

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA
METODI SPERIMENTALI E TEORICI PER LA
SPETTROSCOPIA EPR DI NITRONILNITROSSIDI

RELATRICE: chiar.ma prof.ssa Marina Rosa Brustolon

LAUREANDO: Alberto Collauto
546303-CH

A. A. 2008/2009

Indice

CAPITOLO I – INTRODUZIONE	3
CAPITOLO II – RICHIAMI DI TEORIA	5
CAPITOLO III – DESCRIZIONE DEI MATERIALI DI PARTENZA E PROCEDURA SPERIMENTALE	15
CAPITOLO IV – PRESENTAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI	25
CAPITOLO V – ANALISI DEGLI SPETTRI EPR	31
CAPITOLO VI – DISCUSSIONE DEI RISULTATI	51
APPENDICE A – CALCOLO DEL PARAMETRO D’ORDINE	55

Capitolo I – Introduzione

Lo scopo del presente elaborato consiste nell'applicare una nuova metodologia messa a disposizione degli spettroscopisti EPR la quale consente di ottenere una previsione dello spettro note unicamente la struttura della sonda paramagnetica e le proprietà macroscopiche del fluido con il quale essa è a contatto [1].

Tale approccio si differenzia nettamente rispetto al procedimento finora in uso per l'analisi del dato spettroscopico, il quale prevede la definizione di un modello fenomenologico e l'introduzione – specie nel caso di sistemi complessi – di un grande numero di parametri da ottimizzare spesso simultaneamente in modo tale da ottenere la migliore corrispondenza possibile fra il tracciato sperimentale e lo spettro calcolato; questo criterio se è tuttora in grado di fornire risultati accurati per quanto riguarda le molecole semplici, caratterizzate quindi da un basso numero di gradi di libertà, può invece portare ad un esito incerto nel caso di sistemi contraddistinti da un maggior livello di complessità a causa della presenza di variabili interamente correlate o di minimi multipli in fase di ottimizzazione. Uno dei sintomi che sovente si manifesta qualora si verifichi tale evenienza consiste nella difficoltà a conciliare l'esito delle analisi con quanto previsto da modelli più generali o da leggi fisiche, come può avvenire per spettri acquisiti al variare della temperatura od in modalità multifrequenza.

Al fine di migliorare continuamente la conoscenza di base riguardo ai sistemi d'interesse, contestualmente allo sviluppo della spettroscopia EPR sono stati introdotti modelli sempre più accurati in grado di fornire indicazioni in merito all'hamiltoniano di spin del sistema a partire dalle ben note relazioni di McConnell e di Stone per il calcolo rispettivamente degli accoppiamenti iperfini e del tensore di interazione Zeeman fino ai metodi DFT con trattazione del solvente in modo implicito, tecnica questa in grado di portare avanti calcoli dei tensori magnetici per sistemi di medie o grandi dimensioni [2].

Il metodo computazionale integrato (ICA, [3]) utilizzato per lo svolgimento del presente lavoro unisce alle conoscenze in campo quantomeccanico – in grado di fornire tensori magnetici creati su misura per il caso in esame includendo effetti quali la media vibrazionale dei parametri o l'interazione con l'intorno – le competenze in materia di modellistica di fluidi e studio dei processi dinamici necessarie alla valutazione del tensore di diffusione rotazionale, permettendo così di calcolare lo spettro con l'introduzione di un numero davvero minimo di parametri fenomenologici.

Un ulteriore vantaggio legato a questo modo di procedere consiste nello sfruttare leggi fisiche per calcolare, secondo il comportamento da esse previsto, spettri da confrontare in seguito con il dato sperimentale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Brustolon, E. Giamello edd, *Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit*, John Wiley & Sons, New York (2009)
- [2] V. Barone, M. Brustolon, P. Cimino, A. Polimeno, M. Zerbetto, A. Zoleo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (49), 15865 – 15873
- [3] V. Barone, A. Polimeno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 4609 – 4629

Capitolo II – Richiami di teoria

§ 1 – SPETTROSCOPIA EPR

§ 1.1 – Spettroscopia EPR: spettro al primo ordine

La spettroscopia EPR studia l'interazione fra la componente magnetica della radiazione ed il momento magnetico generato dagli elettroni; in assenza di accoppiamento elettrone-elettrone – in presenza del quale si osserva un assorbimento di radiazione anche a campo nullo – al fine di osservare uno spettro è necessario applicare alla sostanza in esame un campo magnetico statico il cui asse sia ortogonale alla direzione della perturbazione oscillante, supposta polarizzata.

L'hamiltoniano di interazione assume la forma¹ [1]

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e \bar{B}^\tau \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S} - \sum_{i=1}^N \beta_n \bar{B}^\tau \cdot \tilde{g}_{n,i} \cdot \hat{I}_i + \sum_{i=1}^N \hat{S}^\tau \cdot \tilde{A}_i \cdot \hat{I}_i \quad (2.1)$$

dove \bar{B} è il campo magnetico statico, \hat{S} è l'operatore di spin elettronico ed \hat{I}_i è l'operatore di spin nucleare per il nucleo i ; il primo ed il secondo termine rendono conto rispettivamente dell'interazione Zeeman elettronica e nucleare, laddove il terzo contributo descrive l'interazione iperfine elettrone – nucleo.

Qualora il moto della molecola sia sufficientemente veloce da mediare completamente le anisotropie dei tensori di interazione, denominato z l'asse definito dal campo magnetico statico l'hamiltoniano di interazione può essere riscritto nella forma

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e B_0 \hat{S}_z - \sum_{i=1}^N g_{n,i} \beta_n B_0 \hat{I}_{i,z} + \sum_{i=1}^N a_{0,i} \hat{S}^\tau \cdot \hat{I}_i \quad (2.2)$$

dove ciascun tensore è stato sostituito con un terzo della relativa traccia.

Ipotizzando infine che l'interazione iperfine possa essere trattata come una debole perturbazione rispetto all'interazione Zeeman elettronica (in banda X, ossia con campo statico pari a circa 0.35T per i radicali organici, questo è vero fintantoché il valore isotropo della costante d'accoppiamento iperfine non superi i 20G) agli effetti delle autofunzioni e degli autovalori è equivalente considerare la seguente espressione:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e B_0 \hat{S}_z - \sum_{i=1}^N g_{n,i} \beta_n B_0 \hat{I}_{i,z} + \sum_{i=1}^N a_{0,i} \hat{S}_z \cdot \hat{I}_{i,z} \quad (2.3)$$

L'hamiltoniano sopra riportato è diagonale sulla base delle funzioni appartenenti alla rappresentazione disaccoppiata $|S, I_1, I_2, \dots, I_N, m_S, m_{I,1}, m_{I,2}, \dots, m_{I,N}\rangle \equiv |m_S, m_{I,1}, m_{I,2}, \dots, m_{I,N}\rangle$; i rispettivi autovalori sono restituiti dalla formula

¹ $\beta_e \approx 14\text{GHz/T}$ è il magnetone di Bohr laddove $\beta_n \approx 7.6\text{MHz/T}$ è il magnetone nucleare.

$$U = g\beta_e B_0 m_S - \sum_{i=1}^N g_{n,i} \beta_n B_0 m_{I,i} + \sum_{i=1}^N a_{0,i} m_S m_{I,i} \quad (2.4)$$

Le transizioni indotte dal campo oscillante coinvolgono unicamente lo spin elettronico, pertanto il contributo derivante dall'interazione Zeeman nucleare è nullo; esse avvengono per

$$\Delta U = U_{\alpha_e} - U_{\beta_e} = g\beta_e B_0 + \sum_{i=1}^N a_{0,i} m_{I,i} \quad (2.5)$$

Gli spettri EPR in onda continua vengono acquisiti mantenendo fissa la frequenza del campo oscillante e variando lentamente il campo magnetico statico; a seguito della particolare modalità di lavoro degli spettrometri i tracciati vengono sempre presentati come derivata prima dell'assorbimento rispetto al campo magnetico statico contro il campo magnetico statico medesimo.

§ 1.2.1 – Spettro EPR al primo ordine in presenza di due nuclei ^{14}N ($I = 1$) equivalenti

Gli autovalori delle diciotto funzioni $|S, I_1, I_2, m_S, m_{I,1}, m_{I,2}\rangle \equiv |m_S, m_{I,1}, m_{I,2}\rangle$ appartenenti alla rappresentazione disaccoppiata sono dati da

$$U = g\beta_e B_0 m_S - g_n \beta_n B_0 (m_{I,1} + m_{I,2}) + a_0 m_S (m_{I,1} + m_{I,2}) \quad (2.6)$$

Le transizioni avvengono per

$$\Delta U = U_{\alpha_e} - U_{\beta_e} = g\beta_e B + a_0 (m_{I,1} + m_{I,2}) \quad (2.7)$$

e lo spettro si presenta pertanto come un insieme di cinque righe equispaziate caratterizzate da uno schema delle intensità relative 1:2:3:2:1; la separazione fra due righe adiacenti è pari alla costante isotropa d'accoppiamento iperfine e la larghezza totale dello spettro è pari a $4a_0$.

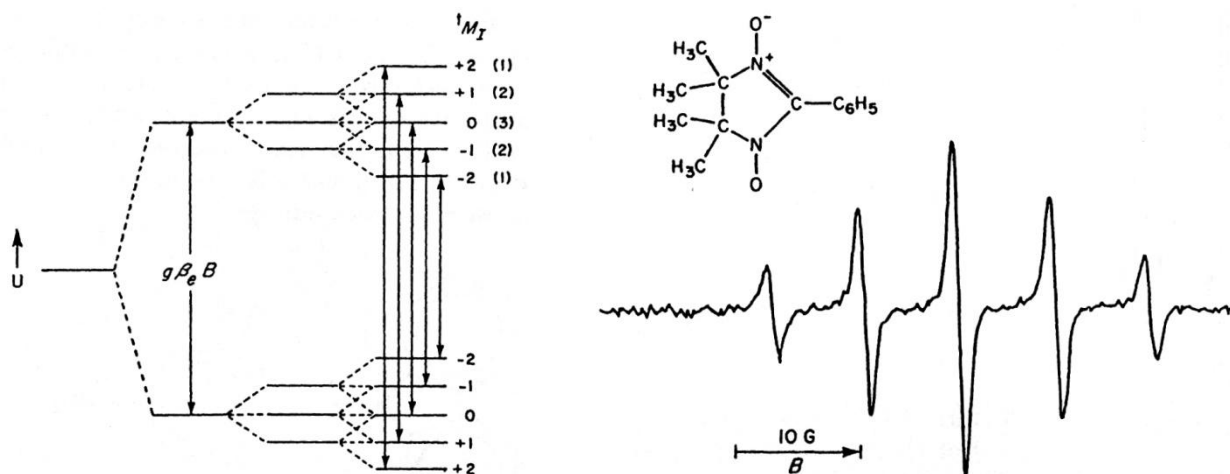


Figura 1 – Livelli energetici al primo ordine e spettro EPR di un radicale nitronitrossido [1]

§ 1.2.2A – Effetti iperfina di ordine superiore in presenza di un gruppo di nuclei equivalenti

Nel caso di un sistema contenente un elettrone ed un solo gruppo di nuclei equivalenti l'hamiltoniano (2.2) si riduce a

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e B_0 \hat{S}_z - g_n \beta_n B_0 \hat{K}_z + a_0 \hat{S}^r \cdot \hat{K} \quad (2.8)$$

dove $\hat{K} = \sum_i \hat{I}_i$ è il momento angolare di spin nucleare totale.

Poiché la formula sopra riportata non ammette mescolamento fra stati caratterizzati da valori di K differenti è lecito risolvere separatamente tanti hamiltoniani quanti sono i possibili valori di K ; per ciascuno di essi si ha [2]

$$U(+, K, m_K) = -\frac{1}{2} \left(2\nu_N m_K + \frac{1}{2} a_0 + \nu_N \right) + \frac{1}{2} \left\{ (\nu_S + \nu_N)^2 + 2a_0(\nu_S + \nu_N) \left(m_K + \frac{1}{2} \right) + a_0^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (2.9)$$

$$U(-, K, m_K) = -\frac{1}{2} \left(2\nu_N m_K + \frac{1}{2} a_0 - \nu_N \right) - \frac{1}{2} \left\{ (\nu_S + \nu_N)^2 + 2a_0(\nu_S + \nu_N) \left(m_K - \frac{1}{2} \right) + a_0^2 \left(K + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (2.10)$$

(formule di Breit – Rabi) dove $\nu_S = g\beta_e B_0$, $\nu_N = g_n \beta_n B_0$ e le etichette (+), (-) si riferiscono allo stato di spin elettronico.

Applicando la consueta regola di selezione si ha che le transizioni EPR avvengono per $h\nu = U(+, K, m_K) - U(-, K, m_K)$; espandendo in serie le radici quadrate e troncando al terzo ordine nella costante di accoppiamento iperfine si ha [2]

$$h\nu = \nu_S + a_0 m_K + \frac{a_0^2}{2(\nu_S + \nu_N)} \{K(K+1) - m_K^2\} + \frac{a_0^3}{2(\nu_S + \nu_N)^2} m_K \left\{ m_K^2 + \frac{1}{2} - K(K+1) \right\} \quad (2.11)$$

I termini correttivi di ordine 2 e 3 nella costante di accoppiamento iperfine sono tanto più piccoli quanto più grande è il rapporto fra l'energia di interazione con il campo magnetico e l'energia di accoppiamento.

§ 1.2.2B – Accoppiamento con due nuclei ^{14}N ($I = 1$) equivalenti

Avvalendosi dei risultati testé illustrati è possibile prevedere lo spettro EPR derivante dall'accoppiamento di un elettrone spaiato con due nuclei di azoto equivalenti; questo costituisce un primo approccio all'analisi degli spettri EPR di radicali nitronilnitrossido.

Le funzioni della rappresentazione accoppiata $|I_1, I_2, K, m_K\rangle \equiv |K, m_K\rangle$ risultanti dalla composizione dei due momenti angolari aventi ciascuno $I = 1$ sono le seguenti nove:

$|2, \pm 2\rangle, |2, \pm 1\rangle, |2, 0\rangle, |1, \pm 1\rangle, |1, 0\rangle, |0, 0\rangle$; sulla base della rappresentazione disaccoppiata

$|I_1, I_2, m_{I,1}, m_{I,2}\rangle \equiv |m_{I,1}, m_{I,2}\rangle$ esse corrispondono a

$$|2, \pm 2\rangle = |\pm 1, \pm 1\rangle$$

$$|2, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pm 1, 0\rangle + |0, \pm 1\rangle)$$

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|+1, -1\rangle + 2|0, 0\rangle + |-1, +1\rangle)$$

$$|1, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\pm 1, 0\rangle - |0, \pm 1\rangle)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1, -1\rangle - |-1, +1\rangle)$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+1, -1\rangle - |0, 0\rangle + |-1, +1\rangle)$$

Definite δ_1 e δ_2 le quantità

$$\delta_1 = \frac{a_0^2}{2(\nu_S + \nu_N)} \quad \delta_2 = \frac{a_0^3}{2(\nu_S + \nu_N)^2} \quad (2.12)$$

si ottengono i seguenti spostamenti nelle posizioni delle righe EPR rispetto a quanto previsto effettuando l'approssimazione al primo ordine:

$ 2, +2\rangle$	$ 2, +1\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 1, +1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 0, 0\rangle$
$2\delta_1 - 3\delta_2$	$5\delta_1 - \frac{9}{2}\delta_2$	$6\delta_1$	$5\delta_1 + \frac{9}{2}\delta_2$	$2\delta_1 + 3\delta_2$	$\delta_1 - \frac{1}{2}\delta_2$	$2\delta_1$	$\delta_1 + \frac{1}{2}\delta_2$	0

Tabella 1 – Correzioni alle frequenze delle righe EPR derivanti da effetti iperfini di ordine superiore

Per l'isotopo ^{14}N si ha $g_n = 0.4037607$; considerando un campo statico pari a 0.332T – valore tipico per la spettroscopia EPR in banda X di radicali organici –, la costante di accoppiamento iperfine pari a 20.9MHz ed il fattore g dell'elettrone pari a 2.0067 – valori tipici per un nitronilnitrossido – si ha $\nu_S \approx 9.32\text{GHz}$, $\nu_N \approx 1.02\text{MHz}$, $\delta_1 \approx 23.42\text{KHz}$ $\{\approx 8\text{mG}\}$, $\delta_2 \approx 52.5\text{Hz}$: come previsto le correzioni di ordine superiore hanno un effetto del tutto trascurabile sullo spettro EPR.

§ 1.3 – Origine del tensore di accoppiamento iperfine

Il tensore di accoppiamento iperfine \tilde{A} è scomponibile come somma di tre membri, due dei quali contribuiscono unicamente alla parte isotropa.

In primis vi è l'interazione di contatto – od interazione di Fermi – per la quale vale

$$a_0 = \frac{8\pi}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (2.13)$$

dove $\psi(0)$ è il valore della funzione d'onda che descrive l'elettrone spaiato calcolata sul nucleo d'interesse; tale contributo è non nullo unicamente per elettroni in orbitali con caratteristica s.

Vi è poi da considerare un ulteriore termine isotropo, di entità decisamente inferiore rispetto al primo, derivante dalla polarizzazione di legame indotta dalla presenza di un orbitale semioccupato; tale contributo, dovuto essenzialmente all'interazione di scambio, rende conto del manifestarsi dell'interazione nucleo - elettrone anche qualora quest'ultimo sia descritto da una funzione d'onda che presenti un nodo in corrispondenza del nucleo medesimo.

L'ultimo contributo è di origine dipolare ed è ottenuto dalla formula

$$T_{ij} = -g\beta_e g_n \beta_n \left\langle \frac{r^2 \delta_{ij} - 3ij}{r^5} \right\rangle \quad (2.14)$$

dove le parentesi angolate indicano il valore d'aspettazione sulla funzione d'onda spaziale che descrive l'elettrone spaiato; il tensore è simmetrico ed ha traccia nulla in quanto $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Tale interazione si propaga tramite lo spazio e decresce alquanto rapidamente all'aumentare della distanza fra le specie coinvolte.

Il tensore di accoppiamento iperfine \tilde{A} è ottenuto come

$$\tilde{A} = a_0 \tilde{1} + \tilde{T} \quad (2.15)$$

essendo $\tilde{1}_{ij} = \delta_{ij}$; poiché il tensore \tilde{T} è a traccia nulla si ha che

$$a_0 = \frac{1}{3} \text{Tr}\{\tilde{A}\} \quad (2.16)$$

§2 - INTRODUZIONE ALLE FASI NEMATICHE

§2.1 - *Definizioni*

La fase nematica, appartenente all'insieme delle fasi liquido-cristalline o *mesofasi*, è caratterizzata dalla tendenza delle molecole che la compongono a disporsi con un certo grado di ordine orientazionale: un asse molecolare tende a puntare lungo una direzione preferenziale, denominata direttore ed identificata con il vettore unitario \hat{n} , durante il moto di diffusione. Considerata una molecola caratterizzata da simmetria assiale, per ovvie ragioni di simmetria l'angolo denominato ϑ che l'asse molecolare forma con il direttore è sufficiente a definire l'orientazione molecolare; si definisce una funzione di distribuzione orientazionale $p(\vartheta)$ tale che la probabilità che ϑ sia compreso fra ϑ_1 e ϑ_2 sia ottenuta come

$$P = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \int_0^{2\pi} p(\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = 1 \quad (2.17)$$

Al fine di valutare la quantità di ordine presente all'interno della fase nematica si definisce il parametro d'ordine S come la media del secondo polinomio di Legendre $P_2(\cos\vartheta)$ calcolata sulla funzione di distribuzione orientazionale $p(\vartheta)$ [3]:

$$\begin{aligned} S &= \langle P_2(\cos\vartheta) \rangle \\ &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\vartheta) \left(\frac{3}{2} \cos^2\vartheta - \frac{1}{2} \right) \sin\vartheta d\vartheta d\varphi / \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \end{aligned} \quad (2.18)$$

In assenza di ordine orientazionale – ossia per $p(\vartheta)$ costante, che quindi viene portato fuori dall'integrale – vale $S = 0$ laddove qualora l'allineamento dell'asse molecolare rispetto al direttore sia perfetto – ossia quando il termine da mediare è costante e vale 1 in quanto $\vartheta = 0$ – si ha $S = 1$; come si evince dall'equazione sopra riportata queste deduzioni sono valide qualsivoglia la forma analitica della funzione di distribuzione orientazionale $p(\vartheta)$.

È possibile introdurre parametri d'ordine addizionali con l'avvertenza che, potendosi definire il direttore in ciascuna delle due opposte direzioni, le medie dei polinomi di Legendre di ordine dispari sono nulle.

La funzione di distribuzione può essere espressa sotto forma di un potenziale orientante medio $U(\vartheta) = k_B T \cdot u(\vartheta)$ definito in modo tale che

$$p(\vartheta) = \frac{1}{Z} e^{-u(\vartheta)} = e^{-u(\vartheta)} / \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-u(\vartheta)} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \quad (2.19)$$

essendo Z la funzione di partizione. Il potenziale $u(\vartheta)$ può essere a sua volta espanso su un opportuno insieme di funzioni di base; utilizzando i polinomi di Legendre² $P_L(\cos\vartheta)$:

$$u(\vartheta) = \sum_{L=1}^n P_{2L}(\cos\vartheta) \quad (2.20)$$

dove la somma è stata ristretta alle sole funzioni di ordine pari in virtù della particolare simmetria del sistema ed il termine $P_0(\cos\vartheta)$ è stato omesso in quanto costante.

Limitatamente al caso considerato – molecola e nematico entrambi con simmetria assiale – la forma più semplice del potenziale, sulla base di quanto sopra riportato, è

$$U(\vartheta) = k_B T \cdot u(\vartheta) = -\varepsilon_{2,0} P_2(\cos\vartheta) = \frac{\varepsilon_{2,0}}{2} (1 - 3\cos^2\vartheta) \quad (2.21)$$

Il coefficiente $\varepsilon_{2,0}$, avente le dimensioni di un'energia, prende il nome di coefficiente di potenziale.

² I polinomi associati di Legendre $P_n(x)$ costituiscono un set completo di funzioni ortogonali sull'intervallo chiuso $-1 \leq x \leq 1$ [4]; si nota che esso coincide con il codominio della funzione coseno.

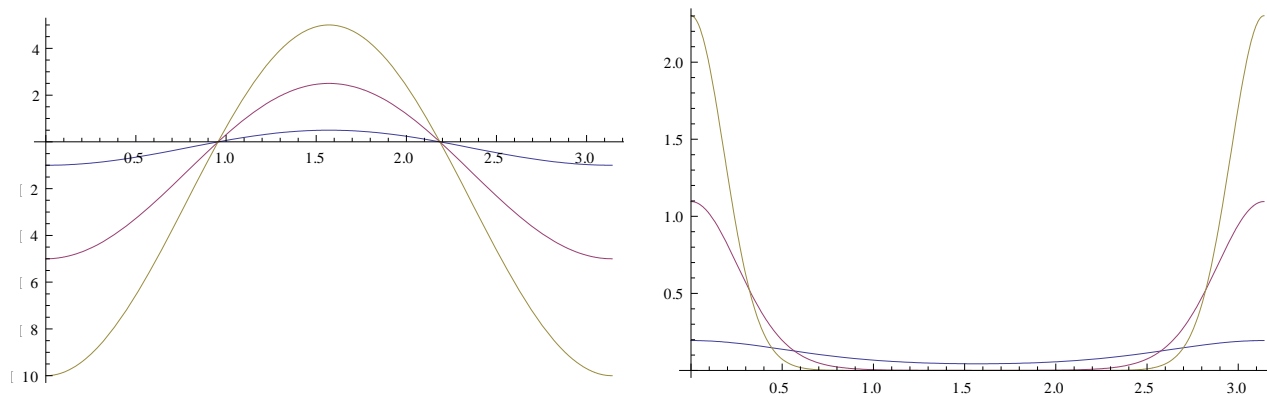
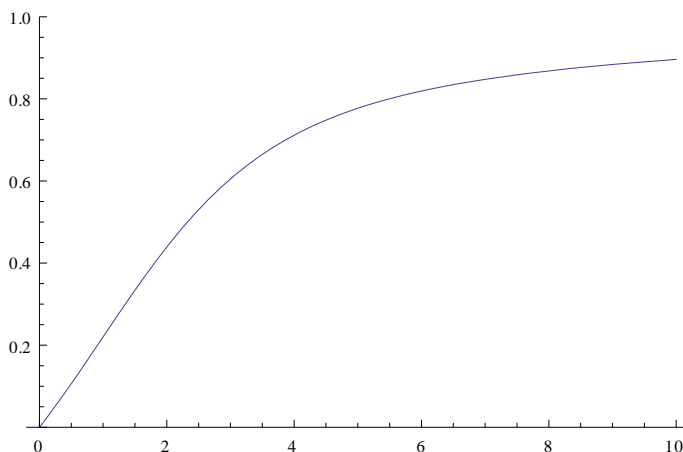


Figura 2 – Potenziale orientante $u(\vartheta)$ (a sinistra) e funzione di distribuzione orientazionale $p(\vartheta)$ (a destra) per $\varepsilon_{2,0} = 1k_B T, 5k_B T, 10k_B T$

Tramite le formule sopra riportate è possibile esprimere il parametro d'ordine S in funzione del coefficiente di potenziale; tale procedimento, esposto in dettaglio all'interno dell'appendice A, porta al risultato seguente:



$\varepsilon_{2,0} (k_B T)$	S
0.0	0.000
0.1	0.020
0.2	0.041
0.5	0.106
1.0	0.220
2.0	0.439
5.0	0.777
10.0	0.896

Figura 3 – Parametro d'ordine S in funzione del coefficiente del potenziale orientante

Il grafico mostrato è coerente con le osservazioni precedentemente esposte in merito al valore del parametro d'ordine nei casi di orientazione casuale o di allineamento perfetto rispetto al direttore.

§2.2 – Modellizzazione della fase nematica: la teoria di Maier – Saupe [3]

Si assuma la validità delle seguenti ipotesi:

- 1) Le molecole di nematogeno non posseggano dipoli permanenti, e la forza dominante fra le molecole sia pertanto l'interazione dispersiva di natura attrattiva fra dipoli indotti; essa dipende dal reciproco della sesta potenza della distanza intermolecolare.
- 2) Le molecole abbiano simmetria cilindrica attorno ad un asse, e di conseguenza l'energia potenziale di interazione fra molecole dipenda unicamente dall'angolo ϑ fra

gli assi di simmetria secondo una relazione funzionale proporzionale al secondo polinomio di Legendre nel coseno dell'angolo.

- 3) Il potenziale orientante medio $U_i(\vartheta_i)$ dipenda in modo lineare dal grado d'ordine orientazionale quantificato per mezzo del parametro d'ordine S .

Il potenziale

$$U_i(\vartheta_i) = -\frac{A}{V^2} S \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta_i - \frac{1}{2} \right) \quad (2.22)$$

– ove A è una costante indipendente dalla temperatura e la variazione con il reciproco del quadrato del volume origina dalla dipendenza dell'interazione dispersiva dalla distanza – soddisfa appieno le ipotesi sopra elencate.

Procedendo in analogia con quanto esposto nel §2.1 si ottiene dapprima la distribuzione di probabilità $p_i(\vartheta_i)$ e di qui il parametro d'ordine S ; posto

$$x = \cos \vartheta_i \quad m = \frac{3AS}{2k_B TV^2} \quad y = \sqrt{m} x \quad (2.23)$$

l'equazione che definisce S – omologa alla (2.18), sebbene autoconsistente – assume la forma

$$S = \frac{3}{4m} \left\{ \frac{\sqrt{m}}{D(\sqrt{m})} - 1 \right\} - \frac{1}{2} \quad (2.24)$$

dove

$$D(t) = e^{-t^2} \int_0^t e^{y^2} dy \quad (2.25)$$

è l'integrale di Dawson. Si ottiene il seguente andamento:

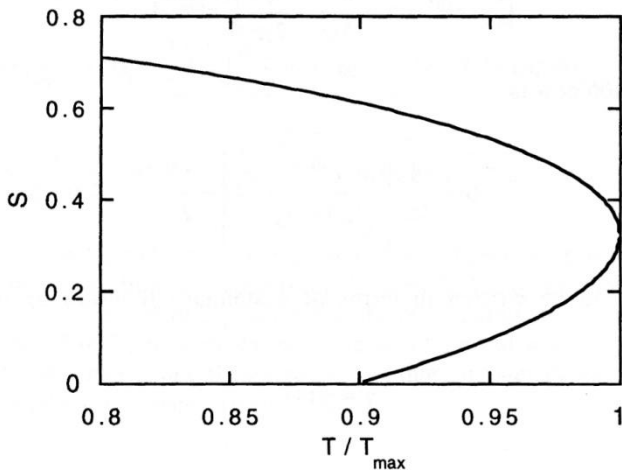


Figura 4 – Dipendenza del parametro d'ordine dalla temperatura ottenuta per soluzione dell'equazione (2.24); la massima temperatura è raggiunta per $S = 0.32$ [3]

Il regime di stabilità della fase nematica rispetto a quella isotropa è ottenuto confrontando le rispettive energie di Helmholtz $F = U - T\Sigma$, facilmente calcolabili note $U_i(\vartheta_i)$ e $p_i(\vartheta_i)$. In conclusione del procedimento si ottiene che per la fase isotropa

$$F = -Nk_B T \ln 4\pi \quad (2.26)$$

laddove per la fase nematica

$$F = F(S) = Nk_B T \left\{ \frac{mS}{3} - \ln \left[\frac{4\pi}{\sqrt{m}} e^{\frac{2m}{3}} D(\sqrt{m}) \right] \right\} \quad (2.27)$$

essendo N il numero totale delle molecole; si ha che per

$$S < 0.43 \quad (\varepsilon < 1.953) \quad (2.28)$$

la fase isotropa è più stabile della fase nematica – qualsivoglia il valore di m – per effetto di una minore energia libera; la transizione di fase è pertanto contraddistinta da una discontinuità nel parametro d'ordine.

Riportando in grafico il parametro d'ordine in funzione della temperatura normalizzata rispetto alla temperatura di transizione, per la quale $\{F\}_{iso} = \{F(S)\}_{nem}$, si ha infine

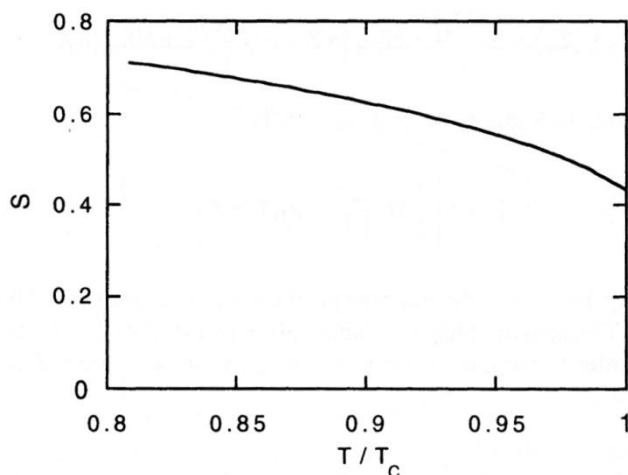


Figura 5 – Andamento del parametro d'ordine in funzione della temperatura previsto dalla teoria di Maier – Saupe; la temperatura T_c in corrispondenza della quale si verifica la discontinuità del parametro d'ordine coincide con la transizione tra la fase nematica e la fase isotropa [3]

§2.3 – Ordinamento indotto da campi magnetici

L'applicazione di un campo magnetico \bar{H} ad un materiale ha come effetto la produzione di un momento di dipolo magnetico per volume unitario denominato magnetizzazione ed indicato con il simbolo \bar{M} ; la relazione che lega le due quantità è espressa in generale come

$$\bar{M} = \tilde{\chi}_m \bar{H} \quad (2.29)$$

dove la quantità adimensionale $\tilde{\chi}_m$ è il tensore suscettività magnetica; considerando – in linea con quanto portato avanti sino ad ora – un sistema caratterizzato da simmetria assiale è possibile individuare due differenti valori principali del tensore, uno dei quali

$(\chi_{m,\parallel})$ ottenuto applicando il campo magnetico parallelamente all'asse lungo laddove il secondo $(\chi_{m,\perp})$ riscontrato qualora il campo medesimo sia orientato lungo una qualsivoglia direzione normale all'asse lungo. Nel contesto di tali sistemi si definisce anisotropia magnetica la differenza

$$\Delta\chi_m = \chi_{m,\parallel} - \chi_{m,\perp} \quad (2.30)$$

Sotto ponendo un nematico ad un campo magnetico esterno³ \bar{H} , a seguito dell'interazione tra i momenti magnetici ed il campo applicato si ha che l'energia magnetica per unità di volume è restituita da

$$u_m = -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi_m(\hat{n} \cdot \bar{H})^2 = -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi_m|\bar{H}|^2\cos^2\vartheta \quad (2.31)$$

essendo \hat{n} il direttore del nematico medesimo (vedi §2.1) e ϑ l'angolo che esso forma con il campo magnetico \bar{H} .

Poiché $|\bar{H}|^2\cos^2\vartheta \geq 0$, $|\bar{H}|^2\cos^2\vartheta = 0 \Leftrightarrow \hat{n} \perp \bar{H}$ la disposizione energeticamente favorevole – ovvero quella che minimizza $u_m(\vartheta)$ – soggiace alla seguente regola:

$$\begin{aligned} \Delta\chi_m > 0 &\Rightarrow \hat{n} \parallel \bar{H} \\ \Delta\chi_m < 0 &\Rightarrow \hat{n} \perp \bar{H} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Per $\Delta\chi_m > 0$, requisito soddisfatto dal nematogeno utilizzato nel presente lavoro, il direttore tende pertanto ad allinearsi parallelamente al campo magnetico esterno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York (1994)
- [2] N. M. Atherton, *Electron Spin Resonance. Theory and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1973)
- [3] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London (2004)
- [4] G. B. Arfken, H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego: 5th ed. (2001)

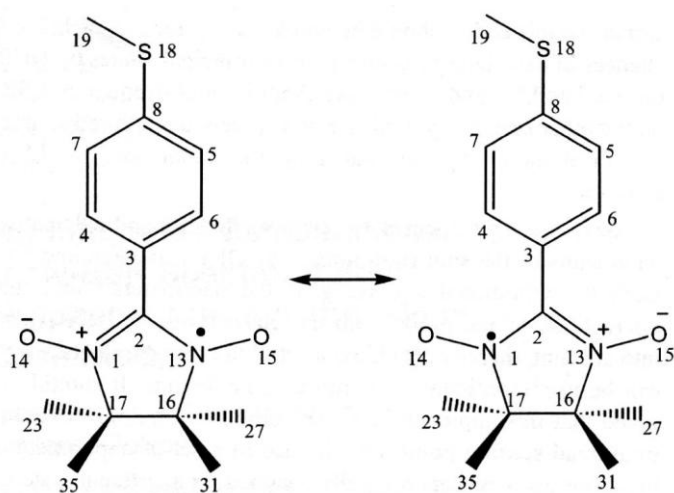
³ Nel vuoto il campo magnetico \bar{H} [A/m] è espresso in funzione dell'induzione magnetica \bar{B} [T] – quantità agevolmente misurabile – tramite la relazione $\bar{H} = \bar{B}/\mu_0$, essendo $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ la permeabilità magnetica del vuoto.

Capitolo III – Descrizione dei materiali di partenza e procedura sperimentale

§ 1 – SONDA PARAMAGNETICA

§ 1.1 – *Struttura [1]*

La sonda paramagnetica utilizzata nel presente lavoro è il radicale *p*-metiltiofenilnitronilnitrossido (CAS RN [170879-87-5], MW = 279.38 g/mol) – abbreviato d’ora in avanti con la sigla MTPNN –, la struttura del quale è di seguito riportata; informazioni dettagliate in merito a lunghezze ed angoli di legame possono essere trovate nei riferimenti [2] e [3].



Schema 1 – Struttura del radicale MTPNN [1]

La geometria molecolare, ottimizzata tramite programmi di calcolo quantomeccanico in fase gas, è caratterizzata da una disposizione dello scheletro pressoché planare ad eccezione dell’anello inferiore, il quale vi si discosta a causa dell’ingombro sterico dei quattro gruppi metilici. La rotazione del gruppo tiometile è sostanzialmente libera – la barriera energetica in fase gas è stimata attorno alle 2 kcal/mol – laddove la rotazione dell’anello fenilico rispetto al gruppo nitronilnitrossido presenta un minimo di energia in condizione di planarità ed una barriera energetica di circa 7 kcal/mol in fase gas per un valore di 90° dell’angolo diedro.

§ 1.2 – *Proprietà*

La sostanza si presenta come un solido di colore blu intenso; in letteratura il relativo assorbimento è attribuito a transizioni elettroniche $n \rightarrow \pi^*$ [4].

Focalizzando ora l'attenzione sulle proprietà concernenti la spettroscopia EPR si hanno i seguenti valori principali dei tensori d'interazione, valutati tramite calcolo quantomeccanico in fase gas [1]:

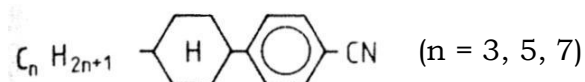
$g_{xx} = 2.00683$	$A_{1,xx} = A_{2,xx} = 18.2G$
$g_{yy} = 2.01142$	$A_{1,yy} = A_{2,yy} = 1.997G$
$g_{zz} = 2.00226$	$A_{1,zz} = A_{2,zz} = 1.743G$

Tabella 1 – Parametri magnetici di MTPNN valutati in fase gas tramite calcolo quantomeccanico [1]

§2 – NEMATOGENO

§2.1 – *Struttura*

Il nematogeno impiegato è lo ZLI-1083 (CAS RN [72433-04-6]), una miscela eutettica di tre para-cianofenilcicloesani con stereochimica *trans* prodotta dalla ditta Merck; la proporzione dei tre costituenti non è nota a motivo della natura commerciale della miscela stessa.



Schema 2 – Componenti della miscela eutettica ZLI-1083 [5]

Lo ZLI-1083, appartenente alla famiglia dei cristalli liquidi calamitici in conseguenza della geometria allungata delle molecole che lo compongono, si presenta a temperatura ambiente nella fase nematica (*vide infra*).

§2.1.1 – *Ruolo dei frammenti costituenti la struttura del nematogeno [6]*

– I due anelli centrali direttamente legati, uno aromatico ed uno aliciclico, conferiscono alla molecola la necessaria rigidità per dare luogo ad anisotropia della struttura, proprietà quest'ultima necessaria – ma non sufficiente – per generare fasi nematiche: è altresì richiesta infatti una certa flessibilità, fornita nel caso presente dal gruppo terminale alchilico, al fine di assicurare un punto di fusione sufficientemente basso e di stabilizzare l'allineamento molecolare all'interno della mesofase.

– La presenza di un anello aliciclico – nello specifico un cicloesano con stereochimica *trans* – al posto di un secondo anello fenilico, presente nei più comuni cianobifenili, ha come effetto l'incremento di stabilità della fase nematica – il quale si riflette sull'aumento della temperatura di transizione tra la fase nematica e la fase isotropa – e l'allargamento dell'intervallo di stabilità della fase nematica medesima; questi effetti possono essere ricondotti all'abilità dell'unità *trans*-1,4-cicloesano, caratterizzata

da un'architettura a zig-zag, di impaccarsi in modo efficiente mantenendo nel contempo l'ordine orientazionale.

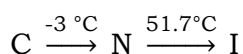
– La catena alchilica terminale contribuisce sia alla stabilizzazione della fase nematica, grazie alle reciproche interazioni intermolecolari fra catene, sia all'abbassamento della temperatura di fusione⁴ – permettendo così l'esibizione della mesofase – in virtù della propria flessibilità; d'altro canto, tuttavia, proprio per quest'ultima ragione, essa tende a distruggere l'impaccamento delle molecole richiesto per la generazione della fase nematica medesima, destabilizzandola⁵.

Nel caso in esame gli atomi di carbonio che costituiscono la catena sono in numero dispari onde sfruttare la maggior temperatura di transizione che si ha in quest'ultimo caso rispetto a composti omologhi aventi nella catena laterale un atomo di carbonio in più.

– Il cianogruppo terminale per effetto della propria polarità conferisce alle molecole di nematogeno un'anisotropia dielettrica $\Delta\epsilon$ positiva che permette l'instaurarsi di forze intermolecolari attrattive le quali, a loro volta, contribuiscono a stabilizzare l'orientazione molecolare e di qui la fase nematica.

§2.2 – Proprietà

– La miscela ZLI-1083 esibisce comportamento termotropico⁶; le transizioni di fase sono riassunte dallo schema seguente [7]:



Schema 3 – Transizioni di fase dello ZLI-1083; C individua la fase nematica gelata, N indica la fase nematica e I si riferisce alla fase isotropa

– Il nematogeno è caratterizzato da anisotropia sia della costante dielettrica sia della suscettività magnetica; per quanto concerne la costante dielettrica si hanno i seguenti andamenti:

⁴ Questo corrisponde al vero fintantoché la catena non diventi così lunga da far sì che le forze attrattive intermolecolari di van der Waals aumentino il punto di fusione.

⁵ Ciò si verifica per catene oltremodo lunghe – quali il nonile od il decile – e pone pertanto un limite all'estensione di queste ultime.

⁶ Tale specificazione denota che il passaggio tra la fase nematica e la fase isotropa avviene al variare della temperatura.

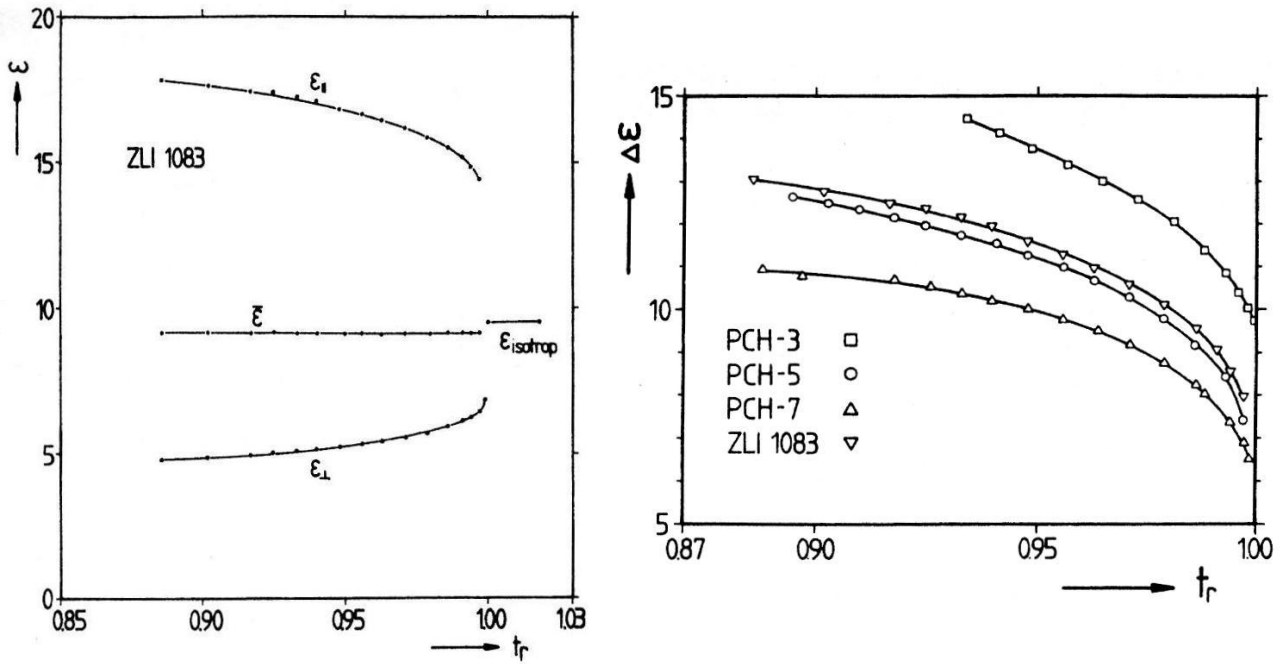


Figura 1 - Valori principali del tensore costante dielettrica ed anisotropia del tensore medesimo per lo ZLI-1083 in funzione della temperatura; in ascissa è riportata la temperatura ridotta $t_r = T/T_C$, dove T_C è la temperatura di transizione tra la fase nematica e la fase isotropa [5]

Il valore isotropo $\bar{\epsilon}$ del tensore costante dielettrica nella fase nematica è stato valutato pari a 9.12 tramite lettura diretta del grafico; esso permane pressoché costante al variare della temperatura.

- L'anisotropia della suscettività diamagnetica è positiva e mostra la seguente dipendenza con la temperatura:

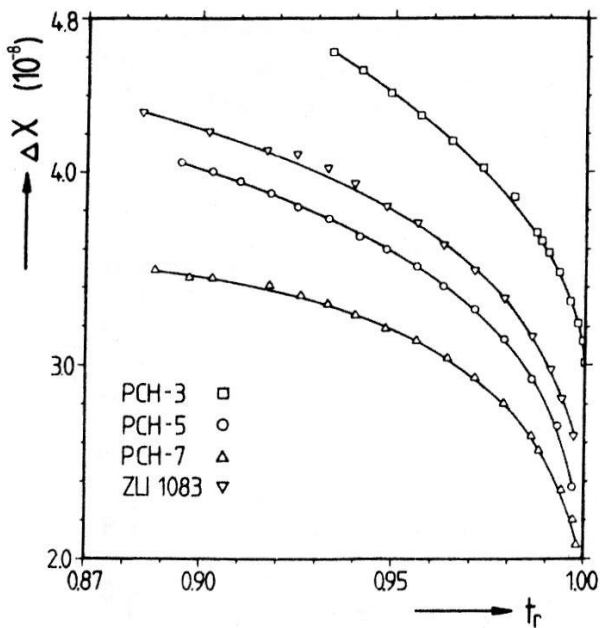


Figura 2 - Anisotropia del tensore suscettività magnetica in funzione della temperatura per lo ZLI-1083 [5]

Alla temperatura di 295K si ha $\Delta\chi_m = 4.0 \cdot 10^{-8}$ [8]; essendo tale quantità positiva, in conseguenza di quanto argomentato nel §2.3 la presenza di un campo magnetico esterno favorisce l'allineamento dell'asse molecolare lungo parallelamente al campo medesimo.

§3 – PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI E DEI CAMPIONI PER SPETTROSCOPIA EPR

Il radicale nitronilnitrossido è stato gentilmente messo a disposizione dal Laboratorio di Magnetismo Molecolare presso l'Università degli Studi di Firenze; esso non è stato sottoposto ad ulteriore purificazione prima dell'utilizzo, nondimeno d'ora in avanti si assumerà una purezza dello stesso pari al 100%.

La soluzione di MTPNN in cristallo liquido impiegata nel presente lavoro è stata ottenuta adottando la seguente procedura: 1.4mg (5.01 μ mol) di MTPNN, pesati tramite una bilancia analitica elettronica, sono stati disciolti in 5.0mL di toluene all'interno di un matraccio; 1.0mL di questa soluzione, prelevato tramite una pipetta graduata da 1.0mL, è stato quindi portato a volume con toluene all'interno di un secondo matraccio da 5.0mL restituendo così una soluzione avente titolo⁷ 0.20mM in MTPNN.

Il campione per spettroscopia EPR è stato di qui ottenuto nel modo seguente: approssimativamente 230 μ L della soluzione di cui sopra sono stati introdotti all'interno di un tubicino in quarzo per analisi EPR avente diametro esterno pari a 4mm e diametro interno pari 3mm in modo tale da ottenere un livello del liquido pari a circa 3.3cm⁸; dopo averne contrassegnato il livello direttamente sul tubicino, il solvente è stato completamente evaporato in condizioni di vuoto prodotto da una pompa rotativa ed il *film* così depositato sulle pareti del tubicino medesimo è stato ridisciolti in un volume di cristallo liquido pari al volume di toluene presente all'inizio⁹. La soluzione è stata infine degasata tramite l'impiego della consueta procedura *ghiaccia – sghiaccia*¹⁰ ed il tubicino di quarzo è stato da ultimo sigillato sotto vuoto di diffusiva.

Prima di procedere all'acquisizione degli spettri EPR il campione così preparato è stato sottoposto a valutazione della temperatura di transizione tramite ispezione visiva diretta operando nel modo seguente: il tubicino di quarzo è stato introdotto in una provetta

⁷ È sconsigliabile preparare campioni aventi una concentrazione di radicale più elevata in quanto l'instaurarsi dell'interazione di scambio fra gli elettroni può dar luogo ad una forte complicazione degli spettri EPR limitandone quasi del tutto – almeno nel caso presente – la possibilità di analisi.

⁸ La scelta del volume del liquido è soggetta a due restrizioni: da un lato se il liquido introdotto è troppo poco l'intensità del segnale EPR è debole rispetto al rumore strumentale, comportando con ciò la necessità di un grande numero di acquisizioni; dall'altro, un volume eccessivo pone problemi in ordine alla stabilizzazione della temperatura con la possibilità che si instauri un gradiente termico attraverso il campione.

⁹ Questo passaggio garantisce che la concentrazione della soluzione non subisca variazioni rilevanti.

¹⁰ Nella letteratura anglosassone ci si riferisce ad essa tramite la locuzione *freeze – pump – thaw*.

contenente olio di silicone la quale, a sua volta, è stata immersa in un bagno termostatico pure ad olio di silicone dotato di controllo della potenza riscaldante e sistema di valutazione della temperatura tramite termometro a mercurio (distanza fra le tacche: 0.5°C); la transizione tra la fase nematica e la fase isotropa, accompagnata visivamente dalla scomparsa dell'aspetto lattiginoso¹¹ per dare un liquido trasparente, è stata registrata fra i 51.5°C ed i 52°C, dato quest'ultimo pienamente in linea con quanto riportato in letteratura ([7], *vide supra*).

La preparazione di una soluzione di TEMPONE (4-oxo-TEMPO, MW = 170.23 g/mol) in ZLI-1083 è stata eseguita attenendosi alla procedura sopra riportata avendo soltanto modificato la massa di radicale da prelevare all'inizio, pari nel caso presente a 0.8mg (4.70µmol), onde ottenere un titolo 0.19mM in TEMPONE.

§4 – ACQUISIZIONE DEGLI SPETTRI EPR

Gli spettri EPR in onda continua sono stati acquisiti tramite uno spettrometro Bruker ER200 – operante in banda X, $\nu \approx 9.5$ GHz – così composto: *signal channel* ER022; controllo di campo ER031M, comandato da computer tramite interfaccia grafica LabVIEW; base dei tempi ER001; controllo delle microonde ER048H; ponte a microonde ER046MRPTW, in grado di fornire una potenza massima pari a 202mW; alimentatore del magnete ER083CS.

Per ciascuno spettro la frequenza delle microonde è stata misurata tramite un frequenzimetro HP 5342A collegato direttamente alla sorgente.

Poiché lo studio in atto richiede che siano eseguiti esperimenti al variare della temperatura è stato altresì necessario fare ricorso ad un dispositivo di termostatazione della cavità risonante; esso, dotato di unità di controllo Eurotherm B-VT 2000, raggiunge e mantiene stabile la temperatura impostata investendo la cavità medesima con un flusso di azoto gassoso, regolabile in modo manuale tramite l'apparato di comando¹², riscaldato da una resistenza elettrica controllata automaticamente. La misurazione della temperatura avviene con una precisione di 0.1°C ed è effettuata per mezzo di una termocoppia situata appena al di sotto della cavità risonante.

Una volta raggiunta la stabilizzazione della temperatura impostata si è atteso un quarto d'ora prima dell'acquisizione dello spettro per le seguenti due ragioni: *in primis* è necessario accertarsi che il campione sia in equilibrio termico con il flusso d'azoto, processo non istantaneo anche a causa del volume non trascurabile del campione

¹¹ Tale aspetto, tipico delle fasi nematiche, è legato all'anisotropia della costante dielettrica.

¹² Il flusso d'azoto è ottenuto per evaporazione controllata di azoto liquido tramite una resistenza elettrica.

medesimo; d'altra parte il cambiamento di temperatura comporta una variazione – anche se minima – delle dimensioni della cavità ed un conseguente spostamento della frequenza di lavoro dello spettrometro nel tempo, circostanza quest'ultima che deteriora nettamente la qualità dello spettro acquisito¹³.

Il lavoro sperimentale è stato condotto in giornata unica partendo dalla temperatura più bassa e via via riscaldando il campione; questo modo di procedere comporta due vantaggi: la sequenza di temperatura evita la formazione di fasi sottoraffreddate – fenomeno che viceversa ha luogo iniziando le misure dalla fase isotropa – ed il procedere in giornata unica permette di effettuare l'operazione di calibrazione del campo magnetico¹⁴ anche a posteriori.

Si riportano di seguito le condizioni di acquisizione, comuni per tutti gli spettri, rimandando il lettore al riferimento [9] per i dettagli in merito alla strumentazione EPR.

Parametro	Valore	
	TEMPONE in ZLI-1083	MTPNN in ZLI-1083
Campo centrale	3324.0G	3322.0G
Spazzata di campo	50.0G	50.0G
Numero di punti	2048	2048
Tempo di integrazione	25ms	35ms
Numero di scansioni	5	3
Attenuazione delle microonde	34dB	36dB
Potenza delle microonde	80 μ W	50 μ W
Ampiezza della modulazione	0.063G	0.080G
Guadagno del ricevitore	8 \cdot 10 ⁵	2 \cdot 10 ⁵
Costante di tempo	50ms	100ms
<i>Field flyback time</i>	5s	5s
Risoluzione	0.024G/punto	0.024G/punto
Tempo per singola scansione	51s (0.98G/s)	72s (0.70G/s)
Tempo per singolo spettro	4' 41"	3' 50"

Tabella 2 – Parametri strumentali utilizzati in fase di acquisizione degli spettri EPR

La potenza delle microonde e l'ampiezza della modulazione sono state scelte in modo tale da ottenere un segnale sufficientemente elevato senza tuttavia provocare distorsioni nella

¹³ Durante lo svolgimento del lavoro sperimentale è stato riacquisito qualunque spettro per il quale sia stato constatato un *drift* della frequenza superiore a 30kHz.

¹⁴ La calibrazione del campo magnetico è necessaria al fine di riportare in ascissa il valore di campo magnetico effettivamente presente all'interno della cavità; essa è effettuata per mezzo di un opportuno *standard*.

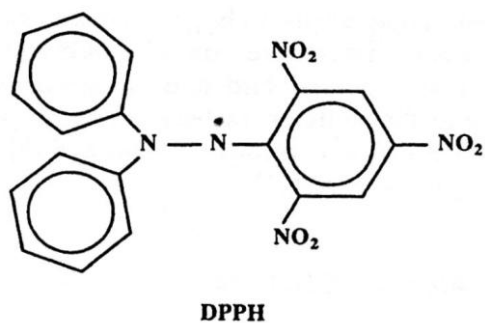
forma delle righe, dovute nel primo caso a fenomeni di saturazione e nel secondo caso ad effetti di sovrarmodulazione.

§4.1 – Calibrazione del campo magnetico

Richiamando quanto esposto poc'anzi, il campo magnetico può essere calibrato in modo rigoroso anche in un momento successivo alla data di esecuzione delle misure. Un metodo sufficientemente preciso per ottenere il risultato desiderato richiede uno *standard* esterno e consiste nell'acquisire a breve distanza di tempo, stabilizzata la sorgente delle microonde¹⁵, gli spettri del campione e dello *standard* medesimo nelle condizioni per le quali è noto il fattore *g* di quest'ultimo; la misura combinata permette di conoscere in modo assoluto il campo magnetico dello spettro del campione. Sovrapponendovi lo spettro acquisito alla medesima temperatura durante la giornata di misura e traslando quest'ultimo in modo tale da ottenere una perfetta coincidenza dei tracciati si ha la calibrazione desiderata.

Se tuttavia la misura di calibrazione è stata eseguita a poca distanza di tempo e senza che la cavità dello strumento sia stata spostata si commette un errore contenuto assumendo che lo spostamento del campo effettivo rispetto a quello determinato dallo spettrometro sia rimasto immutato tra le misure; in questo caso è sufficiente acquisire il solo spettro dello *standard* e, nota la frequenza dello spettrometro ed ovviamente il fattore *g* dello *standard* medesimo, è possibile calcolare l'errore sul campo magnetico che viene poi sommato a tutti gli spettri d'interesse.

Nel caso presente è stata adottata quest'ultima procedura utilizzando come *standard* il DPPH¹⁶, lo spettro EPR del quale è caratterizzato da una sola riga avente $g = 2.0036 \pm 0.0002$ a temperatura ambiente [9], [10].



Schema 4 – Struttura del radicale DPPH, utilizzato come *standard* per la calibrazione del campo magnetico [9]

¹⁵ Di norma affinché questa condizione sia soddisfatta è sufficiente tenere acceso il ponte a microonde per un'ora; qualora esso non sia ancora stabile si osserva un continuo spostamento nel tempo della frequenza.

¹⁶ DPPH è un acronimo per 2,2-difenil-1-picrilidrazil.

Di seguito è riportato il tracciato sperimentale relativo all'operazione di calibrazione:

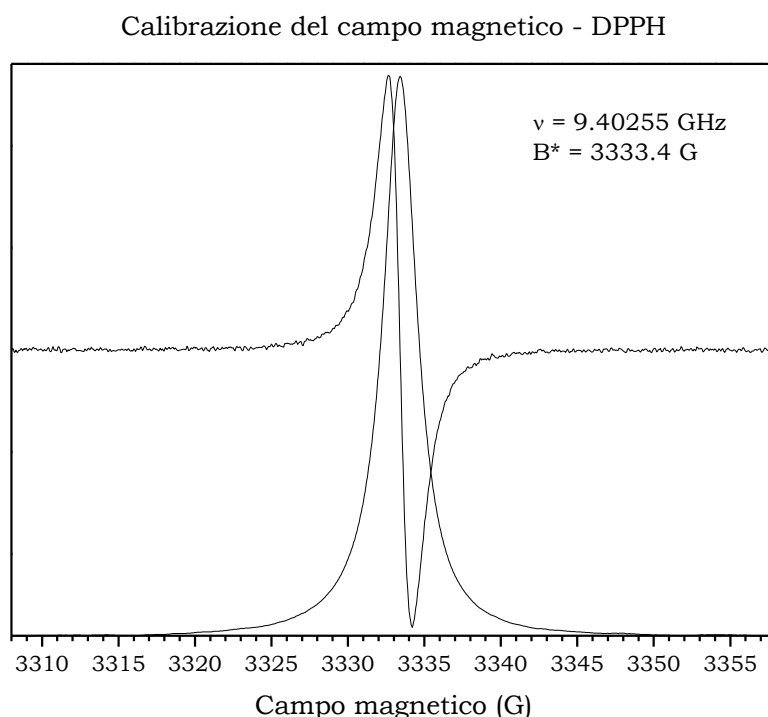


Grafico 1 – Spettro EPR dello *standard* DPPH per la calibrazione del campo magnetico; 1 scansione, 1024 punti, attenuazione 40 dB (potenza 20.2μW), modulazione 0.05G. Sono presentati sia lo spettro in derivata prima sia la curva di assorbimento; B* individua la posizione della risonanza.

Sulla base della frequenza delle microonde e del fattore g dello standard si calcola che la risonanza deve cadere ad un campo magnetico pari a

$$B_{calc}^* = \frac{h}{\beta_e} \frac{1}{g} \nu \approx 3352.9G \quad (3.1)$$

Dal confronto con il dato misurato si ha

$$\Delta = B_{calc}^* - B_{exp}^* = 3352.9G - 3333.4G = +19.5G \quad (3.2)$$

ed infine

$$B = B_{exp} + \Delta = B_{exp} + 19.5G \quad (3.3)$$

A tutti gli spettri EPR riportati nel presente lavoro è stata già applicata la correzione derivante dalla calibrazione del campo magnetico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Barone, M. Brustolon, P. Cimino, A. Polimeno, M. Zerbetto, A. Zoleo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (49), 15865 – 15873
- [2] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. le Lirzin, E. Rentschler, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 235, 159 – 164

- [3] S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Lecomte, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 131 – 143
- [4] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94 (20), 7049 – 7059
- [5] Hp. Schad, G. Baur, G. Meier, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71 (8), 3174 – 3181
- [6] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London (2004)
- [7] P. Diot, J. K. Foitzik, W. Haase, *Revue Phys. Appl.*, **1985**, 20, 121 – 127
- [8] A. A. Shahkhatuni, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 743, 217 – 222
- [9] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York (1994)
- [10] J. Krzystek, A. Sienkiewicz, L. Pardi, L. C. Brunel, *J. Magn. Reson.*, **1997**, 125, 207 – 211

Capitolo IV – Presentazione dei risultati sperimentali

Sono di seguito riprodotti gli spettri EPR del radicale MTPNN in ZLI-1083 acquisiti nell'intervallo di temperatura compreso fra 265K e 340K.

MTPNN in ZLI-1083

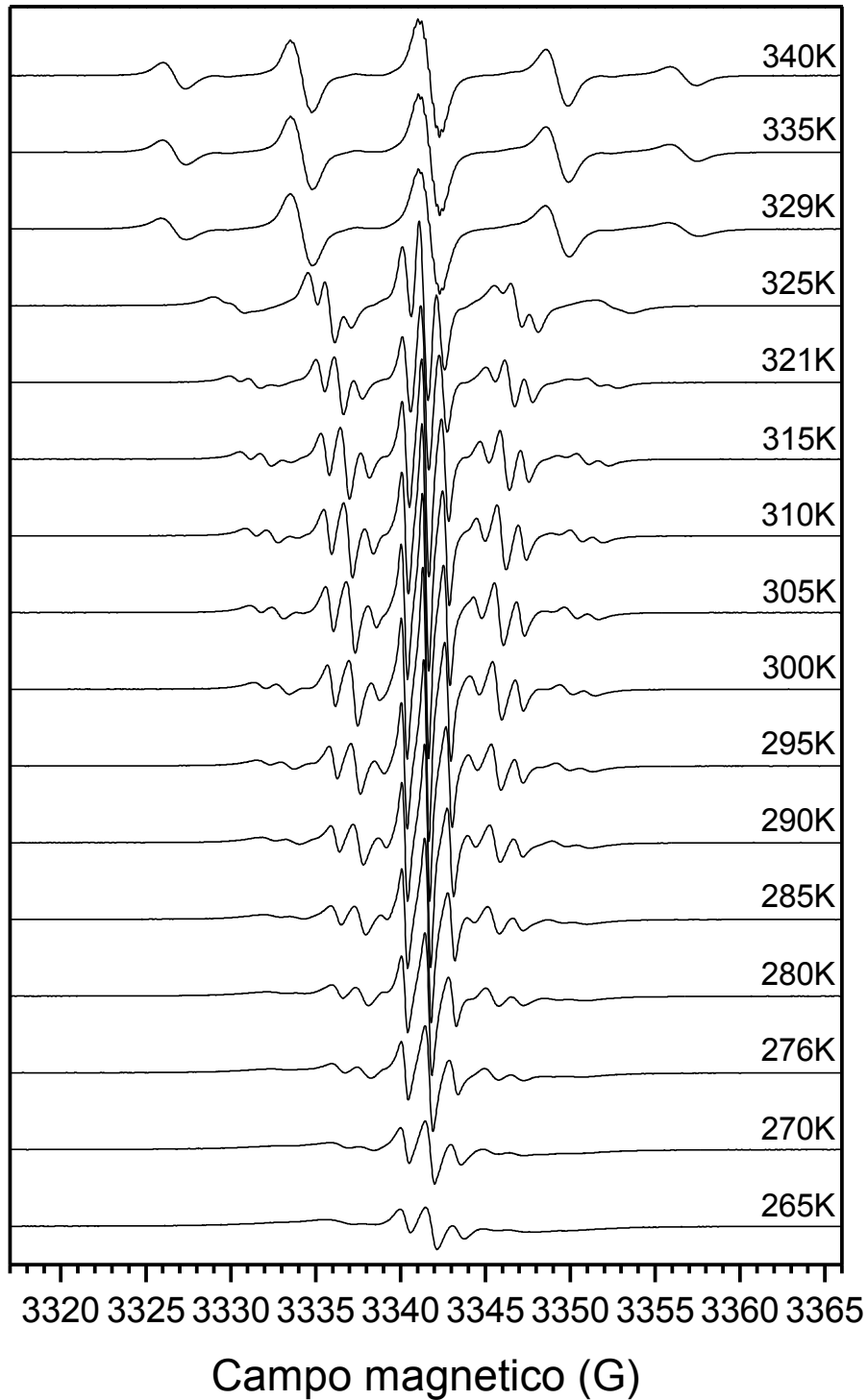


Tavola 1 – Spettri EPR di MTPNN in ZLI-1083 (intervallo di temperatura completo)

MTPNN in ZLI-1083 (fase isotropa)

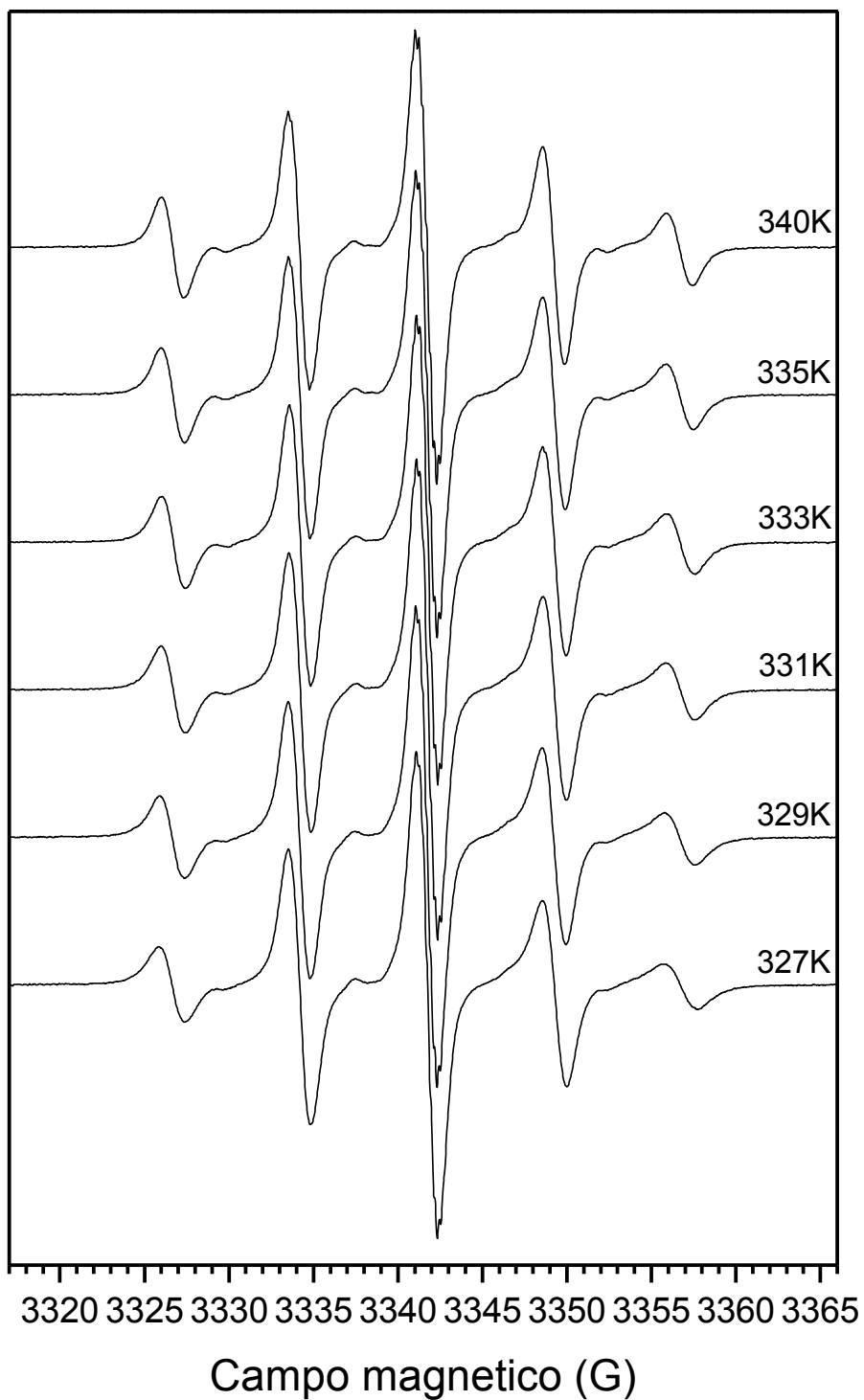


Tavola 2 – Spettri EPR di MTPNN in ZLI-1083 (fase isotropa)

MTPNN in ZLI-1083 (fase nematica)

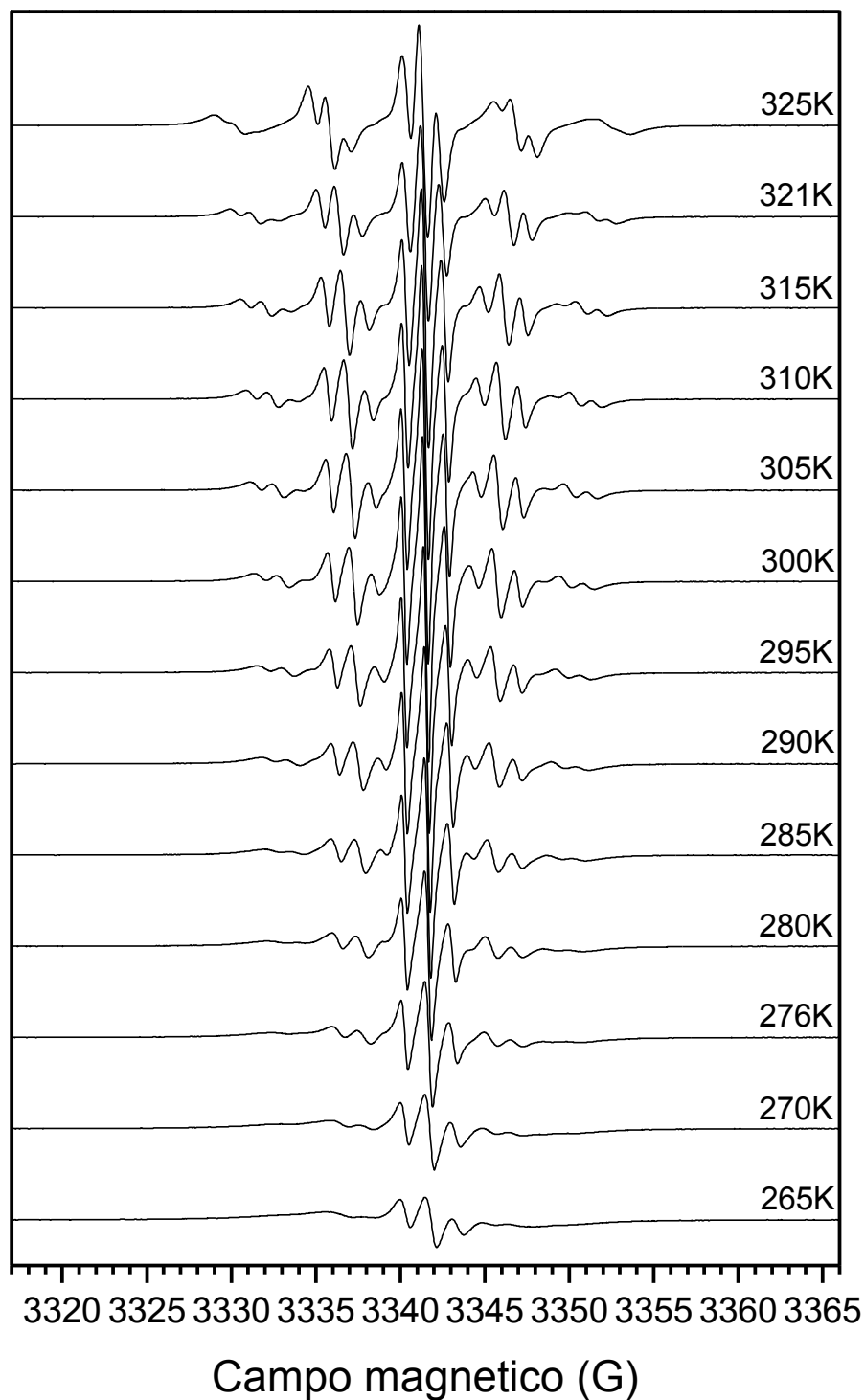


Tavola 3 – Spettri EPR di MTPNN in ZLI-1083 (fase nematica)

MTPNN in ZLI-1083 (transizione di fase)

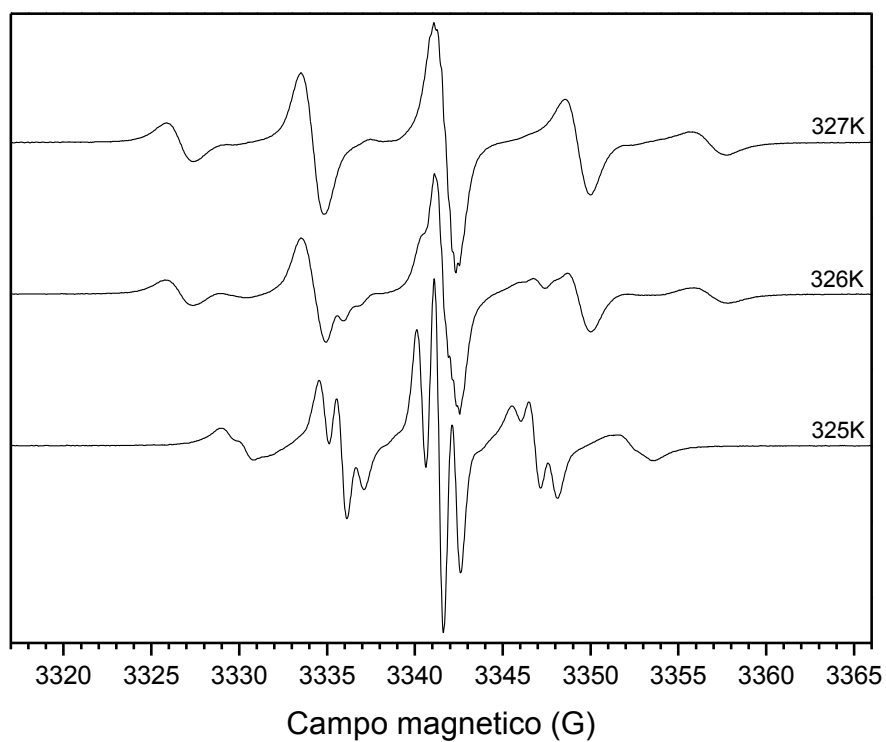


Grafico 1 - Dettaglio della transizione tra la fase isotropa e la fase nematica

MTPNN in ZLI-1083 (fase isotropa, 340K)

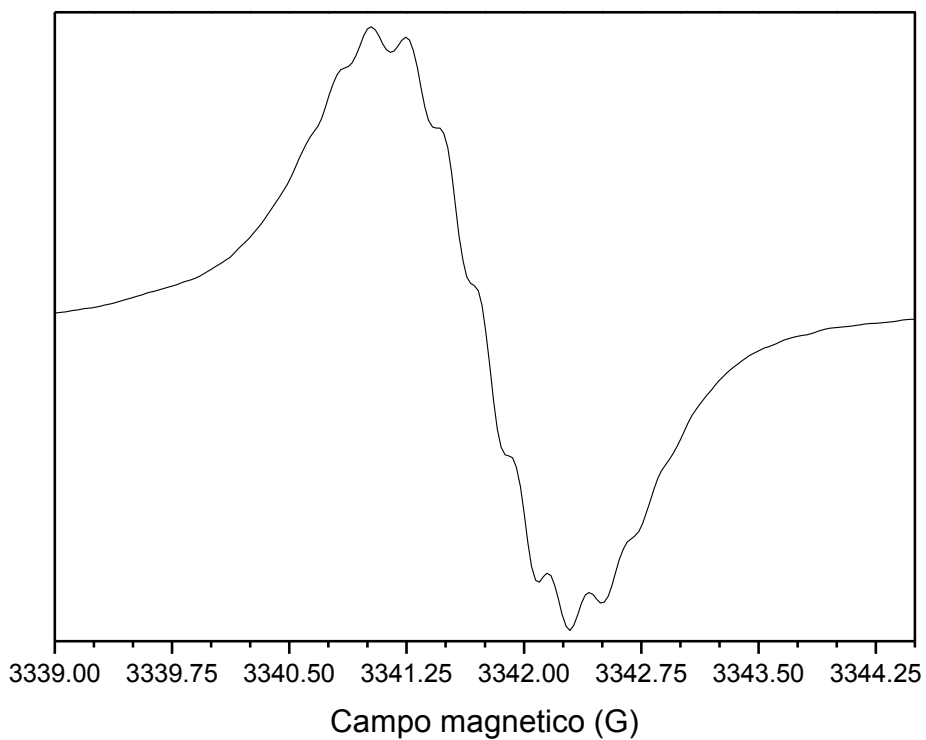


Grafico 2 - Dettaglio della riga centrale ($^1M_i = 0$) per lo spettro in fase isotropa a $T = 340K$

Capitolo V – Analisi degli spettri EPR

§ 1 – METODOLOGIA DI ANALISI

§ 1.1 – Introduzione

L'analisi degli spettri EPR è grandemente facilitata dall'utilizzo di un programma denominato E-SpiReS [1] che sfrutta il metodo integrato per il calcolo degli spettri EPR; tale modo di procedere, già introdotto per lo studio del radicale MTPNN in toluene [2], prevede di partire dalla geometria del radicale – precedentemente ottimizzata tramite pacchetti *software* di calcolo quantomeccanico – per ottenere da un lato i valori principali e le orientazioni dei tensori magnetici (calcolo quantomeccanico) e dall'altro i valori principali e l'orientazione del tensore di diffusione rotazionale (calcolo idrodinamico, vedi §1.2.4). A partire da queste quantità viene quindi costruito il liouvilliano del sistema (vedi §1.2.1) che permette infine di ottenere lo spettro EPR.

§ 1.2 – Dettagli del modello

§ 1.2.1 – L'equazione stocastica di Liouville [3]

Considerata una collezione statistica di sistemi ciascuno descritto da una funzione $\Psi(t)$ il valore d'aspettazione medio per un operatore \hat{O} è ottenuto come

$$\overline{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} = \text{Tr}\{\rho \hat{O}\} \quad (5.1)$$

dove $\rho = \rho(t)$ è la matrice densità^{17,18}; l'evoluzione temporale di questa grandezza obbedisce all'equazione di Liouville – Von Neumann¹⁹

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -i[\hat{H}(t), \rho] \quad (5.2)$$

dove $[\hat{H}(t), \rho] = \hat{H}(t)\rho - \rho\hat{H}(t)$ è il commutatore fra $\hat{H}(t)$ e ρ .

Si assuma ora che la dipendenza temporale dell'hamiltoniano derivi dall'interazione di ciascun radicale con l'intorno dimodoché $\hat{H}(t)$ sia interamente determinato da un insieme completo di variabili stocastiche Ω ; qualora la dipendenza di Ω dal tempo sia descritta da un processo di Markov stazionario (*vide infra*, § 1.2.1.2) e valga quindi²⁰

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega, t) = -\Gamma_{\Omega} P(\Omega, t) \quad (5.3)$$

¹⁷ Espandendo la funzione d'onda $\Psi(t)$ su un *set* completo di funzioni ortonormali indipendenti dal tempo U_n si ha $\Psi(t) = \sum_n c_n(t)U_n$; si definisce $\rho_{nm}(t) = \overline{c_n(t)c_m^*(t)}$, ove la media è nuovamente da intendersi su un insieme statistico.

¹⁸ L'espressione sopra riportata è invariante rispetto alla scelta del sistema di base.

¹⁹ Tale relazione segue direttamente dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo.

²⁰ L'operatore Γ_{Ω} è indipendente dallo spazio di spin; supposta la natura stazionaria del processo esso è inoltre indipendente dal tempo ed opera pertanto unicamente sulla variabile stocastica Ω .

– denotando $P(\Omega, t)$ la probabilità di trovare il sistema in uno stato Ω al tempo t –, supposto inoltre che tale processo stocastico abbia un'unica distribuzione di equilibrio $P_0(\Omega)$ caratterizzata da

$$\Gamma_{\Omega} P_0(\Omega) = 0 \quad (5.4)$$

si ottiene infine l'equazione stocastica di Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -i[\hat{\mathcal{H}}(\Omega), \rho(\Omega, t)] - \Gamma_{\Omega} \rho(\Omega, t) = -i\hat{\mathcal{L}}\rho(\Omega, t) \quad (5.5)$$

dove

$$\hat{\mathcal{L}} = i\hat{\mathcal{H}}^{\times} + \Gamma_{\Omega} \quad (5.6)$$

è l'operatore di Liouville (o più semplicemente liouvilliano) e

$$\hat{\mathcal{H}}^{\times} \rho = [\hat{\mathcal{H}}, \rho] \quad (5.7)$$

identifica il commutatore.

La formula (5.5) permette di esprimere l'hamiltoniano di spin in funzione della variabile Ω , trasferendo quindi su di essa l'esplicita dipendenza temporale delle interazioni; nel caso del processo di diffusione rotazionale la variabile $\Omega \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$ è identificata con la terna ordinata degli angoli di Eulero [4], i quali specificano l'orientazione di un sistema di riferimento solidale con la molecola rispetto ad un sistema di riferimento fisso quale può essere quello di laboratorio, definito dalle direzioni del campo a microonde (x_L), del campo magnetico esterno (z_L) e dell'ortogonale a queste ultime (y_L).

La soluzione dell'equazione stocastica di Liouville – e di qui il calcolo dello spettro EPR – avviene tramite diagonalizzazione dell'operatore di Liouville $\hat{\mathcal{L}}$ su un opportuno insieme di funzioni di base costituite, per quanto riguarda la parte spaziale, dagli elementi delle matrici di rotazioni di Wigner²¹; il procedimento specifico è trattato in modo dettagliato all'interno del riferimento [5].

§ 1.2.2 – Hamiltoniano di spin [3]

Includendo il termine perturbativo

$$\hat{\varepsilon}(t) = g_e \beta_e B_1 [S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t] = \frac{1}{2} g_e \beta_e B_1 [S_+ e^{-i\omega t} + S_- e^{+i\omega t}] \quad (5.8)$$

– derivante dall'interazione con il campo oscillante e necessario per rendere conto delle transizioni fra gli stati di spin elettronico – l'hamiltoniano del sistema (vedi formula 2.1)

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e \bar{B}^{\tau} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S} + \sum_{i=1}^N \hat{S}^{\tau} \cdot \tilde{A}_i \cdot \hat{I}_i + \hat{\varepsilon}(t) \quad (5.9)$$

²¹ Poiché essi sono infiniti è necessario operare un opportuno troncamento; nel presente lavoro tale soglia verrà riportata – ove utile – sotto forma del valore massimo L^{MAX} ammesso per il rango.

può essere espresso nella forma

$$\hat{\mathcal{H}}(\Omega) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1(\Omega) + \hat{\varepsilon}(t) \quad (5.10)$$

dove il primo termine

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = g\beta_e B_0 \hat{S}_z - \sum_{i=1}^N g_{n,i} \beta_n B_0 \hat{I}_{i,z} + \sum_{i=1}^N a_{0,i} \hat{S}_z \cdot \hat{I}_{i,z} \quad (5.11)$$

deriva dalla parte isotropa delle interazioni (vedi formula 2.3) e per converso il secondo contributo (*vide infra*)

$$\hat{\mathcal{H}}_1(\Omega) = \sum_{K,L,M,\mu,i} (-1)^K \mathcal{D}_{-K,M}^L(\Omega) F_{\mu,i}^{(L,K)} \hat{A}_{\mu,i}^{(L,M)} \quad (5.12)$$

– invariante rispetto ad una rotazione del sistema di riferimento – contiene le componenti anisotrope dei tensori magnetici. Dal momento che queste ultime quantità ($F_{\mu,i}^{(L,K)}$ nella notazione dei tensori sferici irriducibili²²) sono definite in un sistema di riferimento solidale con la molecola laddove gli operatori di spin $\hat{A}_{\mu,i}^{(L,M)}$, pure facenti parte di $\hat{\mathcal{H}}_1(\Omega)$, sono quantizzati nel sistema di assi di laboratorio (*vide supra*) è necessario includere la matrice di rotazione di Wigner $\mathcal{D}_{-K,M}^L(\Omega)$ per poter passare dal primo riferimento al secondo.

§ 1.2.3 – Dinamica del sistema [3]

L'approssimazione che sta alla base della descrizione della dinamica come un processo di Markov trae origine da un criterio di separazione sulla scala dei tempi: si assume che la variabile stocastica abbia un'evoluzione più lenta rispetto alle restanti variabili del sistema – le quali rilassano immediatamente dopo t_{n-1} e non influenzano pertanto il sistema a t_n – dimodoché la probabilità condizionata di ordine n possa essere sempre ricondotta ad una probabilità condizionata di ordine 2; in altre parole il sistema non conserva la memoria dello stato ai tempi t_{n-m} precedenti t_{n-1} .

Un processo stazionario di Markov prevede che l'evoluzione del sistema verso la condizione d'equilibrio possa essere ottenuta dall'equazione differenziale

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\Omega, t) = -\Gamma_\Omega P(\Omega, t) \quad (5.13)$$

dove Γ_Ω non dipende dal tempo- Nel caso di un modo diffusivo rotazionale anisotropo vale

$$\Gamma_\Omega = \nabla_\Omega \cdot \mathcal{R} \cdot \nabla_\Omega \quad (5.14)$$

²² L e K identificano rispettivamente il rango e l'ordine della componente; il pedice μ si riferisce al particolare tipo d'interazione (Zeeman od iperfine) laddove l'indice i identifica il nucleo coinvolto. I tensori \hat{g} e \hat{A} hanno rango 2, pertanto L può assumere unicamente i valori 0, 1 e 2; la componente di rango 0 non è però qui considerata in quanto già trattata in $\hat{\mathcal{H}}_0$ ed inoltre, poiché i tensori considerati sono simmetrici, le componenti di rango 1 sono identicamente nulle.

dove \mathcal{R} è il tensore di diffusione rotazionale; se inoltre $\mathcal{R} = R$ è uno scalare (caso isotropo) si ha²³

$$\Gamma_{\Omega} = R \Delta_{\Omega} \quad (5.15)$$

Considerando le molecole come sfere rigide di raggio a immerse in un fluido caratterizzato da una viscosità dinamica η il coefficiente di diffusione R può essere calcolato per mezzo dell'equazione di Debye – Stokes – Einstein

La distribuzione di equilibrio $P_0(\Omega)$, per la quale²⁴ $\Gamma_{\Omega} P_0(\Omega) = 0$, è una costante e vale

$$P_0(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \quad (5.16)$$

Qualora la diffusione avvenga in mezzi anisotropi, quali le membrane o le fasi nematiche, è necessario tenere conto dell'esistenza di un potenziale orientazionale medio $U(\Omega)$; in queste circostanze l'operatore di evoluzione assume la forma

$$\Gamma_{\Omega} = \nabla_{\Omega} \cdot \mathcal{R} \cdot \left[\nabla_{\Omega} + \frac{\nabla_{\Omega} U(\Omega)}{k_B T} \right] \quad (5.17)$$

La distribuzione di equilibrio²⁵ è pari a

$$P_0(\Omega) = e^{-\frac{U(\Omega)}{k_B T}} / \int e^{-\frac{U(\Omega)}{k_B T}} d\Omega \quad (5.18)$$

§ 1.2.4 – Modello per il tensore di diffusione rotazionale [6]

Il tensore di diffusione rotazionale è ottenuto direttamente dalla geometria molecolare – risultante a sua volta dall'ottimizzazione del radicale tramite programmi di calcolo quantomeccanico – tramite un approccio idrodinamico ampiamente trattato nei riferimenti [2], [5] e [6].

Tale modello scompone la molecola in frammenti collegati da legami attorno ai quali esista un grado di libertà torsionale; ciascun frammento è a sua volta costituito da una serie di sfere – gli atomi – legate fra di loro. Fissato il sistema di riferimento su un qualsivoglia frammento ν il moto del sistema è descritto tramite la variazione della coordinata generalizzata $\mathcal{R} = (\bar{r}, \bar{\Omega}, \bar{\theta})$, dove \bar{r} e $\bar{\Omega}$ specificano rispettivamente la posizione e l'orientamento del frammento principale e $\bar{\theta}$ descrive gli angoli torsionali; la velocità generalizzata è immediatamente ottenuta come $\mathcal{V} = \dot{\mathcal{R}} = (\dot{\bar{v}}, \dot{\bar{\omega}}, \dot{\bar{\theta}})$ e per essa vale la

²³ Considerando le molecole come sfere rigide di raggio a immerse in un fluido caratterizzato da una viscosità dinamica η il coefficiente di diffusione rotazionale R può essere calcolato per mezzo dell'equazione di Debye – Stokes – Einstein: $R = k_B T / 8\pi a^3 \eta$.

²⁴ Questo equivale a riconoscere che $P_0(\Omega)$ è un'autofunzione dell'operatore Γ_{Ω} con autovalore 0.

²⁵ Si richiama quanto precisato nella nota 24.

relazione $\mathcal{F} = -\xi\mathcal{V}$, dove \mathcal{F} è la forza totale che agisce sul sistema e ξ è il tensore di attrito²⁶.

In alternativa è possibile considerare il sistema come costituito da un insieme di sfere non legate, per il quale dunque la posizione di ciascuna di esse risulti indipendente rispetto alla collocazione delle rimanenti; in tale caso vale la relazione $F = -\Xi V$, dove F e V sono vettori costituiti da $3N_A$ elementi, essendo N_A il numero totale di atomi che costituiscono il sistema. A partire dalla geometria molecolare possono essere dedotte le matrici \mathcal{A} e $\mathcal{B} = \mathcal{A}^T$ tali che $\mathcal{F} = \mathcal{A}F$ e $V = \mathcal{B}V$; tramite queste il tensore di attrito ξ – relativo al caso legato – viene espresso nella forma

$$\xi = \mathcal{B}^T \Xi \mathcal{B} \quad (5.19)$$

I due tensori d'attrito ξ e Ξ sono legati ai rispettivi tensori di diffusione D e d in forza delle relazioni di Einstein generalizzate

$$D = k_B T \xi^{-1} \quad d = k_B T \Xi^{-1} \quad (5.20)$$

Segue immediatamente che

$$D = (\mathcal{B}^T d^{-1} \mathcal{B})^{-1} \quad (5.21)$$

La conoscenza della matrice \mathcal{B} , dedotta a partire dalla geometria molecolare, e del tensore di diffusione d , relativo al caso delle sfere non legate²⁷, consente dunque di ottenere il tensore di diffusione D relativo alla molecola; esso può essere a sua volta espresso nella forma

$$D = D_0 \bar{D} \quad (5.22)$$

dove \bar{D} è un tensore puramente geometrico e lo scalare D_0 è pari al coefficiente di diffusione traslazionale per una sfera isolata. Quest'ultima quantità è valutata facendo ricorso alla relazione di Stokes – Einstein

$$D_0 = \frac{k_B T}{\Xi_0} = \frac{k_B T}{c\pi a \eta} \quad (5.23)$$

dove η è la viscosità dinamica del fluido, c è una costante dipendente dalle condizioni idrodinamiche al contorno²⁸ e a è il raggio medio delle sfere che costituiscono la struttura, supposto eguale per tutte. Considerato che la temperatura è senz'altro nota i parametri liberi del modello sono ristretti alle quantità c , a ed η .

²⁶ Esso è rappresentato da una matrice avente dimensione $(6 + N_T) \times (6 + N_T)$, dove N_T è il numero di angoli torsionali ed è restituito dal numero di frammenti sottratta un'unità.

²⁷ Esso è ottenuto tenendo conto delle interazioni idrodinamiche tra le sfere (approccio di Rotne – Prager).

²⁸ Solitamente si assume $c = 4$ o $c = 6$; il primo caso, noto come condizioni al contorno *slip*, prevede l'assenza di sforzo tangenziale – ossia l'assenza di momento torcente – sul soluto. In presenza di condizioni al contorno *stick* (secondo caso) è invece richiesto che le velocità tangenziali siano eguali; questa condizione è sovente verificata per particelle di soluto mesoscopiche che siano ruvide su scala molecolare in quanto l'interazione con le molecole di solvente genera un momento torcente sul soluto medesimo [7].

§ 1.3 – Strategia di lavoro

§ 1.3.1 – Ipotesi di base

Il lavoro è stato impostato assumendo la validità delle seguenti ipotesi di base:

- Si assume di poter trattare il solvente in modo implicito tramite il modello PCM [8], omettendo quindi le interazioni specifiche con il soluto.
- Agli effetti della geometria molecolare e del calcolo dei tensori magnetici è lecito approssimare lo ZLI-1083 come un fluido isotropo caratterizzato da un valore della costante dielettrica prossimo ad un terzo della traccia del tensore costante dielettrica per il nematico stesso, tralasciando pertanto l'anisotropia di tale quantità; non si considera altresì la variazione delle quantità summenzionate al passaggio dalla fase isotropa alla fase nematica.
- Ai fini del calcolo del tensore di diffusione il radicale nitronilnitrossido è considerato come composto da un unico frammento (*vide supra*, §1.2.4); quest'assunzione è doppiamente giustificata: da un lato l'elevata barriera energetica per la rotazione attorno al legame tra il fenile e l'eterociclo (vedi §1.1) restringe il relativo moto torsionale a piccole librazioni, dall'altro l'ingombro sterico della molecola non varia in modo significativo qualsivoglia i valori dei due angoli torsionali²⁹ [2].
- Ancora per quanto concerne il tensore di diffusione, in analogia con quanto riportato nel riferimento [9] si suppone che in fase nematica il radicale sia soggetto ad un attrito locale isotropo durante il moto di riorientazione; questo permette di estendere il modello esposto nel §1.2.4 ai fluidi anisotropi introducendo un'unica viscosità locale media.
- Il calcolo dei tensori magnetici è eseguito direttamente sulla geometria molecolare risultante dal procedimento di ottimizzazione geometrica; è pertanto omesso qualsivoglia effetto di mediazione parziale delle anisotropie ad opera di moti molecolari interni sufficientemente veloci.
- Pur ammettendo la possibilità che i tensori magnetici ottenuti tramite il calcolo quantomeccanico siano affetti da errore³⁰ si imputa l'origine di tale deviazione rispetto al valore corretto esclusivamente ad un'imprecisione nella valutazione della parte isotropa, lasciando così immutata la componente anisotropa.

²⁹ Oltre a quello appena richiamato vi è altresì l'angolo fra il fenile ed il gruppo tiometile.

³⁰ Questo è senz'altro vero sia in fase nematica per effetto delle assunzioni riportate al primo ed al secondo punto della lista sia in fase isotropa, dove il calcolo risente invece maggiormente delle approssimazioni esposte al primo ed al quinto punto.

§1.3.2 – Studio preliminare: valutazione sperimentale della viscosità e del parametro d'ordine per lo ZLI-1083

Considerata la scarsità di informazioni in possesso circa gli andamenti della viscosità e del parametro d'ordine per lo ZLI-1083 al variare della temperatura si è optato per l'esecuzione di uno studio propedeutico al fine di ottenere una valutazione sperimentale di tali quantità tramite l'analisi degli spettri EPR del radicale TEMPONE in ZLI-1083.

L'acquisizione è stata eseguita tramite l'apparato sperimentale descritto nel §4 del capitolo III secondo la modalità ivi riportate.

L'ottimizzazione della geometria e la susseguente valutazione dei tensori magnetici sono state attuate tramite l'impiego del programma G03 [10] adoperando, in analogia con quanto utilizzato nel riferimento [2], il funzionale densità PBE0 [11] ed il set di funzioni di base 6-31+g(d,p) [12]; il solvente, trattato in modo implicito tramite il modello PCM [8], è stato assunto simile al diclorometano poiché quest'ultimo – già peraltro incluso all'interno del programma G03 – è caratterizzato da un valore della costante dielettrica (8.93) prossimo a quello isotropo riportato in letteratura per lo ZLI-1083 (9.12, vedi §2.2 del capitolo 1).

Si riportano di seguito i valori principali per i tensori d'interazione Zeeman elettronica e di accoppiamento iperfine con il nucleo d'azoto.

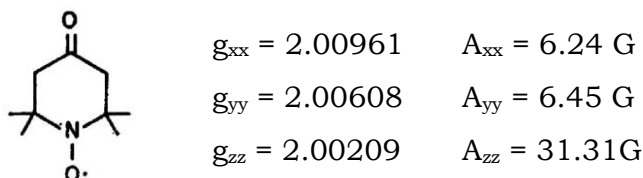


Tabella 1 – Valori principali dei tensori magnetici per il radicale TEMPONE – del quale è visualizzata la formula di struttura – ottenuti tramite calcolo quantomeccanico in solvente polare

Operando sulla base delle ipotesi elencate nel §1.3.1 si ottengono i seguenti risultati:

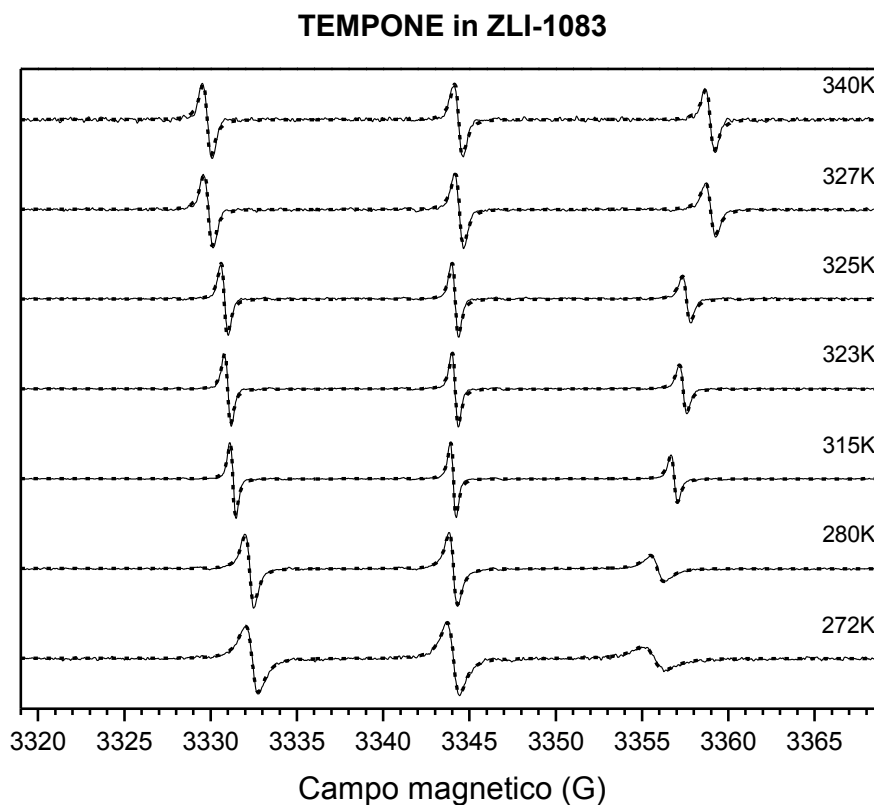


Grafico 1 - Spettri CW-EPR del radicale TEMPONE in ZLI-1083 sperimentali (linea continua) e calcolati (linea tratteggiata)

Si constata innanzitutto il notevole accordo fra il dato sperimentale ed il risultato del calcolo.

Al fine di riprodurre correttamente la larghezza di riga si è reso necessario introdurre un contributo di allargamento omogeneo - pertanto lorentziano - variabile con la temperatura:

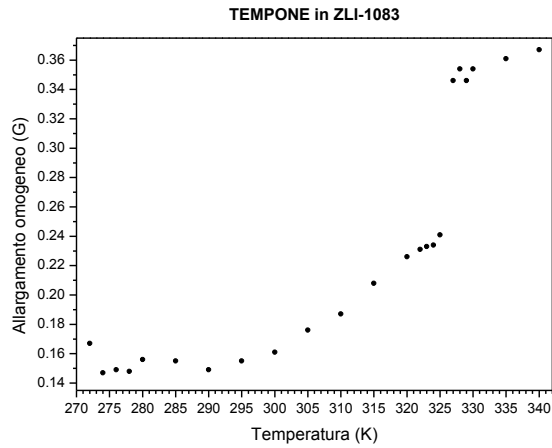


Grafico 2 – Allargamento omogeneo in funzione della temperatura per il TEMPONE in ZLI-1083

Si riportano di seguito in forma grafica i valori dei parametri per i quali è ottenuta una riproduzione ottimale degli spettri sperimentali al variare della temperatura.

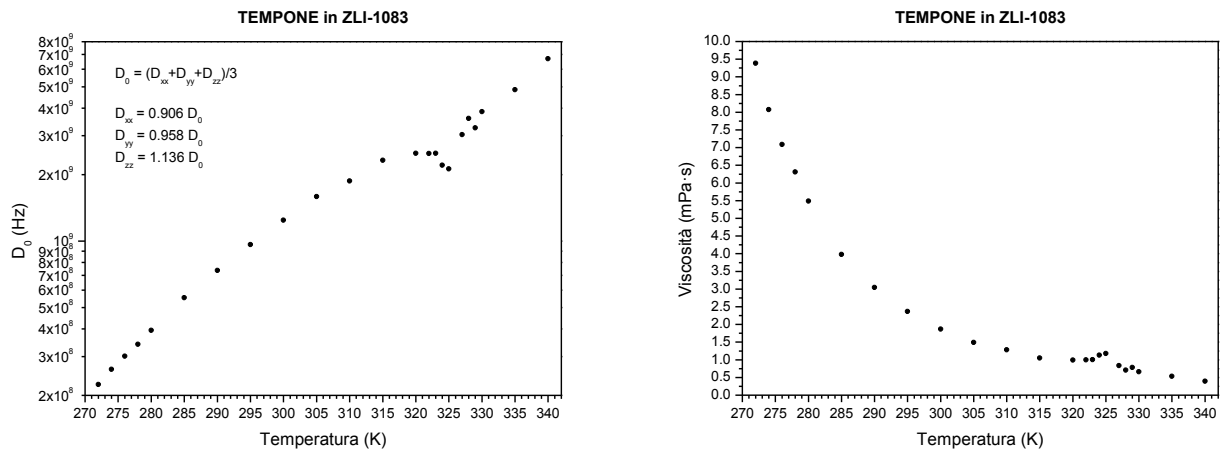


Grafico 3 – Parte isotropa del tensore di diffusione rotazionale e viscosità locale isotropa; i rapporti D_{ii}/D_0 sono legati alla geometria molecolare e risultano pertanto indipendenti dalla temperatura

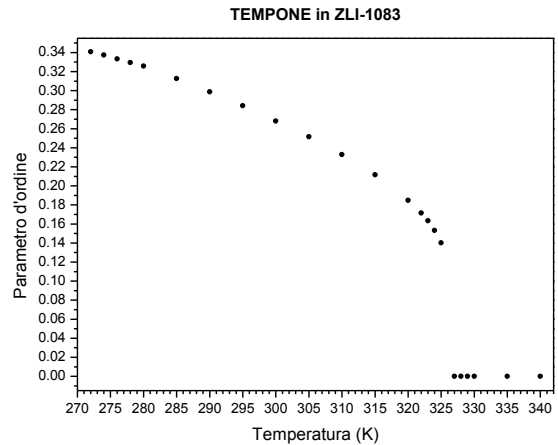
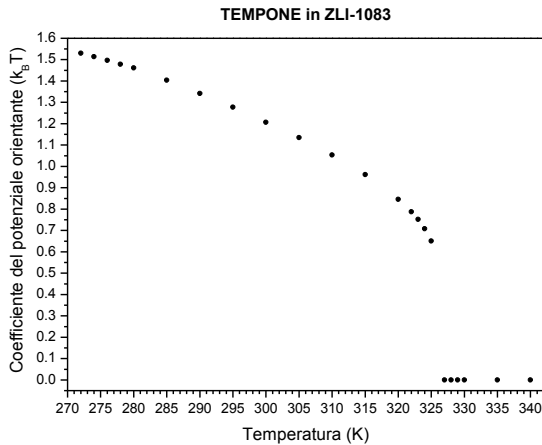


Grafico 4 – Coefficiente del potenziale orientante e parametro d'ordine in funzione della temperatura (vedi testo)

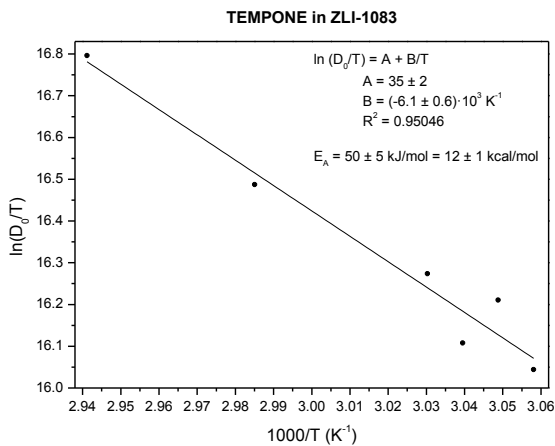


Grafico 5 – Grafico di Arrhenius per la diffusione in fase isotropa (vedi testo)

Facendo riferimento al grafico 4, il valore riscontrato per il parametro d'ordine è palesemente inferiore rispetto alla soglia di stabilità della fase nematica rispetto alla fase isotropa ($S^* = 0.43$, vedi capitolo 2 §2.2) qualsivoglia la temperatura; questo comportamento può essere motivato considerando che il dato spettroscopico è legato al parametro d'ordine del soluto e non del solvente, pertanto, specie per molecole piccole, il valore di S ricavato dallo spettro è relativo ad un grado d'ordine minore rispetto a quello del nematogeno.

Portando in grafico il logaritmo del rapporto fra un elemento del tensore di diffusione e la temperatura contro il reciproco della temperatura medesima (vedi grafico 5) si ottiene un andamento lineare caratterizzato da un valore negativo della pendenza ; questo segue immediatamente dalla formula di Arrhenius per la viscosità [13]

$$\eta = \alpha e^{+E_A/RT} \quad (5.24)$$

dove E_A è l'energia di attivazione: si ha infatti che, in virtù dell'equazione di Stokes – Einstein, il coefficiente di diffusione può essere espresso come

$$D = \frac{k_B T}{c \pi a \eta} = \beta \frac{T}{\eta} \quad (5.25)$$

ed essendo dalla (5.24)

$$\ln \eta = \ln \alpha + \frac{E_A}{RT} \quad (5.26)$$

si ottiene infine

$$\ln \frac{D}{T} = \ln \beta - \ln \eta = \ln \frac{\beta}{\alpha} - \frac{E_A}{RT} = A - \frac{B}{T} \quad B = \frac{E_A}{R} \quad (5.27)$$

L'opposto della pendenza è quindi direttamente proporzionale all'energia di attivazione per la dipendenza della viscosità dalla temperatura.

A causa della notevole discrepanza fra il valore del parametro d'ordine ottenuto a partire dallo spettro EPR e quanto invece atteso su base teorica si è deciso di non adottare i risultati ottenuti in questa sede come punto di partenza per l'analisi degli spettri relativi al nitronilnitrossido.

§2 – CALCOLO DEGLI SPETTRI DI MTPNN IN ZLI-1083

§2.1 – Valutazione della geometria e dei tensori magnetici tramite calcolo quantomeccanico

In linea con quanto riportato nei paragrafi 1.3.1 ed 1.3.2 l'ottimizzazione della geometria molecolare e la successiva valutazione dei tensori magnetici – operata sulla struttura di equilibrio – sono state eseguite tramite calcolo quantomeccanico tenendo conto del solvente in modo implicito; si riportano di seguito le righe di comando rispettivamente impostate:

```
#p opt pbe1pbe/6-31+g(d,p) scrf(pcm, solvent=dichloromethane)
```

```
#p nmr pbe1pbe/6-31+g(d,p) scrf(pcm, solvent=dichloromethane)
```

Schema 1 – Righe di comando utilizzate per l'ottimizzazione della geometria e per il calcolo delle proprietà magnetiche

I parametri ottenuti dal calcolo possono essere così schematizzati:

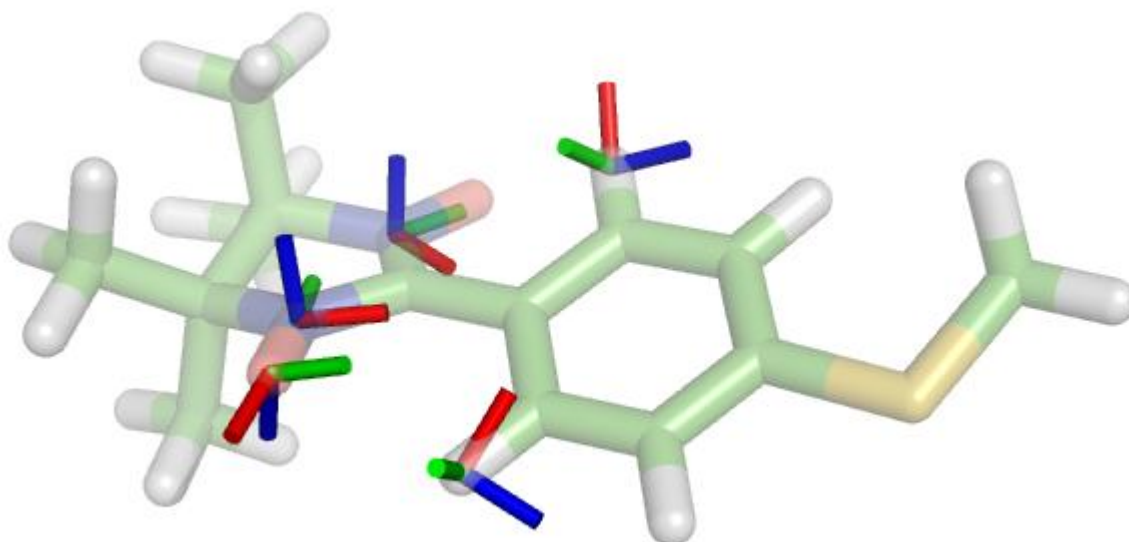


Figura 1 – Geometria ottimizzata del radicale MTPNN; sono stati evidenziati i sistemi principali relativi ai tensori d'accoppiamento. Gli atomi O19, N1, H21 sono rivolti verso il lettore laddove gli atomi O14, N3, H22 puntano verso l'interno del foglio; è denominato τ l'angolo diedro tra l'eterociclo ed il fenile (vedi testo)

Parametri magnetici						Parametri strutturali
	A_{N1}	A_{N3}	A_{H21}	A_{H22}	g	
xx	1.81	1.81	-0.24	-0.16	2.01131	$\tau = 25.3^\circ$
yy	2.07	2.06	0.23	0.36	2.00678	$r(O19-H21) = 2.30\text{\AA}$
zz	18.47	18.43	3.32	3.47	2.00202	$r(O14-H22) = 2.30\text{\AA}$
iso	7.45	7.43	1.10	1.22	2.00670	

Tabella 2 – Parametri magnetici e strutturali di MTPNN ottenuti tramite calcolo quantomeccanico

La lettura diretta dello spettro EPR alla temperatura più elevata – 340K – ha permesso di stimare che la costante isotropa d'accoppiamento iperfine con gli atomi d'azoto è pari a³¹ 7.49G, contro la media di 7.44G ottenuta dal calcolo quantomeccanico; quest'ultimo dato è stato di conseguenza corretto alterando per ciascun nucleo d'azoto ed in egual misura la parte isotropa del tensore di accoppiamento iperfine con lo scopo di mantenere invariata la differenza fra le costanti d'interazione medesime. La modifica è stata direttamente apportata sul *file* Gaussian relativo alla valutazione dei tensori magnetici onde poterla includere in modo automatico in tutti i calcoli eseguiti; non è stato invece necessario apportare variazione alcuna alla parte isotropa del tensore d'interazione Zeeman.

³¹ Si ricorda che la larghezza totale dello spettro in condizioni di moto veloce è pari a $4a_{0,N}$; risultando la distanza fra il primo e l'ultimo assorbimento pari a 29.96G si ottiene subito $a_{0,N} = 7.49G$.

§2.2 – Riproduzione degli spettri EPR in fase isotropa

Operate le correzioni summenzionate, gli spettri EPR del radicale nitronilnitrossido in fase isotropa sono stati calcolati ottimizzando per quanto possibile i vari parametri disponibili – nello specifico il valore isotropo del tensore di interazione Zeeman, le componenti isotrope dei tensori d'interazione iperfine con i nuclei d'azoto, la viscosità locale isotropa ed il contributo aggiuntivo omogeneo alla larghezza di riga – onde ottenere la miglior riproduzione dei tracciati sperimentali; per quanto concerne i tensori d'accoppiamento iperfine è stata eseguita una minimizzazione vincolata che ne mantenesse costante la differenza fra le parti isotrope. La scelta di operare in tal modo chiaramente riduce il numero delle variabili coinvolte nel procedimento di ottimizzazione³²; essa si basa sull'assunto che, calcolando Gaussian le costanti d'interazione iperfine come somma di contributi, uno di questi sia stato valutato in modo erroneo.

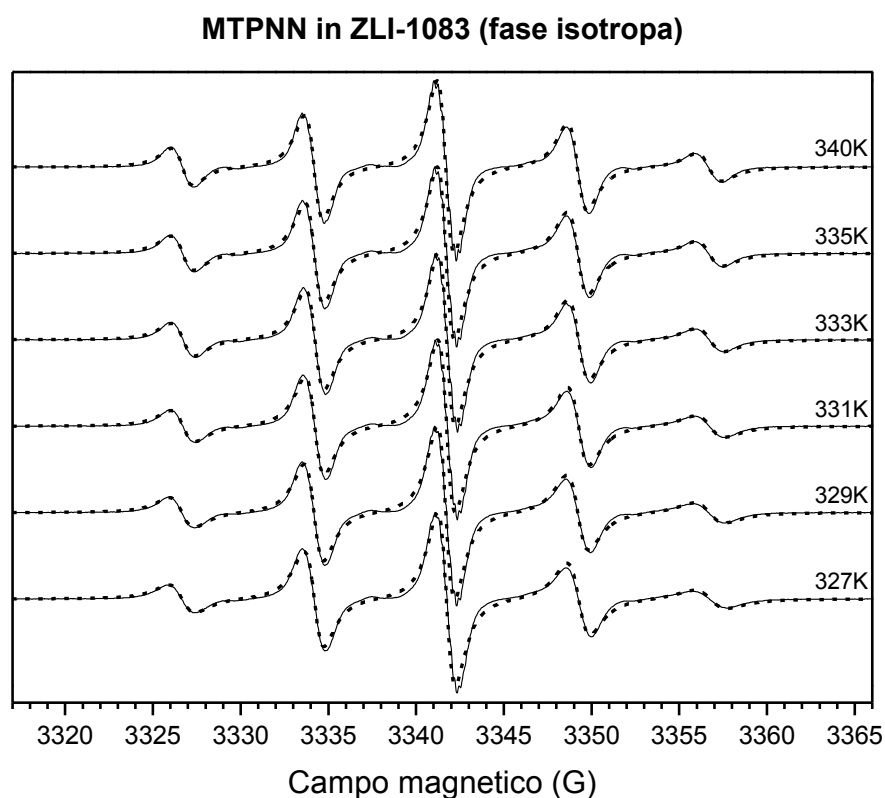


Grafico 6 – Spettri CW-EPR del radicale MTPNN in ZLI-1083 (fase isotropa): tracciato sperimentale (linea continua) e spettro calcolato (linea tratteggiata)

³² Per inciso si fa presente che qualora l'ottimizzazione delle due quantità fosse stata condotta in modo indipendente ciò avrebbe quasi di sicuro comportato il fallimento del tentativo in quanto, essendo i due valori iniziali assai simili, una piccola variazione dell'uno rispetto all'altro ha come effetto una modifica quasi insignificante del profilo spettrale.

Si riportano di seguito i parametri ottenuti a seguito dell'ottimizzazione³³ rimandando la relativa discussione al prossimo capitolo.

T (K)	g_0	$a_{0,N1}$ (G)	$a_{0,N2}$ (G)	D_0 (Hz)	Γ_H (G)	
327	2.006689	7.526	7.546	$4.690 \cdot 10^8$	0.711	$D_{xx} = \rho_{xx} \cdot D_0$
329	2.006696	7.510	7.530	$5.328 \cdot 10^8$	0.716	$D_{yy} = \rho_{yy} \cdot D_0$
331	2.006693	7.505	7.525	$5.843 \cdot 10^8$	0.722	$D_{zz} = \rho_{zz} \cdot D_0$
333	2.006693	7.502	7.522	$6.460 \cdot 10^8$	0.729	$\rho_{xx} = 0.718$
335	2.006699	7.498	7.518	$7.188 \cdot 10^8$	0.735	$\rho_{yy} = 0.735$
340	2.006696	7.496	7.516	$8.691 \cdot 10^8$	0.744	$\rho_{zz} = 1.547$

Tabella 3 – Risultati dell'analisi per gli spettri EPR di MTPNN in ZLI-1083 (fase isotropa)

Segue la presentazione dei risultati in forma grafica

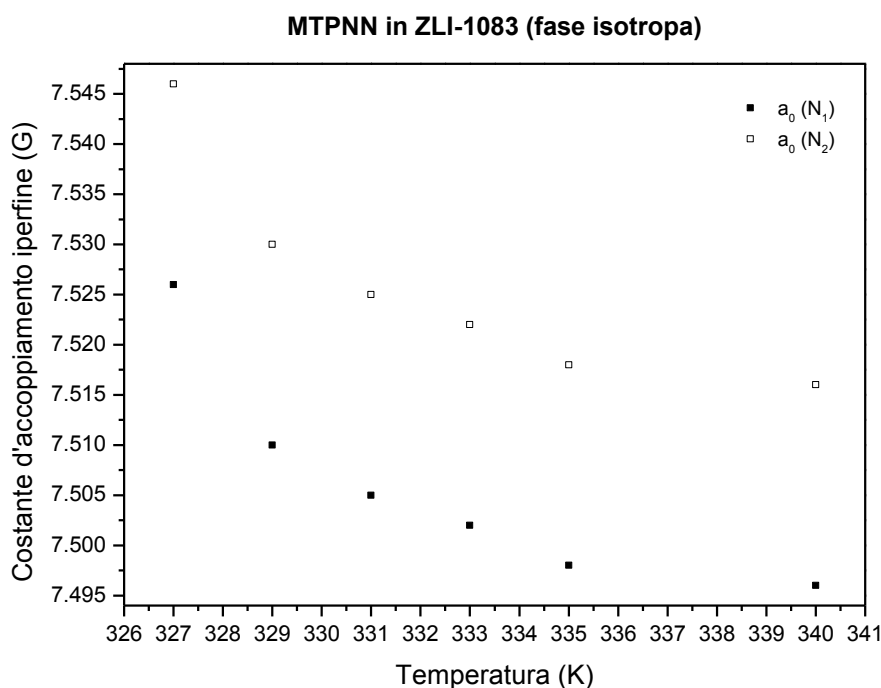


Grafico 7 – Andamento della costante d'accoppiamento iperfine per i due nuclei d'azoto in funzione della temperatura

³³ g_0 : componente isotropa del tensore d'interazione Zeeman; a_0 : parte isotropa del tensore d'accoppiamento iperfine; D_0 : parte isotropa del tensore di diffusione rotazionale; Γ_H : contributo addizionale omogeneo alla larghezza di riga.

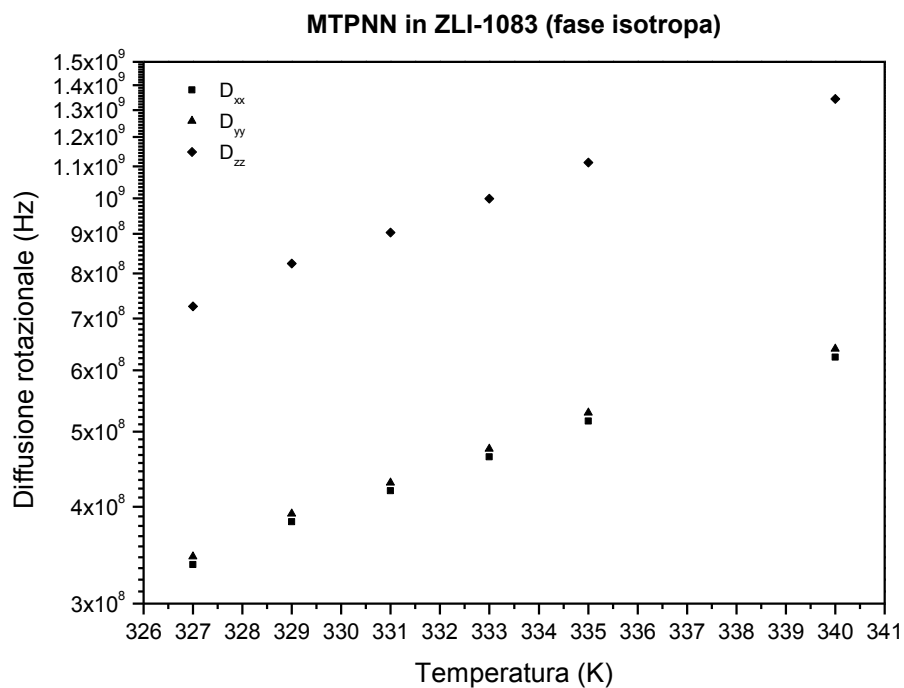


Grafico 8 – Dipendenza dalla temperatura dei valori principali per il tensore di diffusione rotazionale

Come di consuetudine si valuta l'energia di attivazione per la dipendenza della viscosità dalla temperatura:

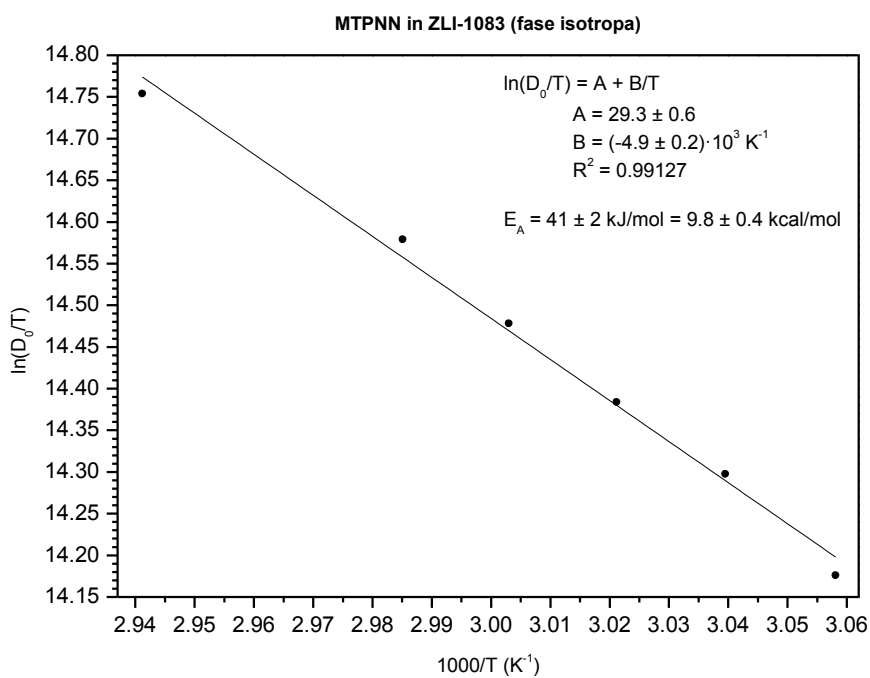


Grafico 9 – Grafico di Arrhenius per la diffusione in fase isotropa (vedi §1.3.2)

§2.3 – Riproduzione degli spettri EPR in fase nematica

Simultaneamente al passaggio dalla fase isotropa alla fase nematica si osserva una complicazione nello spettro del radicale (vedi grafico 1 del capitolo IV); questo fenomeno, non riscontrato nel caso del TEMPONE (vedi grafico 1 del presente capitolo), è ascrivito al manifestarsi dell'interazione iperfine fra l'elettrone spaiato ed i due protoni fenilici in *orto* rispetto all'eterociclo.

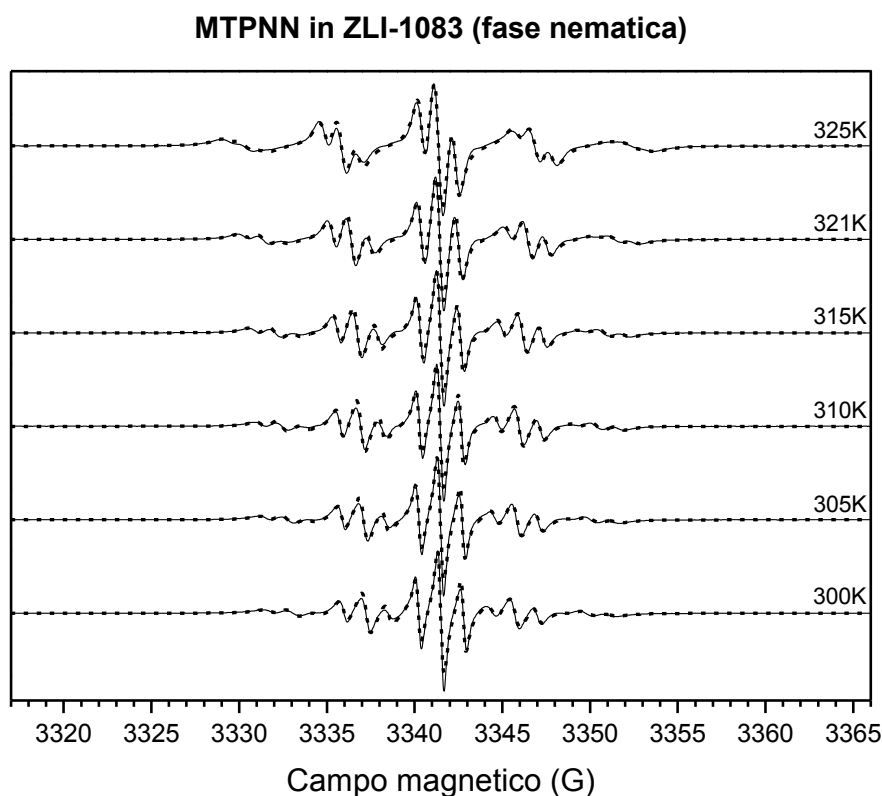


Grafico 10 – Spettri CW-EPR del radicale MTPNN in ZLI-1083 (fase nematica): tracciato sperimentale (linea continua) e spettro calcolato (linea tratteggiata)

Si riportano di seguito i parametri ottenuti a seguito dell'ottimizzazione³⁴ rimandando nuovamente la relativa discussione al prossimo capitolo; sulla base di argomenti che saranno ivi esplicitati le costanti d'accoppiamento isotropo per gli atomi d'azoto sono state assunte indipendenti dalla temperatura e pari a 7.48G ($a_{0,N1}$), 7.50G ($a_{0,N2}$).

³⁴ g_0 : componente isotropa del tensore d'interazione Zeeman; a_0 : parte isotropa del tensore d'accoppiamento iperfine; D_0 : parte isotropa del tensore di diffusione rotazionale; ϵ : coefficiente del potenziale orientante; S: parametro d'ordine; Γ_H : contributo addizionale omogeneo alla larghezza di riga.

T (K)	g_0	$a_{0,H1}$ (G)	$a_{0,H2}$ (G)	D_0 (Hz)	ε (k _B T)	S	Γ_H (G)	
300	2.006895	1.189	1.069	$1.783 \cdot 10^8$	2.808	0.578	0.161	$D_{xx} = \rho_{xx} \cdot D_0$
305	2.006899	1.159	1.039	$2.203 \cdot 10^8$	2.661	0.556	0.171	$D_{yy} = \rho_{yy} \cdot D_0$
310	2.006917	1.122	1.002	$3.233 \cdot 10^8$	2.522	0.534	0.201	$D_{zz} = \rho_{zz} \cdot D_0$
315	2.006907	1.081	0.961	$3.410 \cdot 10^8$	2.308	0.497	0.226	$\rho_{xx} = 0.718$
321	2.006895	1.019	0.899	$3.560 \cdot 10^8$	1.997	0.439	0.245	$\rho_{yy} = 0.735$
325	2.006893	0.934	0.814	$3.603 \cdot 10^8$	1.586	0.353	0.304	$\rho_{zz} = 1.547$

Tabella 4 – Risultati dell’analisi per gli spettri EPR di MTPNN in ZLI-1083 (fase isotropa)

Ponendo in grafico contro la temperatura le diverse quantità sopra riportate si registrano i seguenti andamenti:

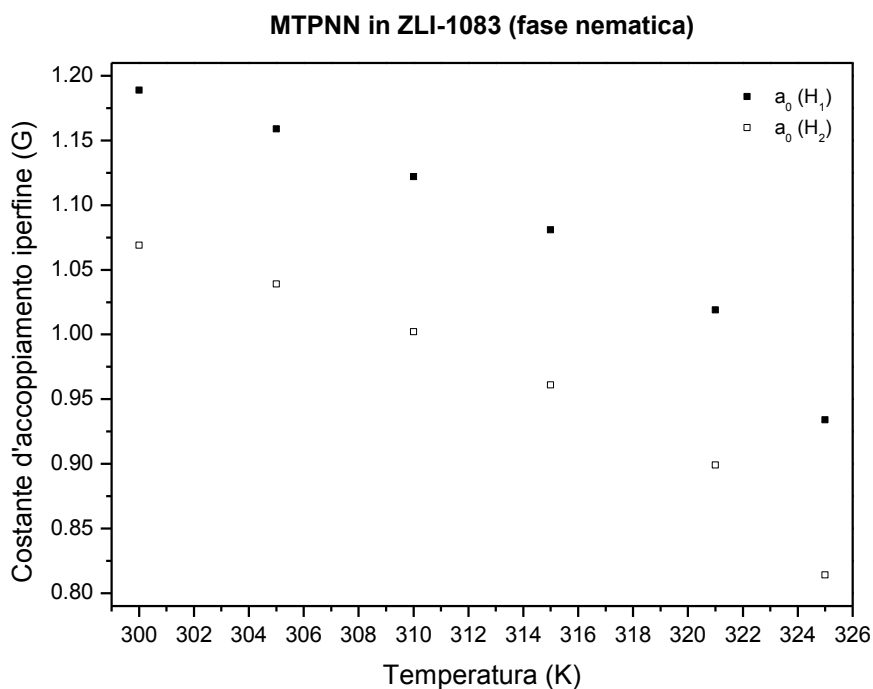


Grafico 11 – Dipendenza dalla temperatura delle costanti d’accoppiamento iperfine per i protoni fenilici in orto

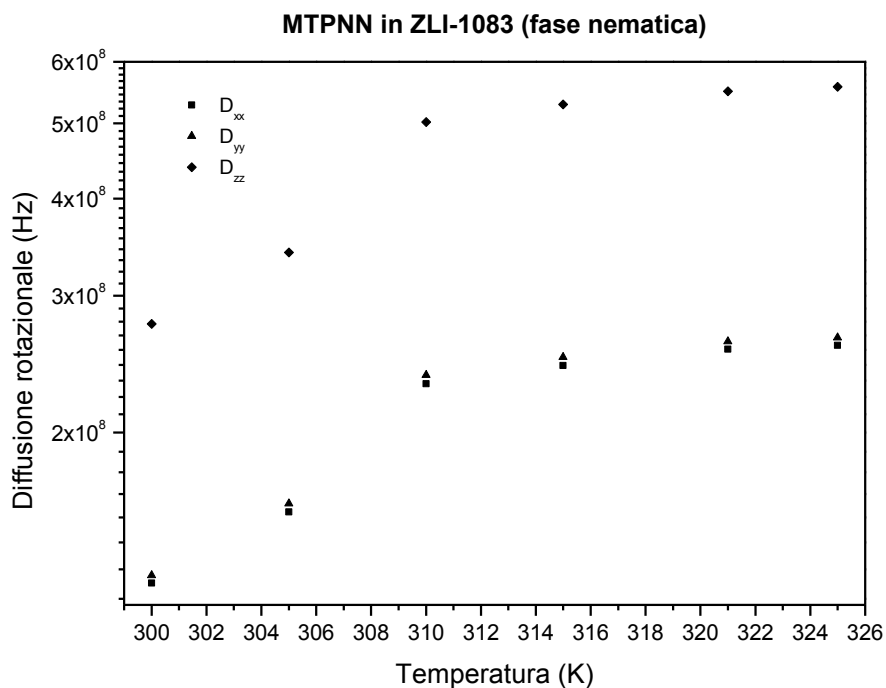


Grafico 12 – Elementi principali del tensore di diffusione rotazionale in funzione della temperatura

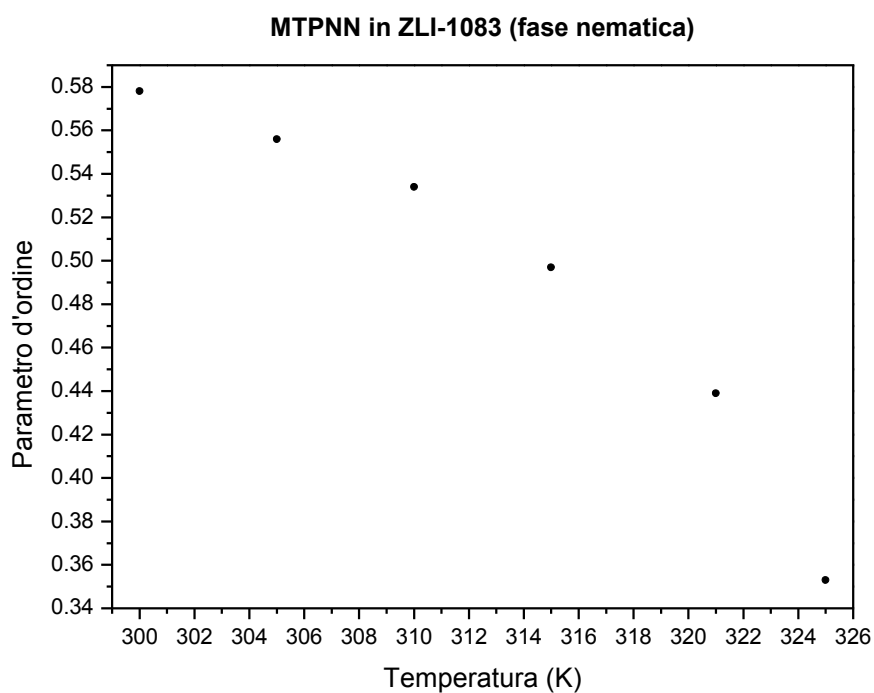


Grafico 13 – Andamento del parametro d'ordine in funzione della temperatura

Si riporta infine il grafico relativo al valore medio del tensore di diffusione rotazionale in funzione di temperatura all'interno di tutto l'intervallo studiato.

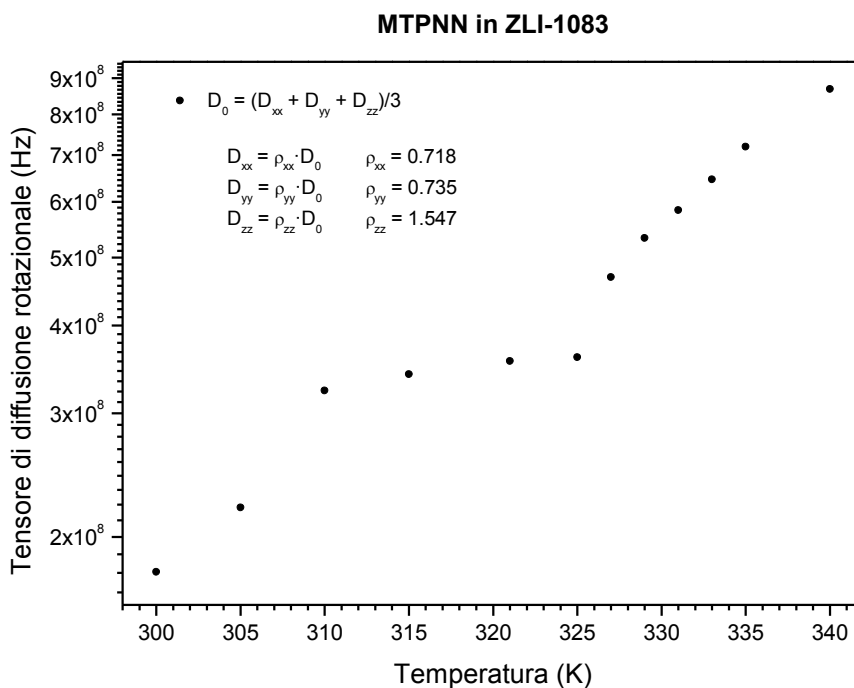


Grafico 14 – Valore medio del tensore di diffusione in tutto l’intervallo di temperatura studiato

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Brustolon, E. Giamello edd, *Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner’s Toolkit*, John Wiley & Sons, New York (2009)
- [2] V. Barone, M. Brustolon, P. Cimino, A. Polimeno, M. Zerbetto, A. Zoleo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (49), 15865 – 15873
- [3] L. J. Berliner Ed., *Spin Labeling. Theory and Applications*, Academic Press, New York (1976)
- [4] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Dover, Mineola (1995)
- [5] V. Barone, A. Polimeno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 4609 – 4629
- [6] V. Barone, M. Zerbetto, A. Polimeno, *J. Comput. Chem.*, **2009**, 30, 2 – 13
- [7] J. R. Schmidt, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119 (15), 8062 – 8068
- [8] (a) M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 43. (b) G. Scalmani, V. Barone, K. N. Kudin, C. S. Pomelli, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Theor. Chem. Acc.*, **2004**, 111, 90. (c) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2999
- [9] M. Zerbetto, A. Polimeno, P. Cimino, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 024501
- [10] M. J. Frisch et al., *Gaussian 03 Revision D.02*, Gaussian Inc., Wallingford (2004)
- [11] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 10, 6158

- [12] M. M. Franci, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M.-H. Gordon, D. J. DeFree, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654
- [13] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford: 7th ed. (2002)

Capitolo VI – Discussione dei risultati

§ 1 – MTPNN IN ZLI-1083: ANALISI DEGLI SPETTRI IN FASE ISOTROPA

§ 1.1 – Considerazioni qualitative

Gli spettri EPR del radicale nitronilnitrossido in ZLI-1083 acquisiti al di sopra della transizione tra la fase nematica e la fase isotropa sono costituiti da cinque righe equispaziate; per ciascuna temperatura l'intensità assorbita, ottenuta tramite duplice integrazione del tracciato sperimentale sull'asse del campo magnetico, è ripartita fra di esse secondo il ben noto schema 1:2:3:2:1. Raffreddando la soluzione si osserva un allargamento non uniforme delle righe ed una contestuale diminuzione del segnale in derivata prima³⁵; l'origine di quest'effetto, minimo per la riga centrale e massimo per l'assorbimento a più alto campo, è senz'altro da attribuirsi alla modulazione delle interazioni magnetiche anisotrope ad opera del moto di riorientamento molecolare [1] [2].

Osservando maggiormente in dettaglio la riga centrale si osserva – specie ad alta temperatura³⁶ – la presenza di oscillazioni sistematiche del segnale EPR (vedi capitolo IV, grafico 2); esse sono assegnate all'accoppiamento dello *spin* elettronico con i dodici protoni facenti parte dei quattro gruppi metilici legati all'eterociclo e con i due protoni fenilici in *orto* rispetto all'eterociclo medesimo.

§ 1.2 – Considerazioni in merito al calcolo degli spettri

Il profilo spettrale può essere riprodotto in modo sufficientemente accurato introducendo nell'hamiltoniano del sistema i termini di interazione Zeeman elettronica e di accoppiamento iperfine con i soli nuclei d'azoto.

Pur constatando che i risultati ottenuti dall'analisi degli spettri (capitolo 5, tabella 3) non si discostano in modo significativo da quanto previsto tramite il calcolo quantomeccanico (capitolo 5, tabella 2), ritenendosi – per quanto concerne l'accoppiamento isotropo – ancora accettabile una differenza di 0.1G su 7G, è tuttavia da notare che, mentre l'andamento della parte isotropa del tensore *g* in funzione della temperatura è pressoché casuale, il valore dell'interazione di contatto segue un andamento ben definito che ne prevede l'aumento al diminuire della temperatura medesima; più avanti all'interno del presente capitolo si tenterà di dare una giustificazione a questa tendenza.

³⁵ Questo è necessario affinché resti costante sia il rapporto fra le intensità integrate sia l'assorbimento complessivo.

³⁶ Ponendosi in queste condizioni (alta temperatura e scelta della riga centrale) si minimizza il contributo alla larghezza di riga derivante dall'effetto dinamico precedentemente illustrato.

L'energia di attivazione per la dipendenza della viscosità dalla temperatura – pari a 41 ± 2 kJ/mol – non è coincidente entro l'errore dichiarato con quanto ottenuto dall'analisi degli spettri relativi al TEMPONE in ZLI-1083 (50 ± 5 kJ/mol). Si ritiene che ciò non costituisca un problema, dovendosi altresì valutare quanto segue: fintanto che si rimane all'interno del regime di validità per la teoria perturbativa di Redfield, ossia fino a quando il moto della sonda paramagnetica non diventa eccessivamente lento, l'esito sullo spettro conseguente ad una variazione del tensore di diffusione è meramente legato ad un mutamento delle larghezze di riga e, conseguentemente, delle intensità dei segnali EPR, come d'altra parte già appurato in questa sede all'interno del paragrafo 1.1; esaminando con attenzione i grafici riportati all'interno della figura 6 (capitolo 5) appare evidente come tale effetto sia molto piccolo anche nell'intero arco dei 13K, pertanto si ritiene che l'incertezza sull'energia di attivazione valutata tramite la procedura di interpolazione sia in effetti assai sottostimata.

§2 – MTPNN IN ZLI-1083: ANALISI DEGLI SPETTRI IN FASE NEMATICA

§2.1 – *Considerazioni in merito alla transizione di fase*

Come bene evidenziato nel grafico 1 all'interno del capitolo 4, l'effetto della transizione di fase sullo spettro EPR è davvero notevole: oltre alla comparsa di nuovi assorbimenti, già attribuita al manifestarsi dell'interazione iperfine con i due protoni fenilici in *orto*, si osserva altresì una forte contrazione per quanto concerne l'estensione dello spettro medesimo. Quest'ultimo fenomeno può essere facilmente motivato tenendo presente che, a causa dell'anisotropia positiva della costante diamagnetica, le molecole di nematogeno tendono a disporre l'asse molecolare lungo parallelamente alla direzione del campo magnetico; a motivo del potenziale orientante anche le molecole di soluto sono soggette alla medesima restrizione e dunque, con riferimento alla figura 1 del quinto capitolo, entrambi gli assi principali z dei tensori di accoppiamento iperfine con i nuclei d'azoto – lungo i quali si ha la massima interazione – vengono a trovarsi quasi perpendicolari rispetto al campo magnetico statico. Tale meccanismo, seppur esagerato in fase descrittiva, comporta senz'altro una diminuzione della costante d'accoppiamento osservata.

§2.2 – *Considerazioni in merito al calcolo degli spettri*

Come già preso atto nel paragrafo 1.3.2 del capitolo 5, il tentativo di ottenere una stima del parametro d'ordine per il nematogeno ZLI-1083 al variare della temperatura tramite analisi degli spettri EPR relativi al radicale nitrossido TEMPONE in tale solvente è fallito; non avendo indicazione alcuna in merito a questa grandezza, se non che essa

debba risultare superiore a 0.43 al fine di garantire la stabilità della fase nematica rispetto alla fase isotropa, si rende necessario stimarla di volta in volta facendo poi ricorso alla procedura di ottimizzazione per ottenere un valore più preciso.

Simultaneamente a questo problema si pone altresì la questione riguardante il valore dell'interazione di contatto per i nuclei d'azoto, avendo testé concluso che pure essa mostra una dipendenza dalla temperatura a noi non nota; si sarebbe a questo punto tentati di sottoporre ad ottimizzazione anche la grandezza in questione sennonché, tenuto presente che tanto una variazione del parametro d'ordine quanto una modifica delle costanti d'accoppiamento iperfine per i nuclei d'azoto concorrono al medesimo effetto sulla larghezza complessiva dello spettro (*vide supra*), la procedura escogitata non è palesemente attuabile. Si decide pertanto di fissare indipendentemente dalla temperatura la parte isotropa dei tensori d'accoppiamento con i nuclei d'azoto a 7.48G e 7.50G, in modo tale che il valor medio coincida con quello misurato direttamente sullo spettro EPR a 340K.

Per quanto concerne ora i due protoni fenilici in *orto* rispetto all'eterociclo, il calcolo quantomeccanico prevede per questi nuclei un'interazione di contatto pari a 1.22G ed 1.10G (vedi paragrafo 2.1 del capitolo 5); in effetti per riprodurre lo spettro a 325K è necessario ridurre le costanti a 0.96G e 0.84G – dove si è mantenuta invariata la differenza fra di esse in analogia con quanto svolto in precedenza riguardo ai nuclei d'azoto – e tuttavia queste quantità devono essere progressivamente incrementate al diminuire della temperatura onde mantenere una buona corrispondenza fra il tracciato sperimentale e lo spettro calcolato (vedi grafico 10 del capitolo 5).

Ambedue le dipendenze dalla temperatura riscontrate per parametri strutturali – quali possono essere considerate le costanti d'accoppiamento iperfine – unitamente ad un andamento anomalo del coefficiente di diffusione (vedi grafici 12 e 14 del capitolo quinto) portano ad ipotizzare l'instaurarsi di un'interazione locale tra il soluto ed il solvente – da considerarsi pertanto esplicito – sotto forma di costituzione di una “gabbia” all'interno della quale si colloca la sonda paramagnetica.

Appendice A – Calcolo del parametro d'ordine

Facendo riferimento al §2.1 è di seguito riportato in dettaglio il procedimento seguito per esprimere il parametro d'ordine in funzione del coefficiente del potenziale orientante supposta per quest'ultimo la forma analitica più semplice nel caso di molecola e nematogeno entrambi caratterizzati da simmetria assiale, *i.e.*

$$U(\vartheta) = k_B T \cdot u(\vartheta) = -\varepsilon_{2,0} P_2(\cos\vartheta) = \frac{\varepsilon_{2,0}}{2} (1 - 3\cos^2\vartheta) \quad (\text{A.1})$$

I calcoli sono stati svolti tramite l'impiego del programma per computer Wolfram Mathematica 6 per Windows.

Per comodità di scrittura si definisce la quantità adimensionale ϵ tale che

$$\epsilon = \frac{\varepsilon_{2,0}}{k_B T} \quad (\text{A.2})$$

La funzione di distribuzione orientazionale, ottenuta tramite la formula

$$p(\vartheta) = \frac{1}{Z} e^{-u(\vartheta)} = e^{-u(\vartheta)} / \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-u(\vartheta)} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \quad (\text{A.3})$$

essendo Z la funzione di partizione, è data da

$$p(\vartheta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} e^{\frac{3}{2}\epsilon \cos^2\vartheta} / 2\pi^{\frac{3}{2}} \operatorname{erfi}\left(\sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}\right) \quad (\text{A.4})$$

dove

$$\operatorname{erfi}(z) = \frac{1}{i} \operatorname{erf}(iz) = \frac{2}{i\sqrt{\pi}} \int_0^{iz} e^{-t^2} dt \quad (\text{A.5})$$

è la funzione d'errore immaginaria; la funzione $p(\vartheta)$ così ottenuta è chiaramente normalizzata. Facendo uso della definizione

$$\begin{aligned} S &= \langle P_2(\cos\vartheta) \rangle \\ &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\vartheta) \left(\frac{3}{2} \cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right) \sin\vartheta d\vartheta d\varphi / \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

si ha infine

$$S(\epsilon) = \frac{1}{2} \left\{ \left[e^{\frac{3}{2}\epsilon} \sqrt{\frac{6}{\pi}} / \sqrt{\epsilon} \operatorname{erfi}\left(\sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}\right) \right] - 1 - \frac{1}{\epsilon} \right\} \quad (\text{A.7})$$

La funzione $S(\epsilon)$ non è palesemente definita per $\epsilon = 0$, nondimeno

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} S(\epsilon) = 0 \quad \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} S(\epsilon) = 1 \quad (\text{A.8})$$

È possibile estendere la funzione per continuità nello zero in modo tale che risulti

$$S(0) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} S(\epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^-} S(\epsilon) = 0 \quad (\text{A.9})$$