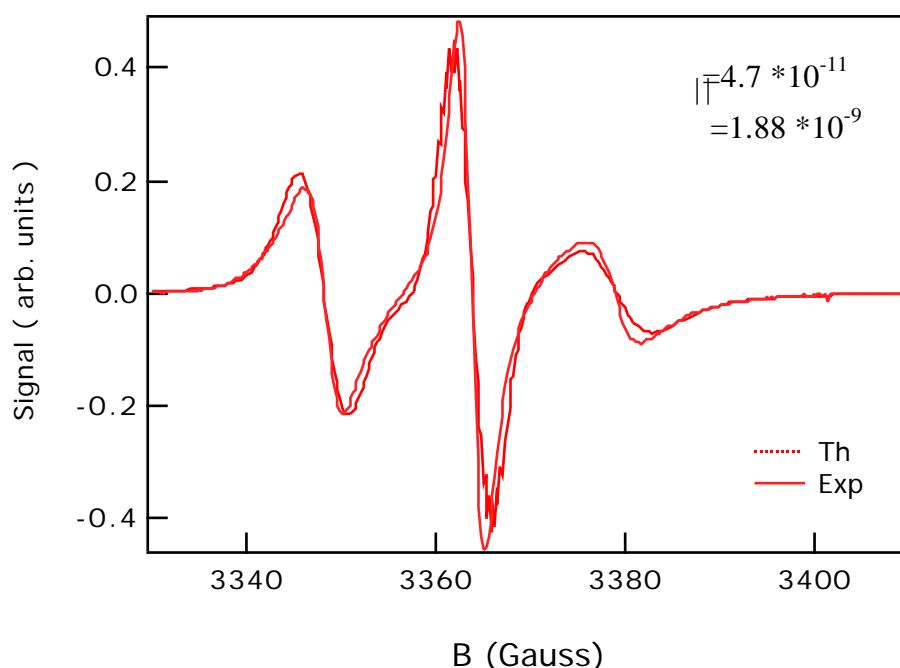


Figura 12a Spettro sperimentale a confronto con il teorico per il sistema *tempo/PA* calcolato utilizzando il modello riorientazionale anisotropo.

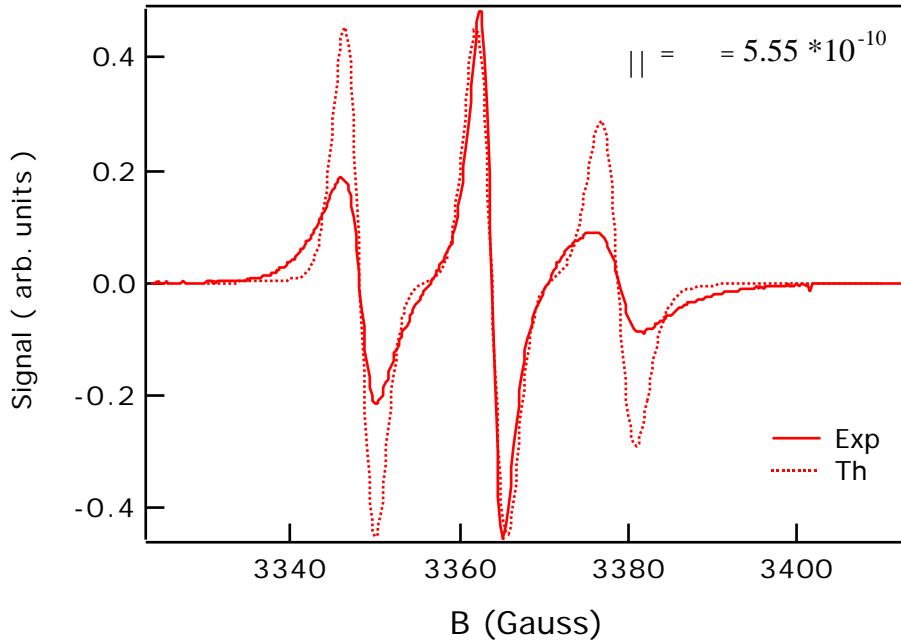


Figura 12b Spettro sperimentale a confronto con il teorico per il sistema *tempo*/PA calcolato utilizzando il modello riorientazionale isotropo.

Come esempio, nelle figure 12 è mostrato lo spettro sperimentale ($T=323\text{ K}$) per la riorientazione per della sonda nitrossidosonda *tempo* disciolta in un materiale polimerico (acronimo *PA*). In figura 12a e figura 12b sono confrontati con lo sperimentale rispettivamente uno spettro simulato che utilizza un modello di riorientazione anisotropico (tempi di riorientazione di spinning e di tumbling) ed uno spettro simulato che utilizza un modello isotropo di riorientazione molecolare.

La capacità di discriminare tra differenti modelli nel caso della sonda *tempo* disciolta in un materiale viscoso di basso peso molecolare, l'*ortoterfenile* (*OTP*), è mostrata in figura 13 dove la forma di riga sperimentale è paragonata a quella teorica assumendo una riorientazione di tipo diffusivo $L^D(\omega)$ (piccoli angoli) o a salti $L_\phi^J(\omega)$ (grandi angoli).

Nel calcolo di $L_\phi^J(\omega)$, i parametri aggiustabili sono il tempo di residenza τ e la ampiezza del salto ϕ , ed entrambi sono stati variati per riprodurre, con le curve teoriche, quelle sperimentali. Nel calcolo di $L^D(\omega)$ è stato variato solo il valore del coefficiente di diffusione definito dalla relazione $D=1/6\tau^2$. Più in generale,

$$D = \frac{1}{I(I+1) \tau_l} \quad [36]$$

dove τ_l è il tempo di correlazione della matrice di Wigner D_{00}^I .

Va osservato che nel caso della sonda *tempo* disciolta in *OTP*, i migliori risultati della procedura di fit sono stati ottenuti per *simmetria sferica* del tensore di diffusione, in accordo con studi precedenti effettuati su liquidi non polari e non strutturati (34).

Dalla figura è evidente che i dati sperimentali ben si accordano con le previsioni del

modello a salti, $L_{80^\circ}^J(\omega)$, per un intervallo di circa 50 gradi intorno alla temperatura di transizione vetrosa.

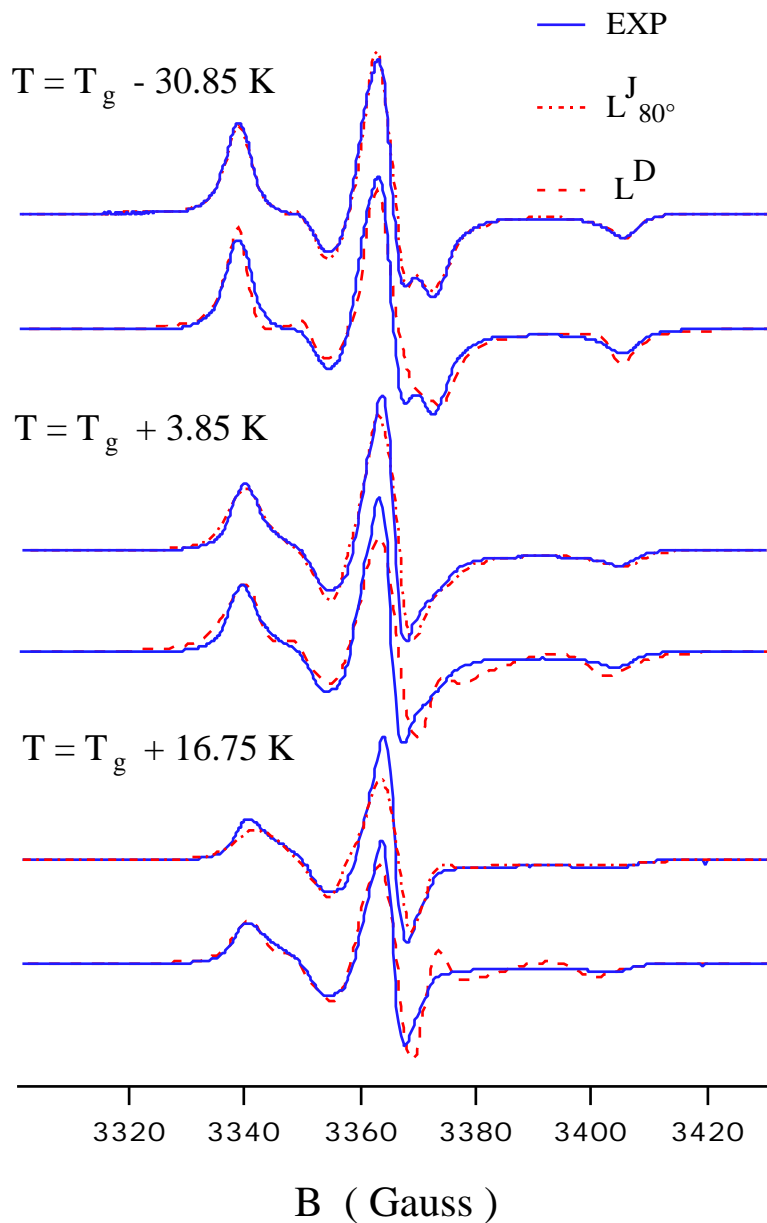


Figura 13 Paragone tra forma di riga ESR lineare sperimentale e best fits secondo il modello a salti e diffusionale, $L_{\phi}^J(\omega)$ e $L^D(\omega)$ rispettivamente per la sonda *tempo* in OTP. In alto: $\tau_2^D = \tau_2^J = 2.8 \cdot 10^{-8}$ s, $w_J = w_D = 1$ G ($w=1/T_2$); in mezzo: $\tau_2^D = \tau_2^J = 1.5 \cdot 10^{-8}$ s, $w_J = w_D = 1$ G; in fondo: $\tau_2^D = \tau_2^J = 9.15 \cdot 10^{-9}$ s $w_J = 0.75$, $w_D = 0.7$ G (27).

Per campioni allineati, la forma di riga ESR dipende dal potenziale orientante. L'ordine orientazionale e il processo di riorientazione molecolare hanno differenti effetti sul profilo della forma di riga ESR. Il primo influenza principalmente la intensità del picco, il secondo la larghezza. Per una corretta strategia di fit è utile registrare spettri ESR a temperatura costante per differenti valori dell'angolo tra

direttore e campo magnetico esterno, in modo da avere un set di curve sperimentali che devono essere simultaneamente riprodotte dallo stesso set di parametri (tensori magnetici, coefficienti di diffusione,...).

In figura 14 sono riportati spettri sperimentali e teorici della molecola paramagnetica nitrossido *colestano* in un materiale polimerico liquido cristallino (acronimo *PA2*) (35) per $\beta = 0$ e $\beta = \pi/2$. E' da notare la dipendenza della forma di riga dal valore dell'angolo β tra direttore e campo magnetico statico esterno.

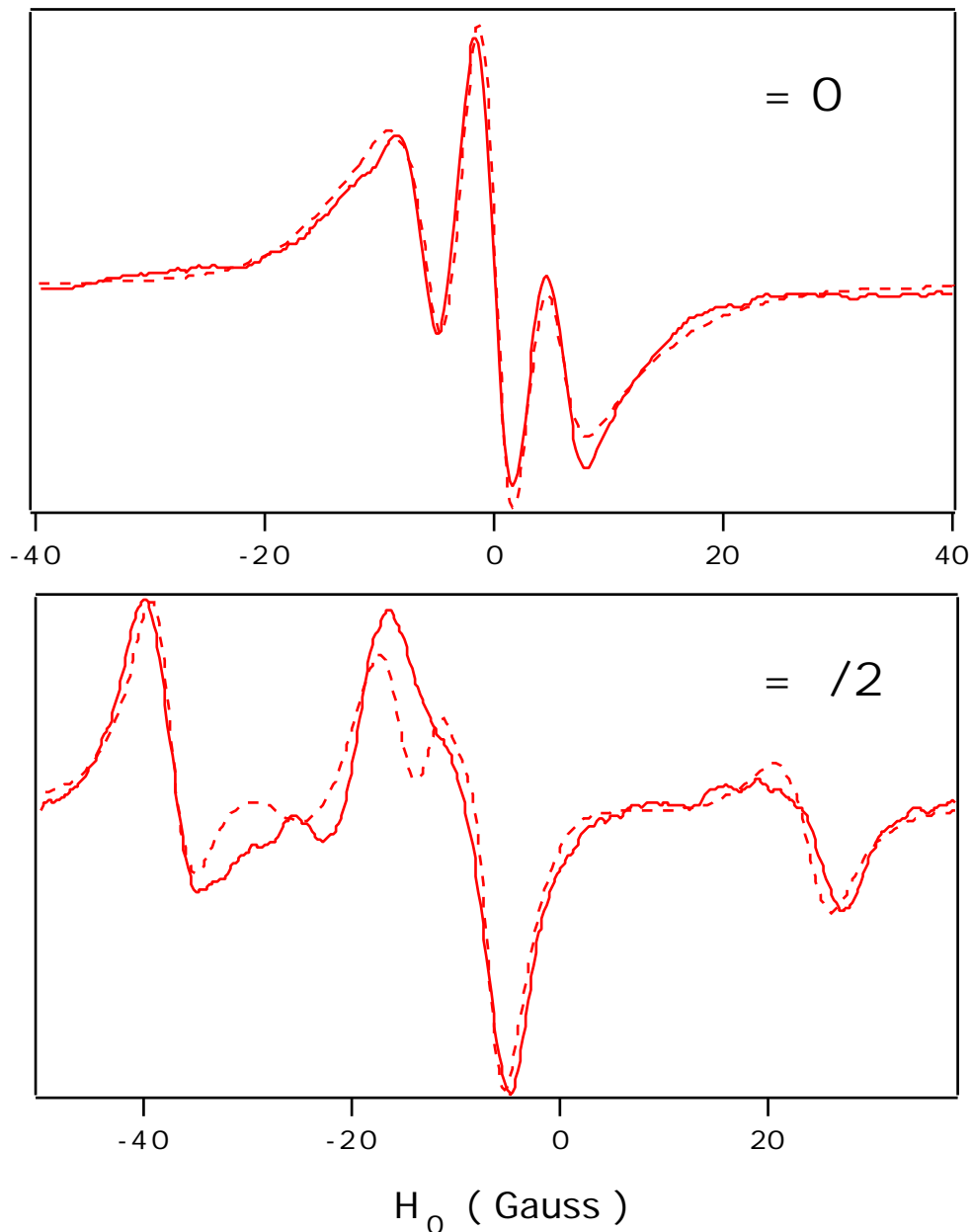


Figura 14 Confronto forma di riga sperimentale in *PA2* uniformemente orientato a $T = 294.1$ K (linea continua) e il best fit (tratteggio) per differenti valori dell'angolo β tra direttore e campo magnetico. $D_{\parallel} = 3.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $D_{\parallel}/D_{\perp} = 10$, $\langle P_2 \rangle = 0.82$.

Le simulazioni della forma di riga forniscono informazioni sul valore dei tempi di correlazione rotazionali (o anche dei coefficienti di diffusione), sull'andamento di questi

ultimi in funzione della temperatura ed anche della storia termica dei materiali. Nel caso di materiali orientati, simulazioni di forme di riga ESR forniscono inoltre informazioni sul grado di ordine presente, espresso dal parametro d'ordine, nonché sul suo andamento in funzione della temperatura.

Nella figura 15 sono presentati gli andamenti dei tempi di correlazione relativi al moto di spinning in funzione della temperatura in un intervallo che comprende la temperatura di transizione vetrosa T_g per la riorientazione della sonda *colestano* in PA (35) sottoposto a due differenti trattamenti termici in modo da ottenere un campione amorfo ed uno semicristallino.

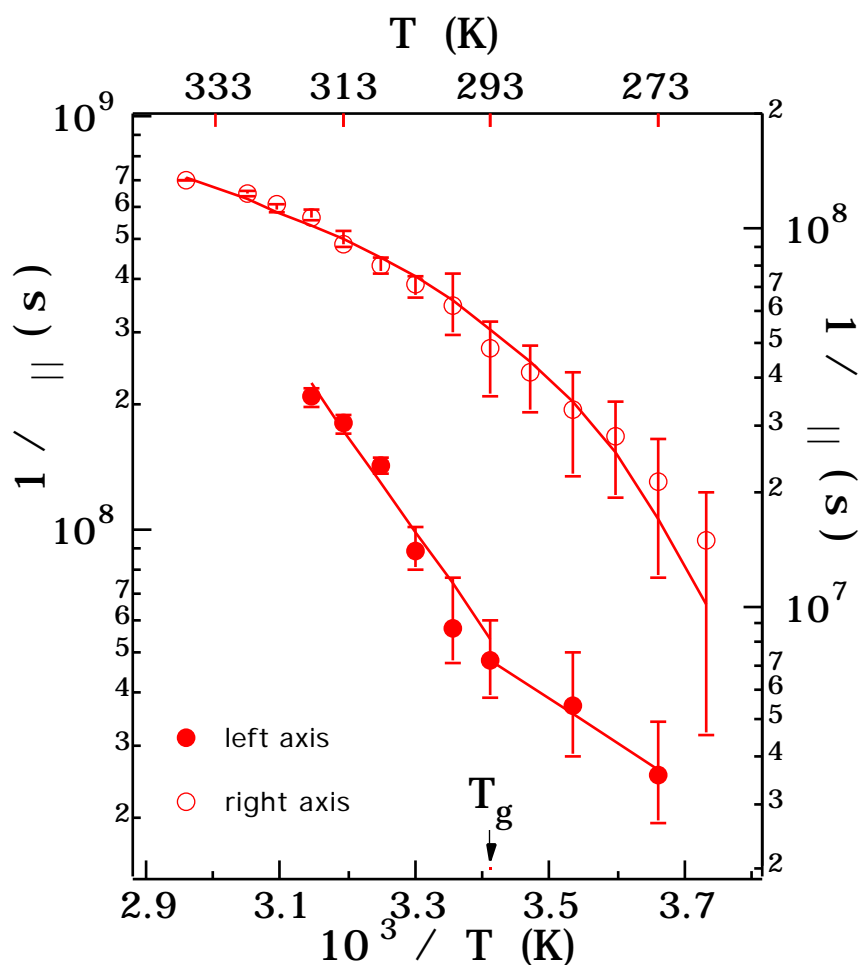


Figura 15 Andamento dei tempi di correlazione di spinning per il campione amorfo (o) e ricotto (•) per 10 giorni a $T_g + 5$ K. Le curve sovrapposte sono le curve di best fit calcolate secondo una legge di Vogel-Fulcher nel caso amorfo ed un processo doppiamente attivato nel caso ricotto .

E' da notare come, nella zona di temperature più basse, i valori dei tempi di correlazione calcolati dalla simulazione di spettri di moto lento siano affetti da errori maggiori, evidenziando le difficoltà incontrate dalla spettroscopia lineare quando si vogliono estrarre informazioni dinamiche nei regimi di moto più lenti.

Campioni amorfi (o) presentano un andamento dei tempi di correlazione senza discontinuità attraverso la temperatura di transizione vetrosa.

La legge di *Vogel Fulcher* $\frac{1}{\tau} \exp\left[-\frac{T_a}{T-T_b}\right]$ riproduce l'andamento dei processi di diffusione microscopica con valori dei parametri di fit $T_a = 111 \pm 4 \text{ K}$ e $T_b = 238 \pm 5 \text{ K}$.

Tale legge è tipica dell'andamento della viscosità di shear con la temperatura di molti sistemi in grado di formare vetri (36) ed è usualmente interpretata come un segnale della presenza di rilassamento strutturale cooperativo.

La dipendenza dal grado di cristallizzazione della matrice polimerica, si manifesta con un cambiamento nella forma della dipendenza in temperatura dei valori dei tempi di correlazione di spinning (•) per il campione sottoposto ad una ricottura di 10 giorni (37). Risulta riprodotta assumendo una doppia attivazione di energie $\Delta E = 41 \pm 4 \text{ kJ/mole}$ e $\Delta E = 20 \pm 10 \text{ kJ/mole}$ per le zone di temperatura rispettivamente superiore ed inferiore alla temperatura di transizione vetrosa. Quest'ultima segna il passaggio tra le due leggi di *Arrhenius*.

La figura 16 presenta l'Arrhenius plot del tempo di correlazione rotazionale di spinning (rotazione intorno all'asse molecolare) $\tau_{||}$ del *colestano* (che esibisce anche un moto di tumbling, cioè di rotazione dell'asse molecolare) in *PA2* orientato. La dipendenza in temperatura è ben descritta da una legge di doppia attivazione con energie 18 kJ mol^{-1} e 89 kJ mol^{-1} . Il "ginocchio", prossimo alla temperatura di fusione del polimero, è un chiaro indizio di presenza di una frazione cristallina nel materiale polimerico.

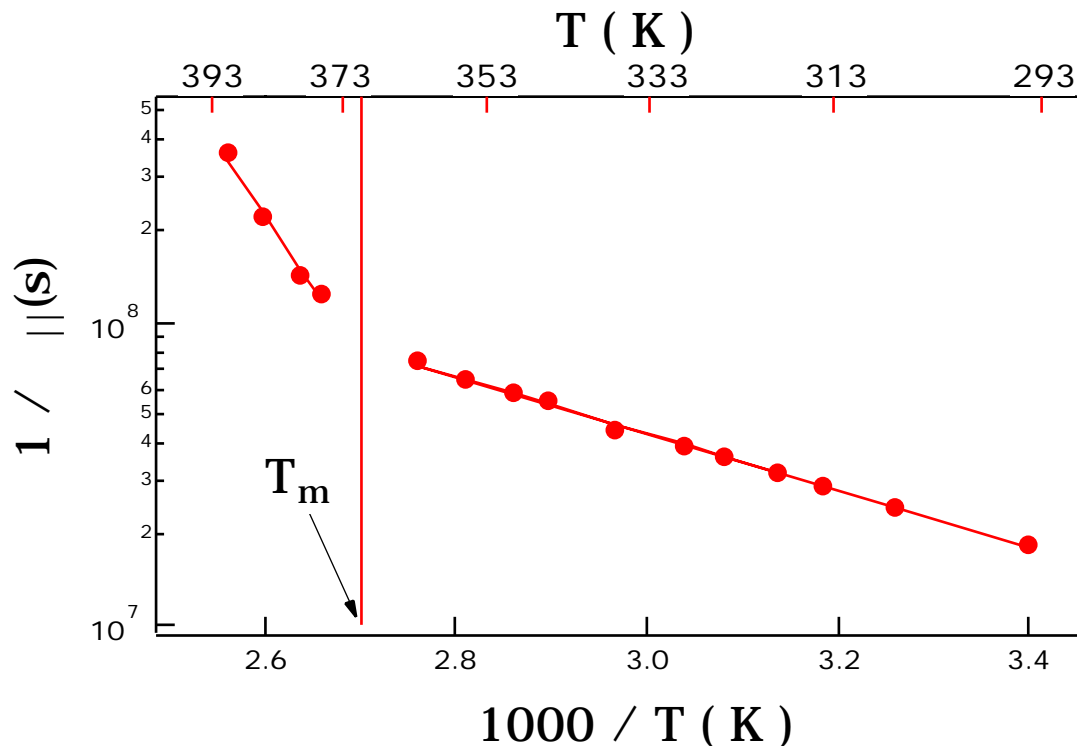


Figura 16 Dipendenza in temperatura del tempo di correlazione di spinning del *colestano* in *PA2* orientato (38).

La figura 17 riporta l'andamento in temperatura del parametro d'ordine $\langle P_2 \rangle$, ottenuto assumendo un potenziale orientante alla Maier e Saupe (19).

Deve essere notato che il parametro d'ordine del *colestano* satura ad un valore costante vicino e sotto la temperatura di transizione vetrosa T_g . Tale aspetto è una manifestazione della possibilità dei materiali polimerici liquido cristallini di congelare l'ordine orientazionale nella fase vetrosa.

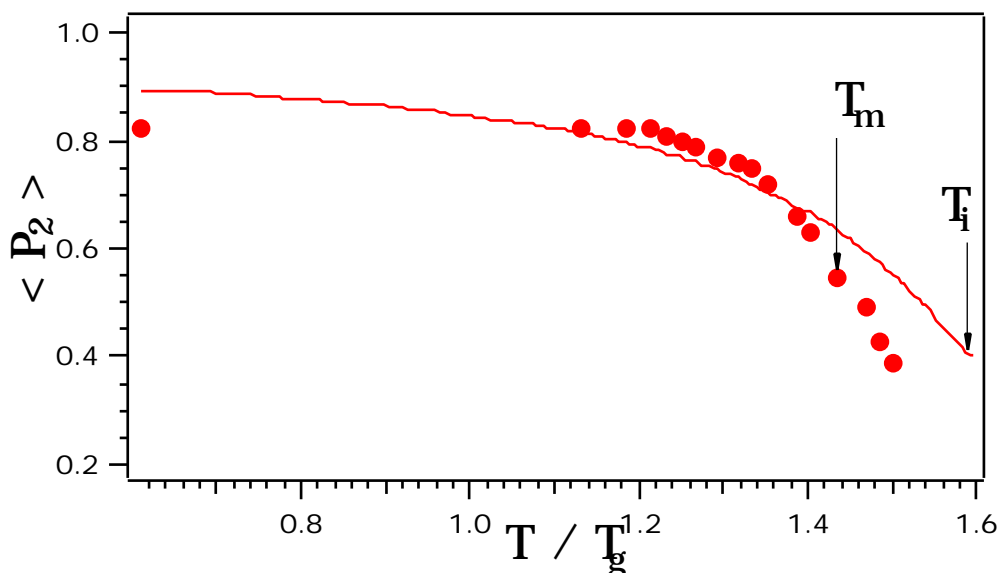


Figura 17 Dipendenza in temperatura del parametro d'ordine $\langle P_2 \rangle$ del probe *colestano* in PA2 orientato. La curva sovrapposta riporta le previsioni del modello di Maier-Saupe (38).

Regime di moto ultralento

In molti materiali di interesse, quali polimeri o materiali biologici, le elevate viscosità conducono i tempi microscopici a valori confrontabili con i tempi di osservazione macroscopica. In particolare, quando i tempi microscopici superano l'inverso del valore della minore anisotropia magnetica presente, la spettroscopia ESR diventa insensibile alla dinamica molecolare e non è più in grado di distinguere una fase altamente viscosa da una completamente immobilizzata. La forma di riga risultante usualmente definita come *spettro di polvere*, è determinata dalle anisotropie dei tensori magnetici (3). Infatti, i campi magnetici locali, non essendo più modulati dal moto molecolare, presentano una distribuzione di valori statici che riflette la distribuzione angolare della specie paramagnetica in soluzione. Anche in assenza di allargamento della forma di riga del singolo pacchetto di spin, lo spettro di assorbimento risulta essere la convoluzione di una distribuzione continua di linee centrate alle frequenze dei singoli pacchetti di spin ed è, perciò, allargato disomogeneamente.

Per il singolo radicale paramagnetico, individuato dalla terna di angoli di *Eulero* $\Omega = (\chi, \theta, \phi)$, ed assumendo per \bar{g} ed \bar{a} la stessa terna di assi principali, la Hamiltoniana di spin può essere scritta (1), (3) al prim'ordine nel termine iperfine

$$H_S = \mu_0 g_{eff}(\Omega) B S_z + a_{eff}(\Omega) I_z S_z \quad [37]$$

dove

$$g_{\text{eff}}(\Omega) = \left[g_{xx}^2 \text{sen}^2\theta \cos^2\varphi + g_{yy}^2 \text{sen}^2\theta \text{sen}^2\varphi + g_{zz}^2 \cos^2\theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad [38]$$

$$a_{\text{eff}}(\Omega) = \frac{1}{g_{\text{eff}}(\Omega)} \left[(g_{xx}^2 a_{xx}^2 \cos^2\varphi + g_{yy}^2 a_{yy}^2 \text{sen}^2\varphi) \text{sen}^2\theta + g_{zz}^2 a_{zz}^2 \cos^2\theta \right]^{\frac{1}{2}}$$

Per elevati campi magnetici statici, la parte anisotropa della Hamiltoniana di spin, cioè la parte che nasce dalla contrazione dei tensori di rango 2, è piccola rispetto alla parte isotropa della interazione Zeeman (tensori di rango 0). Questa condizione consente di trascurare in regime rigido tutti i termini della Hamiltoniana di spin che non commutano con S_z cioè i termini non secolari (3), (39). In questa approssimazione

$$g_{\text{eff}}(\Omega) = \left[g_{xx} \text{sen}^2\theta \cos^2\varphi + g_{yy} \text{sen}^2\theta \text{sen}^2\varphi + g_{zz} \cos^2\theta \right] = \eta(\Omega) \quad [39]$$

$$a_{\text{eff}}(\Omega) = \left[(a_{xx}^2 \cos^2\varphi + a_{yy}^2 \text{sen}^2\varphi) \text{sen}^2\theta + a_{zz}^2 \cos^2\theta \right]^{\frac{1}{2}} = \lambda(\Omega)$$

e, per un sistema di spin con $S=1/2$ e $I=1$, ogni valore della terna di angoli $\Omega_{M_L} = (\chi, \theta, \phi)$ definisce un singolo pacchetto di spin e le frequenze di risonanza (schema analogo a quello della figura 2):

$$\omega(m, \Omega) = \frac{2\pi}{h} \left[\mu_0 \eta(\Omega) B + \lambda(\Omega) m \right] \quad [40]$$

La forma di riga complessiva, dovuta ai contributi su tutte le possibili terne di angoli di *Eulero* pesati con un'opportuna funzione di distribuzione $f(\Omega)$, può essere ricavata anche come limite della $I(z)$ [31] al tendere all'infinito dei tempi di correlazione

$$I(\omega) = \text{Re} \int_{\Omega} d\chi d\cos\theta d\varphi \frac{\exp\left\{\frac{3}{2}\xi(\cos\theta \cos\beta + \text{sen}\theta \text{sen}\beta \cos\chi)^2\right\}}{i\left[\omega - \frac{2\pi}{h} \left(\mu_0 \eta(\Omega) B + \lambda(\Omega) I_z\right)\right] + \frac{1}{T_2}} \quad [41]$$

Nella [41], sono stati introdotti l'espressione esplicita della $f(\Omega)$, valida per solventi isotropi ($\xi=0$) e per solventi anisotropi uniassiali ($\xi \neq 0$)¹, e un termine fenomenologico $1/T_2$ che rende conto dell'allargamento di riga dovuto ad interazioni diverse da quella Zeeman ed iperfine. In particolare, l'espressione di $f(\Omega)$ è ottenuta esprimendo $P_2(\tilde{x})$, con \tilde{x} coseno tra l'asse di simmetria della molecola cilindrica e quello della mesofase, attraverso le rotazioni che collegano il sistema del laboratorio al molecolare e il sistema del direttore al laboratorio (vedi figura 6).

In realtà, fattori di allargamento di riga disomogenei dovuti a difetti, inomogeneità, impurezze del solvente ed all'interazione superiperfine non risolta, vengono a sovrapporsi all'allargamento omogeneo del moto residuo, rendendo discutibile la forma di riga *Lorentziana*. In questo caso è conveniente rappresentare la forma di riga con una

¹ ξ è il parametro di interazione che rappresenta il coefficiente di proporzionalità tra il potenziale alla Maier e Saupe ed il parametro d'ordine

Gaussiana; lo spettro di assorbimento risulta:

$$I(\omega) = \int d\chi d\cos\theta d\varphi \exp\left\{\frac{3}{2}\xi(\cos\theta \cos\beta + \sin\theta \sin\beta \cos\chi)^2\right\} * \exp\left\{-\ln 2 \left[\omega - \frac{2\pi}{h}(\mu_0 \eta(\Omega)B + \lambda(\Omega)I_z)\right]^2 T_2^2\right\} \quad [42]$$

dove, come in precedenza, $1/T_2$ è il termine fenomenologico che simula l'allargamento disomogeneo della singola riga di assorbimento.

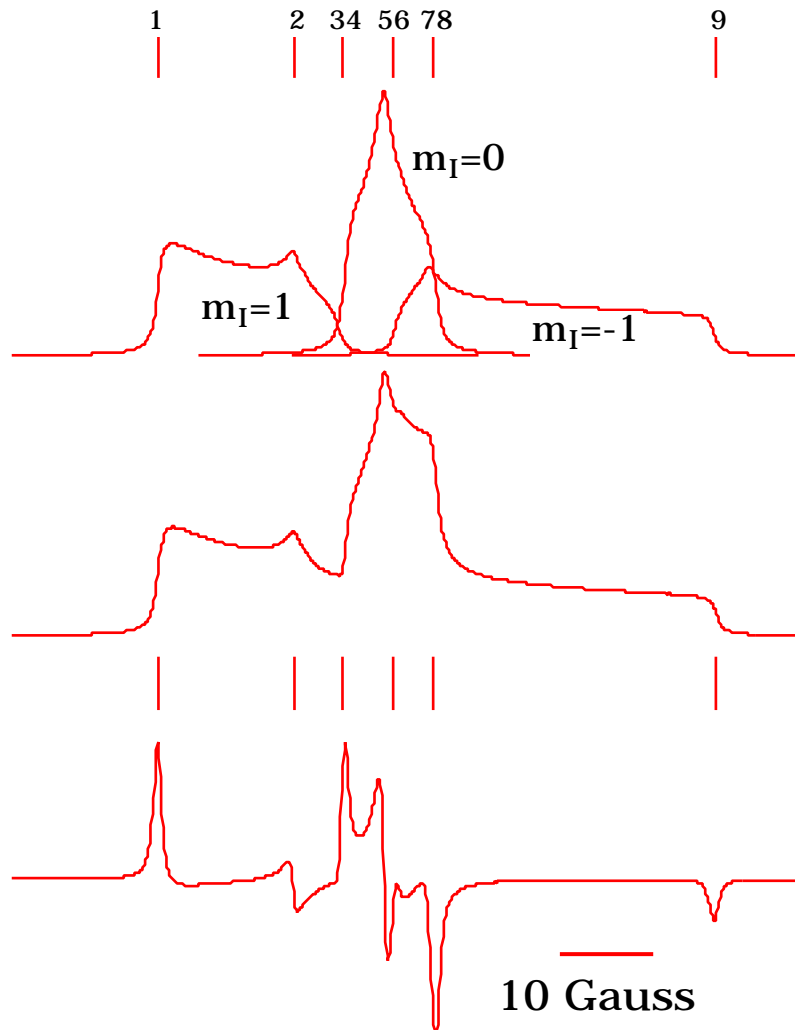


Figura 18 Visione dettagliata dello spettro ESR di una specie nitrossido non assiale. In alto: assorbimento delle singole componenti iperfine; in mezzo: spettro di assorbimento; in basso: forma di riga in derivata prima. I turning points sono elencati nella tabella 3. $B = 3500$ Gauss, $T_2^{-1} = 0.5$ Gauss, $g_{xx} = 2.0025$, $g_{yy} = 2.0081$, $g_{zz} = 2.0057$, $a_{xx} = 29.8$ Gauss, $a_{yy} = 5.5$ Gauss, $a_{zz} = 4.8$ Gauss, (40).

Lo spettro $I(\omega)$ di polveri mostra dettagli di rilievo quando ω è prossima ai $3(2I + 1)$ turning points, che si presentano alle frequenze di risonanza

$$\omega_i(m) = g_{ii} \beta B + m_I a_{ii} \quad [43]$$

e che possono essere interpretati o come gli estremi della distribuzione di frequenze risonanti o come i punti dove $I(\omega)$ è massimo.

La forma di riga ESR di una sonda nitrossido disciolta in una matrice "congelata" non orientata è mostrata in figura 18 dove è indicata la posizione dei nove turning points dello spettro, elencati in Tabella 3. E' interessante notare che i turning points sono sempre segnalati da massimi o minimi nello spettro ESR in derivata prima, cosa che rende più facile individuare il loro posizionamento.

T.P.	B
1	$(g_{xx} B + a_{xx})$
2	$(g_{yy} B + a_{yy})$
3	$(g_{zz} B + a_{zz})$
4	$(g_{yy} B)$
5	$(g_{zz} B)$
6	$(g_{yy} B - a_{yy})$
7	$(g_{zz} B - a_{zz})$
8	$(g_{xx} B)$
9	$(g_{xx} B - a_{xx})$

Tabella 3 Lista dei turning points dello spettro ESR di figura 18 (40).

Dall'analisi degli spettri di polveri ESR, possono essere ottenute informazioni statiche. I valori principali dei tensori magnetici possono essere determinati combinando in maniera appropriata le posizioni e le distanze mutue dei turning points (Tabella 3). Per esempio, $2a_{xx}$ misura la distanza tra i turning points 1 e 9, dati approssimativamente dalla distanza tra i picchi più separati dello spettro ESR in derivata prima, mentre la posizione del picco corrispondente al turning point 8 consente la valutazione di g_{xx} . In linea di principio, tutti i parametri magnetici possono essere valutati dalla posizione dei turning points. In pratica, questa procedura è ostacolata dall'allargamento dello spettro che, in banda X, nasconde i dettagli spettrali di interesse. Come dato di fatto, per spettri di polveri di campioni isotropi, solo g_{xx} e a_{xx} possono essere misurati, i termini rimanenti devono essere estratti calcolando appropriatamente la forma di riga (40).

Spettri di polveri di campioni orientati permettono (40) di ottenere informazioni sul valore delle altre componenti dei tensori magnetici di interesse. La figura 19 mostra lo spettro di polveri orientato per differenti valori del potenziale orientante e per il direttore parallelo ($\beta = 0$) od ortogonale ($\beta = \pi/2$) al campo magnetico statico della sonda *colestano* in PA2. In particolare, indicando con il tilde i valori estratti direttamente dallo spettro sperimentale, per $\beta = 0$ e $\beta = \pi/2$ si ottiene $2\tilde{a}_{zz}$, $2\tilde{a}_{zz}$ e $2\tilde{a}_{yy}$, $2\tilde{a}_{yy}$ rispettivamente. Se $\beta = \pi/2$, la distanza tra i picchi più esterni fornisce $2\tilde{a}_{xx}$, $2\tilde{a}_{xx}$.

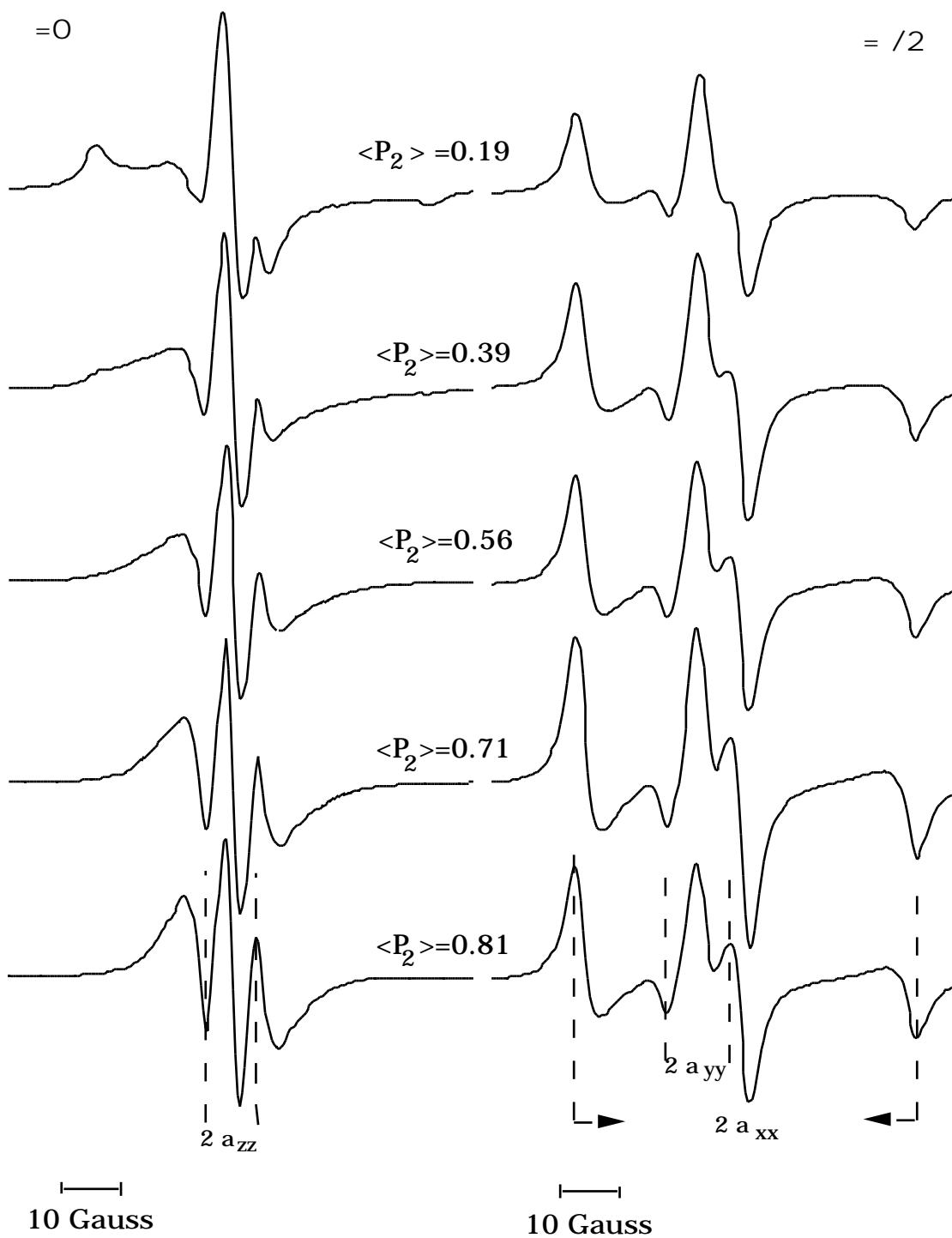


Figura 19 Spettro di polveri in derivata prima di un nitrossido per diversi valori del parametro $\langle P_2 \rangle$. Il direttore è parallelo ($\beta = 0$) o ortogonale ($\beta = \pi/2$) al campo magnetico statico $B = 3363$ Gauss. $T_2^{-1} = 2.5$ Gauss, $g_{xx} = 2.0025$, $g_{yy} = 2.0075$, $g_{zz} = 2.0058$, $a_{xx} = 30.2$ Gauss, $a_{yy} = 6.5$ Gauss, $a_{zz} = 5.0$ Gauss.

Infine, la posizione dei punti medi usati per misurare a_{xx} , a_{yy} and a_{zz} forniscono \tilde{g}_{xx} , \tilde{g}_{yy} , \tilde{g}_{zz} e \tilde{g}_{zz} , \tilde{g}_{zz} , rispettivamente.

La larghezza del pacchetto di spin T_2^{-1} può essere determinata ricorrendo al profilo di assorbimento ESR in derivata seconda nei turning points 1 e 9 (41). Qui, la curva presenta un aspetto a derivata prima con una larghezza picco picco ΔH_{pp} (figura 20) tale che:

$$T_2^{-1} \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta H_{pp} \quad [44]$$

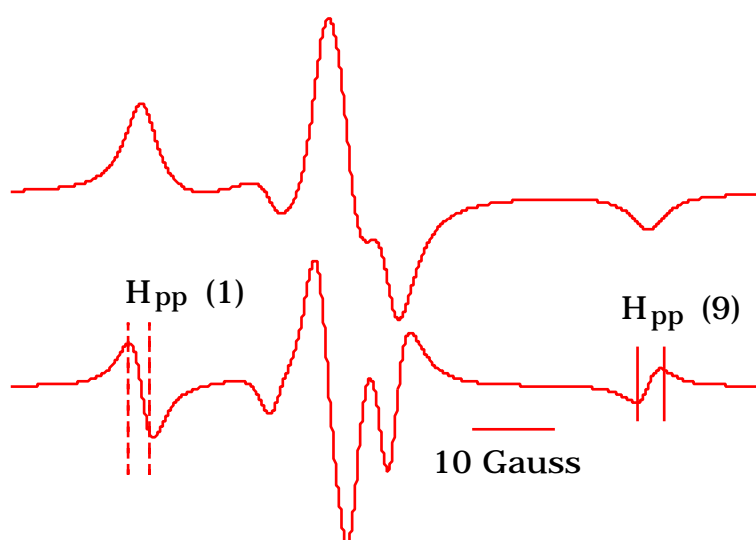


Figura 20 Spettro ESR lineare in derivata prima (in alto) e seconda. $B = 3600$ Gauss, $T_2^{-1} = 2.5$ Gauss, $g_{xx} = 2.0025$, $g_{yy} = 2.0075$, $g_{zz} = 2.0058$, $a_{xx} = 30.2$ Gauss, $a_{yy} = 6.5$ Gauss, $a_{zz} = 5.0$ Gauss, (40).

4 - La spettroscopia ESR non lineare: LOESR

Per un sistema di spin posto in un campo magnetico statico B ed interagente con due campi magnetici trasversali oscillanti a frequenze angolari ω_i prossime alla frequenza di Larmor, ed in polarizzazione σ rispetto al campo magnetico statico esterno, i processi multifotonici indotti possono essere classificati, sulla base della conservazione del momento angolare del sistema spin-radiazione (23), come longitudinali e trasversali. I primi trattano le componenti della magnetizzazione dirette lungo il campo magnetico statico ed interessano nella transizione un numero pari di fotoni con nessun trasferimento netto di momento angolare, i secondi riguardano la componente ortogonale della magnetizzazione ed interessano transizioni con un numero dispari di fotoni, implicando trasferimento di momento angolare fra il sistema di spin e la radiazione incidente.

In figura 21 sono schematizzate le transizioni di interesse nella spettroscopia ESR lineare e nella spettroscopia LOESR per un sistema di spin con $S=1/2$:

- a) termini lineari in λ , con intensità campo di radiazione, (connessi con la spettroscopia ESR lineare): è assorbito un fotone alla frequenza ω_r (ω_s). Le componenti a magnetizzazione trasversa M_x e M_y oscillano a ω_r (ω_s).

b) termini quadratici in λ (connessi con la spettroscopia *LODESR* (42)): il fotone a ω_r (ω_s) è assorbito ed il fotone ω_s (ω_r) è emesso. La magnetizzazione longitudinale M_z oscilla a $|\omega_r - \omega_s|$ e le sue armoniche.

Una descrizione dettagliata della spettroscopia *LODESR* e dell'informazione dinamica ottenibile nel caso di un sistema di spin nitrossido $S = 1/2$ e $I = 1$ è di seguito riportata.

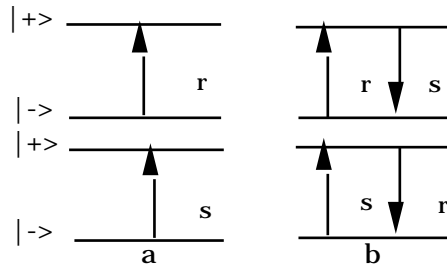


Figura 21 Processi coinvolti in: a) spettroscopia *ESR* lineare, b) spettroscopia *LODESR*.

5 - La forma di riga *LODESR*

La teoria della risposta lineare

Il sistema totale di interesse in un esperimento spettroscopico è schematizzato nella figura 1.

La *teoria della risposta lineare* (6) stabilisce che la risposta lineare di un sistema C ad una perturbazione esterna $F(t)$ è deducibile dall'andamento del rilassamento in assenza della perturbazione stessa. Rappresentando l'energia di perturbazione V dovuta alla presenza di $F(t)$ come $V(t) = B F(t)$, dove B è un osservabile di C e $F(t)$ una funzione classica periodica $F(t) = F_0 \cos(\omega t)$, allora la risposta lineare $\Delta A(t)$, definita come deviazione dell'osservabile A dal valore imperturbato, è scritta come:

$$\Delta A(t) = \text{Re}(\chi(\omega) F_0 \exp(i\omega t)) \quad [45]$$

dove $\text{Re}(z)$ significa la parte reale di z . Se il sistema C è all'equilibrio canonico alla temperatura T , la suscettività complessa $\chi(\omega)$ vale ($\hbar=1$):

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt = \quad [46a]$$

$$\chi_0 + i\omega (k_B T)^{-1} \int_0^{\infty} \Psi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad [46b]$$

$\Phi_{BA}(t)$ è la *funzione di risposta*, cioè la risposta di $\Delta A(t)$ alla sollecitazione $F(t) = \delta(t)$, mentre $\Psi_{BA}(t)$ è la *funzione di rilassamento* che descrive il rilassamento di $\Delta A(t)$ dopo aver rimosso la perturbazione statica esterna a $t = 0$. Dalle equazioni [46], segue che $\Phi_{BA}(t)$ è la derivata temporale di $(k_B T)^{-1} \Psi_{BA}(t)$, $\chi_0 = -(k_B T)^{-1} \Psi_{BA}(0)$ e

$$\Phi_{BA}(t) = i \text{Tr} \{ \rho_c [B, A(t)] \} \quad [47]$$

dove $[,]$ è il commutatore, ρ_c la matrice densità di equilibrio (21) del sistema C e

$$\Psi_{BA}(t) = k_B T \int_0^{1/k_B T} d\lambda \text{Tr} \{ \rho_c B(-i\lambda) A(t) \} \text{Tr} \{ \rho_c B(0) A(t) \} \quad [48]$$

In eq. [47], $A(t)$ denota l'evoluzione naturale di A secondo la $\dot{A}(t) = i[H, A]$, dove H è la Hamiltoniana del sistema isolato C. Le equazioni [45-48] legano la risposta lineare al comportamento del rilassamento libero.

Se la risposta non lineare del sistema C è stimolata con una singola perturbazione o da perturbazioni multiple, l'equazione [45] diviene

$$\Delta A(t) = \text{Re} \left(\chi^1(\omega_k) F_{0k} \exp(i\omega_k t) + \chi^2(\omega_{k_1}, \omega_{k_2}) F_{0k_1} F_{0k_2} \exp(i(\omega_{k_1} + \omega_{k_2})t) \dots \right) \quad [49]$$

La relazione che esiste fra χ^1, χ^2, \dots e le funzioni di risposta e rilassamento, $\Phi_{BA}(t)$ e $\Psi_{BA}(t)$, è chiarita dalla *teoria della risposta lineare generalizzata* (7).

La teoria della risposta lineare generalizzata

La Hamiltoniana totale del sistema è la [1]. Nella rappresentazione di Heisenberg l'equazione di moto per un osservabile A è:

$$\dot{A} = i [H_T, A] = i H_T \times A \quad [50]$$

La funzione di Green ritardata di un sistema completo è definita da (23):

$$K_T(t, t_0) = \theta(t-t_0) \exp [i H_T \times (t - t_0)] \quad [51]$$

dove $\theta(t-t_0)$ è la funzione gradino di Heaviside e, per un generico operatore X :

$$\exp [i H_T \times t] X \exp [i H_T t] X \exp [-i H_T t] \quad [52]$$

Allora l'evoluzione temporale della variabile di interesse $A(t)$ ($t > t_0$) è:

$$A(t) = \text{Tr}_{\{A, R, B\}} \{ \rho_A \rho_R \rho_B K_T(t, t_0) A \} \quad [53]$$

L'operazione di traccia è effettuata sui gradi di libertà dei sistemi A, B e R pesati dalle loro matrici densità di equilibrio ρ_A, ρ_B e ρ_R , rispettivamente.

Se la variazione dell'osservabile rispetto al valore imperturbato ($V=0$) è il segnale stazionario $\Delta A(t)$, per studiare la risposta al campo elettromagnetico è necessario valutarne la trasformata di Laplace $\widehat{\Delta A}(z)$. $\widehat{\Delta A}(z)$ può essere espansa in serie di potenze dell'interazione atomo-radiazione V (23):

$$\widehat{\Delta A}(z) = \int_0^\infty \Delta A(t) e^{-zt} dt = \widehat{\Delta A}^{(n)}(z) \quad [54]$$

dove $\widehat{\Delta A}^{(n)}$ è:

$$\widehat{\Delta A}^{(n)}(z) = i^n \text{Tr}_{\{A, R\}} \left\{ \rho_A \rho_R G_R(z) \overbrace{\langle V^\times G_0(z) V^\times G_0(z) \dots V^\times G_0(z) \rangle}^n A \right\} \quad [55]$$

In equazione [55], è stata adottata per la media termica la notazione:

$$\langle X \rangle = \text{Tr}_{\{B\}} \{ \rho_B X \} \quad [56]$$

$G_0(z)$ e $G_R(z)$ sono le trasformate di Laplace di $K_0(t, t')$ e $K_R(t, t')$:

$$G_0(z) = \frac{1}{z - i(H^\times + H_R^\times)} ; G_R(z) = \frac{1}{z - i H_R^\times} \quad [57]$$

L'equazione [55] è l'espressione generale della risposta di un sistema atomico in interazione con il campo radiazione. Essa mostra che l'espressione generale per la risposta *non lineare* può essere scritta in termini delle proprietà del sistema di interesse A in assenza del campo di radiazione. In questo senso generalizza i risultati della teoria della risposta lineare.

La spettroscopia LODESER

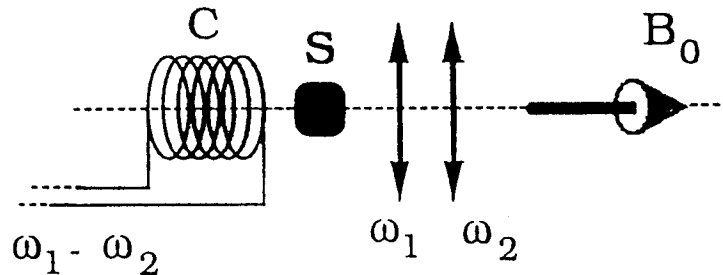


Figura 22 Schema a blocchi della spettroscopia LODESER.

La spettroscopia LODESER (*L*ongitudinally *D*etected *E*SR) (figura 22) consiste nell'irraggiare un sistema paramagnetico A , sottoposto ad un campo magnetico statico B (asse z) con due campi magnetici trasversali linearmente polarizzati (asse x) della stessa intensità, circa risonanti, oscillanti alle frequenze ω_1, ω_2 e nel rivelare longitudinalmente il segnale alla frequenza differenza $|\omega_1 - \omega_2|$. Poichè la variabile di interesse nella spettroscopia LODESER è la componente longitudinale della magnetizzazione, nelle equazioni [50-55] si deve porre $A = S_z$. Il carattere non lineare della risposta del sistema di spin ai campi esterni è espresso dalla presenza di un segnale

oscillante a frequenza $|\omega_1 - \omega_2|$ e le sue armoniche.

A parte il termine statico a frequenza zero χ_0 , il primo contributo non banale alla suscettività *LODESR* è $\chi^{(2)}$. Inoltre, le ampiezze B_1, B_2 sono mantenute piccole cosicchè possono essere trascurati i contributi alla suscettività differenti da $\chi^{(2)}$, cioè $\chi^{(4)}, \dots, \chi^{(2n)}$.

Espandendo i termini atomo-bagno A su un insieme completo, l'espressione di interesse nella spettroscopia *LODESR* è:

$n=2$

$$A_{\{k_1, k_2\}}(\tilde{\omega}) = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 = \pm 1} \sum_{i_1 \sigma_1 \sigma_2} \alpha_1 \alpha_2 \langle \rho_A | S_{k_2}^{\alpha_2} \sigma_2 \rangle \times \langle \sigma_2 \cdot S_{k_2}^{\alpha_2} | b_0 | G(i\tilde{\omega} + i \operatorname{sgn}(k_2) \omega_{k_2}) | b_{i_1} \rangle | S_{k_1}^{\alpha_1} \cdot \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 \cdot S_{k_1}^{\alpha_1} | b_{i_1} | G(i\tilde{\omega}) | b_0 \rangle | A \rangle \quad [58]$$

$$\chi^{(2)}(i\tilde{\omega}) = -\gamma^2 A_{\{k_1, k_2\}}(i\tilde{\omega}) \quad [59]$$

dove A è l'osservabile di interesse, G il propagatore (in cui il bagno termico è stato modellizzato in modo stocastico), k_n è il modo n -mo della radiazione, $|S_{k_r}^{\alpha_r}\rangle$ una base completa del sistema A , $|b_r\rangle$ gli autovettori dell'operatore stocastico che descrivono il bagno termico.

Con $A = S_z$, l'equazione [58] fornisce

$$\widehat{\Delta S_z}^{(2)}(z) = -\gamma^2 \frac{B_1 B_2}{z - i(\omega_1 - \omega_2)} \operatorname{Tr}_{\{A\}} \left\{ \rho_A S_x^\times \langle G(z - i\omega_1) S_x^\times G(z) S_z \rangle \right\} + \left\{ \rho_A S_x^\times \langle G(z + i\omega_2) S_x^\times G(z) S_z \rangle \right\} + (1 \ 2) \quad [60]$$

dove (1 2) significa che deve essere aggiunto un secondo termine sul lato sinistro dell'equazione [60] intercambiando gli indici 1 e 2. L'equazione [60] descrive la parte di bassa frequenza della risposta. I contributi di alta frequenza, a frequenza $\omega_1 + \omega_2$, sono trascurati.

Nella pratica sperimentale, la risposta al secondo ordine è rivelata in fase; selezionando la componente che oscilla come $\exp[i(\omega_1 - \omega_2)t]$, il segnale è espresso dal modulo $|\widehat{\Delta S_z}^{(2)}| = |\Delta S_z|$:

$$|\Delta S_z| = B_1 B_2 \left| \chi^{(2)}(\omega_1, -\omega_2) + \chi^{(2)}(-\omega_2, \omega_1) \right| \quad [61]$$

dove,

$$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = -\gamma^2 \operatorname{Tr}_{\{A\}} \left\{ \rho_A S_x^\times \langle G(i\omega_1) S_x^\times G(i(\omega_1 + \omega_2)) \rangle S_z \right\} \quad [62]$$

In linea di principio, i termini A includono una media termica realizzata sull'intera propagazione [62] che è segnalata, nella sua espressione espansa, dalla presenza degli elementi di matrice $\langle b_i | G(z) | b_j \rangle$.

Tali elementi di matrice misurano il grado di correlazione tra gli stati di bagno durante lo sviluppo dell'evoluzione dello stato atomico, poiché, in generale, la dinamica atomica

e di bagno si sviluppano su scale temporali confrontabili. Possono essere valutati a partire dall'equazione generalizzata di Langevin. L'algoritmo relativo, descritto qualitativamente nella sezione della spettroscopia ESR di moto lento, permette di trovare a partire dallo stato di interesse A, un insieme di variabili dinamiche che costituiscono un processo di Markov multidimensionale, capace di isolare la dinamica lenta dalla veloce.

E' possibile, tuttavia, dividere la media generale che appare in equazione [62] in un prodotto di medie, se le correlazioni di bagno svaniscono durante il rilassamento dello stato atomico. La condizione è dettata dalla separazione del tempo scala fra il rilassamento dello stato atomico e il tempo di correlazione τ_c che caratterizza la dinamica molecolare. Gli stati atomici che rilassano su scale temporali più lente di τ_c sono denominati *stati lenti*. Gli elementi corrispondenti della matrice $(b_0|G(z)|b_0)$ possono essere valutati ricorrendo al metodo di espansione in cumulanti (43).

E' stato mostrato (7) che, nel caso specifico di $n=2$ e per lo stato generico A, ci sono tre possibilità per quel che riguarda il ruolo giocato dagli stati lenti: o l'osservabile A, o lo stato intermedio $|S_{k_2}^{\alpha_2}, \sigma_2\rangle$ o entrambi sono lenti. In tutti i casi, la media totale di bagno del termine atomo-bagno con $n = 2$ è fattorizzata come un prodotto di due medie di bagno. In particolare, se l'osservabile A è lenta, si ottiene l'espressione

$$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = -\gamma^2 \sum_{\alpha_1 \alpha_2 = \pm 1} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \alpha_1 \alpha_2 \langle \rho_A | S_{k_2}^{\alpha_2} \sigma_2 \rangle \times \quad [63]$$

$$\langle \sigma_2, S_{k_2}^{\alpha_2} | \langle G(i\bar{\omega} + i \operatorname{sgn}(k_2) \omega_{k_2}) \rangle | S_{k_1}^{\alpha_1}, \sigma_1 \rangle \times$$

$$\langle \sigma_1, S_{k_1}^{\alpha_1} | \frac{1}{i\bar{\omega} - (i H_{A+}^* + R_2^*)} | A \rangle$$

dove R_2 è la matrice di rilassamento.

I termini dell'equazione [63] possono essere interpretati come i prodotti di due suscettività lineari, la prima è la suscettività dell'osservabile A in un sistema preparato in uno stato con matrice densità $S_{k_2}^{\alpha_2}$, la seconda la suscettività dell'osservabile $S_{k_2}^{\alpha_2}$ in un sistema preparato in uno stato con matrice densità ρ_A . La presenza di stati lenti è importante poiché essi connettono le suscettività non lineari alle lineari, e di conseguenza, al rilassamento libero.

Il rilassamento libero dell'osservabile S_z

Il sistema di spin di interesse presenta la struttura a multilivelli con $S=1/2$ e $I=1$ di figura 2. La Hamiltoniana rilevante è data nell' equazione [10], gli autostati sono

$$H_A | \pm, m \rangle = \pm \frac{1}{2} (\omega_0 + m \omega_I) | \pm, m \rangle = \omega_{\pm m} | \pm, m \rangle \quad [64]$$

ω_0 e ω_I sono quantità scalari che coincidono con la frequenza di Larmor $\omega_0 = \gamma B$ e con la frequenza iperfine rispettivamente. La discussione è limitata alla regione (spettroscopia ESR in banda X e sistemi paramagnetici nitrossidi):

$$k_B T > \omega_0 > \omega_I, \Delta \quad [65]$$

con Δ ordine di grandezza dell'ampiezza rms dei campi fluttuanti .

Inoltre l'argomento si separa in due parti che trattano con i casi in cui si assume che la scala temporale coarse grained Δt sia maggiore o minore di ω_0^{-1} . Nel primo caso , $\tau_c > \omega_0^{-1}$ è presente un *singolo stato atomico lento*, mentre, per τ_c paragonabile o più corto di ω_0^{-1} , le fluttuazioni sono così rapide da favorire la nascita di un *insieme di stati lenti*.

Nel caso $\tau_c > \omega_0^{-1}$, può essere mostrato (24) che la velocità di transizione $\Gamma_{\pm m \pm k}$ tra stati con lo stesso valore dello spin elettronico (il primo indice è relativo all'autovalore di spin elettronico, il secondo a quello di spin nucleare) e la velocità di transizione $\Gamma_{\pm m \mp k}$ tra stati con opposto valore dello spin elettronico può essere stimata:

$$\Gamma_{\pm m \pm k} \sim \frac{\Delta^2 \tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \quad [66a]$$

$$\Gamma_{\pm m \mp k} \sim \frac{\Delta^2 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad [66b]$$

Le equazioni [66] assumono che la grandezza dei campi fluttuanti che contribuiscono a $\Gamma_{\pm m \pm k}$ e $\Gamma_{\pm m \mp k}$ sono paragonabili.

Allora sono identificate nel rilassamento del sistema A due scale temporali. Una prima scala $\Delta t_J = 1/\Gamma_{\pm m \pm k}$ su cui il sistema rilassa a causa degli accoppiamenti con elementi con $k \neq m$ che appartengono allo stesso multipletto. Una seconda scala $\Delta t_S = 1/\Gamma_{\pm m \mp k} \gg \Delta t_J$ su cui il sistema rilassa a causa di accoppiamenti con elementi appartenenti all'altro multipletto. Sulla scala temporale $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$, tuttavia, la probabilità di transizione tra stati con spin elettronico opposto è molto più piccola della probabilità di transizione tra stati con lo stesso spin elettronico, ammesso che valga la [65] :

$$\frac{\Gamma_{\pm m \pm k}}{\Gamma_{\pm m \mp k}} = \frac{\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \bigg/ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \gg 1 \quad ; \quad \tau_c \gg \omega_0^{-1} \quad [67]$$

Il tempo macroscopico T_A (eq. [66b]), nella regione $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$, vale

$$T_A = \frac{\omega_0^2 \tau_c}{\Delta^2} < \frac{\omega_0}{\omega_I^2} < \frac{1}{\omega_I} \quad [68]$$

dove sono anche state usate le condizioni [65].

E' importante notare che l'equazione [68] assicura anche la validità della separazione di scala temporale, e quindi il *carattere lento* dell'osservabile S_z , poiché la disuguaglianza $T_A \gg \tau_c$ è pilotata unicamente dal rapporto ω_0/Δ (43), *indipendentemente dal valore di τ_c* .

Si trova che il rilassamento avviene con una legge a singolo esponenziale con costante tempo $T_A = T_1$, che in termini di probabilità di transizione assume l'espressione

(44):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2I+1} \sum_{m,k} (\Gamma_{+k} - m + \Gamma_{-m} + k) \quad [69]$$

L'espressione esplicita dell'equazione [69], nel caso di $S=1/2$ e $I=1$, vale (45):

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{Z,I} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SR} \quad [70a]$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{Z,I} = \left[\frac{1}{2} (F_Z^{20})^2 (\beta B)^2 + \frac{10}{9} (F_I^{20})^2 \right] (j_{00}^2(-\omega_0) + j_{00}^2(\omega_0)) + \left[(F_Z^{22})^2 (\beta B)^2 + \frac{20}{9} (F_I^{22})^2 \right] (j_{02}^2(-\omega_0) + j_{02}^2(\omega_0)) \quad [70b]$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SR} = \frac{k_B T}{9} \left[(F_{SR}^{00})^2 + (F_{SR}^{20})^2 + 2(F_{SR}^{22})^2 \right] \times \left[\sum_{i=x,y,z} I_{ii} (j_{ii}^{\omega}(-\omega_0) + j_{ii}^{\omega}(\omega_0)) \right] \quad [70c]$$

dove è stata fatta l'approssimazione $\omega_0 \pm \omega_I \approx \omega_0$.

La regione di fluttuazioni veloci è selezionata ponendo $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$. Le velocità di transizione intra-multipletto e inter-multipletto [66] diventano paragonabili potendo essere valutate come (44):

$$\Gamma_{\pm m} \pm k \sim \frac{\Delta^2 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \sim \Delta^2 \tau_c \quad [71a]$$

$$\Gamma_{\pm m} \mp k \sim \frac{\Delta^2 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \sim \Delta^2 \tau_c \quad [71b]$$

sotto le ipotesi [65] stesse.

Va notato che il carattere lento dell'osservabile S_z è di nuovo assicurato poichè per le scale temporali T_A del suo rilassamento, dell'ordine di $(\Delta^2 \tau_c)^{-1}$, la condizione $T_A \gg \tau_c$, cioè $\Delta^2 \tau_c^2 \ll 1$, è soddisfatta in accordo con le [65].

Quest'ultima osservazione permette di affermare che il carattere lento di S_z è molto forte, essendo indipendente dal valore del tempo di correlazione microscopico τ_c . Nella prospettiva della spettroscopia *LODESR* questa proprietà risulta importante, a causa della possibilità connessa di esprimere la suscettività al secondo ordine come prodotto di due suscettività lineari. Il calcolo del segnale *LODESR* è basato su questa peculiarità dello stato S_z .

La soluzione per il rilassamento dello stato S_z in questo regime di fluttuazioni è espressa come somma di $2(2I+1)$ decadimenti esponenziali.

Nella figura 23, è mostrato l'andamento dei tempi di rilassamento (autovalori della matrice di rilassamento delle popolazioni) con il tempo di correlazione per le interazioni

Zeeman ed iperfine, calcolato sotto le assunzioni di riorientazione isotropa di una sonda nitrossido. I valori dei tempi di correlazione variano dalla regione di fluttuazioni lente a quella di fluttuazioni veloci.

L'insieme degli autovalori nella regione di fluttuazioni lente fornisce sia il tempo di decadimento lento intertripletto che i riaggiustamenti veloci intra-tripletto. E' chiaro dalla figura come, non appena il valore del tempo di correlazione microscopico si avvicina alla regione di fluttuazioni veloci, la separazione temporale tra le scale di rilassamento diminuisce fino al collasso e mescolamento degli autovalori. Nella figura 23 è anche sovrapposto l'andamento della costante di decadimento, equazione [70b]. Quest'ultima non è un autovalore esatto della matrice di rilassamento, poiché è coincidente con il vero autovalore solo nella regione di fluttuazioni lente.

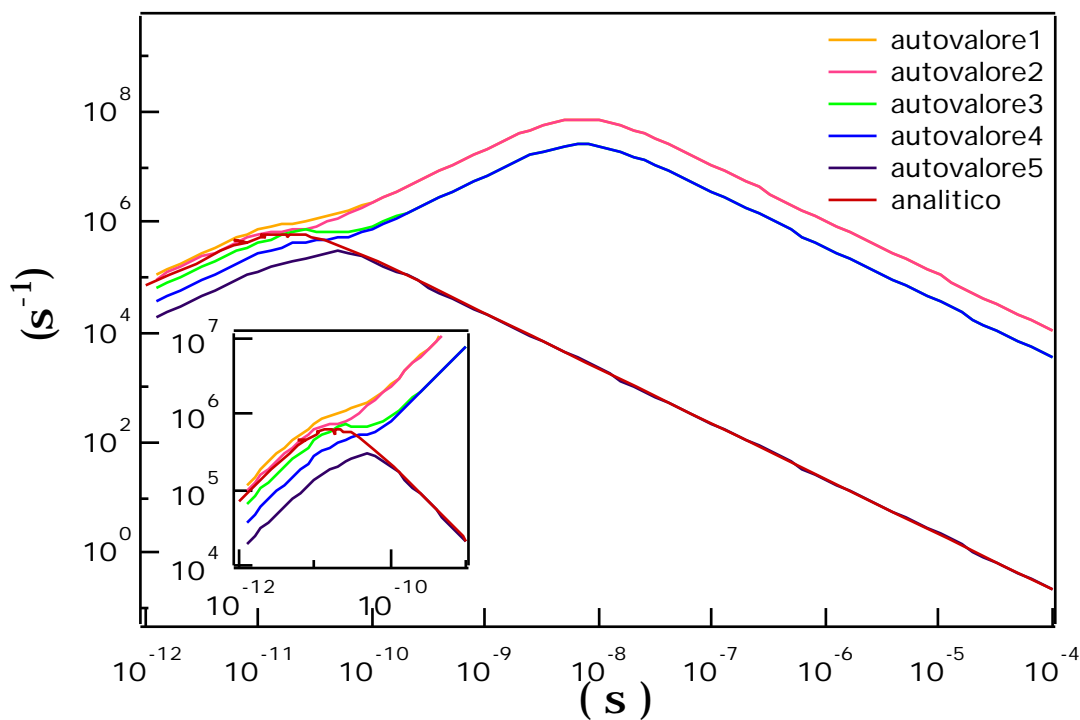


Figura 23 Autovalori della matrice di rilassamento delle popolazioni e risultato della espressione analitica [70b]. Il calcolo è stato effettuato per un tensore di diffusione isotropo, un tensore di inerzia isotropo e valori dei parametri magnetici della sonda paramagnetica tempo: $g_{xx} = 2.0019$, $g_{yy} = 2.0086$, $g_{zz} = 2.0058$, $a_{xx} = 33.85$ Gauss, $a_{yy} = 9$ Gauss, $a_{zz} = 6$ Gauss.

Il segnale LODESR

A partire dall'equazione [61] e trascurando i termini fuori risonanza, nel regime di fluttuazioni lente, il segnale LODESR vale:

$$|\Delta S_z| = \frac{(k_B T)^{-1} \omega_0 \gamma^2 B_1 B_2}{16 \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + T \dot{\tau}^2}} \left| \Psi_+(i\omega_1) + \Psi_-(-i\omega_2) \right| \quad [72]$$

dove $\Psi_{\pm}(z)$ $\Psi_{S_{\pm}S_{\pm}}(z)$ indica la trasformata di Laplace della funzione di autocorrelazione di $S_{\pm}(\cdot)$ che è la forma di riga della spettroscopia ESR lineare (eq. [31]).

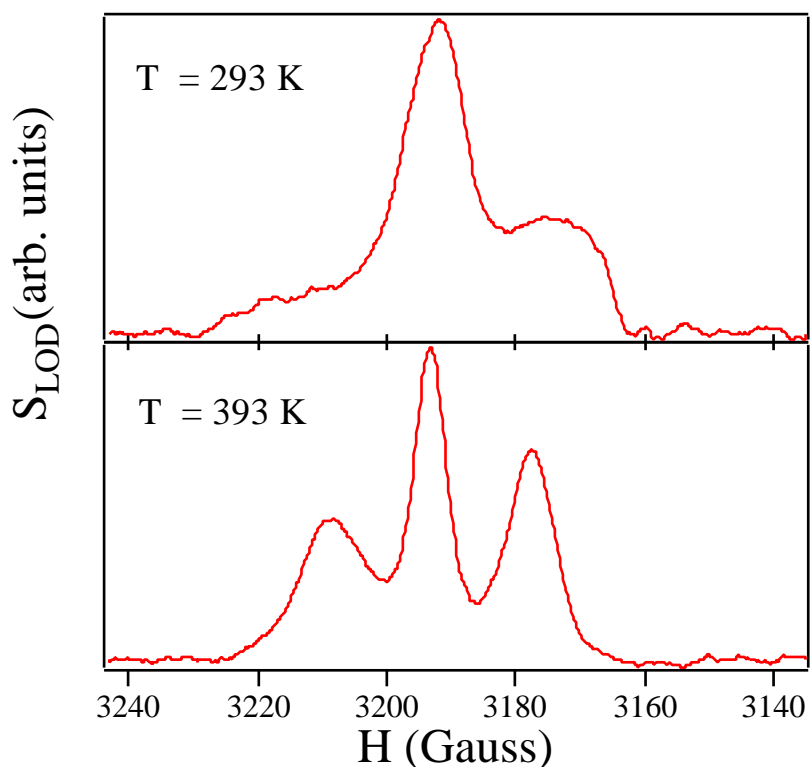


Figura 24a Curve LODESR in spazzata di campo per il radicale nitrossido *colestano* disciolto nella matrice polimerica PA. Entrambe le acquisizioni sono state registrate a $\delta = 225$ KHz.

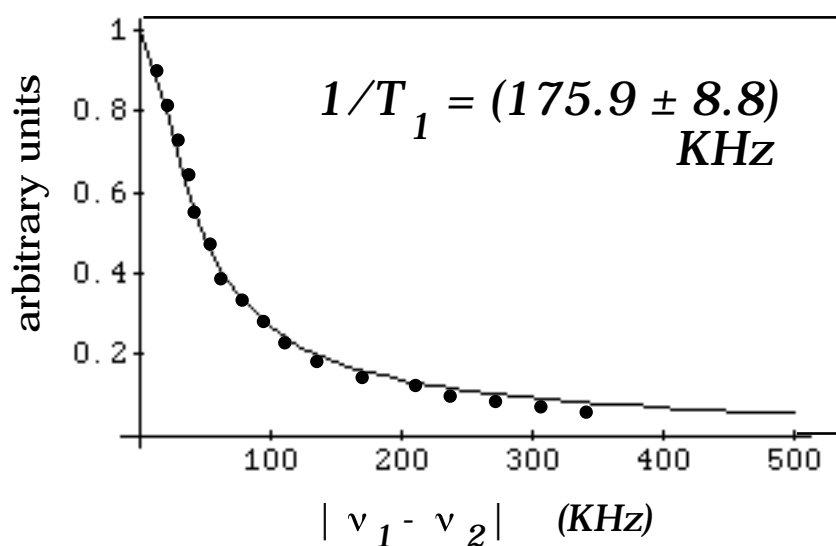


Figura 24b Paragone tra dati sperimentali e curva di fit, ottenuta dall'equazione [72] in un esperimento LODESR in spazzata di frequenza, effettuato a circa 303 K, per un radicale nitrossido (spin probe *colestano*) disciolto in una matrice polimerica (PA).

Nel regime $\omega_0 \tau_c \gg 1$, il tempo di rilassamento trasversale T_2 , ammesso che sia sempre definibile, risulta dell'ordine $T_2 \sim \tau_c \sim \Delta \ll T_1$; quindi i termini $\Psi_+(i\omega_1)$, $\Psi_-(-i\omega_2)$ si mantengono costanti quando ω_1 e ω_2 sono variate nell'intorno di T_1^{-1} . Conseguentemente, variando la distanza $\delta = |\omega_1 - \omega_2|$ entro questo intervallo, il segnale della spettroscopia *LODESR* riproduce lo spettro del rilassamento libero di S_z , determinato da un'unica costante T_1 . Questa procedura sperimentale è chiamata *LODESR in spazzata di frequenza* ((42), e riferimenti ivi citati) ed è stata usata a lungo per studiare la dinamica riorientazionale di sistemi semplici e complessi.

Inoltre, l'equazione [72] afferma che, se $\omega_1 = \omega_2$ e ω_1 e ω_2 sono spazzate mantenendo la loro distanza $|\omega_1 - \omega_2|$ costante, il segnale *LODESR* $|\Delta S_z|$ riproduce lo spettro registrato nell'usuale esperimento di *ESR* lineare (42), (43). Quest'ultima configurazione è nota come *LODESR in spazzata di campo*.

Forme di riga per la spettroscopia *LODESR in spazzata di campo e di frequenza* sono riportate nelle figure 24.

Il calcolo della espressione della forma di riga *LODESR* è stato effettuato (45) anche per il regime di fluttuazioni veloci $\omega_0^2 \tau_{LODESR}^2 \ll 1$.

Nella zona di fluttuazioni lente, i risultati discussi sono derivati sotto le ipotesi fin qui assunte di *processi stocastici microscopici omogenei*, in cui ogni spin sperimenta lo stesso processo dinamico durante il tempo T_1 della spettroscopia.

Quindi se è effettuato un esperimento *LODESR in spazzata di frequenza*, per ogni valore selezionato del campo magnetico esterno all'interno del profilo *ESR* disomogeneo (la parte trasversale del segnale *LODESR* cade infatti nella regione di moto lento), è ottenuto lo stesso valore del tempo di rilassamento longitudinale T_1 .

In altre parole, il fattore moltiplicativo della parte trasversale del decadimento magnetico nell'equazione [72] è sempre lo stesso per ogni pacchetto di spin selezionato.

D'altra parte, è possibile in generale che i sistemi di spin siano non equivalenti, cioè che possano essere suddivisi in n differenti specie dinamiche a seconda del tipo di processo di rilassamento che essi sperimentano. Questa situazione è denominata *inomogenea*. Le funzioni di correlazione del decadimento trasversale e longitudinale della magnetizzazione dipendono dalla specie dinamica j e risultano, per quel che riguarda la parte longitudinale in un valore differente del tempo di rilassamento longitudinale T_1^j .

Quindi l'espressione del segnale *LODESR* (eq. [72]) deve essere generalizzata. La forma corretta in questo caso è (46)

$$|\Delta S_z| = \sum_j p_j \frac{(k_B T)^{-1} \omega_0 \gamma^2 B_1 B_2}{16 \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + T_1^{j-2}}} |\Psi_+^{(j)}(i\omega_1) + \Psi_-^{(j)}(-i\omega_2)| \quad [73]$$

dove la somma è effettuata sulle differenti specie dinamiche e p_j è il loro peso statistico. Di conseguenza, il fattore di proporzionalità tra $|\Delta S_z|$ e la parte trasversale del decadimento magnetico presente in equazione [72] differisce ora da punto a punto del profilo *ESR* disomogeneo.

I risultati del test di omogeneità, ottenute da esperimenti *LODESR in spazzata di campo magnetico*, nel caso della sonda *colestano* disciolta in campioni di *PA* vetroso e parzialmente cristallizzato sono mostrati nelle figure 25a e 25b rispettivamente (46), (47).

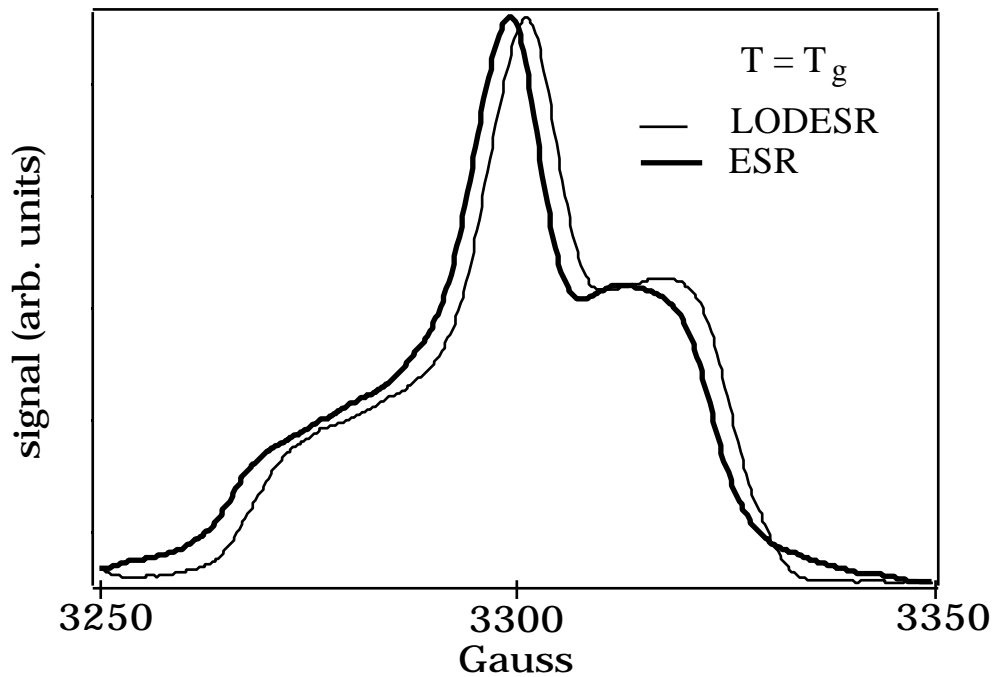


Figura 25a Paragone tra forme di riga *LODES*R in spazzata di campo ed *ESR* lineare a T_g per PA vetroso ($|v_1 - v_2| = 100 \text{ KHz}$). Le curve sono leggermente spostate per rendere più facile il paragone.

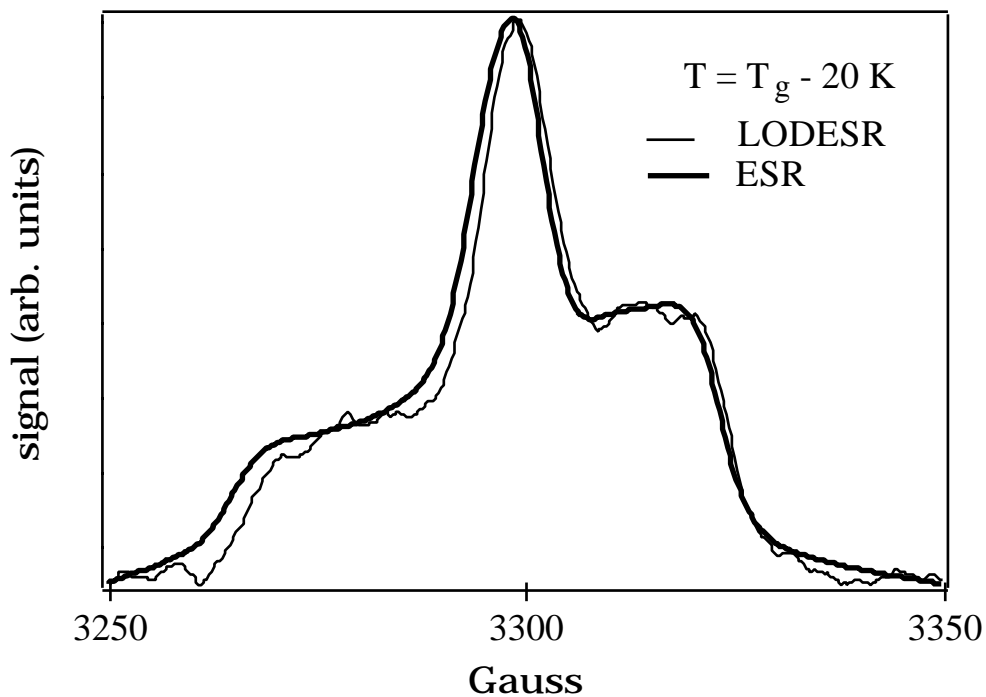


Figura 25b Paragone tra forme di riga *LODES*R in spazzata di campo ed *ESR* lineare a $T_g - 20 \text{ K}$ per PA ($|v_1 - v_2| = 100 \text{ KHz}$) invecchiato per 240 h a $T_g + 5 \text{ K}$. Le curve sono leggermente spostate per rendere più facile il paragone.

In entrambi i casi, le forme di riga sono virtualmente coincidenti, ed è possibile quindi concludere che il processo di riorientazione della sonda è omogeneo sulla scala tempo del T_1 ($7\mu\text{s}$ per il campione amorfo e 10^{-5} s per il ricotto). Notare che tali conclusioni sono indipendenti dal modello dinamico per il decadimento della funzione di correlazione e possono essere raggiunte semplicemente paragonando due forme di riga.

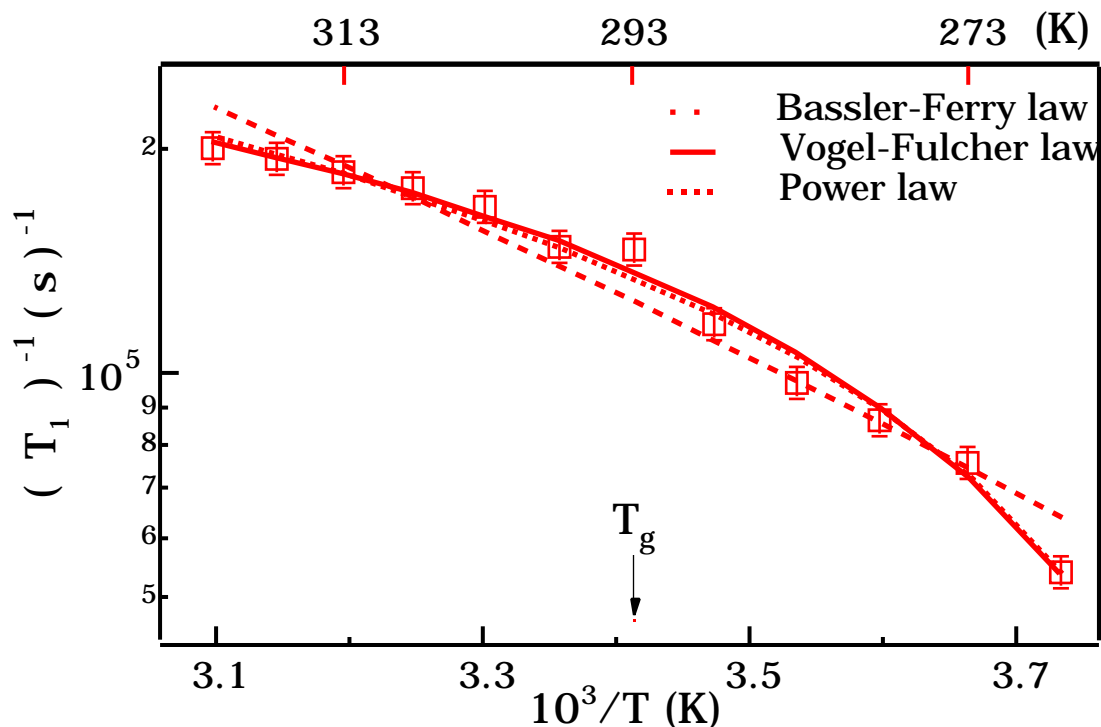


Figura 26 Dipendenza in temperatura di T_1^{-1} intorno alla regione di vetro. Legge di Bassler-Ferry: $T_a=542.2$ K; legge di Vogel-Fulcher: $T_a=60 \pm 3$ K, $T_b= 238 \pm 5$ K; legge a potenza: $T_b=258.1$ K, $\alpha=0.72$.

La figura 26 mostra l'andamento del tempo di rilassamento longitudinale T_1 ottenuto per il nitrossido *colestano* disciolto nel campione polimerico PA vetroso per valori di temperatura intorno alla temperatura di transizione vetrosa (47), (48), (49). A causa della anisotropia diffusionale $D_{||} / D_{\perp} = 10$ della sonda *colestano* nell'intervallo di temperature considerato, il grafico di T_1 in funzione della temperatura presenta lo stesso andamento di quello del tempo di correlazione di spinning $\tau_{||}$ (34) (Si è definito $D_{||} = 1/6 \tau_{||}$ e $D_{\perp} = 1/6 \tau_{\perp}$).

Il forte carattere lento dello stato S_z si manifesta a livello sperimentale anche nella sensibilità esibita dalla spettroscopia *LODESR* in spazzata di frequenza nella regione di temperature inferiori a T_g , dove, a differenza della spettroscopia *ESR* lineare, il dato sperimentale *LODESR* presenta errori confrontabili con quelli della regione di temperature superiori.

Analogamente ai risultati forniti dalla spettroscopia lineare (figura 15), l'andamento attraverso la temperatura di transizione vetrosa, non riproducibile utilizzando leggi di attivazione alla *Arrhenius*, suggerisce la presenza di processi cooperativi.

Nella figura, sono sovrapposte ai dati sperimentali le previsioni di leggi teoriche ed

empiriche valide per la dipendenza in temperatura dei tempi di correlazione in fluidi sottoraffreddati (36), (50), (51): la legge di Bassler-Ferry $\tau_{BF} = \tau_0 \exp\left[\left(T_a/T\right)^2\right]$, la legge a potenza $\tau_P = \tau_0 \left[\left(T - T_b\right)/T_b\right]^{-\alpha}$ e la legge di Vogel-Fulcher $\tau_{VF} = \tau_0 \exp\left[T_a / \left(T - T_b\right)\right]$ che appare essere la più appropriata.

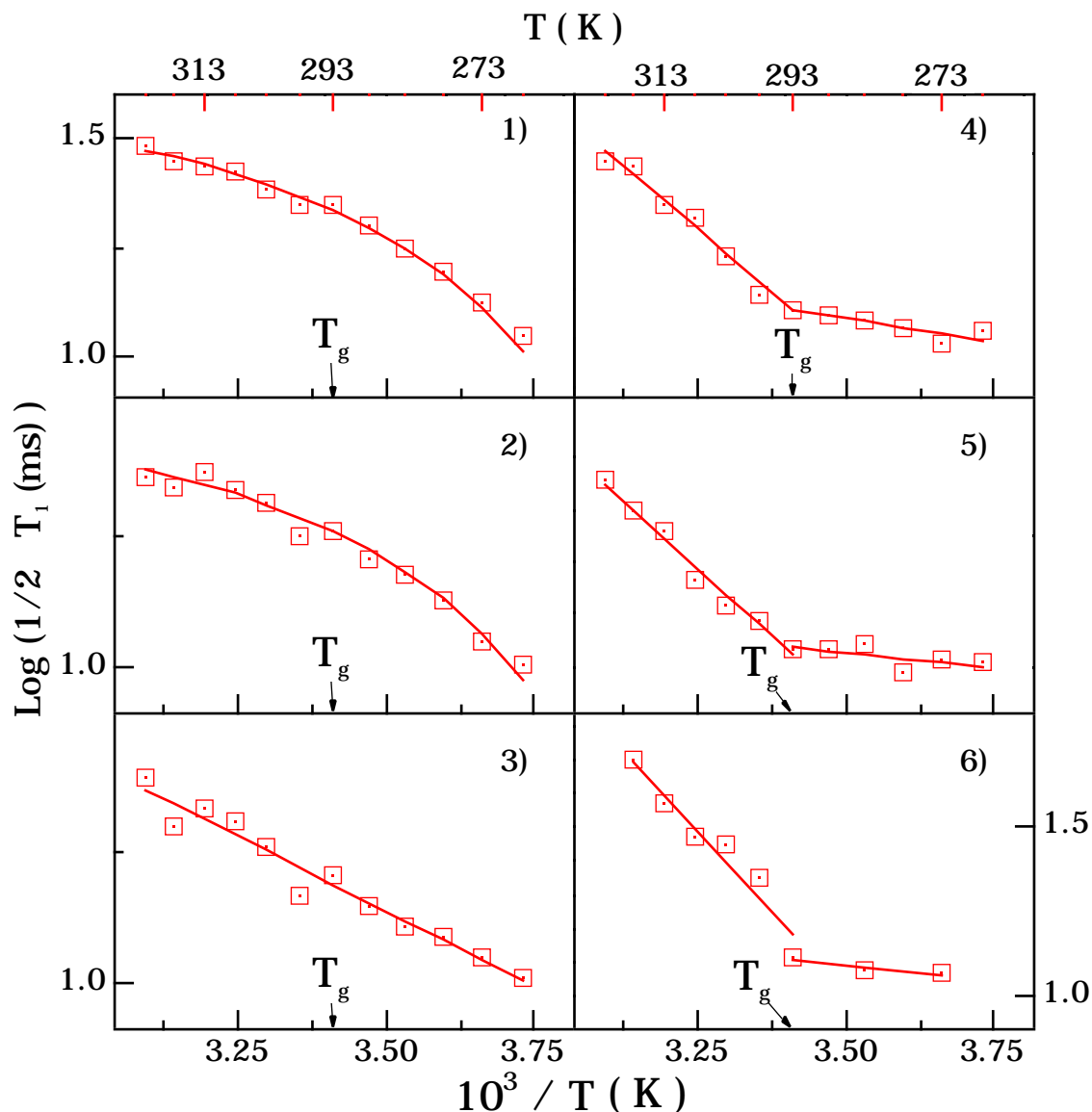


Figura 27 Andamento del tempo di rilassamento longitudinale T_1 in funzione della temperatura. 1) dati sperimentali di un campione quenachato, fit con una legge Vogel-Fulcher: $T - T_b = 55 \text{ K}$, $T_a = 49 \text{ K}$; 2) dati sperimentali di un campione invecchiato 72 h a $T_g + 5 \text{ K}$, fit con una legge Vogel-Fulcher: $T - T_b = 55 \text{ K}$, $T_a = 43.1 \text{ K}$; 3) dati sperimentali di un campione invecchiato 84 h a $T_g + 5 \text{ K}$, fit con una legge di Arrhenius: energie di attivazione 19 KJ/mole; 4), 5), 6) dati sperimentali di campioni invecchiati per 120, 168, 240 h rispettivamente a $T_g + 5 \text{ K}$, fit con una legge di Arrhenius doppiamente attivata, energie di attivazione nella regione di alte e basse temperature: 27.5-24 KJ/mole, 34-20 KJ/mole, 43-21 KJ/mole rispettivamente.

La figura 27 evidenzia la sensibilità della spettroscopia *LODESR* ai cambiamenti dinamici. In essa, è riportato l'andamento della larghezza di riga T_1 in campioni di polimero *PA* sottoposti a differenti storie termiche.

Sono osservabili variazioni del moto diffusivo della sonda all'aumentare dell'organizzazione microscopica della matrice polimerica. In particolare, la graduale sostituzione della legge di *Vogel-Fulcher* con la legge di doppia attivazione alla *Arrhenius*, supporta la presenza di una forte interazione tra la parte cristallina e amorfa del polimero, dove è sito il probe paramagnetico.

Un esempio dei risultati dinamici ottenuti dalla spettroscopia *LODESR* per la riorientazione di sonde in un sistema di basso peso molecolare è mostrato in figura 28 (*tempo/OTP*).

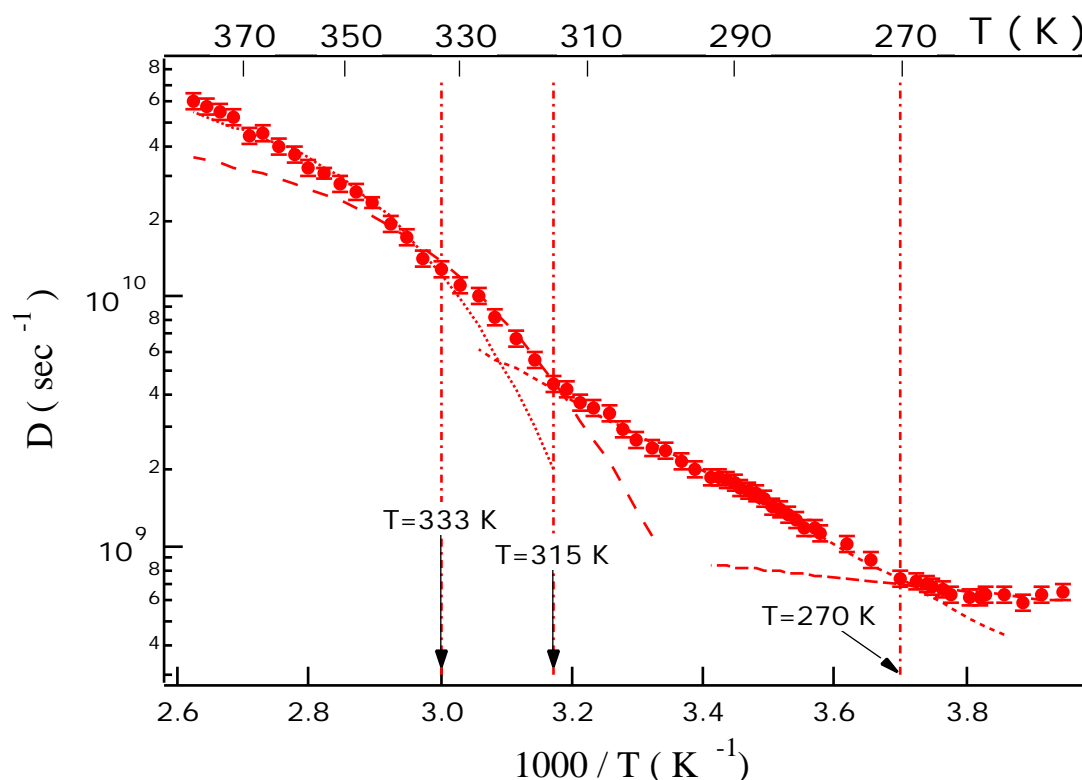


Figura 28 Coefficienti di diffusione rotazionale ottenuti dalla spettroscopia *LODESR* per il sistema *tempo/OTP*. Nell'intervallo 333K-315K, la curva tratteggiata è il best fit dei dati sperimentali secondo la $D_r = C(\eta/T)^{-\xi}$ ottenuto per il valore dei parametri $C = (1.6 \pm 0.4) 10^8$ in unità CGS e $\xi = 0.57 \pm 0.04$.

L'andamento generale si mostra articolato su quattro differenti regioni dinamiche. La regione di temperature più elevate, che si estende per un intervallo di circa 50 K, viene identificata come regione di *liquido* in cui vale la legge di *Debye Stokes Einstein* (nella figura ai dati sperimentali è sovrapposto l'andamento previsto) per la diffusione rotazionale

$$D_r = k_B T / 8 \pi \eta r^3 \quad [74]$$

secondo la quale il coefficiente di diffusione rotazionale D_r è proporzionale all'inverso della viscosità η (r è il raggio della particella) (53).

Al diminuire della temperatura si osserva un disaccoppiamento dalla legge di DSE a partire dalla temperatura di $T=333$ K, descritto da una legge di Debye Stokes Einstein frazionaria. La regione di frazionarietà si estende per un intervallo di circa 20 K.

Nelle successive regioni di temperatura, a partire da $T=315$ K, i coefficienti di diffusione della sonda tempo in OTP mostrano un'ulteriore variazione nella dinamica rotazionale. I dati seguono andamenti alla Arrhenius ($D(T)=f \exp(-\Delta E/RT)$) in successione, separati dalla temperatura $T=270$ K (Per $T>270$, $\Delta E=27.1 \pm 0.7$ kJ/mol, $f=1.3 \cdot 10^{13}$, per $T<270$ K, $\Delta E=4.2 \pm 23$ kJ/mol, $f=4.3 \cdot 10^9$). Tali regioni sono dette di tipo solido.

Paragone tra spettroscopia ESR lineare e LODESR

D'altra parte esiste la possibilità della presenza di meccanismi non esponenziali di decadimento della correlazione, che possono influenzare le spettroscopie ESR lineare e LODESR su differenti scale temporali. Tali fenomeni possono avvenire in sistemi complessi dove la presenza di scale multiple di rilassamento è nota da lungo tempo.

E' possibile comprendere il fenomeno ricorrendo alle espressioni dei tempi di rilassamento macroscopico, T_1 e T_2 , che dipendono principalmente da densità spettrali calcolate a valori diversi di frequenza.

In particolare, il tempo di rilassamento trasversale T_2 dipende dai termini secolari della Hamiltoniana fluttuante di interazione H_{AB} . Questa particolarità permette di affermare che la spettroscopia ESR è sensibile all'area della funzione di correlazione rotazionale. Quindi l'informazione estratta dalla spettroscopia ESR lineare, interessa nel dominio del tempo, l'andamento della funzione di correlazione a tempi lunghi (dell'ordine di Δ_{min}^{-1}).

D'altra parte, il rilassamento dell'osservabile S_z è pilotato dai termini non secolari della Hamiltoniana fluttuante e quindi fornisce informazioni a tempi brevi (dell'ordine di ω_0^{-1}) del decadimento della correlazione riorientazionale.

Se la funzione di correlazione decade secondo una legge esponenziale, i valori dei tempi di correlazione estratti dalla spettroscopia ESR lineare e non lineare sono attesi coincidenti. Altrimenti, nel caso di decadimenti non esponenziali, le due spettroscopie forniscono differenti valori dei tempi di correlazione riorientazionale. Considerando gli intervalli di sensibilità delle due spettroscopie, il tempo rilevante per la spettroscopia ESR lineare risulta più lungo di quello pertinente alla spettroscopia LODESR.

Per esempio, se l'orientazione rilassa secondo un decadimento a due passi, con velocità τ_{slow} e τ_{fast} con $\tau_{slow} \gg \tau_{fast} \gg 1/\omega_0$, e le densità spettrali sono modellizzate come curve alla Debye, il tempo di correlazione apparente nella spettroscopia ESR è $\tau_{ESR} = \tau_{slow} + \tau_{fast} \sim \tau_{slow}$, mentre nel caso del LODESR è $\tau_{LODESR} = 1 / (1/\tau_{slow} + 1/\tau_{fast}) \sim \tau_{fast}$ (45).

E' possibile quindi generalizzare l'espressione della forma di riga della spettroscopia LODESR non solo al caso di fluttuazioni veloci $\omega_0^2 \tau_{LODESR}^2 \ll 1$, ma anche a combinazioni tra forme di riga nei vari regimi di moto ESR lineare e quelle di fluttuazioni rapide per il rilassamento longitudinale (45).

Nella figura 29 è riportato il confronto, per la sonda paramagnetica *colestano* in *PA* sottoraffreddato e vetroso, dell'andamento dei tempi di correlazione ottenuti dalla spettroscopia *ESR* lineare e dalla spettroscopia *LODESR*.

I dati mostrano che i valori dei tempi di correlazione risultano differenti e separati di circa due ordini di grandezza a significare che il decadimento della funzione di correlazione avviene a velocità molto diverse sulle scale di decadimento brevi e lunghe (52). Inoltre la dipendenza in temperatura della curva relativa ai dati *LODESR* è più debole di quella relativa ai dati di *ESR* lineare, a confermare l'atteso maggior disaccoppiamento sonda-matrice a tempi brevi.

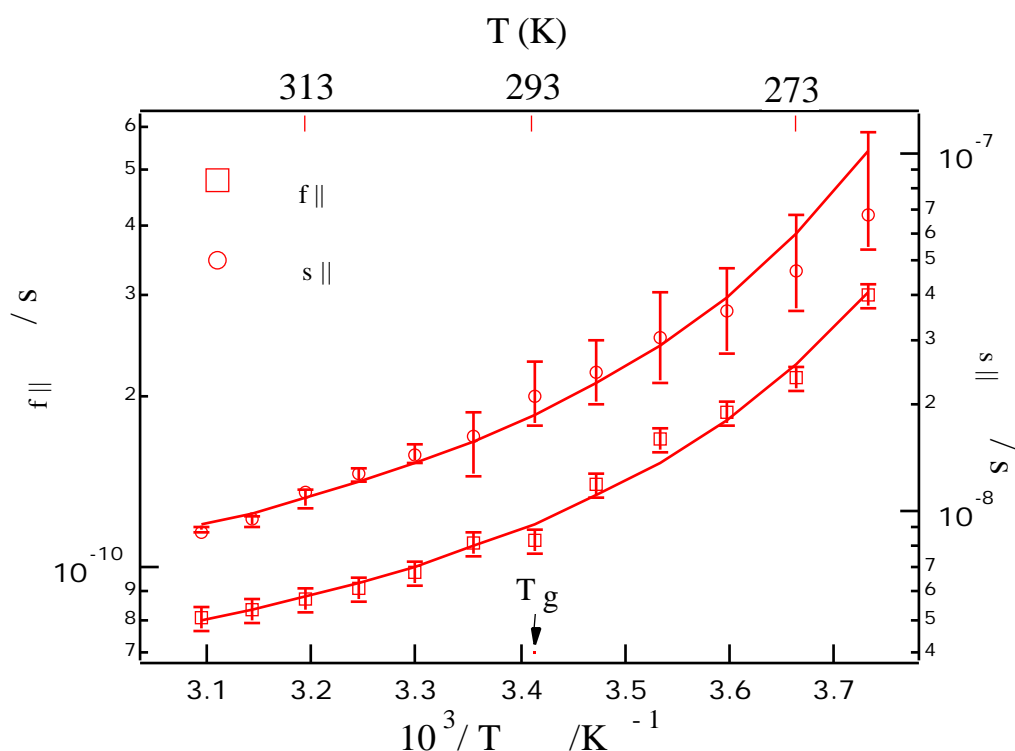


Figura 29 Dipendenza con la temperatura dei tempi di correlazione di spinning *LODESR* ($\tau_{f||}$) ed *ESR* ($\tau_{s||}$). Campione amorfo di *PA* (52).

Un confronto tra il comportamento dei tempi di riorientazione microscopici effettivi su scale temporali brevi e lunghe è mostrato in figura 30 per la sonda *tempo* in *OTP*.

Nella regione di temperature elevate, per $T > 333K$, il processo rotazionale appare descritto da una funzione di correlazione di tipo esponenziale. Qui i coefficienti di diffusione pertinenti alla spettroscopia lineare e non lineare, entro gli errori sperimentali, sono coincidenti, e seguono la legge di *DSE*.

Tuttavia, alla temperatura $T = 333K$, la dinamica a tempi brevi presenta un disaccoppiamento dalla legge di *DSE*, mentre nei tempi lunghi forniti dalla spettroscopia *ESR* lineare non si ha alcuna discontinuità. Tale fenomeno interrompe l'esponenzialità del processo rotazionale e segnala l'insorgere di diverse scale temporali all'interno del liquido.

Al diminuire della temperatura, le scale temporali veloci seguono la *DSE frazionaria* con un esponente inferiore a quello presentato, a temperature inferiori, dalla dinamica effettiva a tempi lunghi della sonda *tempo*.

I tempi riorientazionali brevi presentano una ulteriore variazione di regime dinamico al diminuire della temperatura, mentre ancora la riorientazione lenta effettuata dalla sonda molecolare sulle scale temporali a cui è sensibile la spettroscopia *ESR lineare* non presenta discontinuità. Un regime attivato alla *Arrhenius* insorge infatti sulle scale temporali brevi per temperature che comprendono anche la temperatura critica T_c dell'*ortoterfenile*.

A dispetto dei differenti valori di temperatura in cui le variazioni di dinamica avvengono, possono essere notate le caratteristiche comuni sulle scale temporali brevi e lunghe:

- i) esistono regioni di temperatura un cui sia la dinamica a tempi brevi che quella a tempi lunghi seguono la *DSE: liquid like*.
- ii) esistono regioni di temperatura in cui i processi di diffusione sono governati da *DSE frazionarie*.
- iii) esistono regioni di temperatura in cui i processi riorientazionali seguono leggi alla *Arrhenius: solid like*.

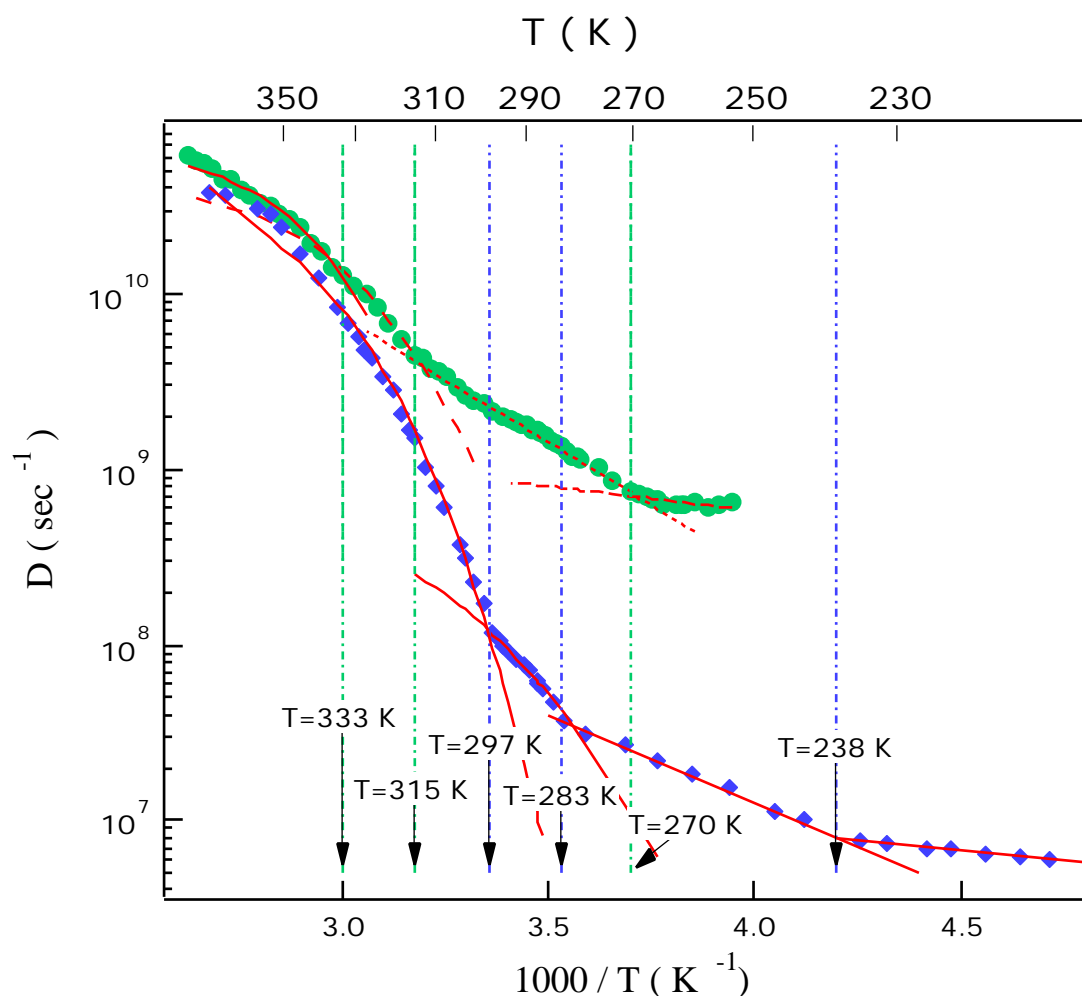


Figura 30 Paragone tra i valori dei coefficienti di diffusione rotazionale per la sonda *tempo* disciolta in *OTP* (diamonds: *ESR*).

BIBLIOGRAFIA

- (1) a) A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford (1970); b) A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, University Press, Oxford (1961)
- (2) *Electron spin relaxation in liquids*, L.T. Muus, P.W. Atkins eds., Plenum Press, New York (1972)
- (3) W. Gordy, *Theory and applications of electron spin resonance*, Wiley, New York (1979)
- (4) a) *Spin Labeling: Theory and applications*, vol. 1, L.J. Berliner ed., Academic Press, New York (1976); b) *Spin Labeling: Theory and applications*, vol. 2, L.J. Berliner ed., Academic Press, New York (1979)
- (5) R.A. Fava ed., *Method of experimental physics: Polymers*, Academic, New York (1980)
- (6) R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12** 570 (1957); R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics*, vol. 2, Springer, Berlin (1985)
- (7) D. Leporini, *Phys. Rev. A*, **49** 992 (1994)
- (8) Tuttavia, in sistemi magnetici dove è presente, oltre la interazione dipolo dipolo tra momenti magnetici in differenti siti reticolari, l'interazione di scambio, quest'ultima costituisce la hamiltoniana di reticolo (M. Giordano, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci, *Phys. Stat. Sol. b*, **84** 305 (1977).
- (9) A. Abragam, M.H.L. Price, *Proc. Roy. Soc.*, **205A** 135 (1951)
- (10) D. Kivelson, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus P.W. Atkins eds., Plenum Press, New York (1972)
- (11) M.E. Rose, *Elementary Theory of the Angular Momentum*, Wiley, New York (1957)
- (12) M. Giordano, P. Grigolini, D. Leporini, P. Marin, in *Memory Function Approaches to Stochastic Problems in Condensed Matter*, M.W. Evans, P. Grigolini, G. Pastori Parravicini, eds., Wiley, New York (1985)
- (13) N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam (1981)
- (14) R. Kubo, in *Fluctuation Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, D. Ter Haar, ed., Oliver and Boyd, Edinburgh (1967)
- (15) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge (1977)
- (16) G.R. Luckhurst, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus e P.W. Atkins, eds., Plenum Press, New York (1972)
- (17) P.L. Nordio e U. Segre, in *The molecular Physics of Liquid Crystals*, G.R. Luckhurst e G.W. Gray, eds., Academic Press, New York (1979)
- (18) M. Born, *Sitz. Phys. Math.* **25**, 614, (1916); M. Born e F. Stumpf, *Sitz. Phys. Math.* **27**, 1043, (1916); F. London, a) *Z. Physik* **63**, 245, (1930), b) *Z. Physik Chem. B* **11**, 221, (1930); L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627, (1949)
- (19) W.E. Maier e A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **13a**, 564, (1958); W.E. Maier e A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **14a**, 882, (1959); W.E. Maier e A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **15a**, 287, (1960)
- (20) C. Zannoni, Tesi di dottorato, Università di Southampton, (1975)
- (21) C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper, New York (1964)
- (22) R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press,

- New York (1938)
- (23) C. Cohen -Tannoudji, J. Dupont Roc, G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Inter Editions, Paris (1988)
 - (24) J.H. Freed, in *Spin Labeling: Theory and applications*, vol. 1, L.J. Berliner ed., Academic Press, New York (1976)
 - (25) P.W. Atkins, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus P.W. Atkins eds., Plenum Press, New York (1972)
 - (26) J.H. Freed, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus P.W. Atkins eds., Plenum Press, New York (1972)
 - (27) L. Andreozzi, F. Cianflone, C. Donati, D. Leporini, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** 3795 (1996)
 - (28) H. Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33** 423 (1965); *ibid.*, **34** 399 (1965)
 - (29) M.C. Wang e G.E. Uhlenbeck, *Rev. of Mod. Phys.* **17**, 323, (1945)
 - (30) G. Grosso, G. Pastori Parravicini, in *Memory Function Approaches to Stochastic Problems in Condensed Matter*, M.W. Evans, P. Grigolini, G. Pastori Parravicini, eds., Wiley, New York (1985)
 - (31) P Grigolini, in *Memory Function Approaches to Stochastic Problems in Condensed Matter*, M.W. Evans, P. Grigolini, G. Pastori Parravicini, eds., Wiley, New York (1985)
 - (32) B.J. Berne, R. Pecora, in *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York (1976)
 - (33) a)E.N. Ivanov, *Sov. Phys. -JETP*, **18** 1041 (1964); b) D.L. Favro, in *Fluctuation Phenomena in Solids*, R. Burgess ed., Academic Press, New York (1965)
 - (34) J.S. Hwang, R. P Mason, L.P. Hwang, J. Freed, *J. Phys. Chem.*, **79** 489 (1975)
 - (35) A.S. Angeloni, D.Caretti, M. Laus, E. Chiellini e G. Galli, *J. Polym. Sci.*, **29** 1865 (1991); A.S. Angeloni, D. Caretti, C. Carlini, E. Chiellini, G. Galli, A. Altomare, R. Solaro, M. Laus, *Liq. Cryst.* **4**, 513, (1989); A.S. Angeloni, I. Campagnari, D. Caretti, C. Carlini, A. Altomare, E. Chiellini, G. Galli, R. Solaro, M. Laus, *Gazz. Chim. Ital.* **120**, 171, (1990)
 - (36) J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1980)
 - (37) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, *Il Nuovo Cimento*, **16**, 783 (1994)
 - (38) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, in *Structure and Transport Properties in Organized Materials*, E. Chiellini, M. Giordano, D. Leporini eds., World Scientific, Singapore, in press
 - (39) Y. Siderer e Z. Luz, *J. Magn. Res.* **37** 449 (1980)
 - (40) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, *Appl. Magn. Res.*, **4** 279 (1993)
 - (41) S. Lee, D.P. Ames, I.M. Brown, *J. Chem. Phys.*, **76** 805 (1982); D. Kivelson, S. Lee, *J. Chem. Phys.*, **76** 5746 (1982)
 - (42) M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci, C. Umeton, *J. Chem. Phys.*, **88** 607 (1988)
 - (43) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, D.Leporini, *Phys. Rev. A*, **46** 6222 (1992)
 - (44) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, D.Leporini, *Phys. Rev. E*, **49** 3488 (1994)
 - (45) L. Andreozzi, *Tesi Dottorato*, Università di Pisa (1996)
 - (46) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, D. Leporini, in *Structure and Transport Properties in Organized Materials*, E. Chiellini, M. Giordano, D. Leporini eds., World Scientific, Singapore, in press

- (47) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, *J. Phys: Condens. Matter*, **6**, A323 (1994)
- (48) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, *Phys. Lett.*, **160A**, 309 (1991)
- (49) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, M. Paci, A.S. Angeloni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **212**, 107 (1992)
- (50) J.P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, eds., *Liquids, Freezing and Glass Transition*, North-Holland, Amsterdam (1991)
- (51) L.K. Ngai, *Comment. Solid State Phys.*, **9**, 127 (1979)
- (52) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, D. Leporini, in *Proceedings of the Symposium on Disordered Materials and Interfaces Fractals, Structure and Dynamics*, H.Z. Cummins, D.J. Duran, D.L. Johnson, H.E. Stanley eds., Mater. Res. Soc. Proc., **407**,Pittsburg, USA (1996)
- (53) L. Landau, E. Lifchitz, *Mécanique des Fluides*, Mir, Moscou (1989); J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, New York (1976); F. Perrin, *J. Phys. Rad.*, **5** 497 (1934)

Appendice



Figura A1 Struttura della molecola paramagnetica *tempo*. A sinistra formula di struttura in cui è mostrata la presenza dell'elettrone spaiato, a destra visione tridimensionale.

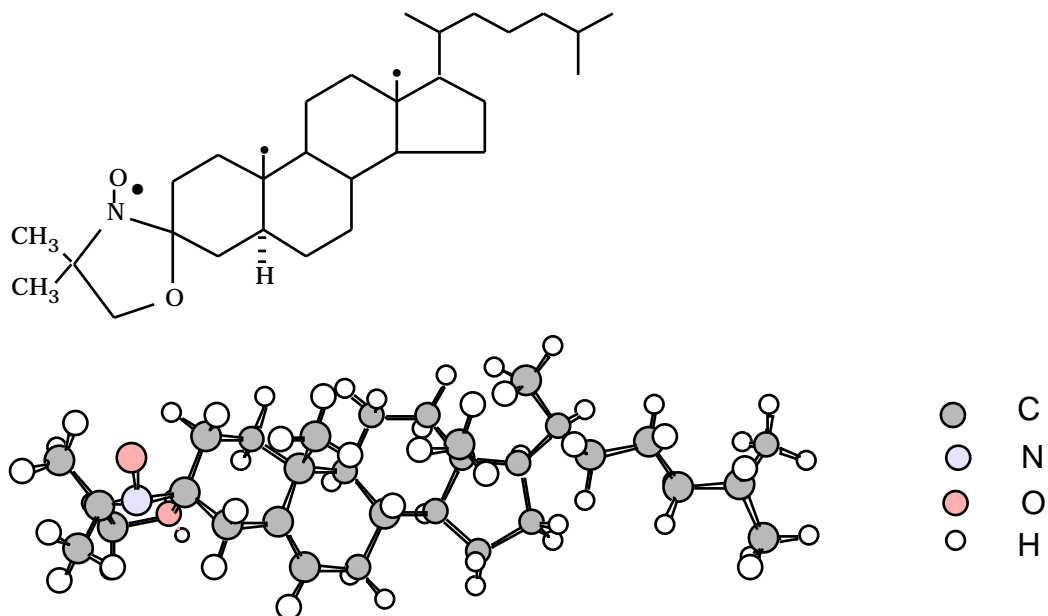


Figura A2 Struttura della molecola paramagnetica *colestano*. In alto: formula di struttura in cui è mostrata la presenza dell'elettrone spaiato, in basso visione tridimensionale.

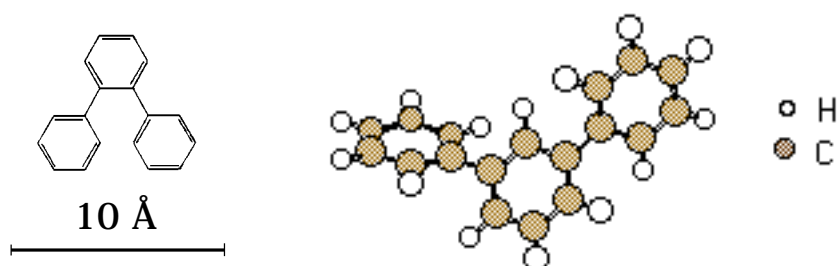


Figura A3 Molecola dell'*ortoterfenile*: a destra visione tridimensionale.

$T_g(K)$	$T_c(K)$	$T_m(K)$
243	290	331

Tabella A1 Temperatura vetrosa, critica e di fusione per il fluido molecolare *OTP*.

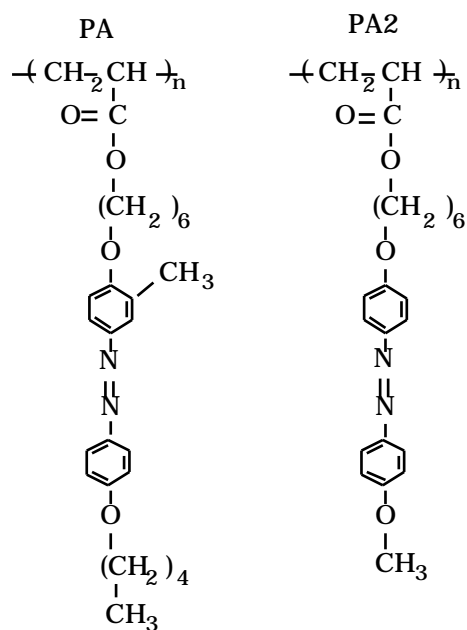


Figura A4 Poliacrilati PA e PA2 contenenti il cromoforo azobenzenico in catena laterale.

	$T_g(K)$	$T_m(K)$	$T_i(K)$
PA	293.0	353	368
PA2	258.8	370	413

Tabella A2 Temperature caratteristiche dei campioni studiati determinate dalla calorimetria differenziale a scansione T_g , T_m e T_i sono la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione e di isotropizzazione, rispettivamente.