

Resonancia de spin electrónico en DPPH

Determinación del campo magnético en función de la frecuencia de resonancia

Objetivos del experimento

- Determinación del campo de resonancia magnética B_0 en función de la frecuencia de resonancia elegida ν .
- Determinación del factor g del DPPH.
- Determinación del ancho de línea δB_0 de la señal de resonancia.

Fundamentos

Desde su descubrimiento por *E. K. Zavoisky* (1945), la resonancia de spin electrónico (RSE) se transformó en un importante método de investigación de estructuras moleculares y cristalinas, de reacciones químicas y otras problemáticas de la física, la química, la biología y la medicina. Se basa en la absorción de radiación electromagnética de alta frecuencia por parte de sustancias paramagnéticas en presencia de un campo magnético externo en el cual los estados de spin de los electrones se desdoblan.

La resonancia de spin electrónico está limitada a sustancias paramagnéticas ya que en ellas los impulsos angulares orbitales y los spins de los electrones se suman en un impulso angular total distinto de cero. Son particularmente adecuadas, por ejemplo, las uniones en que los átomos no tienen completas sus órbitas internas (metales de transición, tierras raras), las moléculas orgánicas (radicales libres) que contienen electrones no apareados, o los cristales con huecos en su estructura reticular en un estado paramagnético.

El impulso angular total \vec{J} está relacionado con el momento magnético

$$\vec{\mu}_J = -g_J \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{J} \quad (I).$$

$$\left(\mu_B = \frac{\hbar \cdot e}{2 \cdot m_e}, \hbar = \frac{h}{2\pi}, \mu_B: \text{ magnetón de Bohr},\right)$$

h : constante de Planck, g_J : factor de Landé, m_e : masa del electrón, e : carga elemental)

En un campo magnético \vec{B}_0 , el momento magnético $\vec{\mu}_J$ adquiere la energía potencial

$$E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}_0 \quad (II).$$

Esta energía está cuantizada, ya que el momento magnético y el impulso angular total sólo pueden admitir determinadas orientaciones discretas respecto del campo magnético. Cada orientación del impulso angular corresponde a un estado de determinada energía potencial en el campo magnético. Para la componente J_z del impulso angular total, paralela al campo magnético, se tiene

$$J_z = \hbar \cdot m_J \text{ con } m_J = -J, -(J-1), \dots, J \quad (III).$$

donde el número cuántico de impulso angular J vale n ó $n + 1/2$ (donde n es un número entero), esto es, la energía potencial se desdobra en niveles discretos de Zeeman

$$E = g_J \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot m_J \text{ con } m_J = -J, -(J-1), \dots, J \quad (IV)$$

Con el método de la resonancia de spin electrónico puede medirse el desdoblamiento de energía directamente. Para ello se aplica, normal al campo magnético estático \vec{B}_0 , un campo magnético variable de alta frecuencia

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_{HF} \cdot \sin(2\pi\nu \cdot t)$$

sobre la muestra. Si la energía irradiada $h \cdot \nu$ se corresponde con la diferencia de energía ΔE entre dos niveles de energía contiguos, o sea, si se cumplen las condiciones

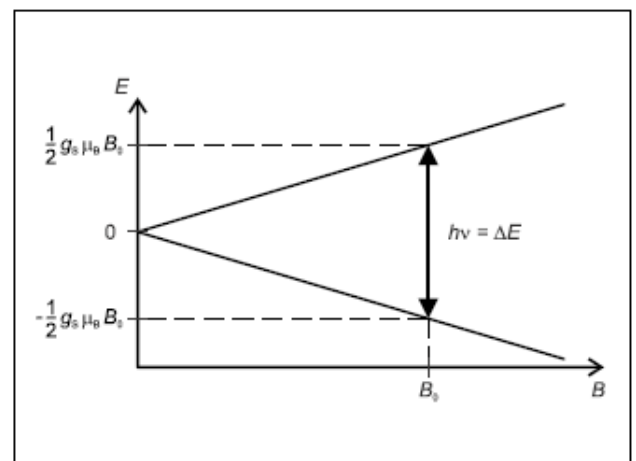
$$\Delta m_J = \pm 1 \quad (V)$$

y

$$h \cdot \nu = \Delta E = g_J \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (VI)$$

entonces el campo variable produce un desdoblamiento de los momentos magnéticos en el campo magnético B_0 de un estado al otro. Dicho de otra manera, se inducen transiciones

Fig. 1 Desdoblamiento de la energía del electrón libre en un campo magnético, y condición de resonancia para la resonancia de spin electrónico



Equipo	
1 aparato básico para RSE	514 55
1 unidad de operación para RSE	514 57
1 par de bobinas de Helmholtz	555 06
1 osciloscopio de dos canales 303	575 211
2 cables para mediciones BNC/4 mm	575 24
1 amperímetro, $I \leq 3$ A p. ej.	531 100
3 bases	300 11
Cables	

entre los niveles de energía contiguos y aparece el efecto de resonancia, que se evidencia en la absorción de energía del campo magnético variable aplicado a la muestra.

En numerosas uniones, el impulso angular orbital juega un papel subalterno y las observaciones pueden limitarse al spin de los electrones. En la figura 1 se muestra la situación, por razones de sencillez, para el caso de un electrón libre: Aquí, el impulso angular total es el spin \vec{s} del electrón. El número cuántico del impulso angular es

$$J = s = \frac{1}{2}$$

y el factor de Landé toma el valor

$$g_J = g_s \approx 2,0023.$$

En el campo magnético, la energía del electrón se desdobra en sendos niveles

$$E = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0 \cdot m_s \text{ con } m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (IVa)$$

que corresponden respectivamente a la configuración del spin electrónico paralelo y antiparalelo al campo magnético. Con la transición entre ambos niveles, la regla de selección (V) queda automáticamente cumplida: La condición de resonancia es, análogamente a (IV),

$$h \cdot \nu = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (VIa)$$

Si ahora se mide, por ejemplo, la energía absorbida al campo variable aplicado, con frecuencia constante ν , en función de la inducción magnética B_0 , se obtiene una línea de absorción con un ancho total a la mitad del máximo de δB_0 . Este ancho de la línea en un campo magnético homogéneo, es, en su caso más sencillo, expresión de incertidumbre δE de la transición. Para la incertidumbre se tiene la relación

$$\delta E \cdot T \geq \frac{\hbar}{2} \quad (VII)$$

donde T es el tiempo de vida del nivel. Debido a (V) se tiene

$$\delta E = g \cdot \mu_B \cdot \delta B_0 \quad (VIII)$$

con lo cual es independiente de la frecuencia de resonancia ν

$$\delta B_0 = \frac{\hbar}{2 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot T} \quad (IX)$$

También se estudia la posición y el ancho de las líneas de absorción en el espectro RSE de la muestra analizada:

De la posición, y teniendo en cuenta (VI), se determina el factor de Landé g_J de la muestra. Éste vale, para un átomo o ión libre, entre $g_J = 1$, que se obtiene para un magnetismo orbital puro, y $g_J \approx 2,0023$ para un magnetismo de spin puro. No obstante, en verdad, los centros paramagnéticos analizados por el método de resonancia de spin electrónico no son libres.

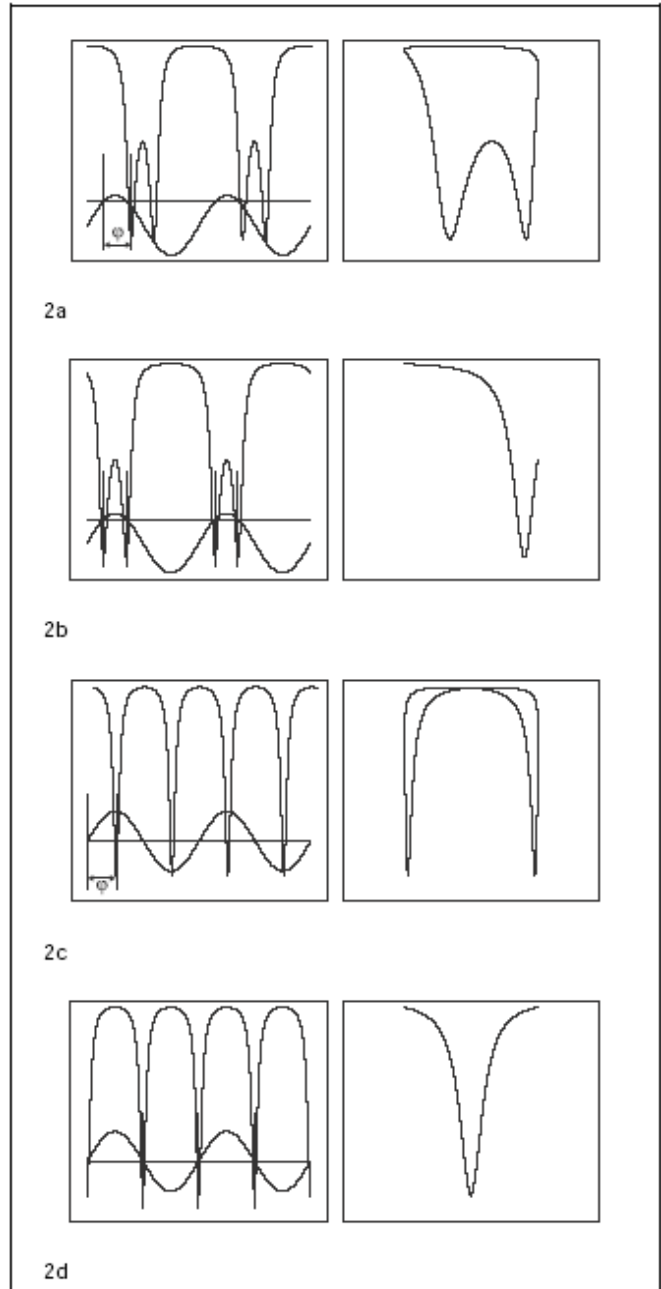


Fig. 2 Imagen de osciloscopio de la señal de medición (Y ó I) y del campo magnético modulado (X ó II) izquierda: representación en dos canales con el canal II acoplado en CC, derecha: representación XY con el canal II acoplado en CA

- 2a corrimiento de fase no corregido φ , campo constante extremadamente débil B_0
- 2b corrimiento de fase corregido φ , campo constante extremadamente débil B_0
- 2c corrimiento de fase no corregido φ , campo magnético adecuado B_0
- 2d corrimiento de fase corregido φ , campo magnético adecuado B_0

Sobre ellos, ya sea que se encuentren en una red cristalina o en una solución, rodeados de una capa solvatada, actúan campos eléctricos y magnéticos fuertes generados por los átomos cercanos. Estos campos provocan un corrimiento de energía e influyen en el desdoblamiento electrónico de Zeeman. Así es como varía el valor del factor g , que frecuentemente se vuelve anisótropo, y en los espectros RSE aparece una estructura fina.

Esto permite sacar conclusiones del factor g con relación a las características de las uniones de electrones y a la constitución de la muestra analizada.

En base al ancho de las líneas pueden decirse algunas cosas sobre las propiedades dinámicas. El ancho de las líneas es (si no se toman en cuenta las estructuras finas no disueltas) determinado por varios procesos que dificultan la constitución de momentos magnéticos. Se llama relajación spin-spin a la interacción mutua de los momentos magnéticos orientados y relajación spin-red a la interacción de los momentos magnéticos con los campos eléctricos y magnéticos fluctuantes que son generados en cuerpos sólidos por las oscilaciones de la red o, en los líquidos, por el movimiento térmico de los átomos. En algunos casos, el ancho de las líneas es influida por la llamada interacción de intercambio, y cae a valores notoriamente menores de los que se podrían esperar en una interacción de los spins dipolo-dipolo pura.

Para las aplicaciones prácticas, los espectrómetros RSE trabajan fundamentalmente en frecuencias de aproximadamente 10 GHz (microondas, rayos x). Los campos magnéticos están en el orden de magnitud de 0,1 a 1 T. En el presente experimento, la inducción magnética B_0 es significativamente más débil. Ésta se consigue mediante las bobinas de Helmholtz y puede ajustarse, variando la corriente de dichas bobinas, entre 0 y 5 mT. A la corriente constante de las bobinas se acopla una corriente modulada en 50 Hz. Luego, el campo magnético B así modulado se compone de un campo constante B_0 y otro a 50 Hz, B_{mod} . La muestra se encuentra dentro de una bobina de alta frecuencia que es parte de un circuito oscilador de alto factor de calidad. El circuito oscilador es excitado por un oscilador variable de alta frecuencia con frecuencias entre 15 y 130 MHz.

Si se cumple la condición de resonancia (V), la muestra absorbe energía y el circuito oscilador es cargado. Como consecuencia de esto, varía la impedancia del circuito oscilador y la tensión en la bobina decrece. Esta tensión es rectificadora y amplificada, y se convierte así en la señal de medición.

La señal de medición aparece en la salida de la unidad de operación con un retardo respecto del campo magnético modulado. El retardo puede ser corregido en la unidad de operación mediante un corrimiento de fase. Un osciloscopio representa juntas, en el modo de funcionamiento XY, la señal de medición y la de resonancia, dada por una tensión proporcional al campo magnético. La señal de resonancia es simétrica si el campo constante B_0 cumple con la condición de resonancia, y si el corrimiento de fase φ entre la señal de medición y el campo magnético modulado está corregido (ver figura 2).

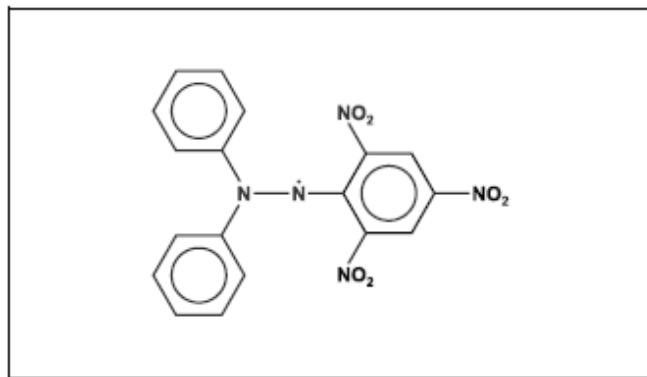


Fig. 3 Estructura química del 1,1-difenil-2-picril-hidracilo (DPPH)

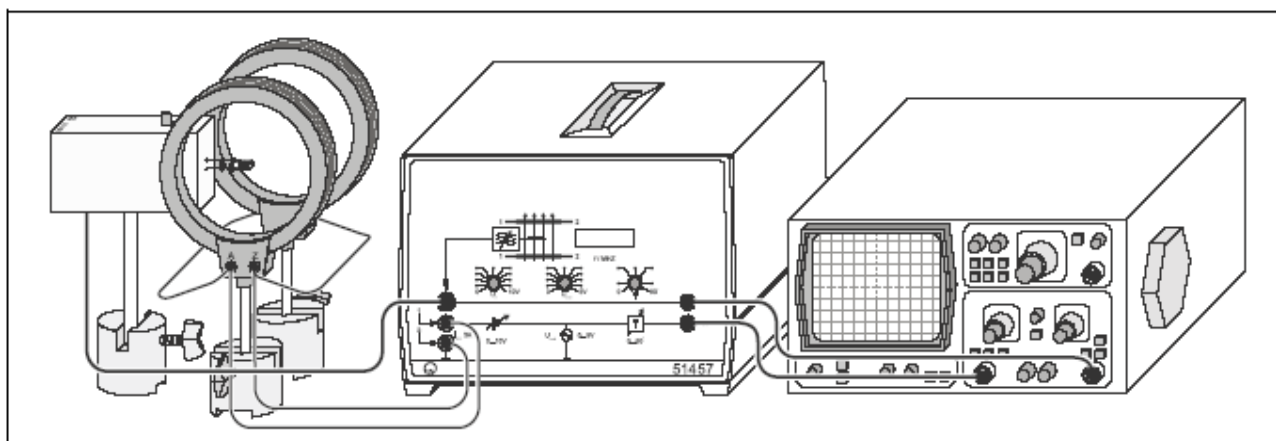
Como sustancia para la muestra se utiliza 1,1-difenil-2-picril-hidracilo (DPPH). Este compuesto orgánico es un radical libre relativamente estable que, en un átomo del puente de nitrógeno, muestra un electrón de valencia no apareado (ver figura 3). Su movimiento orbital es prácticamente amortiguado por la estructura de la molécula. Por ello, la molécula posee un factor g que corresponde casi al de un electrón libre. Esta sustancia en forma policristalina es muy apropiada para la demostración de la resonancia de spin electrónico, ya que posee una intensa línea RSE que, debido al estrechamiento del intercambio, tiene un ancho limitado.

Montaje

El montaje del experimento se muestra en las figuras 4 y 5.

- Ubicar las bobinas de Helmholtz paralelas entre sí a una distancia media de 6,8 cm (que corresponde al radio medio r).
- Conectar entre sí ambas bobinas de Helmholtz en paralelo y conectarlas luego en serie, mediante el amperímetro, a la unidad de operación RSE.
- Con el cable de 6 polos conectar el aparato básico RSE con la unidad de operación RSE.
- Mediante un cable BNC conectar la salida Y de la unidad de operación RSE al canal I del osciloscopio, y la salida X al canal II.

Fig. 4 Montaje del experimento para la resonancia de spin electrónico



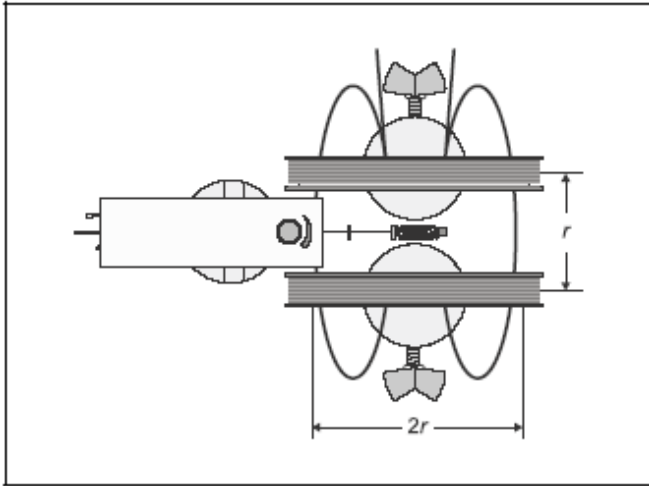


Fig. 5 Disposición de las bobinas de Helmholtz y del aparato básico de RSE, visto desde arriba

Determinación del ancho total a la mitad del máximo δB_0 :

- Operar el osciloscopio en modo de representación XY.
- Amplitud II: 0,5 V/cm CA
- Seleccionar nuevamente la condición de resonancia para $\nu = 50$ MHz (bobina intercambiable del medio).
- Variando la tensión de modulación U_{mod} , expandir la señal de resonancia en la dirección X hasta cubrir todo el ancho de la pantalla (10 cm).
- Seleccionar el modo de medición de corriente alterna del amperímetro y medir la intensidad de corriente efectiva $2 I_{mod}$, correspondiente a la tensión de modulación U_{mod} .
- Ampliar la escala del eje X y medir sobre la pantalla del osciloscopio el ancho ΔU de la señal de resonancia para la mitad de su máximo; luego anotar.

Realización

Determinación del campo magnético de resonancia B_0 :

- Enchufar la bobina intercambiable de 15-30 MHz y colocar la muestra de DPPH.
- Encender el aparato básico RSE y ubicarlo de manera que la bobina intercambiable junto con la muestra de DPPH queden en la mitad del par de bobinas de Helmholtz (ver figura 5).
- Seleccionar una frecuencia de resonancia $\nu = 15$ MHz.
- Llevar la amplitud de modulación U_{mod} al segundo grado de la escala.
- Llevar el corrimiento de fase a 0^0 .
- Operar con el osciloscopio en el modo de representación de dos canales.

Dual	uno
Base de tiempos	2 ms/cm
Amplitud I y II	0,5 V/cm CA
- Con la tensión U_0 elevar lentamente el campo constante de las bobinas de Helmholtz hasta que las señales de resonancia sean equidistantes (ver figura 3).
- Cambiar el modo del osciloscopio a representación XY y seleccionar un corrimiento de fase de forma que ambas señales de resonancia se superpongan (ver figura 3).
- Variar la tensión continua U_0 hasta que la señal de resonancia sea simétrica, procurando elegir una tensión de modulación lo más pequeña posible.
- Medir la corriente continua $2 I_0$ que atraviesa el par de bobinas de Helmholtz, y anotar esos valores junto con los de la frecuencia de resonancia ν .
- Elevar la frecuencia de resonancia ν en 5 MHz y cambiar la condición de resonancia elevando la tensión continua U_0 .
- Medir nuevamente la intensidad de corriente $2 I_0$ y anotar.
- Seguir elevando la frecuencia en intervalos de 5 MHz (a partir de 30 MHz usar la bobina intercambiable de 30–75 MHz, y a partir de 75 MHz, la bobina intercambiable de 75–130 MHz) y repetir las mediciones.

Ejemplo de medición

Determinación del campo magnético de resonancia B_0

En la tabla 1 se representa, para el caso de resonancia, la corriente $2 I_0$ que corre por las bobinas de Helmholtz conectadas en paralelo, en función de la frecuencia ν del campo variable.

Tabla 1: Intensidad de corriente $2 I_0$ en función de la frecuencia ν del campo variable

$\frac{\nu}{\text{MHz}}$	$\frac{2 \cdot I_0}{\text{A}}$	bobina intercambiable
15	0,26	pequeña
20	0,35	pequeña
25	0,44	pequeña
30	0,51	pequeña
30	0,51	mediana
35	0,60	mediana
40	0,69	mediana
45	0,77	mediana
50	0,86	mediana
55	0,94	mediana
60	1,00	mediana
65	1,10	mediana
70	1,20	mediana
75	1,30	mediana
75	1,30	grande
80	1,35	grande
85	1,45	grande
90	1,55	grande
95	1,60	grande
100	1,70	grande
105	1,80	grande
110	1,90	grande
115	1,95	grande
120	2,00	grande
125	2,10	grande
130	2,20	grande

Determinación del ancho total a la mitad del máximo δB_0 :

ancho total a la mitad del máximo leído:

$$\delta U = 2,9 \text{ cm} \cdot 0,2 \frac{\text{V}}{\text{cm}} = 0,58 \text{ V}$$

Calibración de la tensión U_{mod} :

$$U_{\text{mod}} = 10 \text{ cm} \cdot 0,5 \frac{\text{V}}{\text{cm}} = 5 \text{ V} \quad \text{corresponde a } 2 I_{\text{mod}} = 0,30 \text{ A}$$

(valor rms de la intensidad de corriente alterna)

Análisis

La inducción de campo magnético B de las bobinas de Helmholtz puede calcularse con la corriente I que atraviesa cada una de ellas:

$$B = \mu_0 \cdot \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{n}{r} \cdot I \quad \text{con: } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$$

(n : cantidad de vueltas por bobina, r : radio de la bobina)

$$\text{Con } n = 320 \text{ y } r = 6,8 \text{ cm se obtiene: } B = 4,23 \text{ mT} \cdot \frac{I}{\text{A}}$$

Determinación del campo magnético de resonancia B_0 :

En la tabla 2 se representan los valores de inducción magnética calculados de manera correspondiente.

Tabla 2: Inducción magnética en función de la frecuencia ν del campo variable

$\frac{\nu}{\text{MHz}}$	$\frac{B_0}{\text{mT}}$
15	0,55
20	0,74
25	0,93
30	1,08
35	1,27
40	1,46
45	1,63
50	1,82
55	1,99
60	2,12
65	2,33
70	2,54
75	2,75
80	2,86
85	3,07
90	3,28
95	3,38
100	3,60
105	3,81
110	4,02
115	4,12
120	4,23
125	4,44
130	4,65

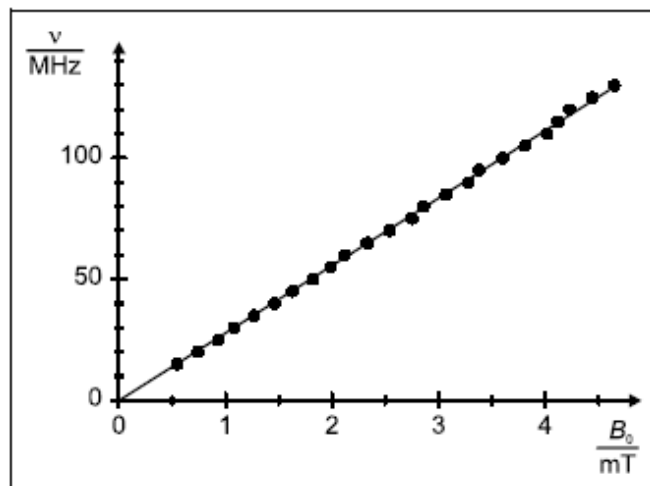


Fig. 6 Frecuencia de resonancia en función del campo magnético para DPPH

La figura 6 muestra una representación gráfica de los valores de medición. La pendiente de la recta que pasa por el centro de coordenadas vale

$$\frac{\nu}{B_0} = 27,8 \frac{\text{MHz}}{\text{mT}}$$

de aquí se deduce para el factor g :

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B_0} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^2}{9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2} \cdot 27,8 \frac{\text{MHz}}{\text{mT}} = 1,99$$

Valor extraído de tablas: g (DPPH) = 2,0036.

Determinación del ancho total a la mitad del máximo δB_0 :

$$\delta I = \frac{\delta U}{U_{\text{mod}}} \cdot I_{\text{mod}} = \frac{0,58 \text{ V}}{5 \text{ V}} \cdot 0,15 \text{ A} \cdot 2 \cdot \sqrt{2} = 0,049 \text{ A}$$

Luego

$$\delta B_0 = 4,23 \text{ mT} \cdot \frac{\delta I}{\text{A}} = 0,21 \text{ mT}$$

Valor extraído de tablas:

$$\delta B_0 \text{ (DPPH)} = 0,15\text{--}0,81 \text{ mT}$$

El ancho de las líneas depende fuertemente del solvente desde el cual la sustancia volvió a cristalizar. El menor valor encontrado en tablas es el que corresponde al CS_2 como solvente.

Addendum

Due to technical improvements, the ESR control unit 514 57 has been replaced by the new ESR control unit 514 571.

The new ESR control unit 514 571 has the built in ability to measure the current through the Helmholtz coils, both I_0 and I_{mod} (RMS value).

In contrast to the old setup, the new ESR control unit requires both coils to be connected in series, not parallel. Therefore the measured current is I_0 , not $2 I_0$.

The connections in the experiment are as follows:

