

Determinação da estrutura Hiperfina do Marcador Spin 16-PC e do Cr³⁺

André Luis Bonfim Bathista e Silva

Instituto de Física de São Carlos - USP, Av. Trabalhador São Carlense 400, CEP 13560970, São Carlos – SP, Bathista@if.sc.usp.br

Introdução

A Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE, ou Ressonância de Spin Eletrônico – RSE é espectroscopia não destrutiva que consiste na absorção ressonante de microondas por amostras paramagnéticas colocadas em um campo magnético. Baseia-se na existência do spin eletrônico e na interação entre seu momento magnético associado com um campo magnético efetivo, resultante da contribuição de um campo externo aplicado (efeito Zeeman) e dos campos internos (campos gerados pelos elétrons e núcleos que estejam nas proximidades). Veja figura 1

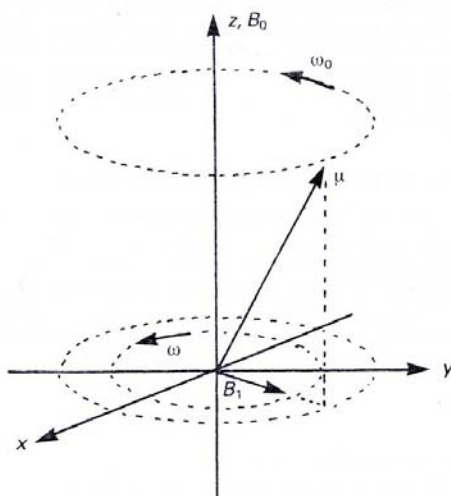


Figura 1: Microscopicamente, isto ocorre quando temos átomos, íons ou moléculas com momento angular de spin diferente de zero, e conseqüentemente, momento magnético diferente de zero. Por exemplo radicais livres, elementos de transição, terras raras, spin labels.

Interações

Como qualquer outra espectroscopia que envolve campo magnético externo \vec{B} , sempre haverá separação dos níveis de energia e isso é traduzido pelo efeito Zeeman, o que corresponde a energia potencial magnética de um dado sistema colocado dentro de um campo magnético. Sendo o elétron e o núcleo, ambos interagem com o campo, originando uma energia

$$H_o = g_e \mu_B B S_z - g_N \mu_B B I_z \quad [1]$$

A energia nuclear é muito menor que a parte eletrônica. g_e e g_N são o fator g para o elétron e do núcleo respectivamente. Agora vejamos a interação Zeeman para um sistema de um elétron

$$\hat{H}_Z = \mu_B (\vec{l} + 2\vec{s}) \vec{B} \quad [2]$$

onde $(\vec{l} + 2\vec{s})$ é os níveis de separação de energia. Sendo $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$, o magneton de Bohr. E para um sistema de dois ou mais elétrons, o Hamiltoniano será

$$\hat{H}_Z = \mu_B \sum_i (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) \vec{B} \quad [3]$$

e o acoplamento LS é traduzido como

$$\hat{H}_S = \mu_B \vec{J} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} \quad [4]$$

No caso em que é válido o esquema LS, Russell-Saunders, ou seja, sendo $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ e $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$; L, M_L e S, M_s, são bons números quânticos, pode-se escrever:

$$H = \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad [5]$$

Este caso pode ser válido para íons com elétrons **d** não emparelhados. No caso de elétrons **f**, o acoplamento spin órbita é forte (maior que a interação Zeeman), sendo $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, o qual é um bom número quântico. Recordar que bom número quântico significa que os operadores correspondentes comutam com o Hamiltoniano, ou seja, são diagonais na mesma base.

Interação Hiperfina

Os momentos magnéticos do núcleo e do elétron são acoplados pela interação de contato. Esta interação, primeiramente introduzida por Fermi para calcular a estrutura hiperfina em espectros atômicos, representa a energia do momento nuclear num campo magnético produzido pelo núcleo por corrente elétrica, o qual é associado com o spin do elétron. Sendo da forma

$$\hat{H}_1 = A \vec{I} \cdot \vec{S} = A(I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) \quad [6]$$

a constante de acoplamento A é proporcional a amplitude ao quadrado da função de onda eletrônica. A tem dimensão de energia

$$A = \mu_N \mu_B |\Psi_0|^2 \quad [7]$$

ou pode ser expresso com frequência A/h. Mas A tem um papel muito importante neste contexto, pois A

representa a interação hiperfina. Esta constante também pode ser isotrópica dependendo da situação,

$$\text{ex: } A = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{3} \quad [8]$$

Agora escrevendo a interação o Hamiltoniano da interação Zeeman e hiperfina, somando [6] com [1], temos

$$\hat{H} = H_Z + H_{Hiper} \quad [9]$$

ou

$$\hat{H} = g_e \mu_B B S_z + g_N \mu_B B I_z + \sum A \vec{I} \cdot \vec{S}$$

onde a interação nuclear ($g_N \mu_B B I_z$) é muito fraca em relação as demais interações, e podemos desconsiderá-la do ponto de vista quantitativo. Ficando o Hamiltoniano da seguinte forma

$$\hat{H} = g \mu_B B S_z + A \sum \vec{I} \cdot \vec{S} \quad [10]$$

aqui $g = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3}$, que pode ser uma parte isotrópica, porque mesmo tendo valores diferentes de g podemos ter uma média.

Parte experimental

Consideremos o íon Cr^{3+} e sua configuração eletrônica de menor energia é $3d^3$. Se levamos em conta a interação elétron-elétron, a degenerescência é aberta em vários multipletos, dos quais o de menor energia é 4F , como manda a regra de Hund. Se o Cr^{3+} entra num cristal ou molécula deve adaptar-se a simetria do sitio ocupado. Isto nos dá uma nova quebra de degenerescência. O multipletto 4F , em **simetria octaédrica**, abre em 4 níveis: 4A_2 , 4T_2 , e 4T_1 , dos quais o de menor energia é

4A_2 . Em ausência de campo magnético externo este nível é degenerado, com a degenerescência de spin, $2S + 1 = 4$. Sendo $S=3/2$, aplicando um campo magnético, teremos 4 níveis de energia: Tabela 1.

Níveis	Energia
$M_S = 3/2$	$E = \frac{3}{2} g\mu_B B$
$M_S = 1/2$	$E = \frac{1}{2} g\mu_B B$
$M_S = -1/2$	$E = -\frac{1}{2} g\mu_B B$
$M_S = -3/2$	$E = -\frac{3}{2} g\mu_B B$

As transições permitidas, com $\Delta M_S = \pm 1$, tem: $h\nu = g\mu_B B$ Este é o caso no espectro de ressonância do Cr^{3+} em MgO.

Exercício: Cr^{3+}

1) Usando o valor de g dado calcule o campo de ressonância.

Dados: $g = 1.9797$, $H_0 = 3310$ gauss, $\Delta H = 200G$, $\nu = 9142,92 \times 10^6$ Hz, $\mu_B = 9,274 \times 10^{-28} J/G$.

Da equação [10] utilizando-se somente a parte Zeeman, temos

$$B = \frac{h\nu}{g\mu_B} \quad [11]$$

substituindo os valores em [11]

$$B = \frac{6,626 \times 10^{-34} J \cdot s \cdot 9142,92 \times 10^6 Hz}{1.9797 \cdot 9,274 \times 10^{-28} J/G}$$

$$B = 3299,66 \text{ gauss}$$

2) Determine o campo de ressonância a partir do gráfico.

O campo de ressonância é de 3311 gauss

3) Compare

O campo calculado e o campo experimental são diferente em função da não calibração do espectrômetro.

4) Determine a largura

A largura da linha é dada em função da integral dos picos do espectro ou retirada diretamente do sinal de absorção (figura abaixo). A largura referente a Cr^{3+} é de 6 gauss

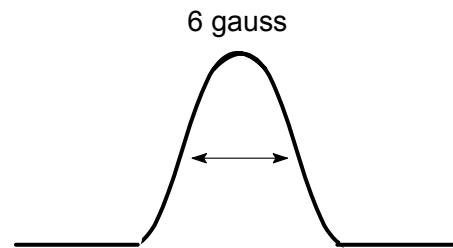


Figura 2: largura de linha

5) Determine o parâmetro de interação hiperfina e abundância natural do isótopo de Cr com spin nuclear $I=3/2$

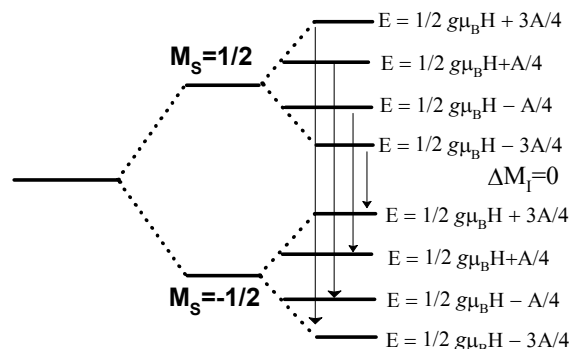


Figura 3: níveis de energia para o Cr^{3+} num arranjo octaédrico na presença de um campo magnético.

A abundância dos dois isótopos de Cr^{3+} pode ser encontrada calculando a área da absorção no espectro. Mas como as larguras dos picos de absorção dos dois isótopos são as mesmas, podemos então utilizar somente as alturas dos picos. Sendo assim, medimos a altura do pico do isótopo sem spin nuclear e somamos as alturas dos quatro picos referentes ao outro isótopo. Realizando os cálculos obtivemos os seguintes valores de abundância natural para os isótopos do Cr^{3+} :

$$ACr^{(0)} = 91,9\%$$

$$ACr^{(3/2)} = 8,1\%$$

Os resultados obtidos acima estão razoavelmente de acordo com os valores tabelados que são de $ACrMi0 = 90.5\%$ e $ACrMi3/2 = 9.5\%$, levando-se em consideração de que as medidas diretamente no papel são extremamente imprecisas.

Marcador 16-PC

6) Obter o parâmetro de interação hiperfina e fator g a partir do espectro a 45°C .

Fazendo primeiramente os níveis de separação de energia

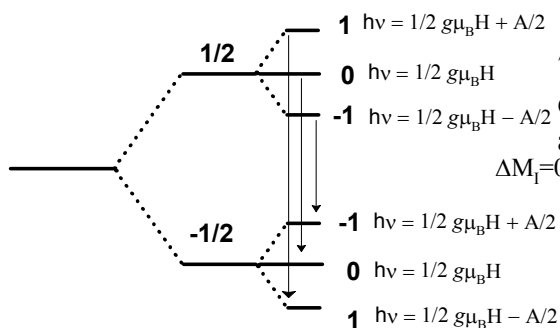
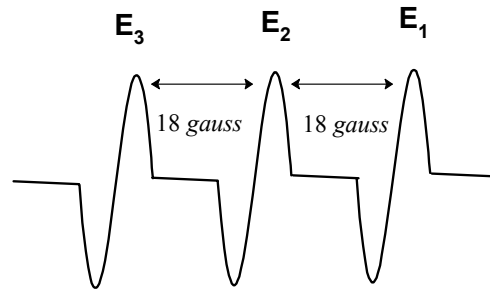


Figura 4: níveis de energia para o Spin Label na presença de um campo magnético.

Para o Spin Label, podemos determinar a interação hiperfina

$$3A = 54 \text{ gauss}$$

$$A = 18 \text{ gauss}$$



Para calcularmos o fator g de cada pico ($E_1 + E_2 + E_3$), podemos utilizar as expressões de interação Zeeman e hiperfina,

$$E_1 = g\mu_B(B + A)$$

$$g_1 = \frac{h\nu}{\mu_B(B + A)} = 1,9688$$

$$E_2 = g\mu_B B$$

$$g_2 = \frac{h\nu}{\mu_B B} = 1,9797$$

$$E_3 = g\mu_B(B - A)$$

$$g_3 = \frac{h\nu}{\mu_B(B - A)} = 1,988$$

7) Determine as larguras e compare os espectros. Que pode concluir sobre anisotropia e mobilidade?

