

Ressonância Paramagnética do Elétron

12/11/2018

Nomes e siglas

- Ressonância Paramagnética do Elétron (RPE)
- Ressonância do spin eletrônico (RSE)
- Electron paramagnetic resonance (EPR)
- Electron spin resonance (ESR)

RPE

- Método para o estudo de sistemas químicos com elétrons desemparelhados
- Análogo a RMN
 - Spins eletrônicos no lugar de spins nucleares

Elétrons têm momento angular de spin intrínseco

$$s = 1/2$$

$$m_s = \pm 1/2$$

Operadores de spin: \hat{s}^2, \hat{s}_z

Funções de spin:

$$\alpha(\omega), \beta(\omega)$$

$$\int \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma)d\sigma = \int \beta^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = 1$$

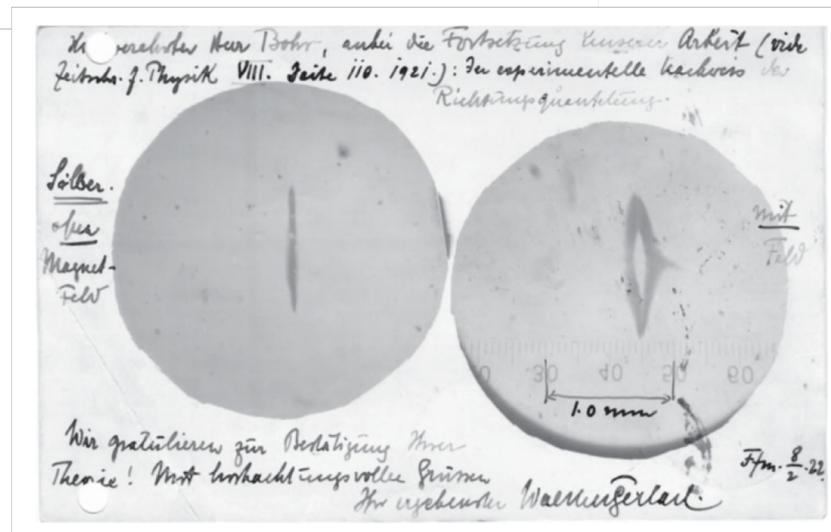
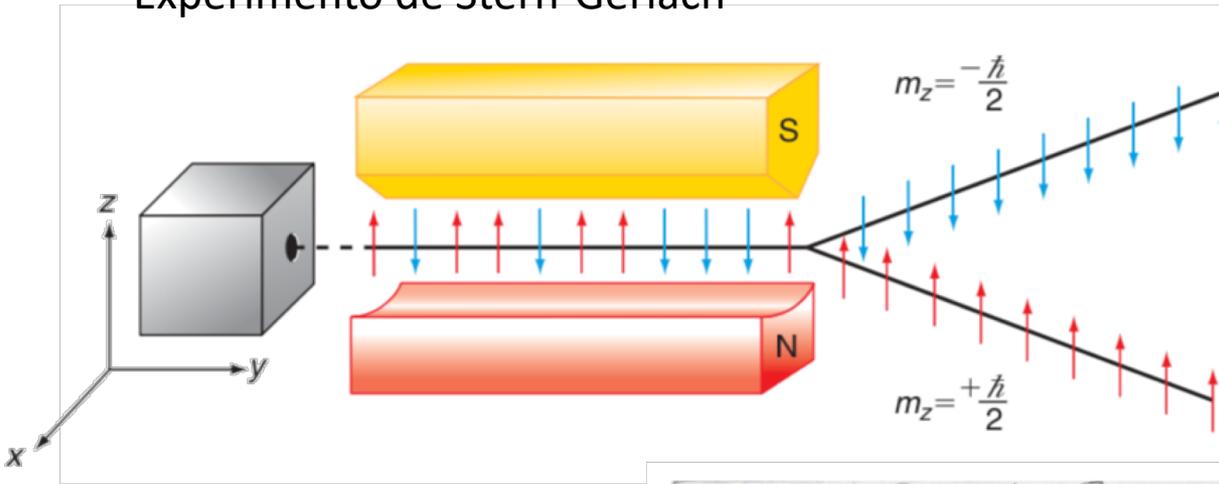
$$\int \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = \int \alpha(\sigma)\beta^*(\sigma)d\sigma = 0$$

$$\hat{s}^2\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2\alpha \quad \hat{s}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha$$

$$\hat{s}^2\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2\beta \quad \hat{s}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

Spin em campo magnético

Experimento de Stern-Gerlach



Energias dos elétrons em campos magnéticos

Momento magnético de spin

$$\hat{\mu} = \gamma_e \hat{S}$$

γ_e : razão giromagnética do elétron

$$\gamma_e = -\frac{g_e e}{2m_e}$$

g_e : fator g do elétron ($g_e = 2,002\ 319$)

Energias dos elétrons em campos magnéticos

Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\gamma_e B \cdot \hat{s}$$

Campo no eixo z

$$\hat{H} = -\gamma_e \hbar B_0 \hat{s}_z$$

Energias dos elétrons em campos magnéticos

$$\hat{H} = -\gamma_e \hbar B_0 \hat{s}_z$$

$$\hat{s}_z \alpha = +\frac{1}{2} \hbar \alpha \qquad \hat{s}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

$$E_{m_s} = -\gamma_e \hbar B_0 m_s$$

$$E_{m_s} = g_e \mu_B B_0 m_s$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \text{ (magneton de Bohr)}$$

Energias dos elétrons em campos magnéticos

$$E_{m_s} = g_e \mu_B B_0 m_s$$

Sem campo magnético ($B_0 = 0$)

$$E_{1/2} = E_{-1/2} = 0$$

α e β degenerados.

Energias dos elétrons em campos magnéticos

$$E_{m_s} = g_e \mu_B B_0 m_s$$

Com campo magnético ($B_0 \neq 0$)

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \qquad E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0$$

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2}$$

$$= \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 - \left(-\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0\right)$$

$$= g_e \mu_B B_0$$

Energias dos elétrons em campos magnéticos

Diferença de energia

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0$$

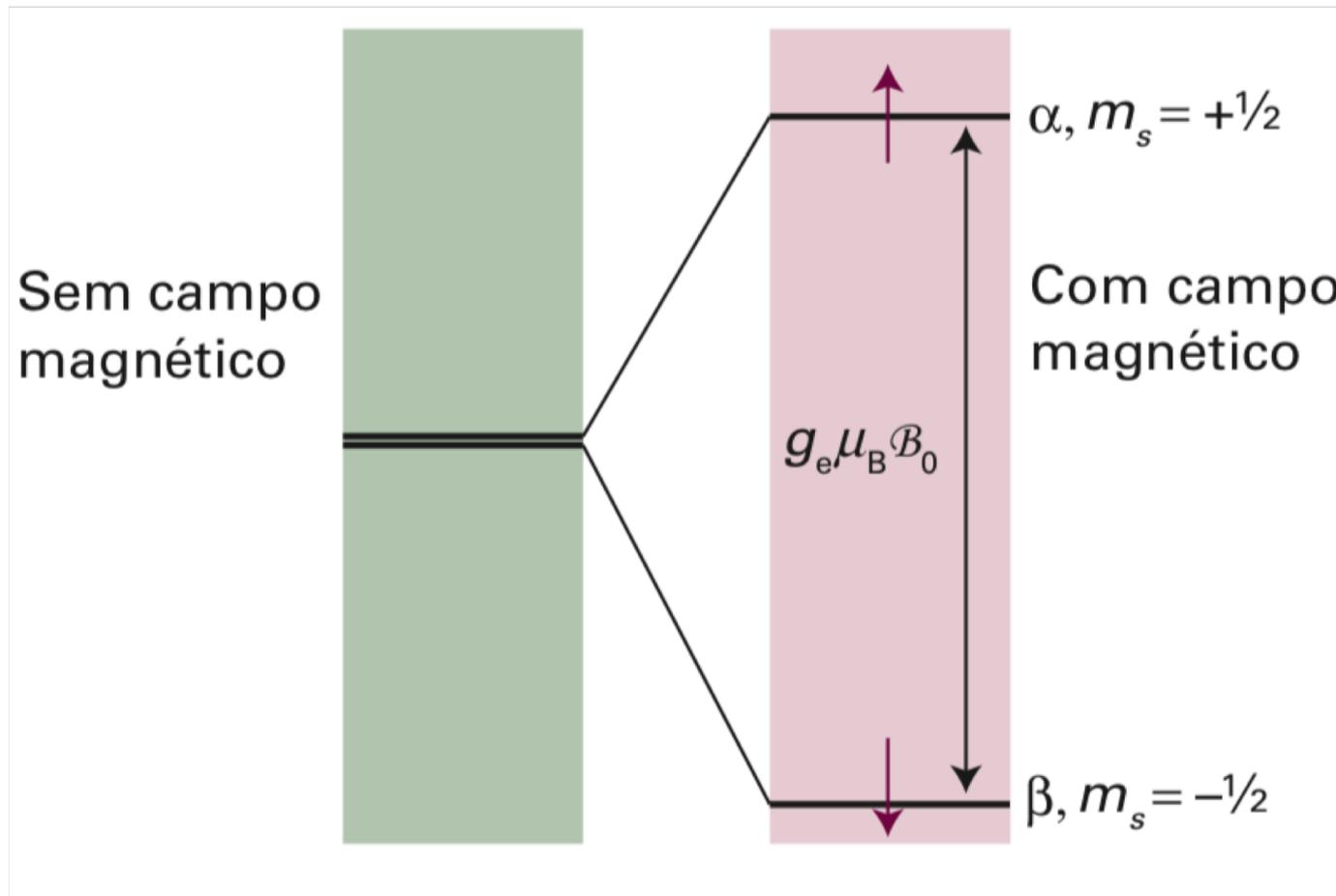
Condição de ressonância

$$\Delta E = h\nu$$

$$h\nu = g_e \mu_B B_0$$

ν : frequência da radiação eletromagnética

Energias dos elétrons em campos magnéticos



Condição de ressonância em RPE

Para um campo de 0,30 T, qual frequência de radiação eletromagnética é capaz de gerar transições entre os estados de spin de um elétron livre?

$$h\nu = g_e\mu_B B_0$$

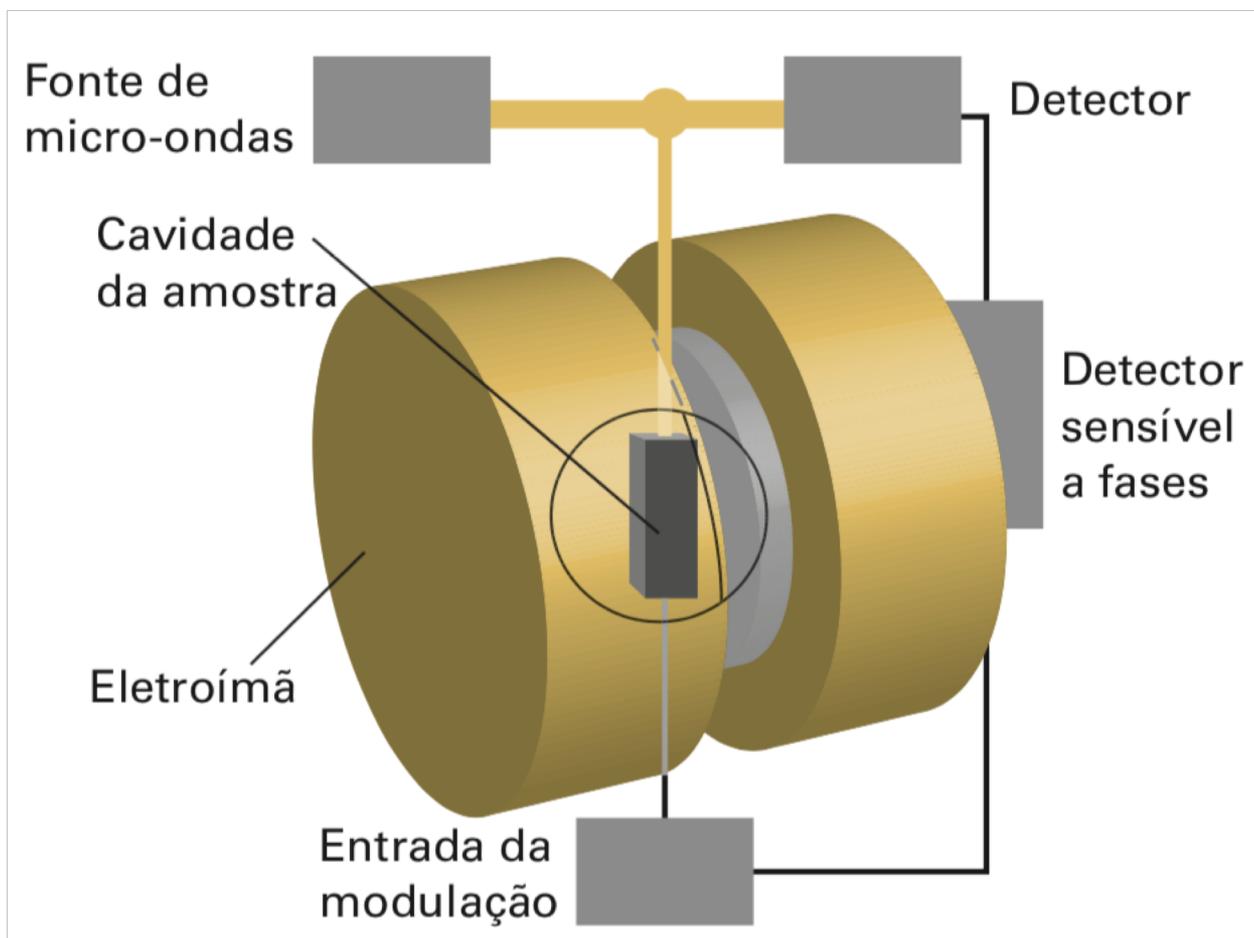
$$\nu = \frac{g_e\mu_B B_0}{h}$$

$$\nu = \frac{(2,0023) \times (9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}) \times (0,30 \text{ T})}{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}$$

$$\nu = 8,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1} = 8,4 \text{ GHz}$$

Radiação micro-ondas

Espectrômetro de RPE



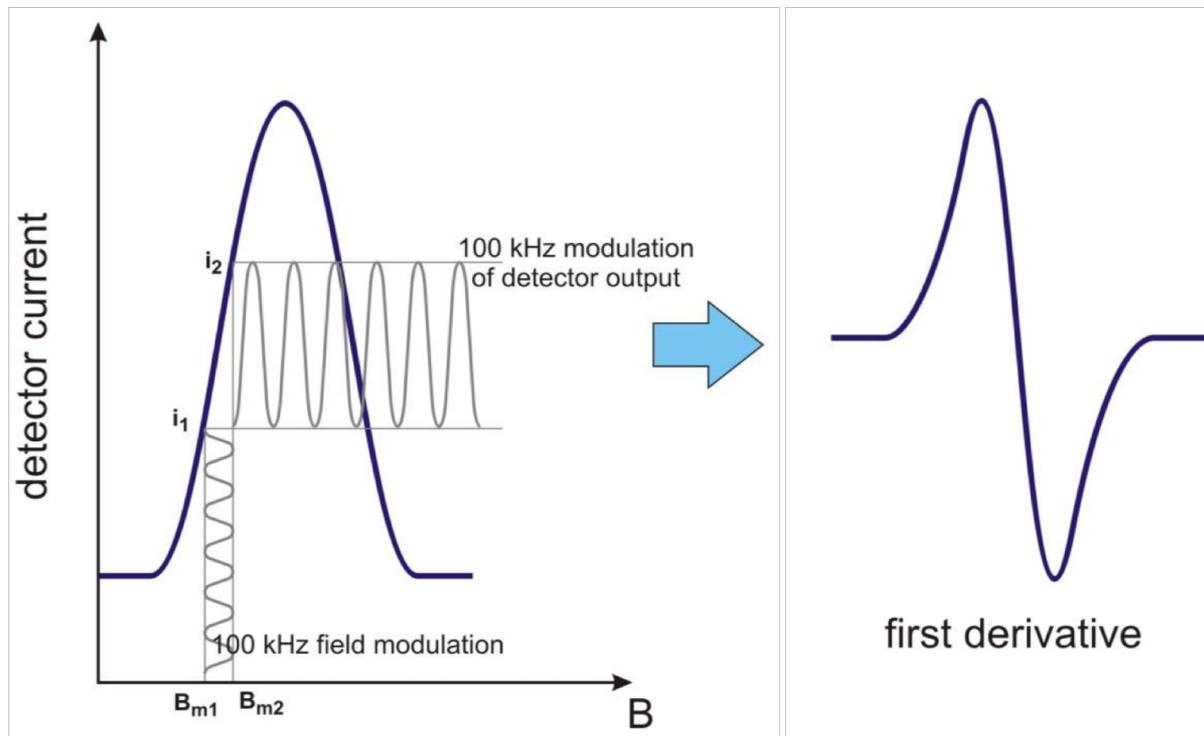
$B \sim 0,3 \text{ T}$
 $\nu \sim 9 \text{ GHz}$
 $\lambda \sim 3 \text{ cm}$

- Onda contínua (CW)
- Transf. de Fourier (FT)

Espectrômetro de RPE

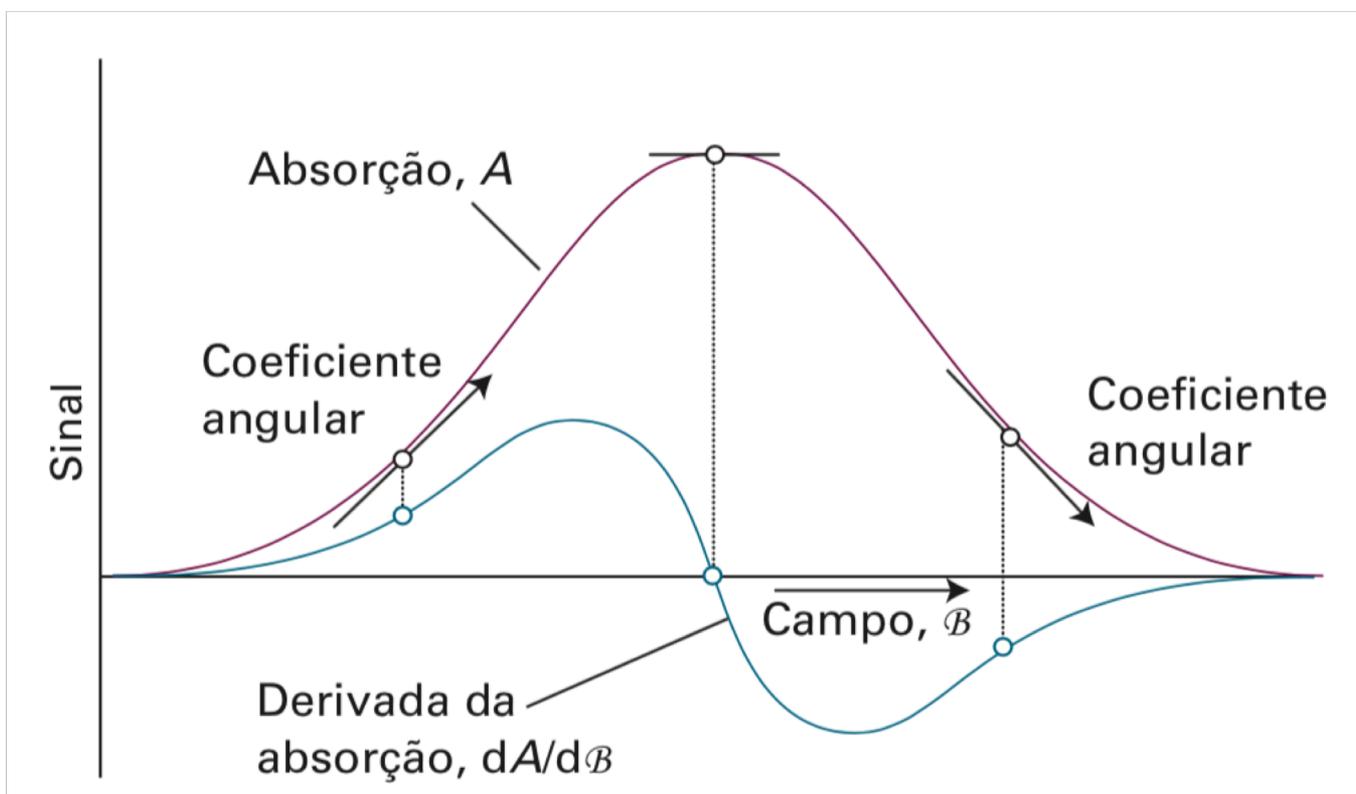
Modulação

Aumenta razão sinal/ruído empregando campo modulado B_m



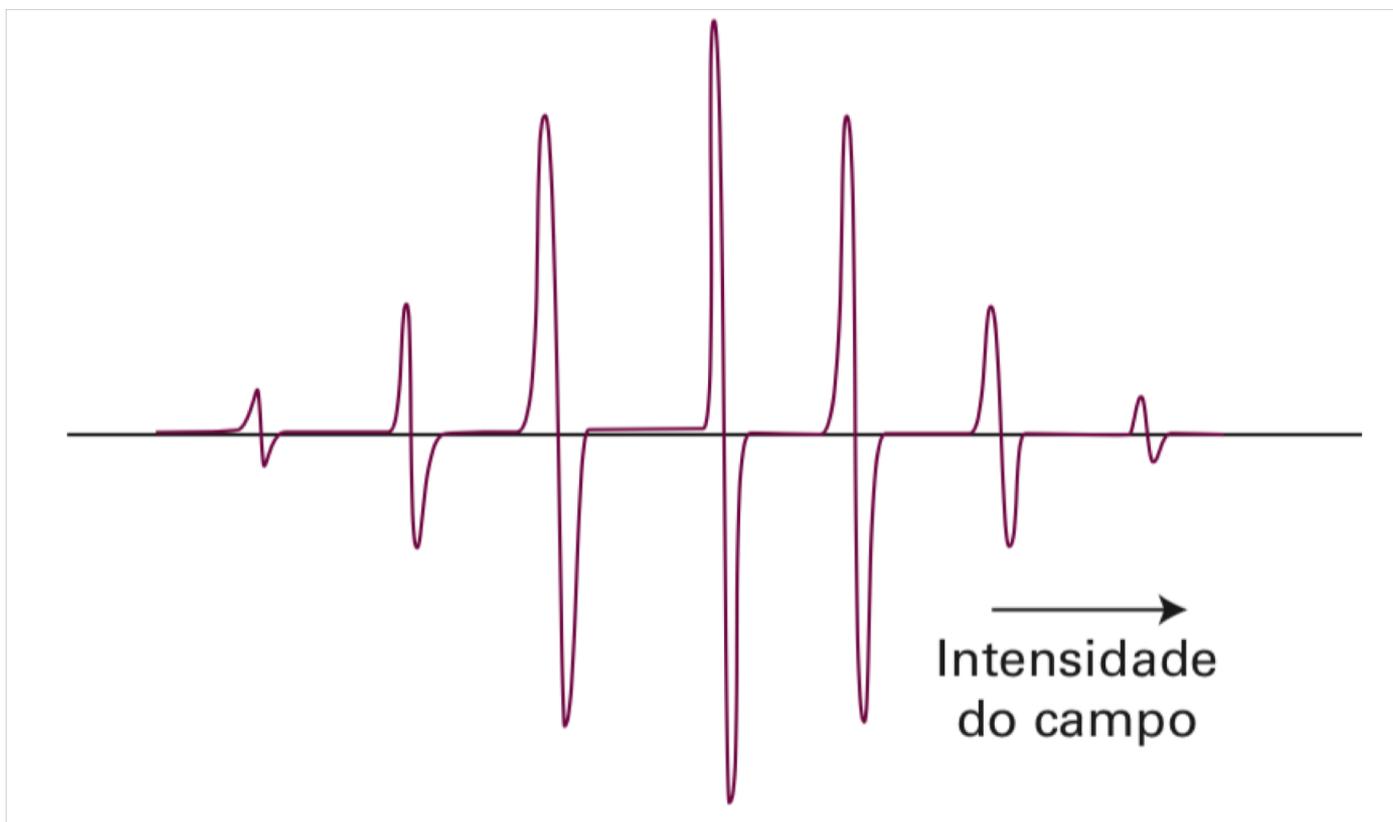
Espectrômetro de RPE

Modulação



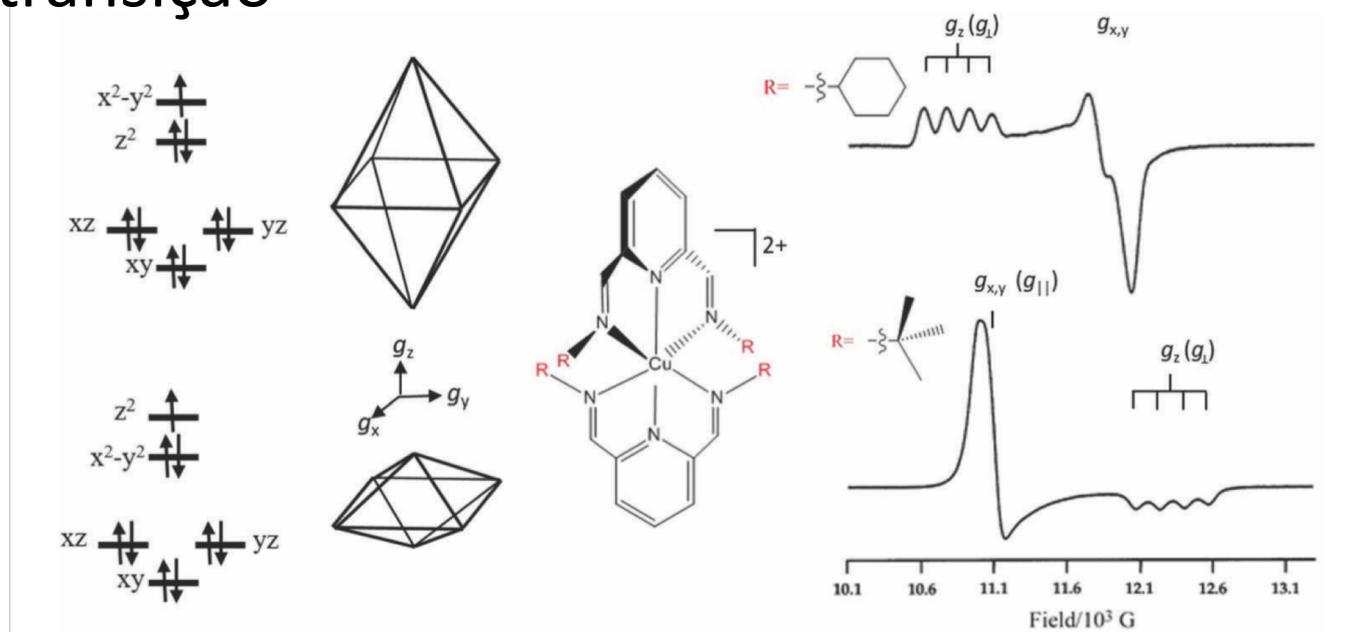
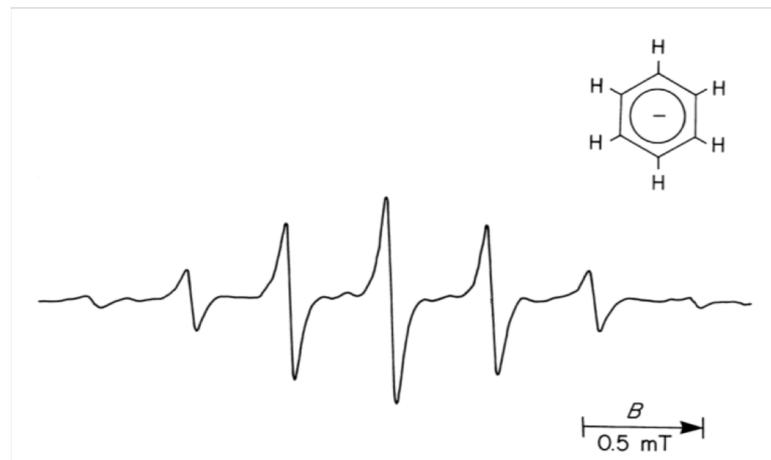
Espectrômetro de RPE

Modulação



Aplicações de RPE

- Radicais orgânicos
 - Intermediários de reações
 - Radicais livres
- Metais de transição
 - Catálise



Fator g

Condição de ressonância (elétron livre)

$$h\nu = g_e \mu_B B_0$$

Condição de ressonância (RPE)

$$h\nu = g \mu_B B_0$$

g : valor g da espécie – análogo ao deslocamento químico da RMN

Fator g

Condição de ressonância (RPE)

$$h\nu = g\mu_B B_0$$

Valor g depende de:

- Ambiente molecular
- Constante de acoplamento spin-órbita
- Energia de excitação eletrônica

Valores típicos:

- Radicais orgânicos $g \approx 2$
- Radicais inorgânicos $1,9 < g < 2,1$
- Complexos de metal d $0 < g < 6$

Estrutura hiperfina

Desdobramento das linhas devido à interação magnética do spin do elétron com os momentos de dipolo magnético dos núcleos da espécie que dá origem a campos magnéticos locais.

Efeitos do spin nuclear

Campo local para e^- acoplado com ^1H

$$B_{\text{loc}} = B_0 + am_I \quad m_I = \pm 1/2$$

a : constante de acoplamento hiperfino

$$h\nu = g\mu_B B_z$$

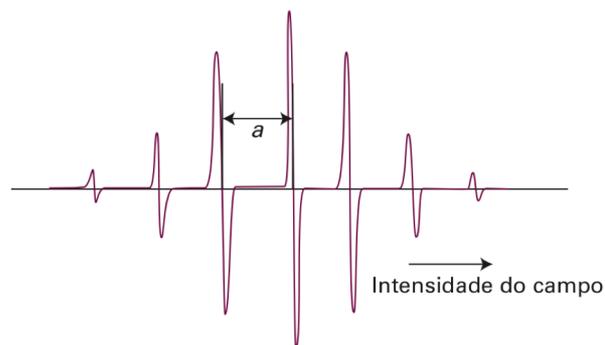
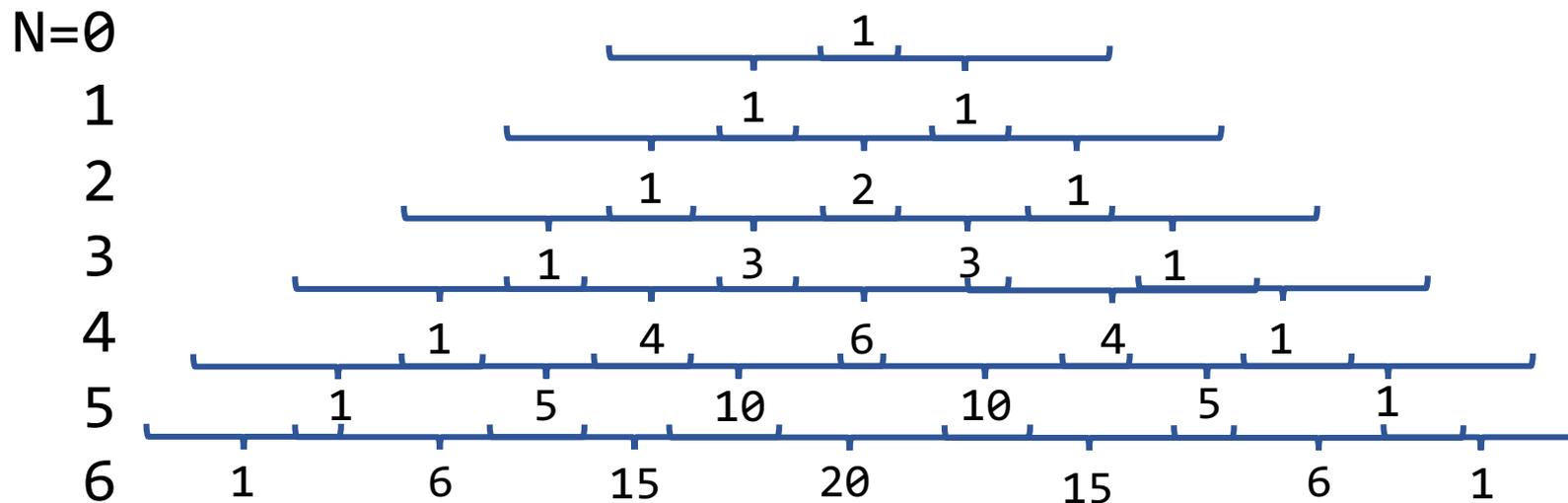
$$h\nu = g\mu_B \left(B_0 + \frac{1}{2}a \right) \quad h\nu = g\mu_B \left(B_0 - \frac{1}{2}a \right)$$

Efeitos do spin nuclear

- Acoplamento com um ^1H ($I = 1/2$) gera duas linhas
- Acoplamento com um núcleo com spin I gera $2I + 1$ linhas
- Acoplamento com N núcleos equivalentes de spin I gera $2NI + 1$ linhas hiperfinas

Efeitos do spin nuclear

Intensidades das linhas hiperfinas ($I=1/2$)



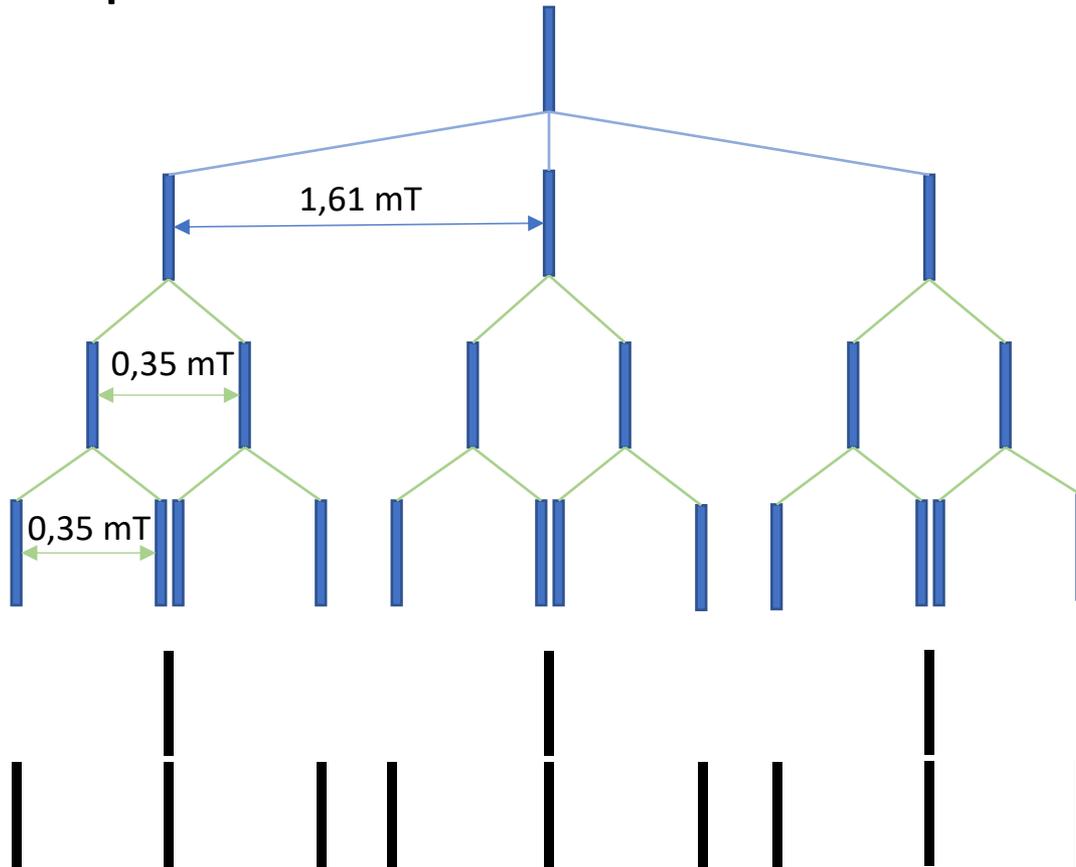
Efeitos do spin nuclear

Intensidades das linhas hiperfinas ($I=1$)

N=0							1					
1					1	1	1					
2				1	2	3	2	1				
3			1	3	6	7	6	3	1			
4		1	4	10	16	19	16	10	4	1		
5	1	5	15	30	45	51	45	30	15	5	1	

Exemplo

Um radical tem um núcleo de ^{14}N ($I=1$) com constante hiperfina de 1,61 mT e dois prótons equivalentes ($I=1/2$) com constante hiperfina de 0,35 mT. Dê a forma do espectro de RPE.



Equação de McConnell

Constante hiperfina depende da probabilidade do elétron desemparelhado estar no átomo

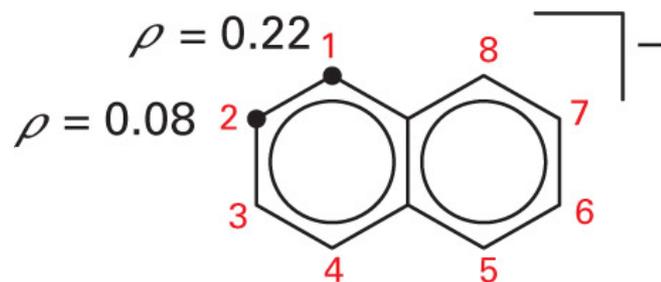
$$a = Q\rho$$

ρ : densidade de spin

Q : constante; valor de a se $\rho = 1$

Exemplo

As densidades eletrônicas dadas pela equação de McConnell para o radical aniônico do naftaleno são mostradas abaixo. Qual é a forma de seu espectro RPE? Considere $Q=2,25$ mT.



^1H (1, 4, 5, 8):

$$a = Q\rho$$

$$a = (2,25 \text{ mT})0,22$$

$$a = 0,49 \text{ mT}$$

^1H (2, 3, 6, 7):

$$a = Q\rho$$

$$a = (2,25 \text{ mT})0,08$$

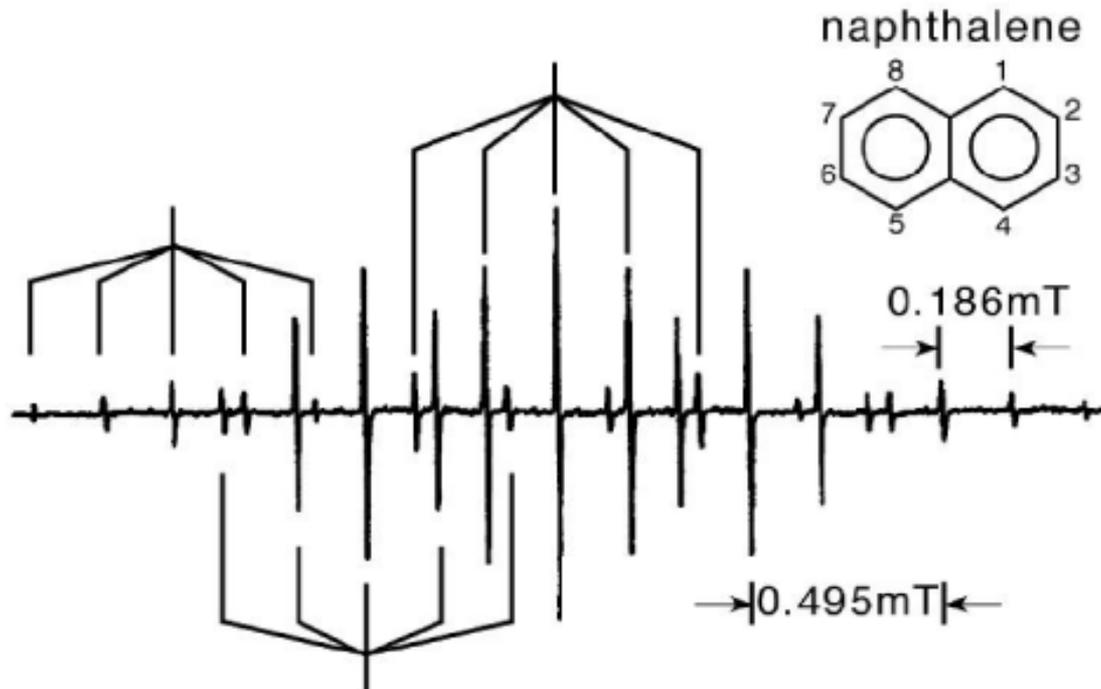
$$a = 0,18 \text{ mT}$$

Exemplo

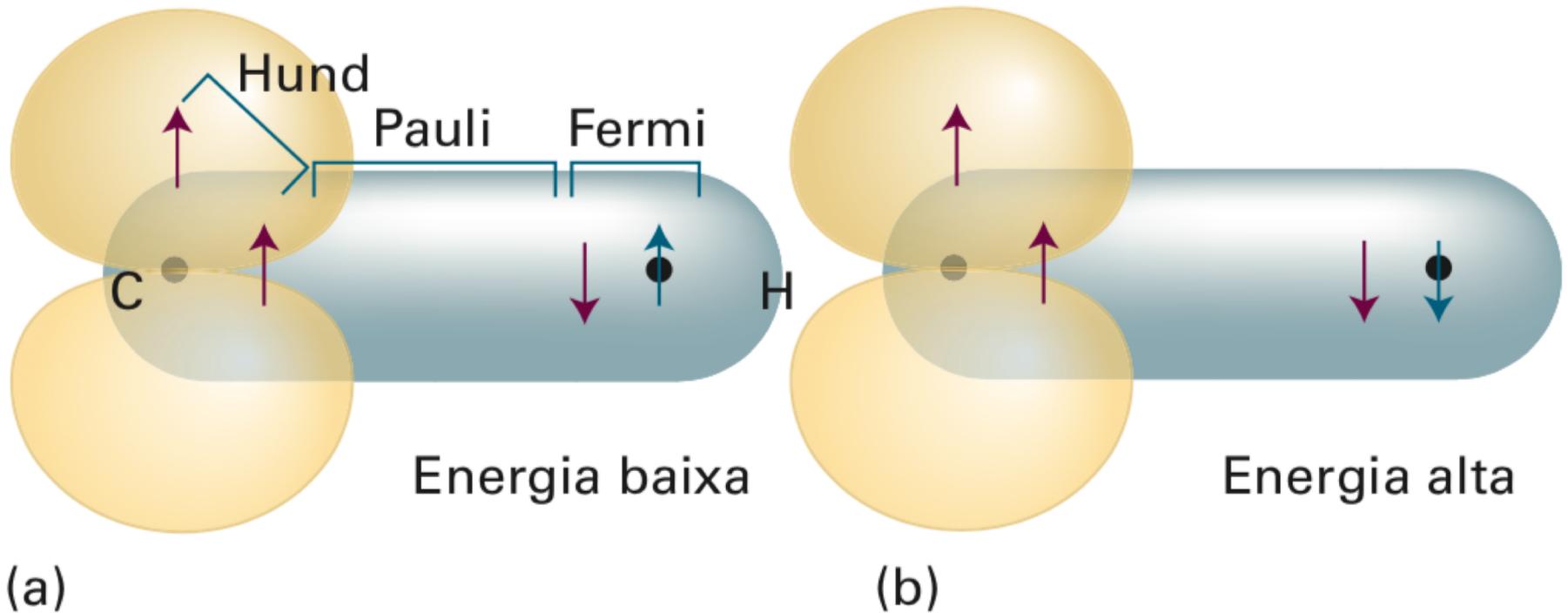
4 ^1H com $a = 0,49 \text{ mT}$ gera quinteto ($2n+1$)

4 ^1H com $a = 0,18 \text{ mT}$ gera quinteto ($2n+1$)

Resposta: Um quinteto (1:4:6:4:1) com desdobramento $0,49 \text{ mT}$ que se desdobra em um quinteto (1:4:6:4:1) com desdobramento $0,18 \text{ mT}$.



Origem da interação hiperfina



Datas importantes

Aula para tirar dúvidas: 23/11/2018

Atendimento para dúvidas: Segundas-feiras 13:00-15:00

Segunda prova: 03/12/2018 (Segunda-feira, 8:00)

Prova substitutiva: 10/12/2018 (Segunda-feira, 8:00)

Prova de recuperação: 14/12/2018

Sexta-feira, 8:00–10:00, sala DE-15