

## 1333 – Ressonância Eletrônica de Spin

Roteiro elaborado com base na documentação que acompanha o conjunto por:  
*Ricardo Barthem* - Instituto de Física - UFRJ

### Tópicos Relacionados

Efeito Zeeman, quantum de energia, número quântico, ressonância, fator  $g$ , fator de Landé.

### Princípio e Objetivo

O fator  $g$  de um DPPH (Difenilpicrilhidrazil) e a largura a meia-altura da linha de absorção são determinadas, usando o aparato RSE.

### Equipamento

	127 V	220 V	
Multímetro digital	07134.00	07134.00	1
Cabo de conexão, 250 mm, preto	07360.05	07360.05	1
Cabo de conexão, 500 mm, vermelho	07361.01	07361.01	1
Cabo de conexão, 500 mm, azul	07361.04	07361.04	2
Cabo de conexão, 500 mm, preto	07361.05	07361.05	1
cabo de conexão, 500 mm, preto	07361.05	07361.05	2
Cabo blindado, BNC, l 300 mm	07542.10	07542.10	2
Cabo blindado, BNC, l 750 mm	07542.11	07542.11	2
Adaptador, BNC-encaixe/4mm par de plug	07542.27	07542.27	1
Ressonador ESR com espiras de campo E	09050.00	09050.00	1
Fonte de alimentação ESR E	09050.98	09050.93	1
Osciloscópio, 20 MHz, 2 canais	11454.98	11454.94	1
Fonte de alimentação, universal e	13500.98	13500.93	1

### Problemas

Com RSE em uma amostra de DPPH determinar

- o fator  $g$  de um elétron livre, e 2. a largura a meia-altura da linha de absorção.



Fig. 1: Arranjo experimental para determinação das curvas características.

**Montagem e procedimento**

Um circuito em ponte simetricamente alimentado (Fig. 2a) contém um resistor variável R em um ramo e um circuito sintonizado de alta-qualidade (ressonador) no outro. A amostra é localizada em uma espira do circuito sintonizado. Normalmente, a ponte é balanceada de tal forma que as impedâncias complexas de ambos ramos sejam as mesmas e, conseqüentemente, não haja nenhuma diferença de potencial entre os pontos a e b. Se o campo magnético externo é em seguida ajustado de maneira que a absorção ressonante ocorra na amostra, a ponte torna-se desbalanceada e a tensão entre a e b é retificada e amplificada.

Se o campo magnético é modulado com uma tensão alternada de 60 Hz (2 V a.c.), o ponto de ressonância é percorrido 120 vezes por segundo (Fig. 3), e o sinal de absorção pode ser observado no osciloscópio, já que a deflexão x é conduzida com a mesma tensão a.c. na fase correta.

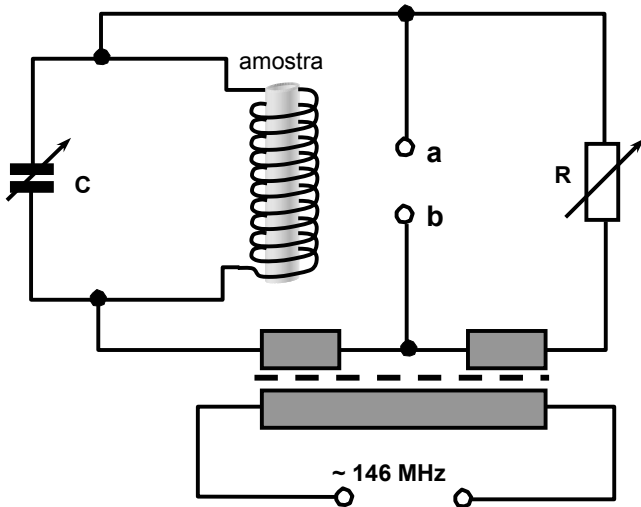


Fig. 2a: Medindo a ponte do aparato RSE.

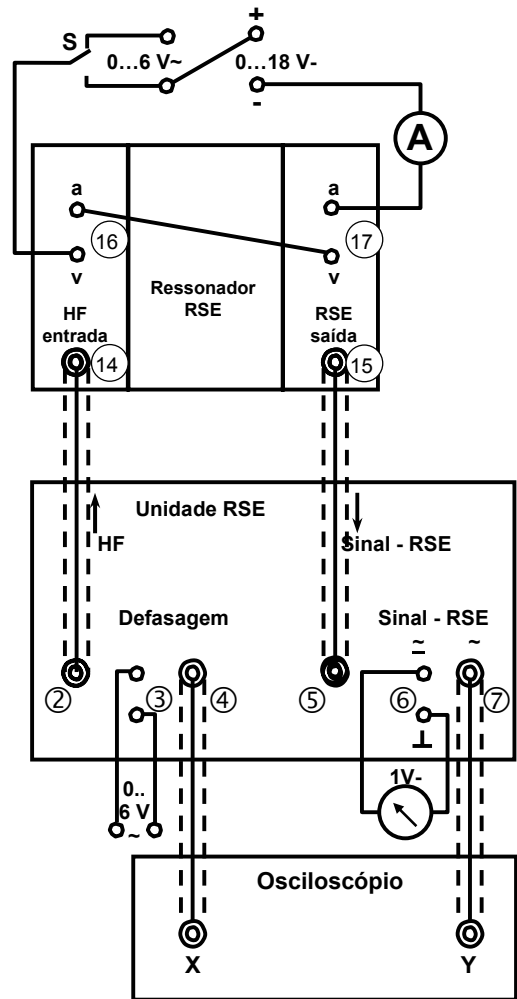


Fig. 2b: Diagrama de cabeamento

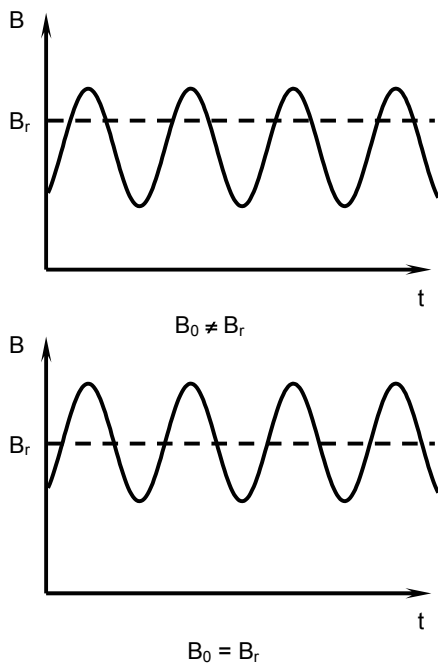
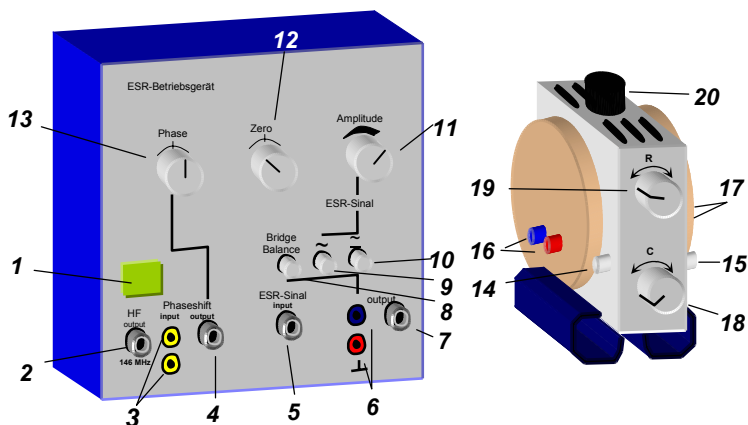


Fig. 3: O campo magnético B é composto de um campo B<sub>0</sub> contínuo (d.c.) e um alternado B<sub>1</sub>, de forma que B = B<sub>0</sub> + B<sub>1</sub>. Através de I<sub>0</sub>, B<sub>0</sub> é ajustado de maneira que B<sub>0</sub> = B<sub>r</sub> (campo ressonante).

Inicialmente a ponte deve ser balanceada. Fazendo isto (sem campo magnético externo), "R" no ressonador é colocado na sua posição central e "C" no seu limite à esquerda. Na alimentação do RSE, o botão 8 "balanço da ponte" (Veja Fig. 4) é pressionado, a entrada do osciloscópio é colocada em d.c. e com sensibilidade de 1 V/cm e a linha é posicionada no zero com o botão 12 "Zero" (anteriormente levar para zero com "Posição" em GND do osciloscópio). Para o cabeamento veja Fig. 2b e instruções de operação.

**Fig. 4:** Terminais e controles

1. Botão Liga/Desliga c/ luz
2. Saída de alta-freqüência →(14)
3. Entrada p/op. fase int. 6V/50Hz
4. Saída defasagem → x osciloscópio
5. Entrada do sinal ESR ← (15)
6. Saída amplif. sinal ESR →Voltím.(1Vdc)
7. Saída amplif. sinal ESR →y oscilosc.
8. Balanço da ponte - apertar p/ balancear
9. (~) - apertado anula saída 6 - só oscil.
10. (⌋) - p/ oper. oscil. e voltím. simultan.
- 11 Controle da amplitude do sinal ESR
- 12 Controle do "zero". Ajuste com (8) ou (10)
- 13 Controle da fase → tensão AC (4) x oscil.
- 14 Entrada alta-freq. AC ← (4)
- 15 Saída sinal ESR → (5)
- 16 Terminais 1ª bobina Helmholtz (máx.1,5A)
- 17 Terminais 2ª bobina Helmholtz (máx.1,5A)
- 18 Controle C p/ajuste capacitância - sint. HF
- 19 Controle R p/ajuste resistência da ponte
- 20 Cápsula com a amostra.



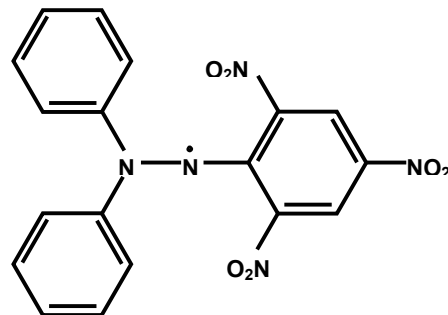
Em seguida o sinal de absorção pode ser procurado com: a corrente das espiras é estabelecida em cerca de 1,3 A, botão 10 "⌋" pressionado e a linha zero é novamente levada para o centro com 12. O sinal pode então ser procurado com 18 "C", enquanto que o zero é continuamente corrigido com 12.

Tão logo o sinal apareça, ambas as linhas coincidas com 13 "Phase". Quanto mais a freqüência de ressonância do circuito sintonizado difere da freqüência do oscilador mais o sinal aparece assimétrico ou como uma derivação. O ressonador deve ser então sintonizado com 25 "C" até que um sinal de absorção simétrico de amplitude máxima apareça no osciloscópio. A sensibilidade do osciloscópio é aumentada de tal forma que o sinal alcance uma altura de 8-10 divisões. Variando a corrente d.c. nas espiras, o sinal pode ser conduzido ao centro da tela, de maneira que o mínimo esteja sobre o eixo y, (corrigir novamente com 13 "Phase" se necessário). O campo magnético  $B_r$  ressonante pode ser calculado a partir do valor da corrente d.c.  $I_r$  que está sendo aplicada.

Se o sinal é, então, ajustado de forma que o eixo x situe-se exatamente na metade da altura do sinal, então, uma vez a tensão da modulação alternada ter sido desligada, os dois valores de corrente nos quais o ponto móvel cruza o eixo x pode ser determinado através de uma cuidadosa variação da corrente d.c. nas espiras. A meia-largura do sinal é calculada da diferença entre estas correntes.

## Teoria e Análise

Um pequeno número de moléculas orgânicas são denominadas de radicais livres por conterem um único elétron desemparelhado. A molécula *aa-Di-phenyl-b-picryl-hydrazyl* (DPPH) (ver Fig.5) é uma delas e será usada nesta experiência. Todos os seus elétrons, com exceção de um, encontram-se emparelhados, de forma que, há apenas o movimento orbital e o de spin de um elétron presente por molécula. Na realidade, o movimento orbital deste elétron está extinto [1]. O movimento de spin deste único elétron desemparelhado dá a esta molécula um fator g que é muito próximo ao de um elétron livre ( $g = 2.0038$  no lugar de  $2,00232$  [2]).



**Fig. 5** -A molécula difenil-picra-hidrazil, ou DPPH, é um radical com um elétron desemparelhado em um dos átomos de nitrogênio na ponte. Os elétrons desemparelhados na amostra DPPH não tem momento angular orbital. Desta forma a ressonância de spin pode ser estudada isoladamente.



Se um elétron de massa  $m$  e carga  $e$  está localizado em um campo electro-magnético com potencial vetor  $\vec{A}$  e potencial escalar  $\phi$ , então os níveis de energia de seus auto-estados e as suas auto-funções são dadas pelas soluções da equação Dirac.

Se a equação é escrita para  $\Psi$ , componente do spinor de estado, temos:

$$\left(\vec{\pi}^2 + \mu_B 2\vec{S} \cdot \vec{B}_0\right)\Psi = \varepsilon\Psi \quad (1)$$

com:

$$\mu_B = \frac{eh}{2mc} = 9,27 \times 10^{-27} \text{ Am}^2 \text{ (magneton de Bohr)}$$

$$\vec{\pi} = \vec{p} + e/c \cdot \vec{A}$$

$\vec{p}$  é o momento,  $c$  a velocidade of luz,  $\vec{S}$  o operador de spin eletrônico, e  $\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  é o campo magnético.  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$  é a constante de Planck, e

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + (E/mc^2)\right) \cdot (E - mc^2)$$

corresponde aproximadamente ao excesso de energia sobre a massa de energia residual.

Para um eletron livre em um campo magnético uniforme, o segundo termo (termo Zeeman) permuta com o primeiro no operador Hamiltonian de (1), e obtemos o nível de energia

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \mu_B 2 S_z B_z$$

com o campo magnético na direção do eixo  $z$ ,  $B_z = B_0$ .  $\varepsilon_0$  é a energia do elétron sem um campo magnético. Se a contribuição diamagnética do primeiro termo de (1) é desprezada no caso geral, então a interação do operador Hamiltoniano com o campo magnético (efeito Zeeman) para um elétron em um campo magnético uniforme é

$$H_z = \mu_B \vec{B}_0 \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2)$$

onde  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são os operadores do momento angular orbital e de spin, respectivamente. Deve-se levar em conta, ainda, a interação spin-órbita

$$H_{so} = \lambda \cdot \vec{S} \cdot \vec{L}$$

de tal forma que somente o momento angular total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

é um valor conservado. Neste caso,  $H_z$  (2) pode ser reescrito

$$H_z = \mu_B g_j \vec{B}_0 \cdot \vec{J} \quad (3)$$

com o fator de Landé

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)$$

Desprezando a influência do spin nuclear, os níveis de energia de  $H_z$ , para campos magnéticos na direção  $z$ , são

$$E_z = \mu_B g_j B_0 m_j; \quad m_j = j, j-1, \dots, -j.$$

A regra de seleção para transições magnéticas do experimento de ressonância eletrônica de spin é  $\Delta m_j = \pm 1$ , o que fornece a condição de absorção

$$\mu_B g_j B_0 = \Delta E = hf.$$

Em muitos casos, especialmente com radicais moleculares, o momento  $L$  angular do elétron desemparelhado é extinto pelos campos elétricos dos átomos e moléculas vizinhos. No caso de DPPH,  $L = 0$  e portanto  $g_j = 2$ .

Em (3),

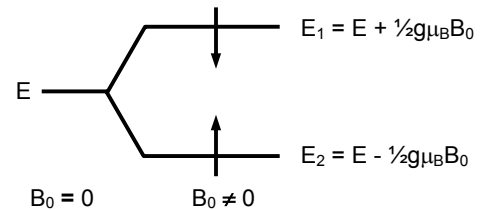
$$\vec{\mu} = \mu_B \cdot g_j \cdot \vec{J} \quad (5)$$

é o momento magnético de um elétron com o momento angular  $\vec{J}$  em unidades do magneton de Bohr  $\mu_B$ .

Se for também levada em conta a troca de fótons virtuais entre o elétron e o campo de radiação no limite estático através da inclusão de correções de vértice em ordem crescente, é obtido um momento magnético anormal modificado do elétron como uma série em termos da constante fina de estrutura  $\alpha$ :

$$\bar{\mu} = \mu_B \cdot \left( 1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \dots \right) \cdot g_j \cdot \bar{J} \quad \text{onde } \alpha = \frac{e^2}{h \cdot c} \quad (6)$$

O fator de correção no parênteses da equação (6) é geralmente levado em conta em  $g_j$ , de forma que  $g_j \neq 2$ . A Fig. 6 mostra os níveis de energia na presença do campo magnético  $B_0$ , para DPPH.



**Fig. 6:** Análise dos níveis de energia na presença do campo magnético.

Fornecendo a energia as transições podem ser induzidas entre os níveis:

$$hf = g_j \mu_B \cdot B_0. \quad [7]$$

A probabilidade de transição depende do número de ocupação e dos elementos de matriz. Estes últimos são os mesmos para os processos de absorção e de emissão. Devidos às interações dos spins com a rede ou entre si, os níveis não são definidos de forma exata, e isto conduz a uma largura na linha de transição do espectro de absorção e impede uma equipartição dos níveis (saturação) devido aos processos de relaxação correspondentes.

Os números de ocupação são dados em acordo com a relação de Boltzmann por:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g_j \mu_B B_0}{kT}},$$

onde  $k=1,380657 \times 10^{-23}$  J/K é a constante de Boltzmann. É costume levar em conta outras interações, que variem linearmente com  $B_0$ , dentro da própria constante  $g$ . Entre elas está o efeito Zeeman da estrutura hiperfina, que decorre da perturbação produzida pelo campo magnético da estrutura nuclear. O valor de  $g$  do estado de momento angular resultante  $F$  composto do  $J$  eletrônico e  $I$  nuclear é:

$$g = g_j \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}.$$

De forma geral, o valor de  $g$  é específico da substância medida e traduz, em si, todas as perturbações linearmente dependentes com  $B_0$ . Sua determinação a partir da expressão [7] parte do valor pré-determinado de  $f = 146$  MHz dado pelo aparato experimental. Desta forma, o campo  $B_0$  deve ser variado de forma a satisfazer a condição de ressonância.

### O campo magnético das bobinas:

O campo magnético ao longo do eixo de uma bobina de raio  $a$  com  $N$  espiras conduzindo uma corrente  $I$  é dado por

$$B = \mu_0 NI \frac{a^2}{2(a^2 + z^2)^{3/2}}$$

onde  $z$  é a distância acima do plano definido pelas espiras. O campo resultante de bobinas paralelas e coaxiais de mesmos diâmetros pode ser encontrado através desta fórmula. A configuração das bobinas de Helmholtz, onde a distância entre as espiras é igual aos seus raios, é um caso especial de bobinas conduzindo correntes na mesma direção que proporciona um campo magnético uniforme ao longo do eixo das bobinas na região central entre elas.. A intensidade do campo magnético é igual a

$$B = 2 \cdot \mu_0 NI \frac{a^2}{2(a^2 + (a/2)^2)^{3/2}} = 0,8^{3/2} \mu_0 NI/a \quad [8]$$

sendo a primeira, a segunda, e a terceira derivadas iguais a zero. Uma uniformidade do campo de 5% é mantida em um volume de 0,6 raios cúbicos [5]. Um caso especial para bobinas com correntes opostas ocorre quando a separação entre elas é igual a  $3^{1/2}a$ . A contribuição para a intensidade do campo magnético no ponto central é zero, mas um gradiente magnético linear de  $0,641 \mu_0 NI/a^2$  existe ao longo do eixo  $z$ . As configurações de bobinas de Helmholtz e de gradiente criam um campo magnético com variação linear conhecida em um dado ponto, conhecimento essencial para imagens por ressonância magnética.



O campo magnético da bobina de Helmholtz do aparato experimental é gerado por uma corrente  $I$  percorrendo  $N = 250$  espiras de raio  $a = 0,054$  m. O valor da permeabilidade magnética do vácuo é de  $\mu_0 = 1,256 \times 10^{-6} \frac{\text{T} \cdot \text{m}}{\text{A}}$ . Com os valores estabelecidos, obtemos de acordo com [8], o valor de  $B_0$  no eixo de simetria entre as espiras,

$$B_0 = 4,16 \times 10^{-6} I \left( \frac{\text{T}}{\text{A}} \right).$$

Para o fator  $g$ , obtemos:

$$g = 10,43 \frac{1}{B_r} \cdot 1 ; B_r \text{ (campo ressonante) em teslas ou}$$

$$g = 2,507 \cdot \frac{1}{I_r} ; I_r \text{ em ampères,}$$

(Uma corrente ressonante de 1,245 A foi medida, correspondendo a um fator  $g$  de 2,02, e um valor de meia-largura de  $2,7 \times 10^{-4}$  T. (Valores da literatura para a DPPH:  $g = 2,0037$ , meia-largura  $2,8 \times 10^{-4}$  T).

### Referências

- [ 1 ] C. P. Slichter, *Principles Of Magnetic Resonance*, (Harper & Row, 1963).
- [ 2 ] Preston, Daryl W. and Eric R. Dietz. *The Art of Experimental Physics*. New York: John Wiley and Sons, 1991
- [ 3 ] Partain, C. Leon, et al. *Magnetic Resonance Imaging: Volume II*. 2d ed. Philadelphia: W.B. Saunders Co, 1988.
- [ 4 ] E.U.Condon e G.H.Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press (1979)
- [ 5 ] Moore, John H., et al. *Building Scientific Apparatus: A Practical Guide to Design and Construction*. 2d ed. Redwood City, California: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1989.

### Literatura complementar

- 1. A. C. Melissinos, *Experiments In Modern Physics*, Academic Press, 1966, Cap 8.
- 2. A. Abragam e B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford, 1970 (referência padrão)
- 3. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, J. Wiley, 1976, Chap. 14.
- 3. R. P. Feynman, R. B. Leighton, e M. Sands, *Lectures On Physics*, Addison-Wesley, 1965. Vol. II, Ch. 23 & 24.
- 4. Bowers e Owen, *Paramagnetic Resonance II, Reports on Progress in Physics*, pp. 315-349, Vol. XVIII, 1955.
- 5. W. M. Walsh, Jr. e L. W. Rupp, Jr., *A Self-Detecting Microwave Marginal Oscillator*, Rev. Sci. Instrum, **42**, 468 1971.
- 6. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed., Springer-Verlag, 1992.
- 7. T. W. Orton, *Electron Paramagnetic Resonance*, Gordon and Breach, 1968.
- 8. R. S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance-Techniques and Applications*, John Wiley, 1968, bom em aplicações em sólidos, em particular para centros F.