

## **RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

**J. Schneider**

### **Introdução**

A Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) ou Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é um ramo da espectroscopia, na região das microondas, a qual estuda a absorção de radiação eletromagnética por materiais contendo átomos ou moléculas com um elétron não emparelhado, em presença de campos magnéticos estáticos externos. Nesta situação, o momento angular de spin eletrônico total dos átomos ou moléculas é  $S > 0$  e o material se comporta como paramagnético. A absorção de energia do campo eletromagnético acontece de maneira ressonante, induzindo transições entre os auto-estados Zeeman dos elétrons não emparelhados. O fenômeno da RPE não acontece em materiais onde todos os elétrons estão emparelhados, devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Substâncias ativas do ponto de vista da RPE são, por exemplo radicais orgânicos livres, íons de metais de transição, metais, cristais com defeitos, etc..

### **Interação dos momentos magnéticos elementares com campos magnéticos estáticos: Efeito Zeeman**

Para descrever a interação de um sistema de elétrons não emparelhados, pertencentes a átomos ou moléculas diferentes, com um campo magnético estático externo  $\vec{H}_0$ , é necessário considerar que cada elétron possui um momento magnético  $\vec{m}$  diretamente proporcional aos momentos angulares de orbital e de spin

$$\vec{m} = -\frac{m_b}{\hbar} [\vec{L} + 2\vec{S}]$$

onde  $m_b$  é o magnéton de Bohr e  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são os operadores momento angular orbital e spin do elétron [1-4]. Consideraremos a separação dos níveis de energia eletrônicos de cada átomo ou molécula devido unicamente à interação de  $\vec{m}$  com o campo magnético externo:

$$E_z = -\vec{m} \cdot \vec{H}_0 = -m_H H_o$$

Considerando que o campo externo não é o suficientemente intenso para quebrar o acoplamento spin-órbita [1], os vetores  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  e  $\vec{m}$  precessarão rapidamente ao redor da direção

definida pelo momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . A componente de  $\vec{m}$  ao longo da direção de  $\vec{J}$  é:

$$m_j = \mathbf{m} \frac{\vec{m} \cdot \vec{J}}{m J} = -\frac{m_b}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S})}{J}$$

Por sua vez, a projeção de  $\vec{m}$  na direção do campo magnético é obtida de:

$$m_H = m_j \frac{\vec{J} \cdot \vec{H}_0}{J B_0} = m_j \frac{J_z}{J}$$

Combinando estas expressões é possível escrever para a energia magnética:

$$E_Z = \frac{m_b H_0}{\hbar} \frac{(3J^2 + S^2 - L^2)}{2J^2} J_z.$$

Para uma dada configuração de números quânticos  $j$ ,  $s$  e  $l$ , as grandezas  $J^2$ ,  $S^2$  e  $L^2$  tomam respectivamente os valores  $j(j+1)\hbar^2$ ,  $s(s+1)\hbar^2$  e  $l(l+1)\hbar^2$  e a energia Zeeman pode ser rescrita da seguinte maneira:

$$E_Z = m_b H_0 g m_j$$

onde o fator  $g$  de Landé é definido como:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}.$$

Para cada configuração de números quânticos  $l$ ,  $s$  e  $j$  o desdobramento Zeeman, devido aos diferentes valores de  $m_j$ , será diferente devido à presença do fator de Landé. Para o caso de um elétron em um estado  $S$  temos  $l = 0$  e  $j = s = 1/2$ , resultando  $g = 2$ . A energia Zeeman é rescrita definindo a razão magnetogirica do elétron  $\mathbf{g} = g m_b / \hbar$  como

$$E_Z = \mathbf{g} H_0 \hbar m_j.$$

Portanto, existirão dois níveis de energia associados aos estados  $m_j = 1/2$  e  $m_j = -1/2$ , sendo a frequência de transição entre eles  $\omega_0 = \mathbf{g} H_0$ . Para magnitudes de campo  $H_0$  produzidos usualmente em laboratórios (da ordem de alguns Tesla)  $\omega_0 = \omega_0 / 2\pi$  resulta ser da ordem de GHz [3,4].

### Paramagnetismo estático

Considerando um sistema de  $N$  elétrons por unidade de volume, que não interagem entre si, existirão populações  $N^+$  e  $N^-$  associadas ao número de elétrons nos níveis de energia  $m_j = \pm 1/2$ . Para uma amostra em equilíbrio termodinâmico a temperatura  $T$ , a relação entre as populações é

$$\frac{N^-}{N^+} = e^{-\hbar w_0 / kT} . \quad (1)$$

Nos experimentos de RPE a grandeza observável é a magnetização total resultante da soma dos vetores  $\vec{m}_i$  correspondente a cada elétron não emparelhado, em íons ou moléculas:

$$\vec{M} = 1/V \sum_i \vec{m}_i$$

Para a temperatura ambiente, é possível verificar a partir de (1) que existirá uma pequena diferença entre as populações  $N^+$  e  $N^-$ . Portanto, existe uma magnetização macroscópica por unidade de volume na direção do campo  $H_0$ :

$$M_z = 1/V \sum_i m_{z_i} = \frac{g\hbar}{2} [N^- - N^+] . \quad (2)$$

Mediante a aplicação de um campo eletromagnético oscilante à frequência  $w_0$  podem ser induzidas transições que causam a modificação dos valores de equilíbrio de  $N^+$  e  $N^-$ . De acordo com (2) este processo pode ser detectado através da medida da grandeza  $M_z$  ou da variação da energia total  $E_z$  do sistema

$$E_z = -M_z H_0 = -\frac{g\hbar}{2} B_0 [N^- - N^+] .$$

### **Equações de movimento para a magnetização: Equações de Bloch.**

O conhecimento da evolução do vetor  $\vec{M}$ , na presença de campos magnéticos estáticos e oscilantes, é importante para interpretar o resultado de experimentos de RPE e eventualmente obter informação da física do material estudado. Rigorosamente, o problema consiste em obter os autoestados da Hamiltoniana Zeeman (mais os termos perturbativos pertinentes para um sistema em particular) e calcular o valor esperado de  $\vec{M}$ . Porém, existe uma descrição clássica simples que prediz exatamente o comportamento de  $\vec{M}$  em muitas situações de interesse. Trata-se do sistema de equações fenomenológicas propostas por Félix Bloch em 1946, logo após a descoberta do fenômeno da ressonância magnética [2,5]. Três aspectos físicos são considerados para estabelecer estas equações:

(a) Em presença de um campo estático a magnetização  $\vec{M}$  experimenta um torque perpendicular ao plano de  $\vec{M}$  e  $\vec{H}$ , portanto:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = g \vec{H} \times \vec{M} .$$

O movimento resultante é a precessão clássica de Larmor ao redor de  $\vec{H}$  com frequência  $\omega_0 = g H$ . É importante destacar que esta frequência coincide com o resultado quântico para a frequência de transição entre os níveis Zeeman do sistema de elétrons.

(b) Em equilíbrio termodinâmico  $\vec{M}$  e  $\vec{H}_0$  são estritamente paralelos, não existindo componentes  $M_x$  e  $M_y$  no plano perpendicular a campo  $\vec{H}_0$ . Portanto, partindo de um estado inicial com o vetor  $\vec{M}$  não paralelo ao campo devem existir processos irreversíveis que levam o sistema ao estado final  $M_x = M_y = 0$ . Esta evolução (ou *relaxação*) é proposta ser do tipo exponencial com constante característica  $T_2$ :

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = -\frac{1}{T_2} \vec{M}_x \quad \frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\frac{1}{T_2} \vec{M}_y$$

Estes processos não mudam o valor da energia Zeeman do sistema de spins eletrônicos, pois somente modificam as componentes de  $\vec{M}$  perpendiculares ao campo externo. É por este motivo,  $T_2$  é chamado de *tempo de relaxação spin-spin*, e caracteriza a escala de tempos de processos de transferência de energia *internos* do sistema de spins.

(c) Finalmente, é proposto outro processo exponencial que em ausência de forças externas leva à componente  $M_z$  ao valor de equilíbrio termodinâmico previsto pela Lei de Curie:  $M_0 = N \gamma^2 S(S+1)/3kT$ . Este processo está caracterizado por uma constante de tempo exponencial  $T_1$  chamada *tempo de relaxação spin-rede*:

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = \frac{1}{T_1} (\vec{M}_0 - \vec{M}_z) .$$

Processos de relaxação spin-rede envolvem variação da energia total do sistema de elétrons, uma vez que modificam o valor da projeção de  $\vec{M}$  em relação ao campo externo. A transferência de energia é realizada para os graus de liberdade *externos* ao sistema de spins, que são chamados genericamente de “rede”.

Considerando todos estes processos atuando simultaneamente as equações de Bloch resultam:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}_x}{dt} &= g [\vec{H} \times \vec{M}]_x - \frac{1}{T_2} \vec{M}_x \\ \frac{d\vec{M}_y}{dt} &= g [\vec{H} \times \vec{M}]_y - \frac{1}{T_2} \vec{M}_y \\ \frac{d\vec{M}_z}{dt} &= g [\vec{H} \times \vec{M}]_z + \frac{1}{T_1} (\vec{M}_0 - \vec{M}_z) \end{aligned}$$

## Solução das equações de Bloch em presença de um campo magnético oscilante: susceptibilidade magnética

Para se observar o fenômeno da RPE, é preciso excitar o sistema de elétrons com um campo magnético oscilante, na frequência  $\omega$  próxima da ressonância  $\omega_0$ , com a finalidade de induzir as transições entre os níveis Zeeman. A absorção de energia do campo pela amostra é máxima exatamente na condição de ressonância. A forma mais simples de produzir um campo magnético oscilante é colocando a amostra dentro de um solenóide excitado harmonicamente. O campo no interior do solenóide varia periodicamente com o tempo com direção ao longo do eixo da bobina  $\vec{H}_1 = H_1(t)\hat{x}$ , suposto perpendicular ao campo magnético estático  $\vec{H}_0 = H_0(t)\hat{z}$ . Depois de aplicado o campo  $\vec{H}_1$  é atingido um estado estacionário no qual a energia do sistema é constante e portanto  $\frac{d\vec{M}_z}{dt} = 0$ . Colocando nas equações de Bloch o

campo total  $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1$  e introduzindo a condição  $\frac{d\vec{M}_z}{dt} = 0$  é possível resolver o sistema e

obter uma relação entre as componentes transversais  $M_x$ ,  $M_y$  e  $\vec{H}_1$ . Analisando o resultado é possível também identificar a *susceptibilidade magnética* do sistema de spins em função da frequência. Esta grandeza física é a mais conveniente para caracterizar o fenômeno da RPE do ponto de vista experimental do que as próprias componentes de  $\vec{M}$ . Representando o campo magnético variável e as componentes da magnetização em forma complexa, é definida a susceptibilidade complexa  $\mathbf{c} = \mathbf{c}' - i\mathbf{c}''$  como:

$$M_x^C = \chi H_1 \exp(i\omega t)$$

onde  $M_x = \text{Re}\{M_x^C\}$ . A susceptibilidade caracteriza a resposta do sistema (a grandeza  $M_x$ ) à excitação aplicada (o campo  $H_1$ ), em função da frequência da excitação. Resolvendo as equações de Bloch é obtido

$$M_x = \frac{c_0 \omega_0 T_2}{2} \frac{T_2 (\omega - \omega_0) 2H_1 \cos(\omega t) + 2H_1 \sin(\omega t)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + g^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

com as componentes de susceptibilidade dadas por:

$$\mathbf{c}' = \frac{c_0 \omega_0 T_2}{2} \frac{T_2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + g^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (3)$$

$$\mathbf{c}'' = \frac{c_0 \omega_0 T_2}{2} \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + g^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

## Absorção ressonante: espectro de RPE

A susceptibilidade permite calcular a energia absorvida do campo pelo sistema. Em nosso caso, considerando a média sobre um período de oscilação de  $\mathbf{H}_1$ , a potência absorvida é:

$$P = \frac{\omega}{2\mathbf{p}} \int_0^{2\pi/\omega} \text{Re} \left\{ \frac{dE}{dt} \right\} dt = \omega \mathbf{c}'' H_1^2.$$

A parte imaginária da susceptibilidade é diretamente proporcional à potência absorvida. A função  $P(\omega)$  é o *espectro* de RPE associado ao sistema de elétrons. Considerando a expressão (3) na condição de campos  $H_1$  fracos, onde  $g^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ , resulta:

$$P = \frac{c_0 T_2 H_1^2}{2} \frac{\omega_0 \omega}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}.$$

Em função de  $\omega$ ,  $\mathbf{c}''$  possui um máximo em  $\omega = \omega_0$  e uma largura total a meia altura  $2/T_2$ . Portanto o parâmetro  $T_2$  determina que a largura espectral da ressonância é *finita* e, portanto, a absorção de energia acontece para frequências da excitação levemente diferentes de  $\omega_0$ . Ainda,  $\mathbf{c}''$  pode ser considerada como função de  $\omega_0$  para uma frequência de excitação fixa  $\omega$ . Assim, variando lentamente a intensidade do campo estático  $H_0$  existirá um máximo de absorção para  $\omega_0 = \omega$ .

## Medida do espectro de RPE

Consideremos a bobina de indutância  $L_0$  onde é inserida a amostra paramagnética. Devido à susceptibilidade do material, o valor da indutância muda para

$$L = L_0 [1 + 4\mathbf{p} \mathbf{c}(\omega, \omega_0)].$$

A impedância total do sistema, considerando a resistência interna  $R_0$  da bobina sem amostra, é:

$$Z = (R_0 + \omega L_0 4\mathbf{p} \mathbf{c}'') + i(\omega L_0 + \omega L_0 4\mathbf{p} \mathbf{c}').$$

Portanto, pelo fato de  $\mathbf{c}''$  ser diferente de zero aparece uma contribuição adicional na componente resistiva da impedância do circuito [2,5]. Este aumento na dissipação no circuito está vinculado à absorção de energia pelo sistema de elétrons não emparelhados existentes na amostra. Excitando o circuito na frequência  $\omega$  fixa, e variando lentamente  $\omega_0$  é possível detectar a ressonância através da medida da potência dissipada no circuito.

Na Fig. 1 está representada a montagem experimental para detecção de RPE. O campo magnético  $H_0$  é produzido por um par de bobinas de Helmholtz alimentadas por uma fonte.

Esta fonte fornece um nível de tensão contínua regulável, mais uma tensão alternada superposta de baixa frequência. Desta forma é obtida uma varredura do campo magnético na bobina ao redor do valor  $H_0$  correspondente à componente contínua da corrente. Este sinal é injetado no canal X do osciloscópio. Por outro lado, um gerador de radio frequência fornece uma corrente alternada sobre a bobina porta-amostra, gerando o campo alternado  $H_1(t)$  para a excitação de transições no sistema de elétrons. A frequência é fixa, podendo ser regulada e medida no display da fonte. Ao mesmo tempo, o circuito fornece um sinal proporcional à potência dissipada na bobina, que é injetado no canal Y do osciloscópio.

Com o osciloscópio operando em modo X-Y é possível observar o sinal que é proporcional à potência absorvida em função da frequência  $\omega_0$ . Para  $\omega_0$  próximo a  $\omega$ , será observado um pico simétrico, correspondente à ressonância dos elétrons não emparelhados da amostra. O controle de fase da tensão de varredura do campo  $H_0$  permite sincronizar o início da varredura com o disparo do osciloscópio. A fase deve ser ajustada de maneira de observar uma única linha de ressonância sobre a tela do osciloscópio. A posição central da varredura corresponde com a frequência indicada no display.

Como amostra é utilizado o sal orgânico difenil-picrilo-hidracilo (DFPH), cuja estrutura é mostrada na Fig. 2. No estado fundamental, a molécula deste composto possui um elétron não emparelhado fornecido por um dos átomos de nitrogênio. Este material é frequentemente utilizado como padrão de calibração em RPE devido a apresentar uma linha de ressonância muito estreita e intensa [3,4].

### **Objetivos propostos**

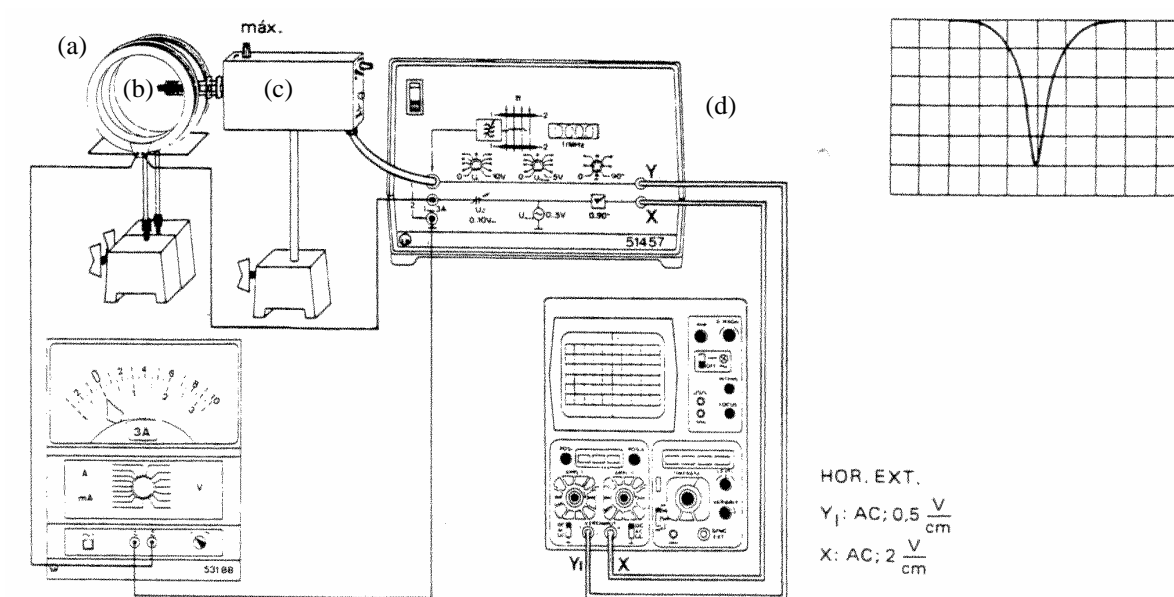
- 1 - Detecção do sinal de RPE do DFPH.
- 2 - Determinação da relação entre  $H_0$  e a frequência de ressonância.
- 3 - Determinação da razão magnetogírica do elétron não emparelhado da molécula de DFPH.
- 4 - Estimação da largura de linha do sinal de RPE do DFPH e do tempo de relaxação spin-rede  $T_2$ .

### **Problemas e questões:**

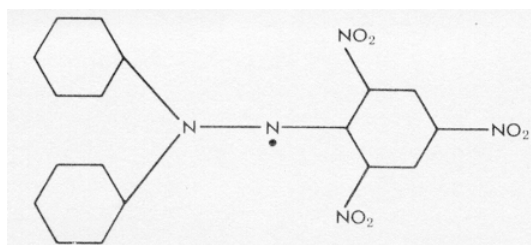
- 1 - Que acontece com a linha de ressonância se a bobina com a amostra for retirada da posição central do par de Helmholtz? Como seria afetada a medida de  $T_2$ ?
- 2 - Que é a estrutura hiperfina das linhas de RPE?
- 3 - Os espectrômetros de RPE comerciais operam com valores de campos  $H_0$  que determinam frequências de ressonância da ordem de GHz. Quais seriam as vantagens de operar nesta faixa de frequência?
- 4 - A RPE é aplicada frequentemente ao estudo de sólidos e líquidos. Quais seriam as dificuldades no caso de amostras gasosas?

## Referências:

- [1] Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, R. Eisberg & R. Resnick, Editora Campus, 1979
- [2] Paramagnetic Resonance: An Introductory Monography, G. E. Pake, W. Benjamin Inc, 1962
- [3] An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, M. Bersohn & J. Baird, W. Benjamin Inc, 1966
- [4] Experiments in Modern Physics, Adrian Melissinos, Academic Press, 1966.
- [5] Principles of Nuclear Magnetic Resonance, C. P. Slichter, Springer Verlag, 1993



**Figura 1:** Esquema do sistema Leybold para detecção do sinal de RPE. (a): par de bobinas de Helmholtz para gerar o campo  $H_0$ . (b) bobina solenoidal para gerar o campo de radio frequência (r.f.)  $H_1$ , para induzir transições entre os estados Zeeman. (c) Gerador de r.f. e medidor de potência dissipada. (d) Fonte de tensão para as bobinas de Helmholtz, com controle do nível de DC e amplitude AC de modulação, para obter a varredura em  $H_0$ .



**Figura 2:** Esquema da molécula de difenil-picril hidracilo (DFPH),  $(C_6H_5)_2N-NC_6H_2(NO_2)_3$ , indicando o "sítio" do elétron não emparelhado.