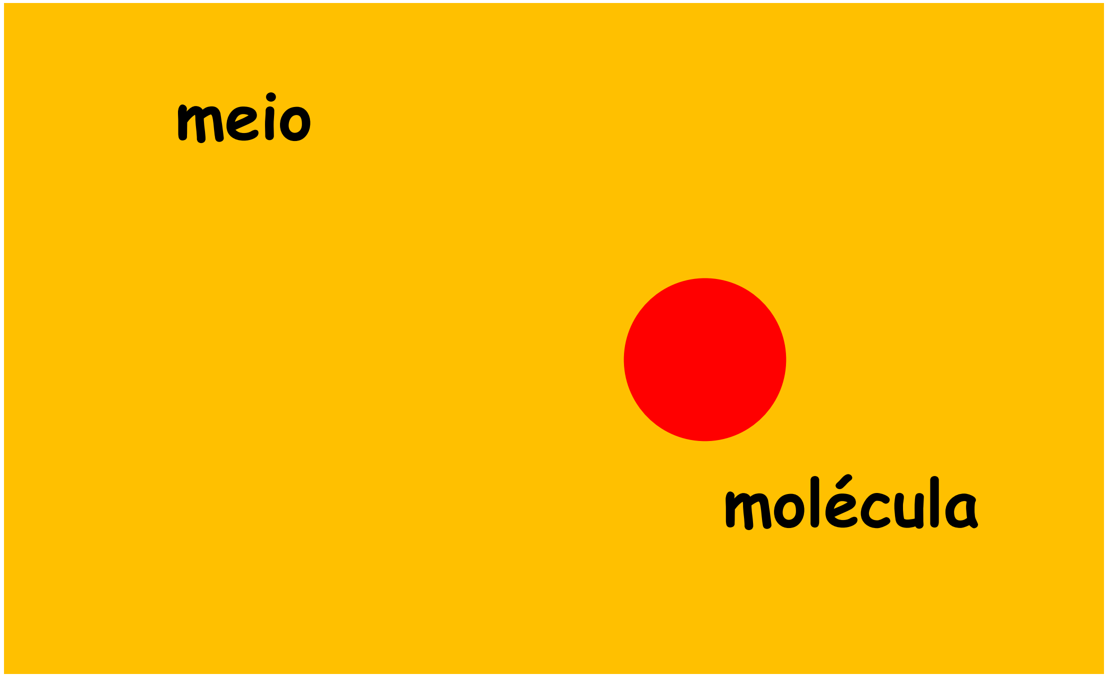
Aula 12

Resonância Paramagnética do Eletrônica (EPR)

Introdução

Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) ou Ressonância do Spin do Elétron (ESR)

Zavoisky - Bleaney (1944)



EPR: identificação e determinação das propriedades do meio ou da molécula

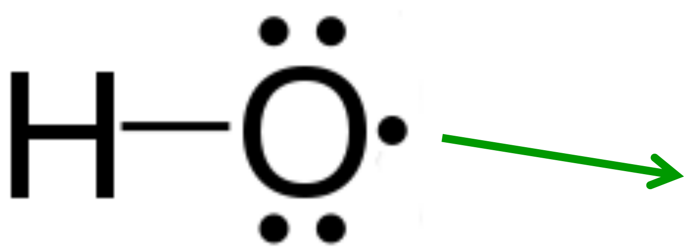
Radicais livres:

Substâncias prejudiciais à saúde

Moléculas com um elétron desemparelhado

Exemplo: água com um hidrogênio a menos

Hidroxila

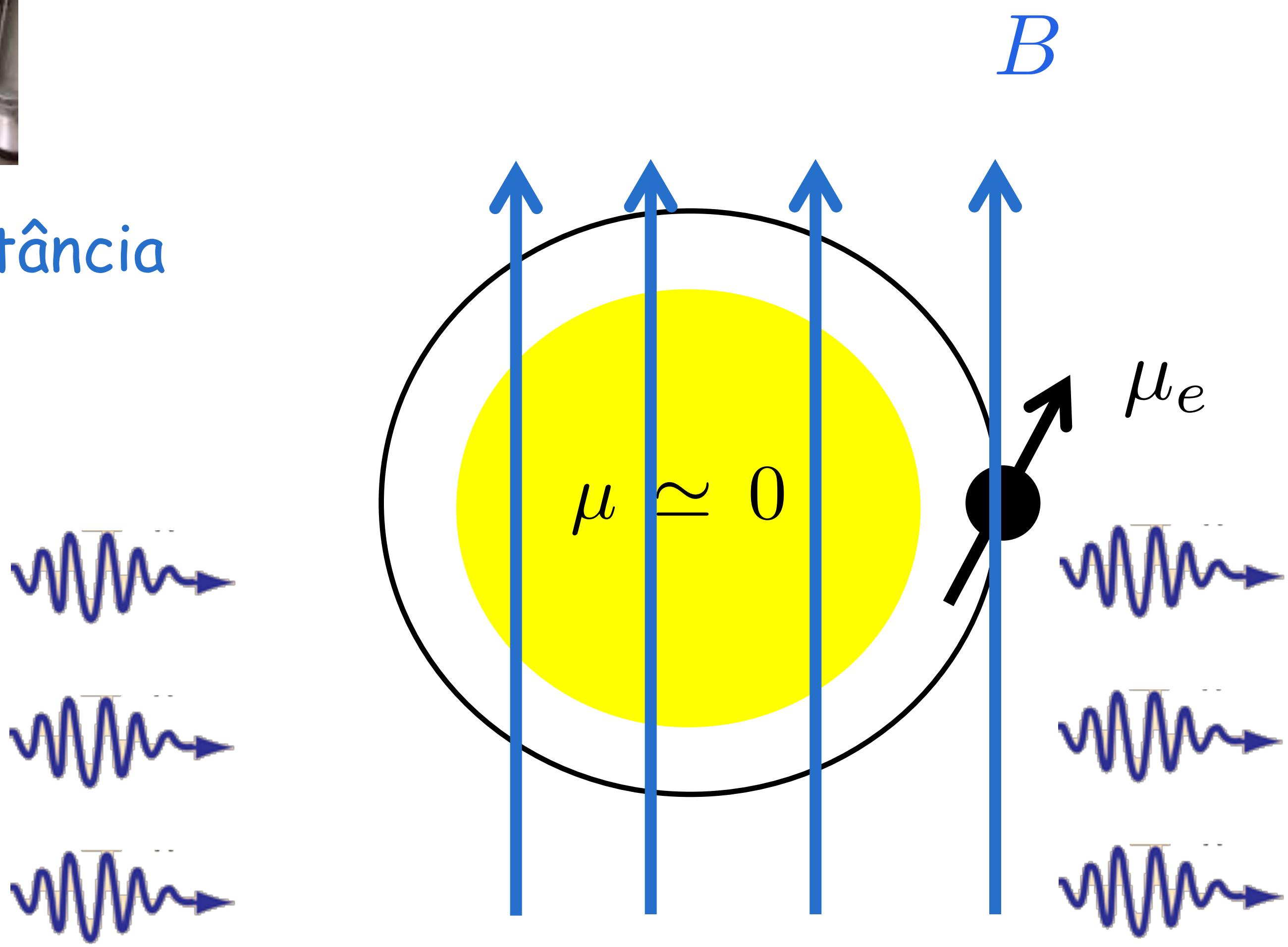


elétron desemparelhado

Como detectar a presença de um radical livre ?

O que se faz no laboratório ?

Irradiamos a substância com micro-ondas



Teoria

$$U = -\vec{\mu}\,.\,\vec{B}$$

Teoria

Efeito Zeeman Anômalo

$$U = -\vec{\mu}\,.\,\vec{B} \longrightarrow U = -\mu_z\, B$$

$$\mu_z = -\frac{g_s\,\mu_b}{\hbar}\,S_z = -\frac{g_s\,\mu_b}{\hbar}\,m_s\,\hbar = -\,g_s\,\mu_b\,m_s$$

$$U = g_s\,\mu_b\,m_s\,B$$

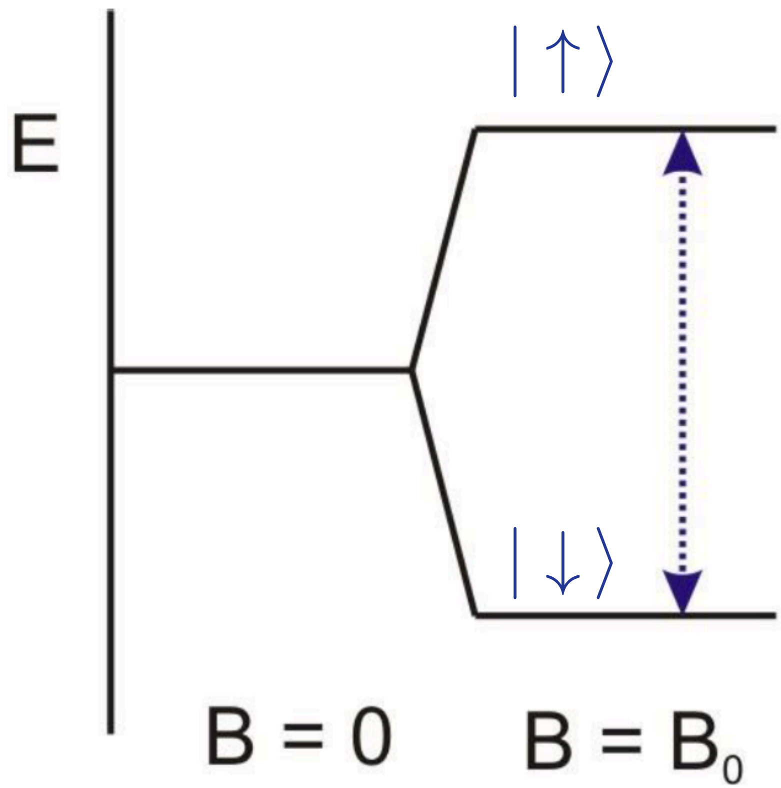
$$\begin{cases} \mu_b = \dfrac{e\,\hbar}{2\,m} & \text{magneton de Bohr} \\ g_s = 2 & \text{elétron} \end{cases}$$

Efeito Zeeman Anômalo

$$U = g_s \mu_b m_s B$$

$$\begin{cases} U = +\frac{1}{2} g_s \mu_b B & m_s = +\frac{1}{2} & |\uparrow\rangle \\ U = -\frac{1}{2} g_s \mu_b B & m_s = -\frac{1}{2} & |\downarrow\rangle \end{cases}$$

Efeito Zeeman Anômalo

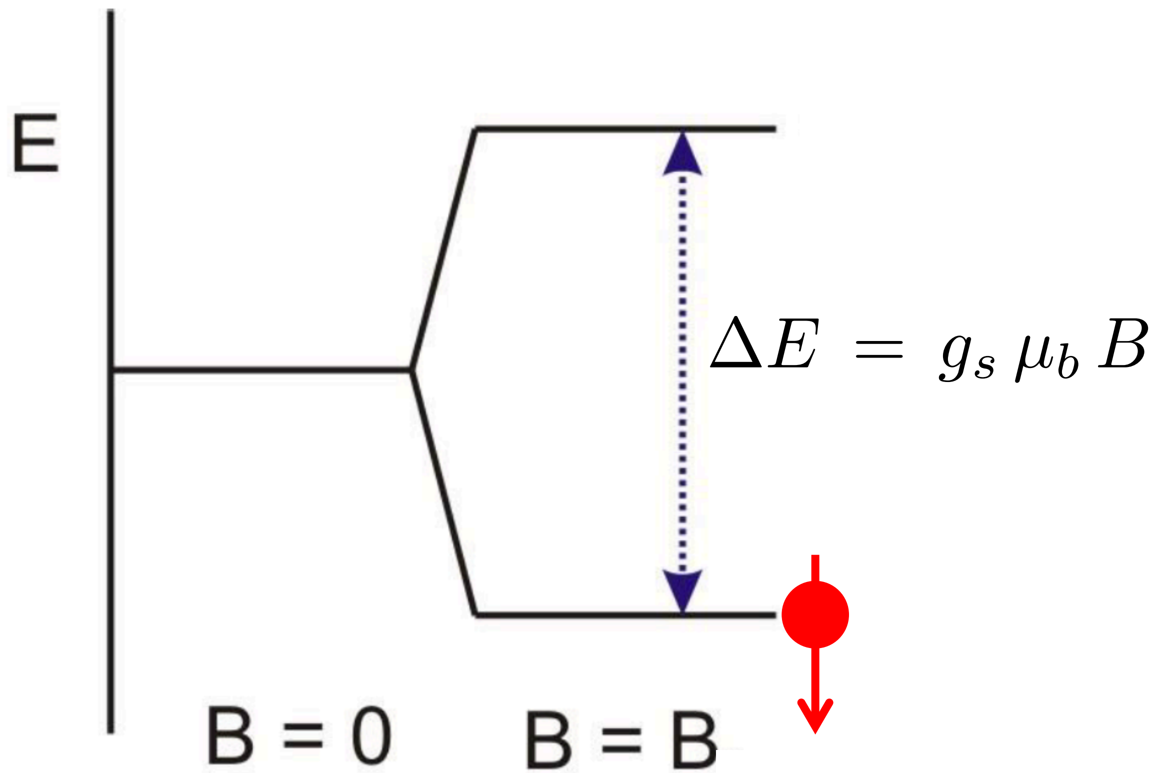


$$U = +\frac{1}{2}\, g_s\, \mu_b\, B$$

$$U = -\frac{1}{2}\, g_s\, \mu_b\, B$$

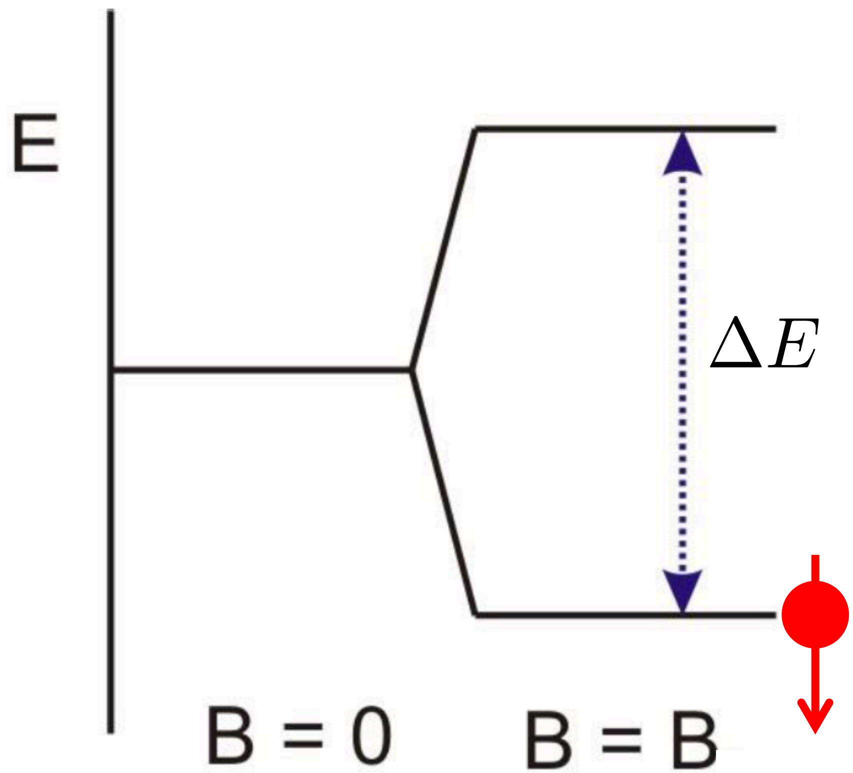
$$\boxed{\Delta E = g_s\, \mu_b\, B}$$

Transição de "spin-flip"



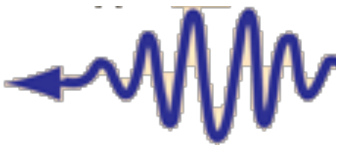
Transição: $$h\,\nu = g_s\,\mu_b\,B$$

Transição de "spin-flip"



$$\Delta E = g_s \, \mu_b \, B$$

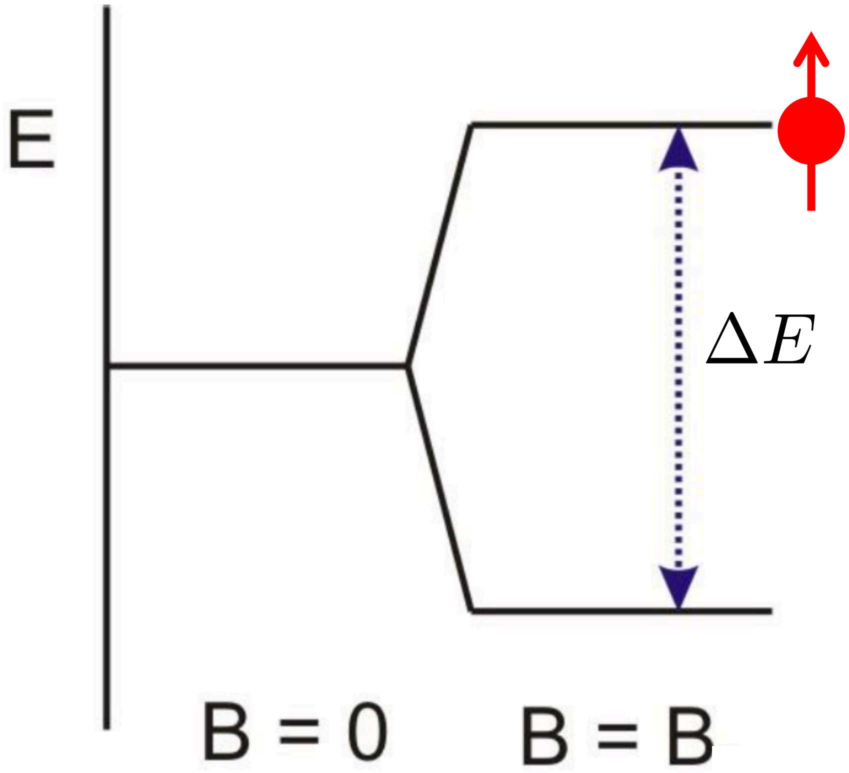
Fóton



$$E_\gamma = h\,\nu$$

Transição: $$h\,\nu = g_s \, \mu_b \, B$$

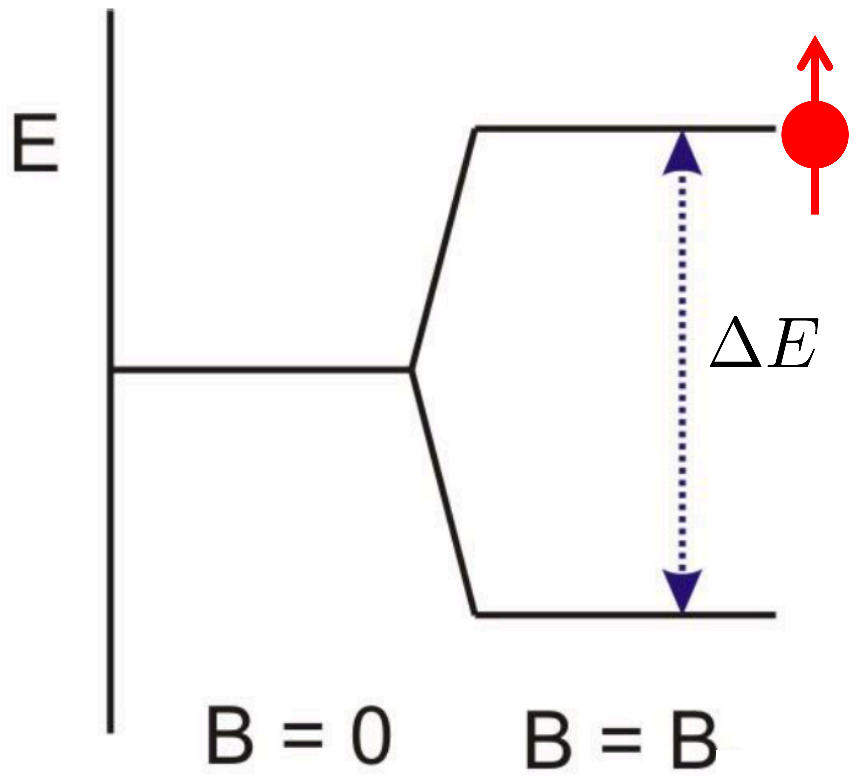
Transição de "spin-flip"



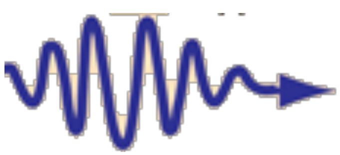
$$\Delta E = g_s \, \mu_b \, B$$

Transição: $$h\,\nu = g_s \, \mu_b \, B$$

Relaxamento e emissão de energia



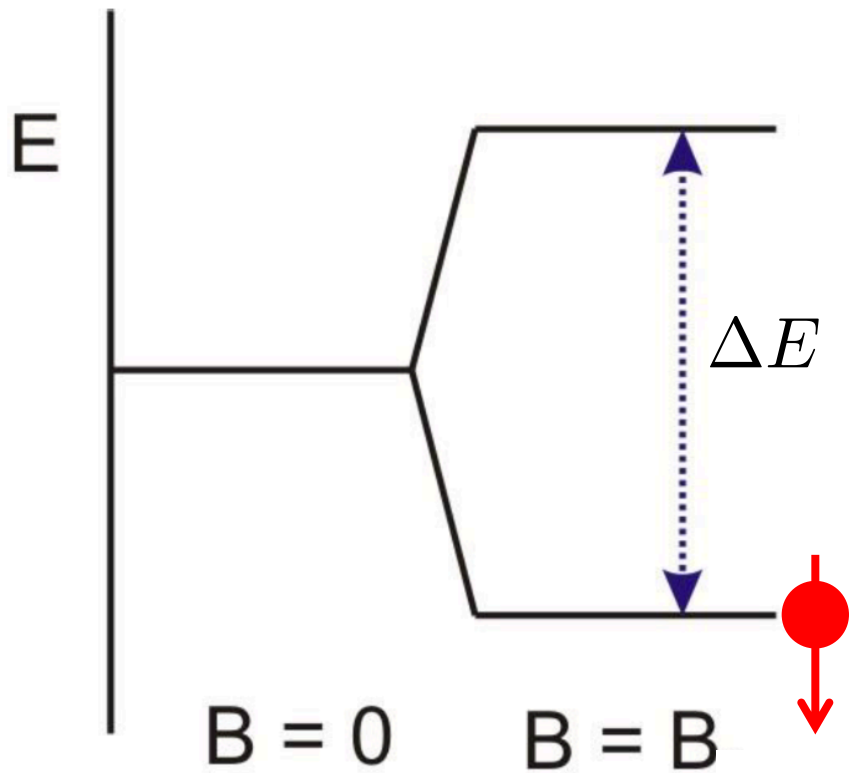
$$\Delta E = g_s \, \mu_b \, B$$



Fóton

$$E_\gamma = h \, \nu$$

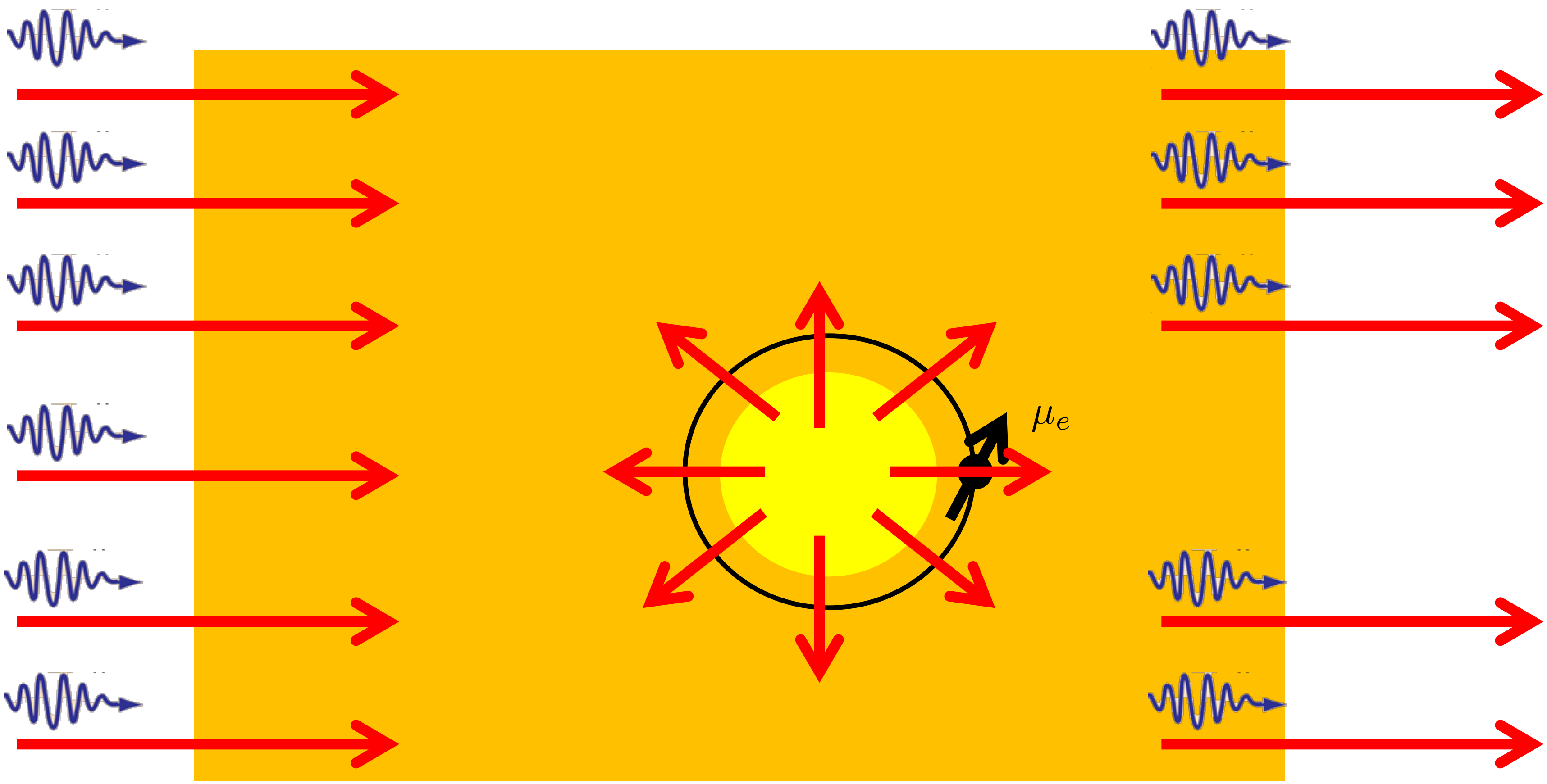
Relaxamento e emissão de energia



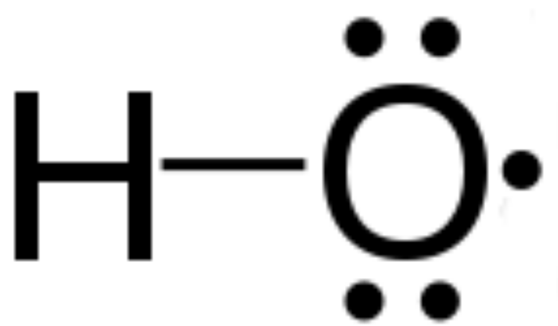
$$\Delta E = g_s \, \mu_b \, B$$

A fóton emitido é absorvido pelo meio!

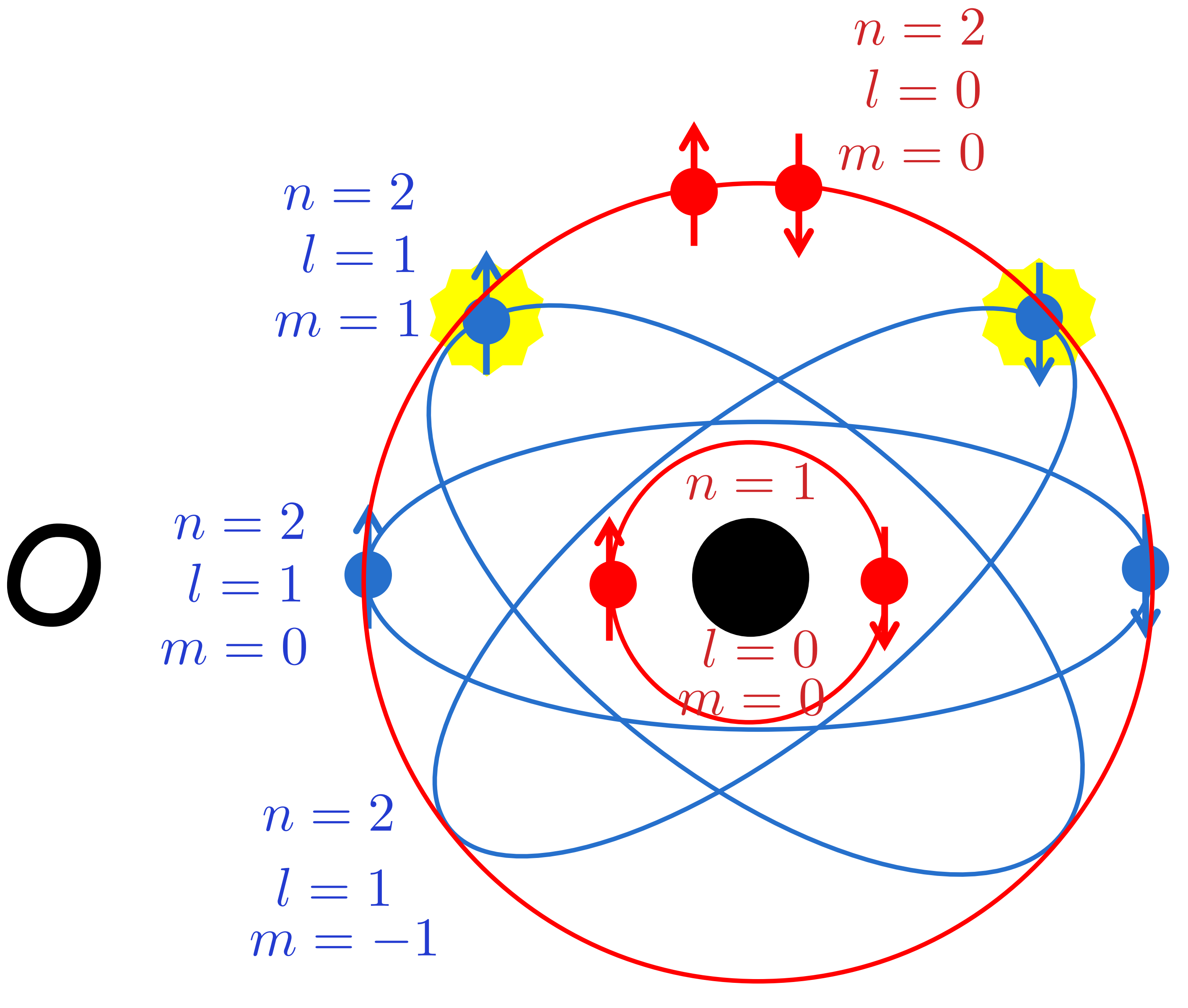
EPR: identificação e determinação das propriedades do meio ou da molécula



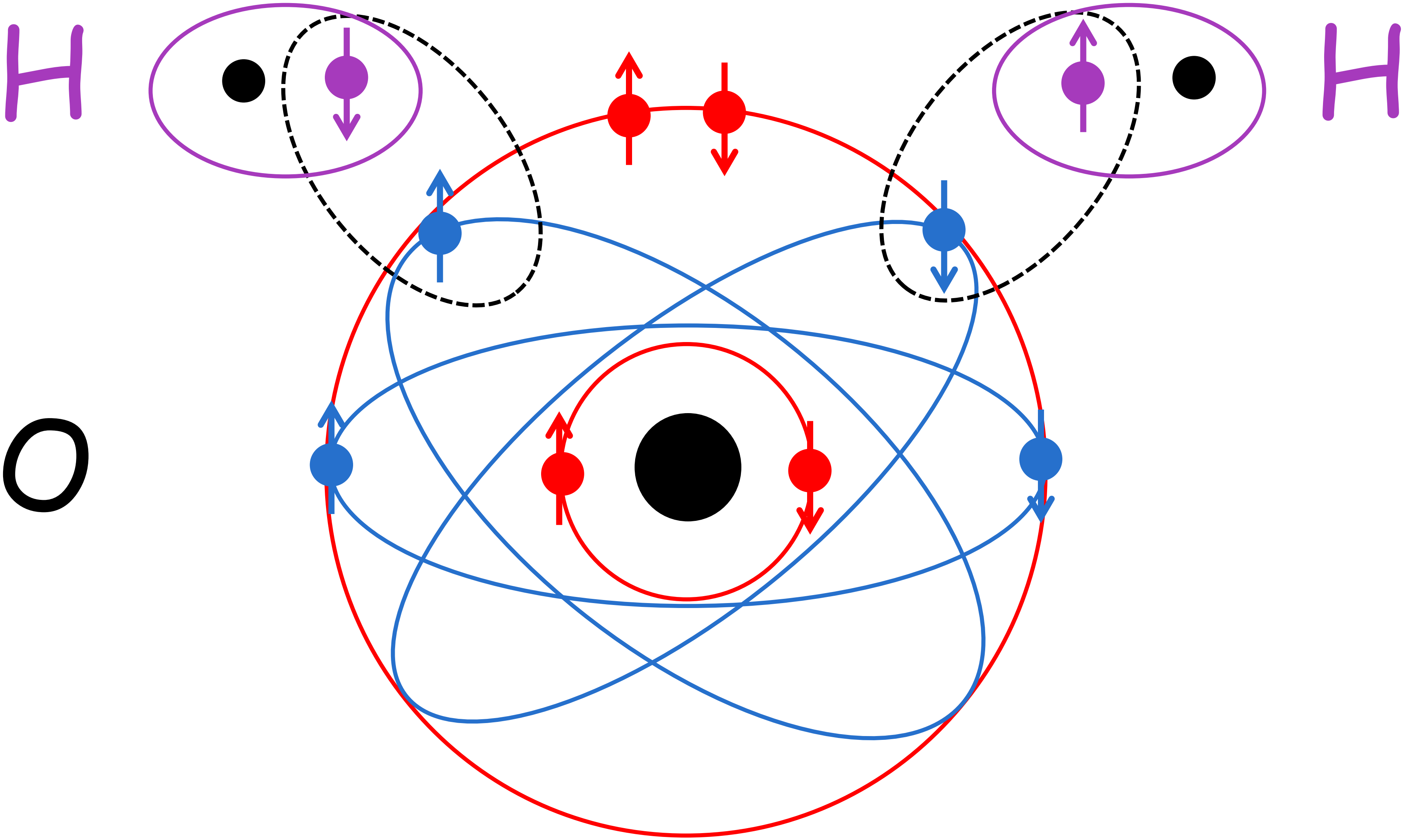
Hidroxila



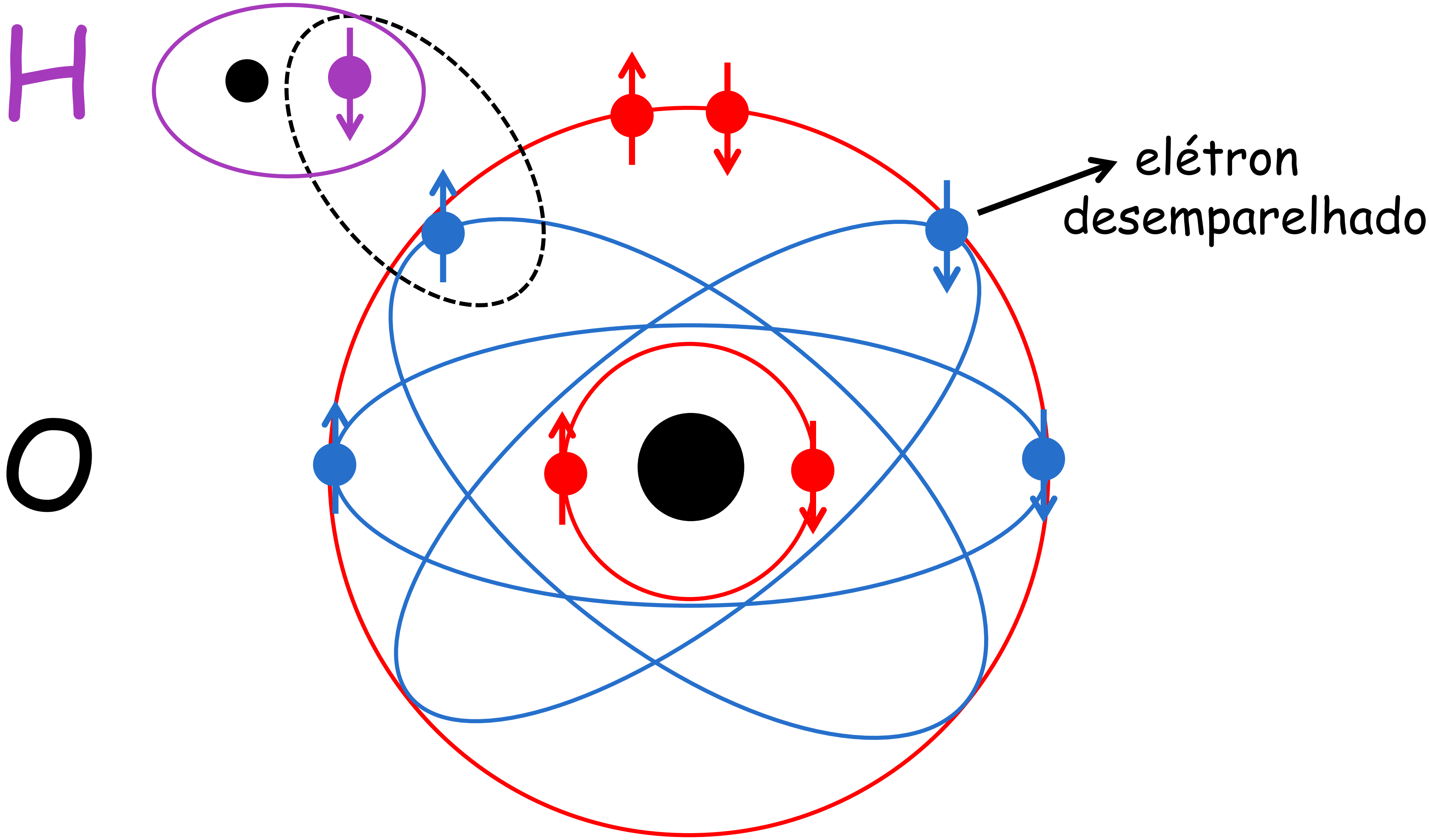
Meu oxigênio



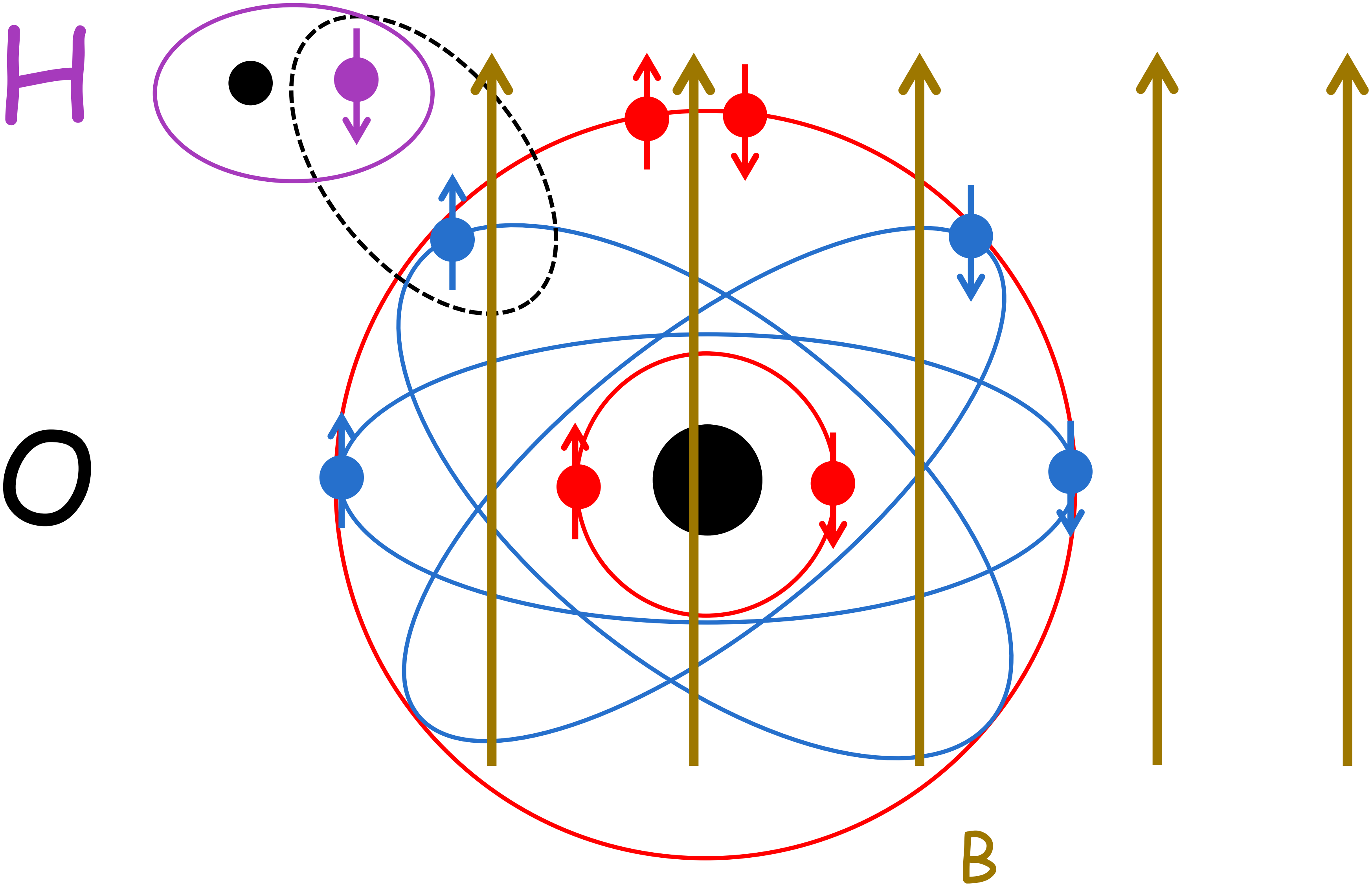
Minha água



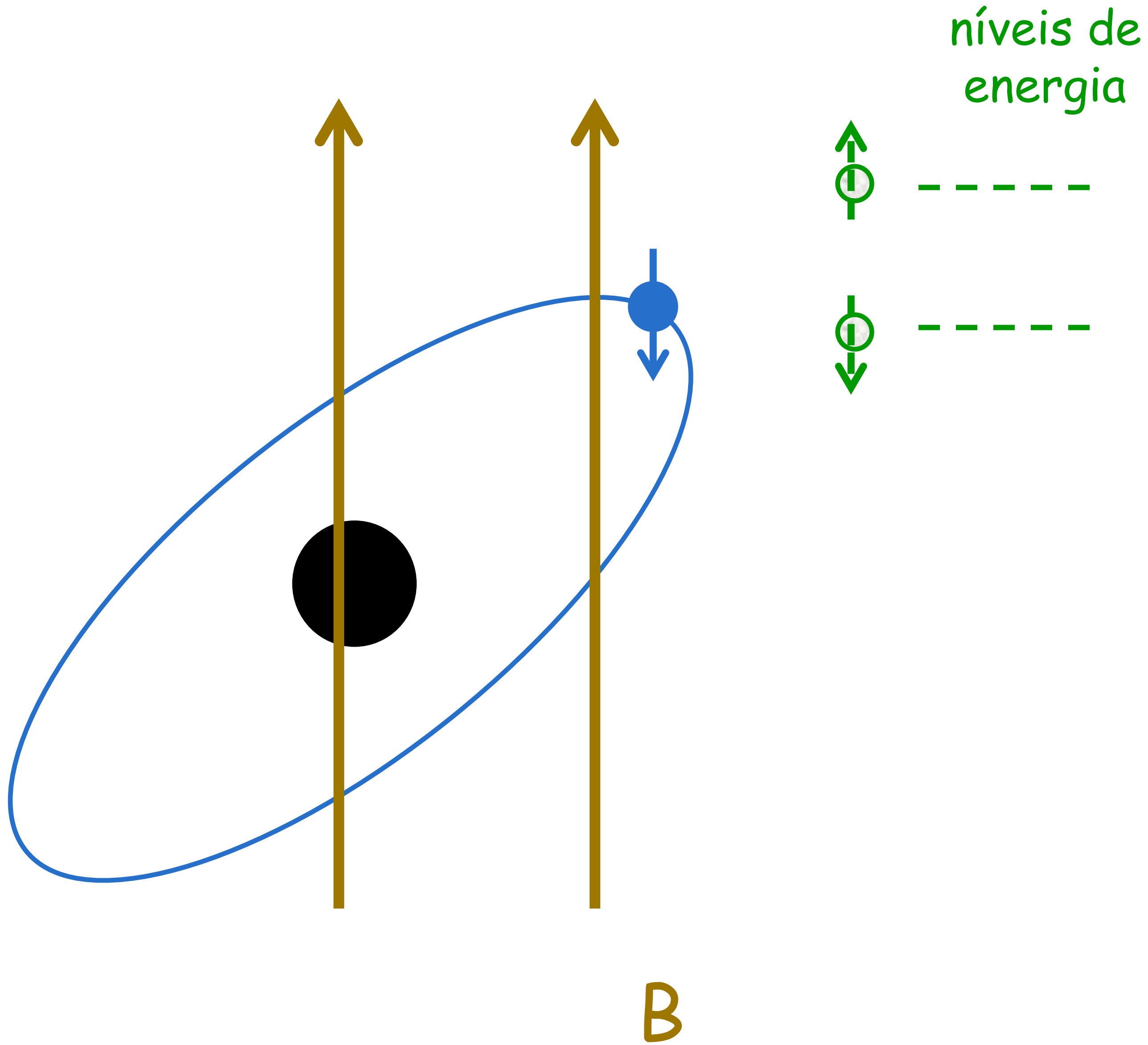
Minha hidroxila



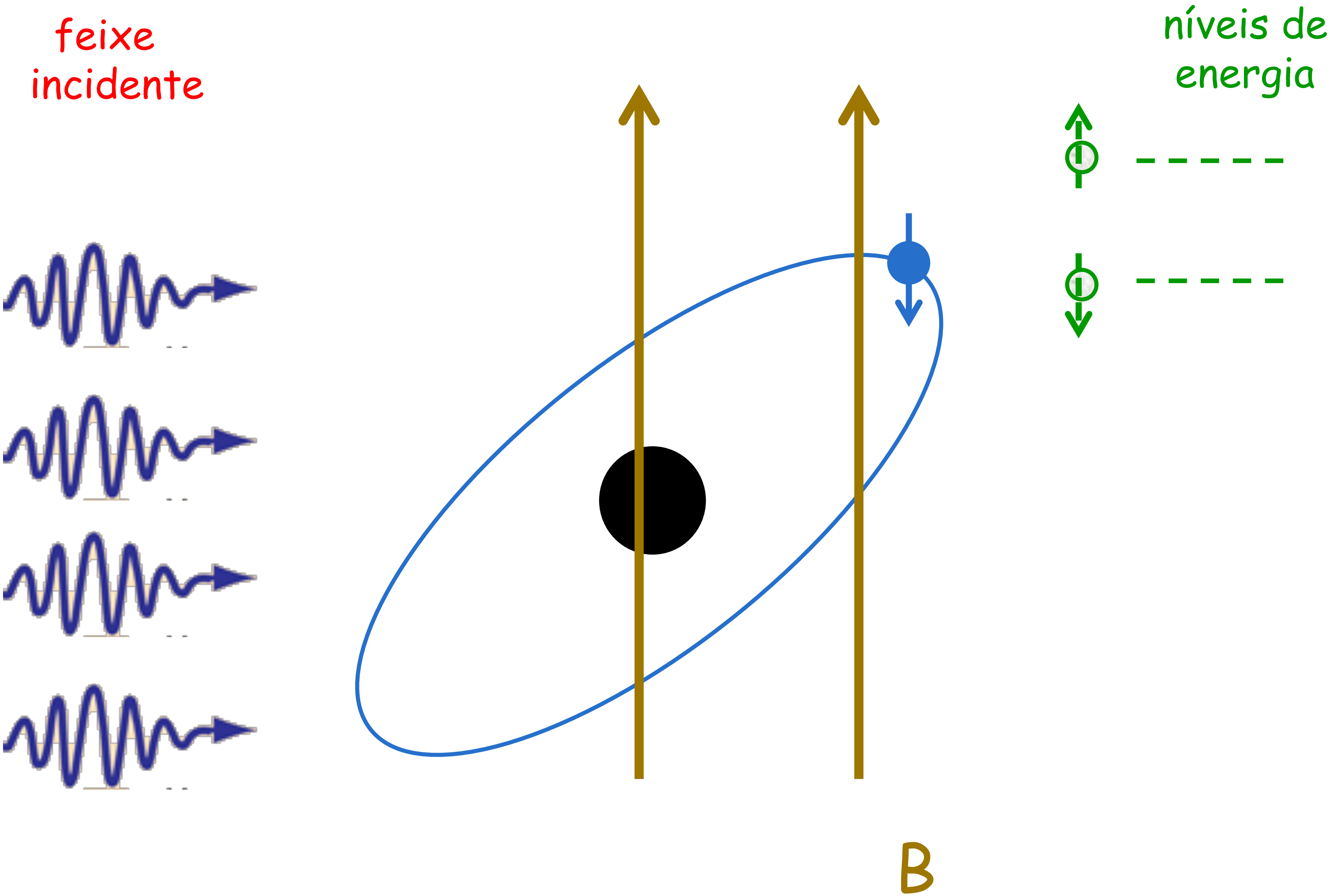
Minha hidroxila num campo magnético



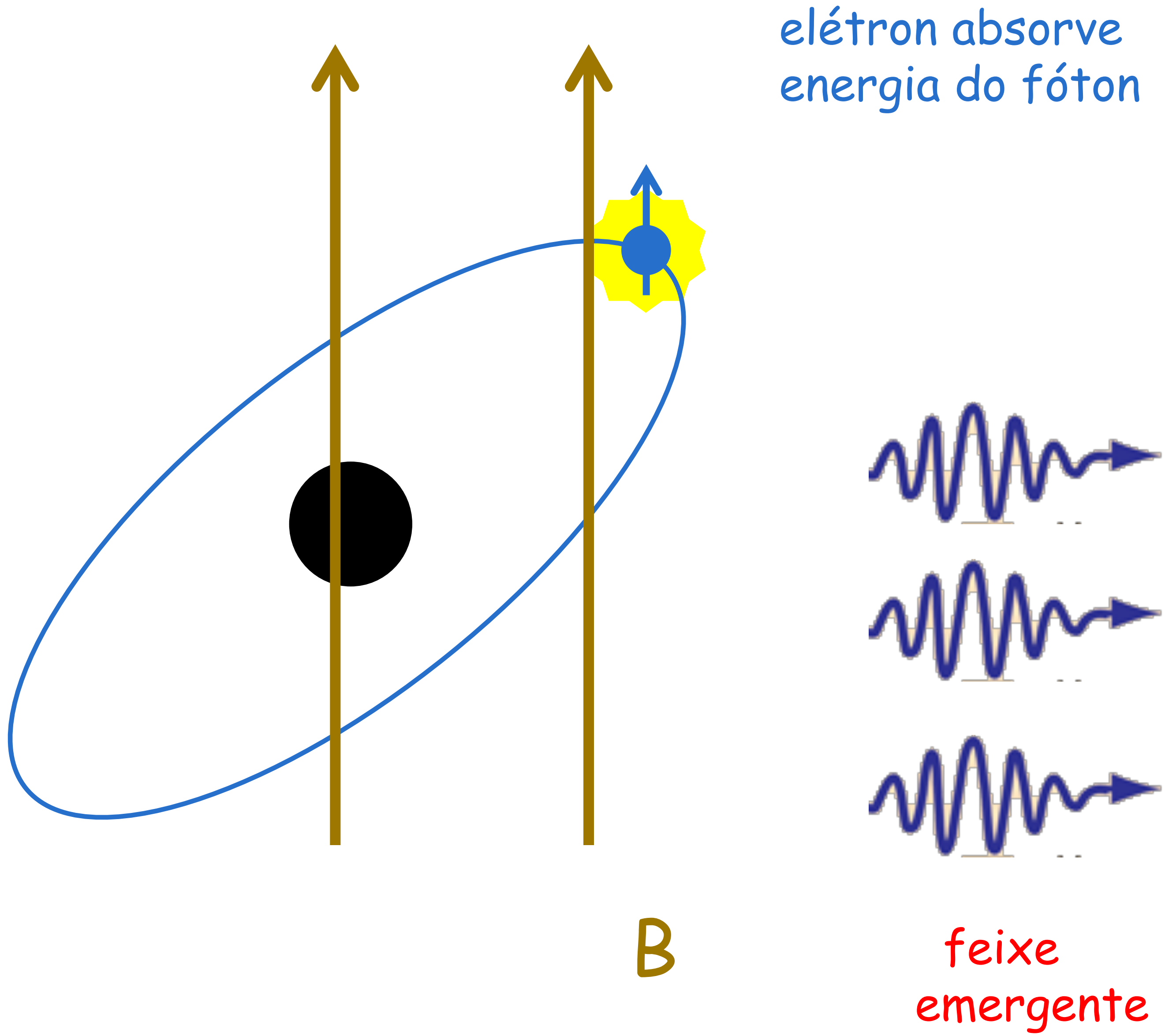
Minha hidroxila num campo magnético



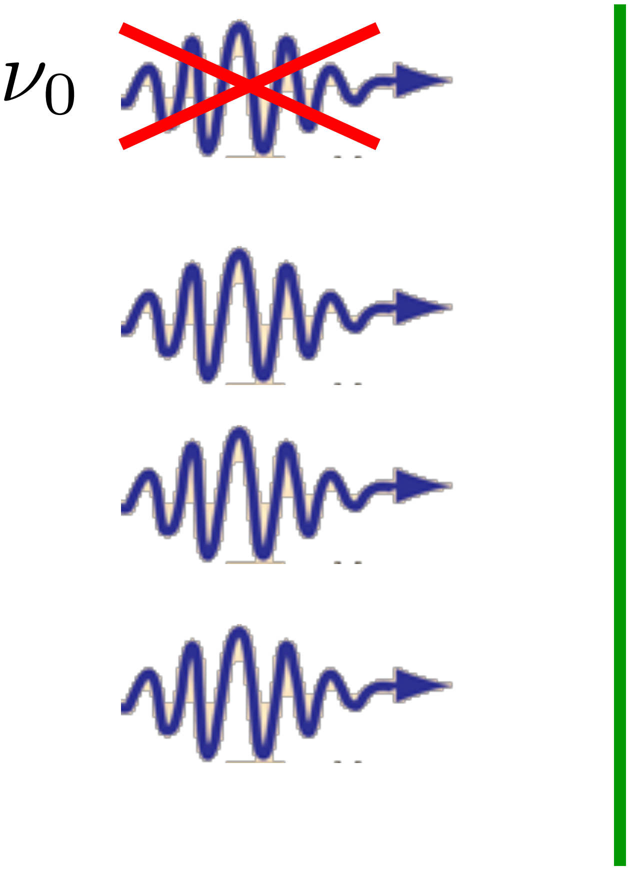
Minha hidroxila num campo magnético recebe radiação



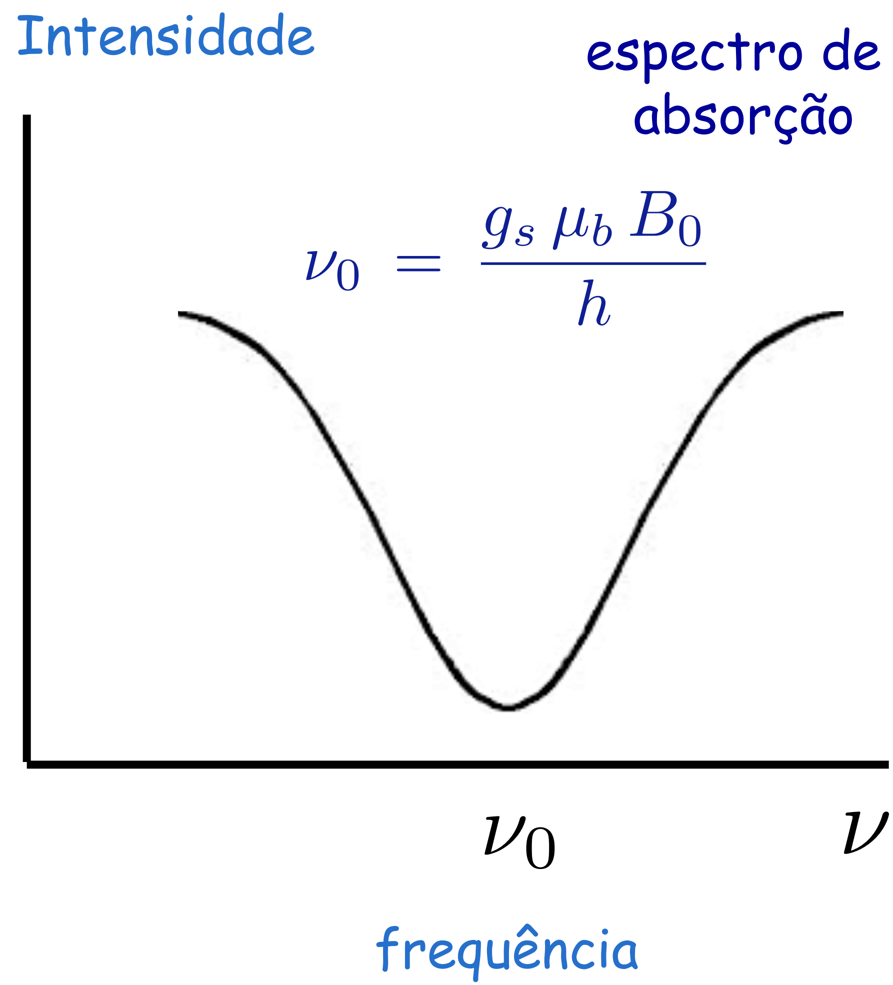
Minha hidroxila num campo magnético recebe radiação



Medimos o feixe depois de passar pela hidroxila



feixe medido

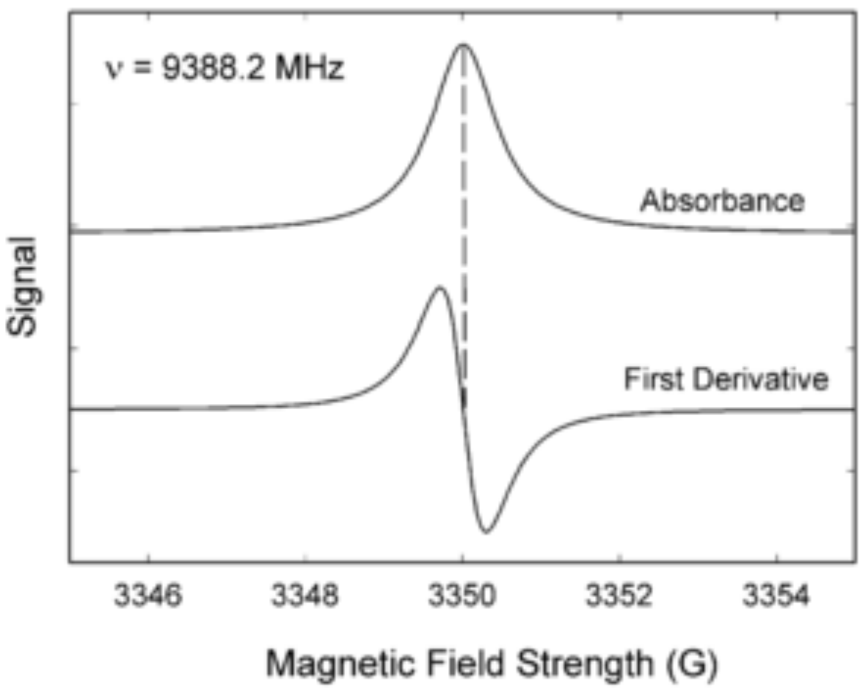


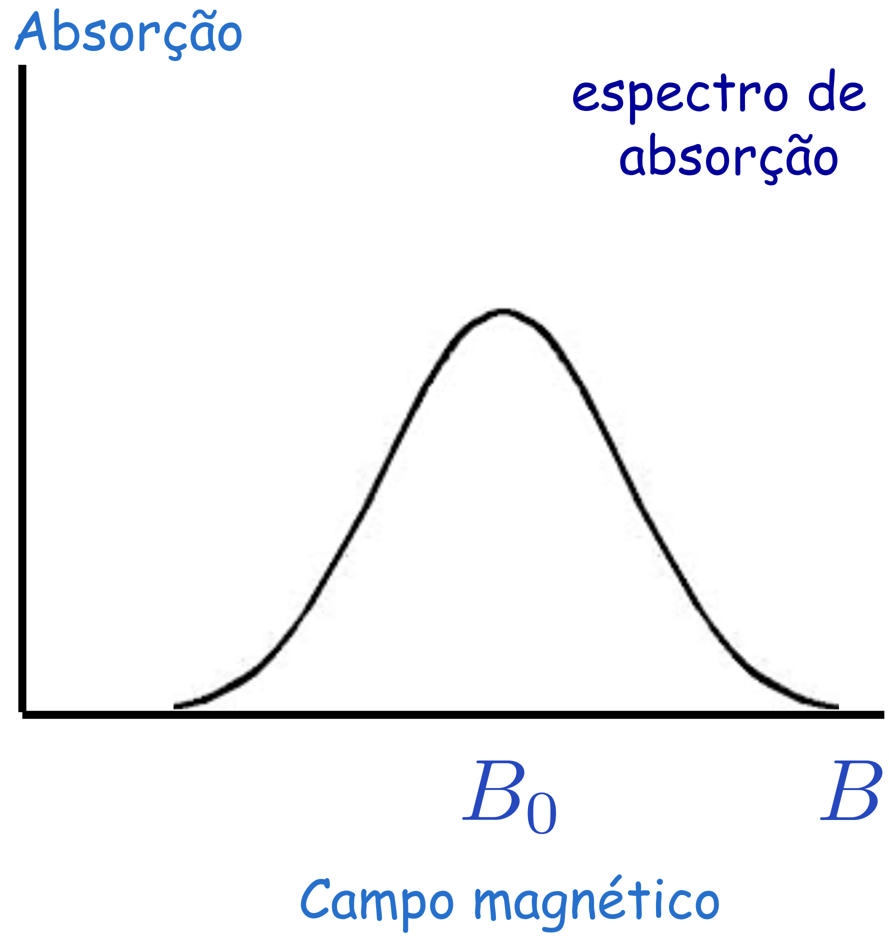
Frequência de "resonância" desaparece do espectro final !

Luz "que falta" foi absorvida pelo elétron que ganha energia !

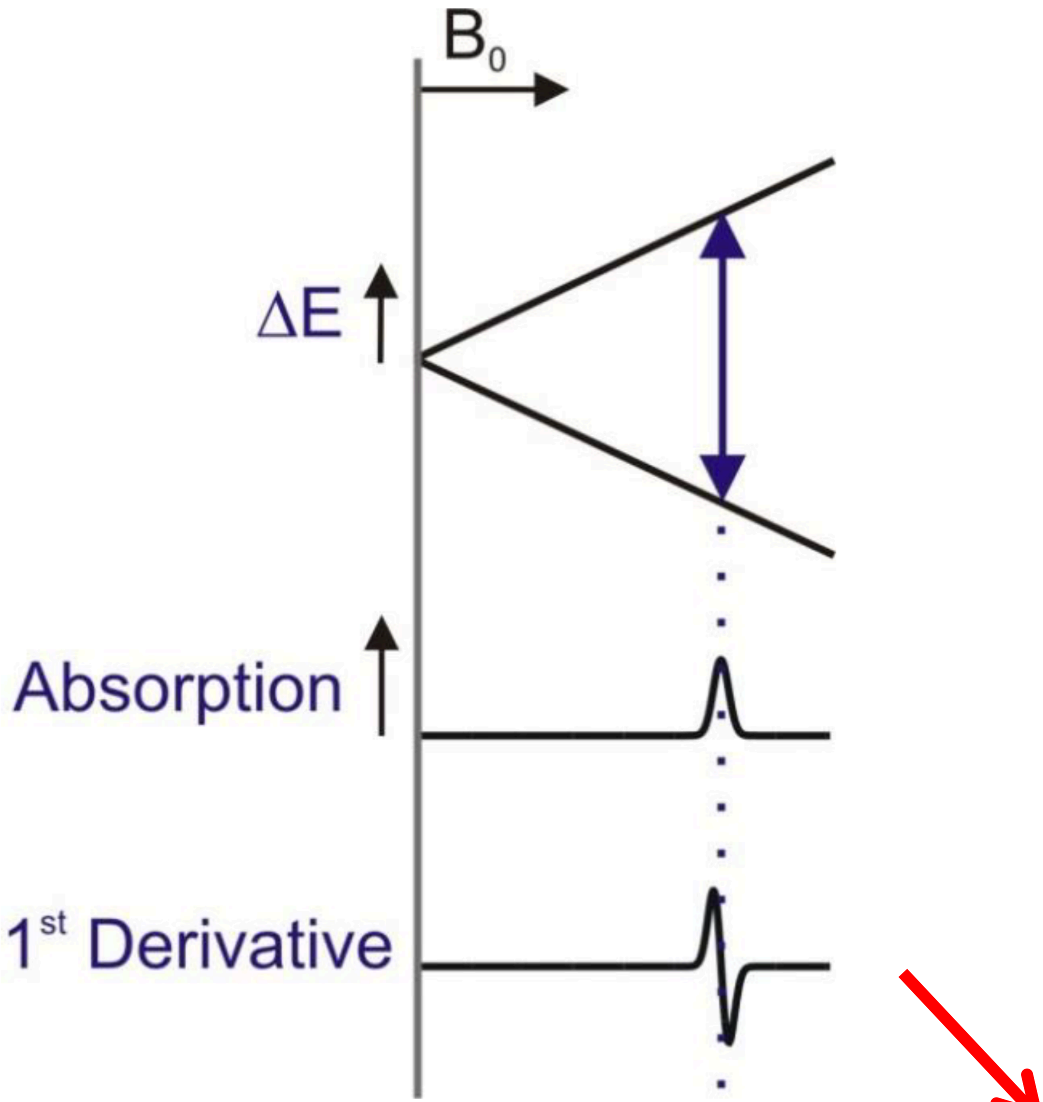
Fixamos a frequência e variamos B até a resonância

$$B_0 = \frac{h\,\nu_0}{g_s\,\mu_b}$$





$$h\,\nu = g_s\,\mu_b\,B$$



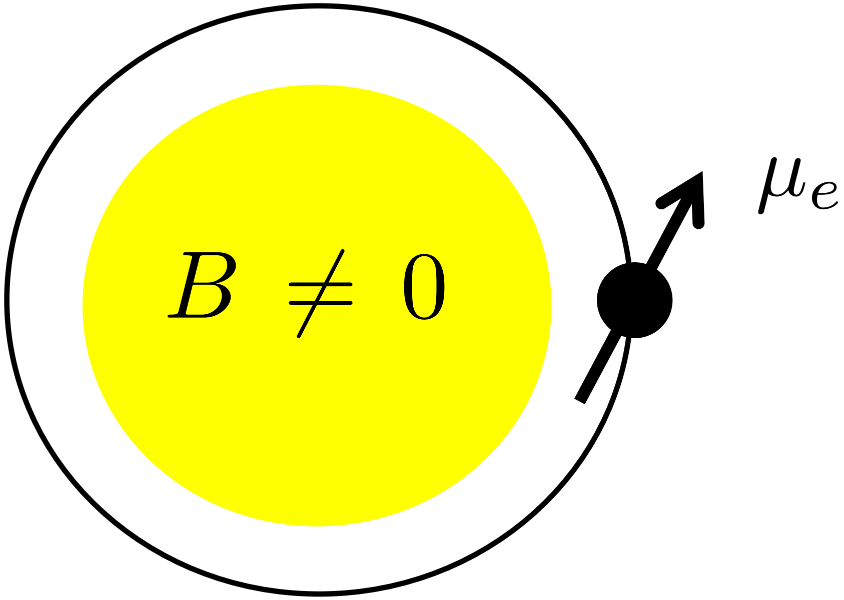
Fixamos a frequência

Variamos o campo magnético !

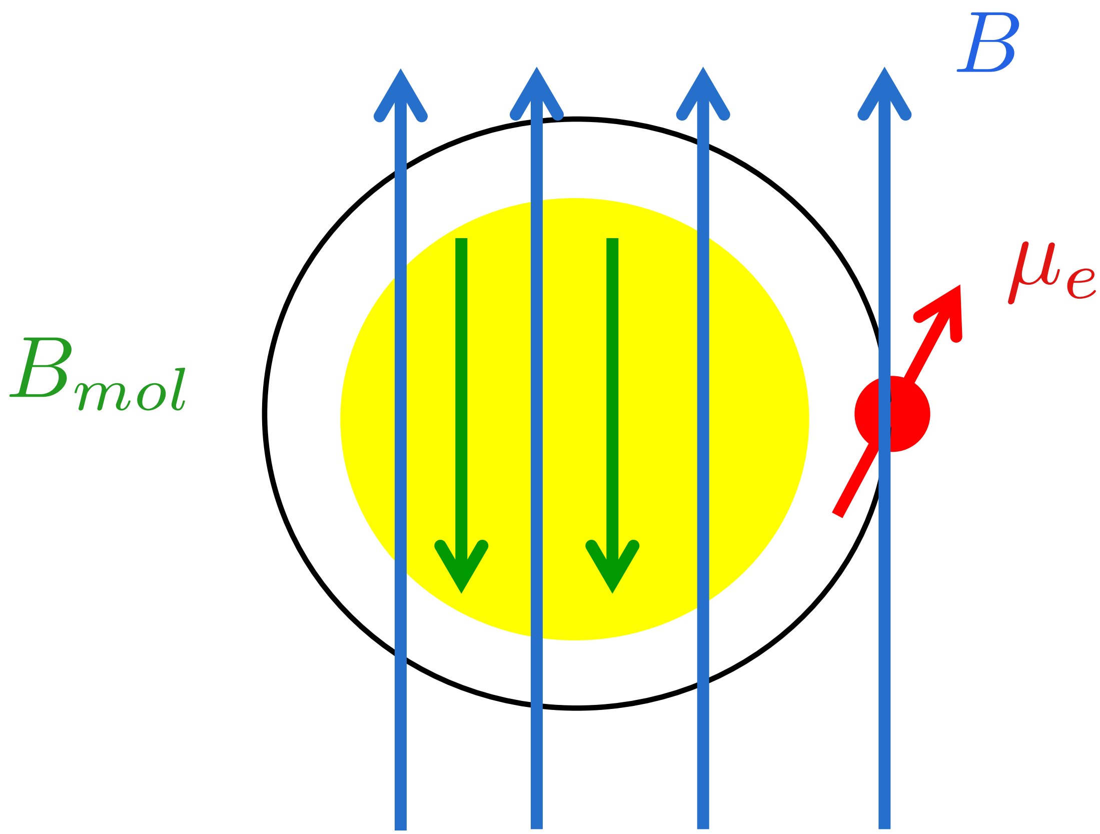
Neste exemplo simples aparece só um pico !

Em casos complicados podem aparecer mais picos !

Campos Magnéticos Internos

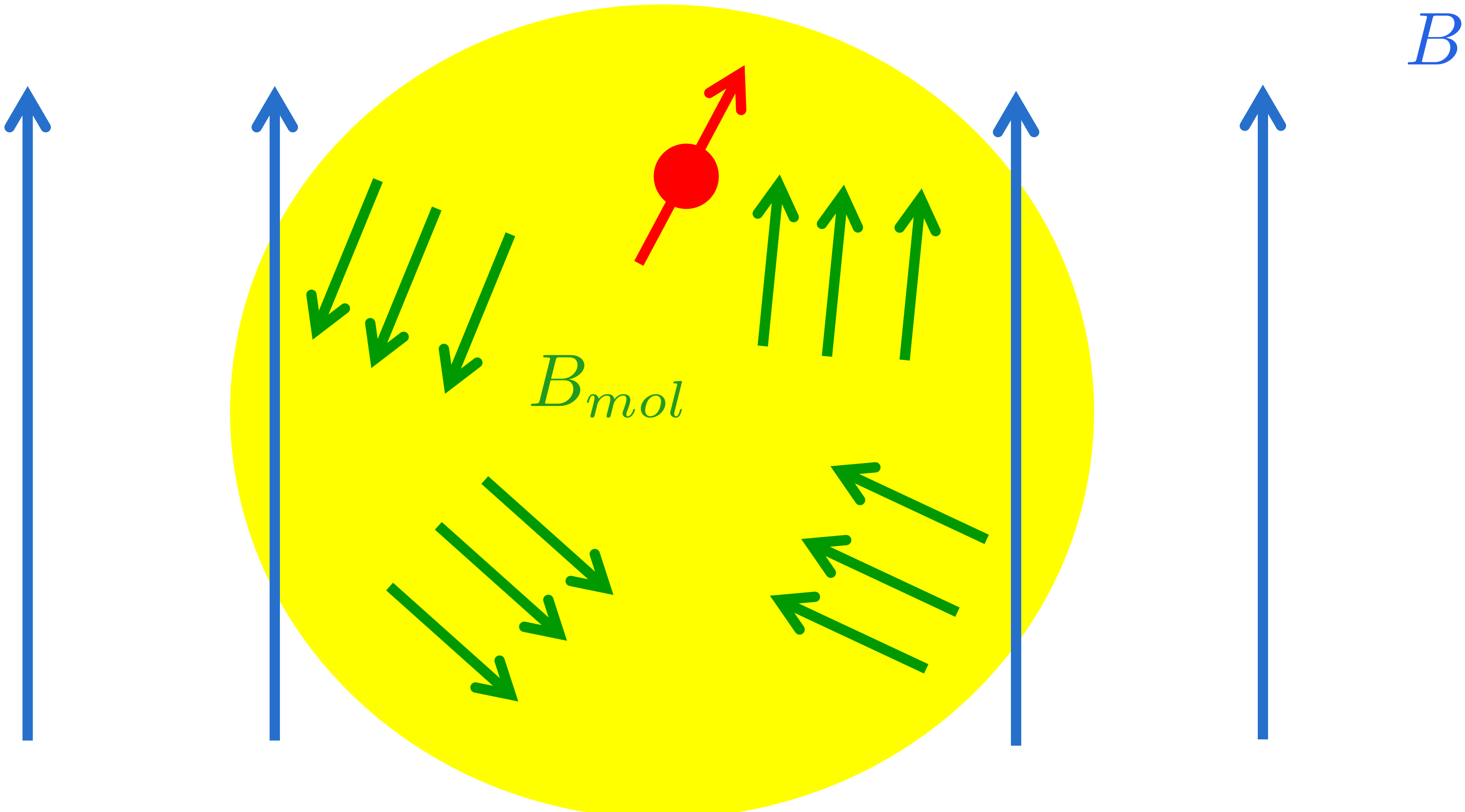


Efeito do resto da molécula



$$h\,\nu = g_s\,\mu_b\,(B - B_{mol})$$

Eletron pode estar em várias partes da molécula



$$h\,\nu = g_s\,\mu_b\,(B - B_{mol})$$

Vários B_{mol} → Vários B → vários picos → vários "zigzags"

Exemplos de Resultados

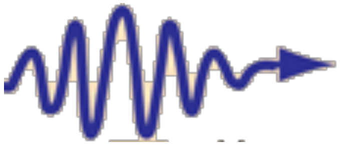
Irradiamos a substância com luz de frequência fixa

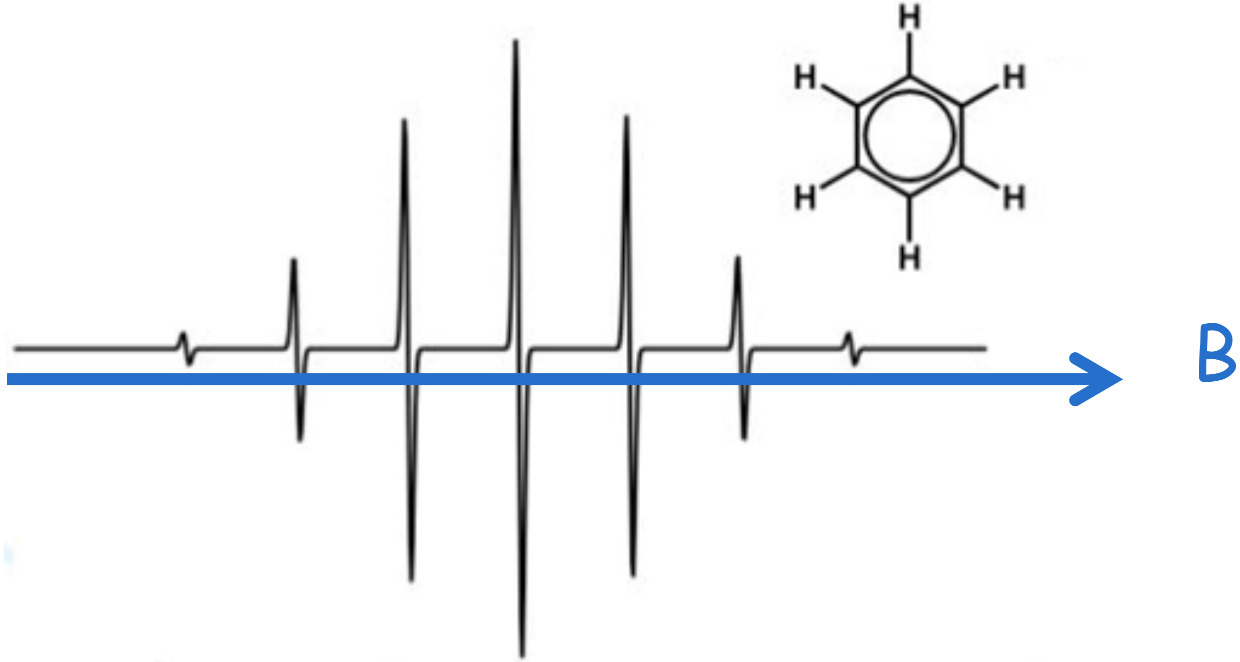
Variamos continuamente o campo magnético

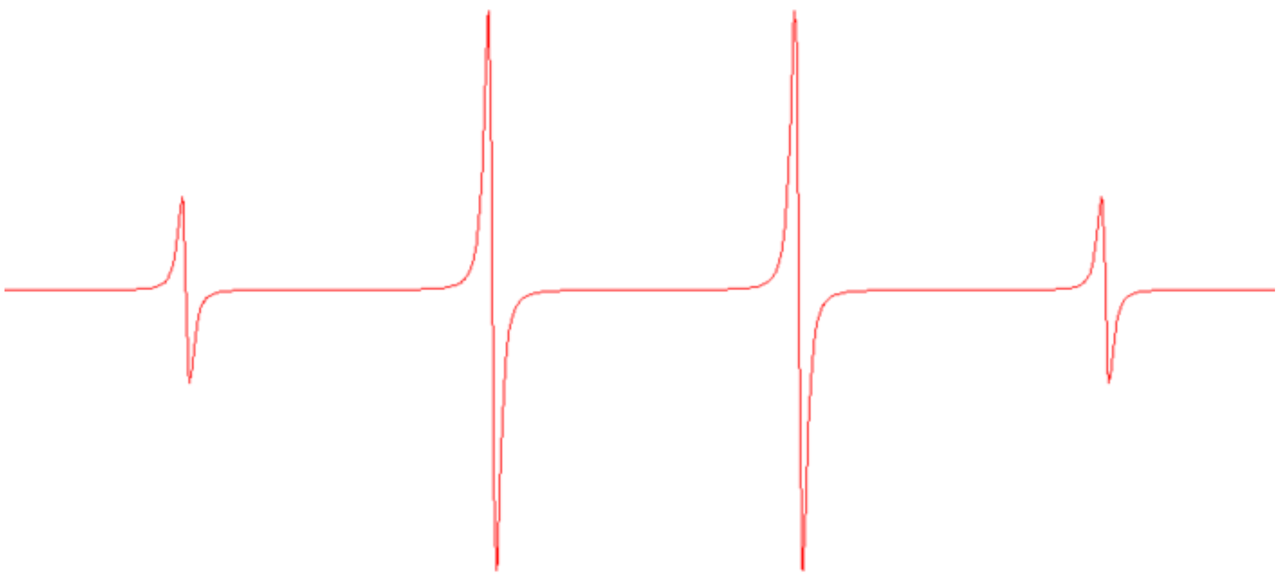
Observamos os valores de B em que a luz foi absorvida

Medimos os picos de absorção

Identificamos a substância !

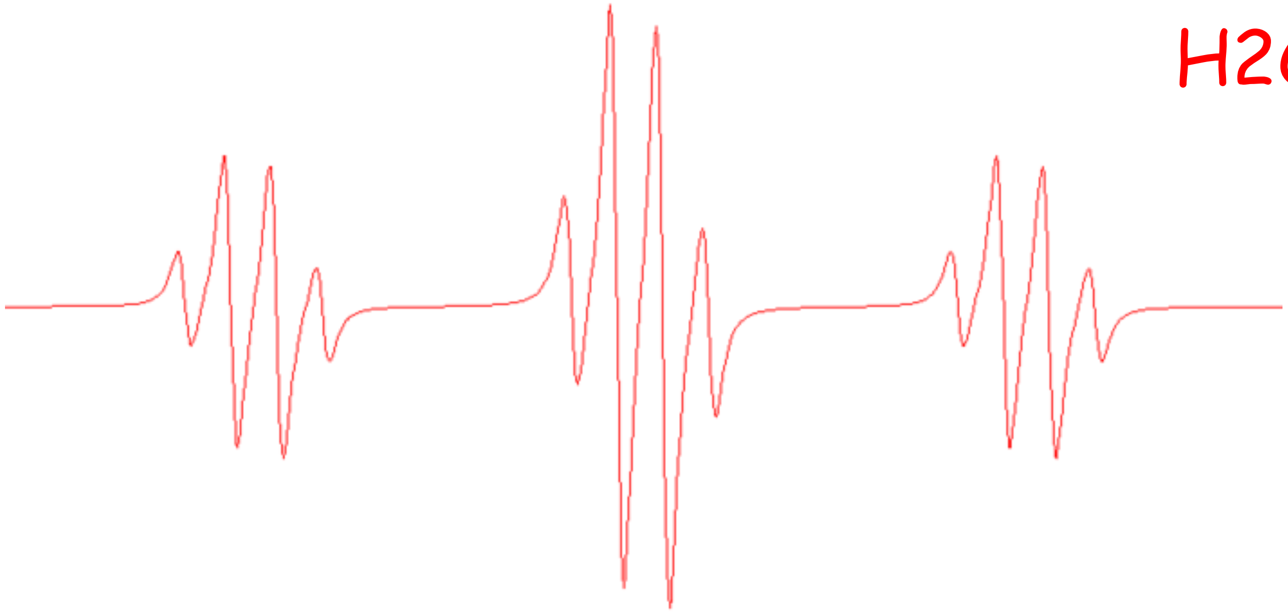


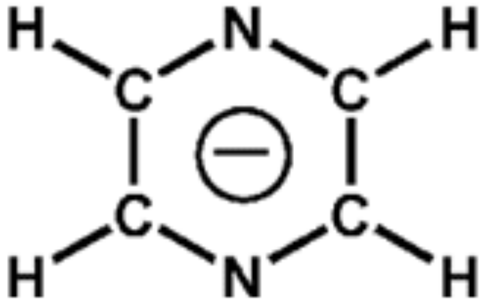


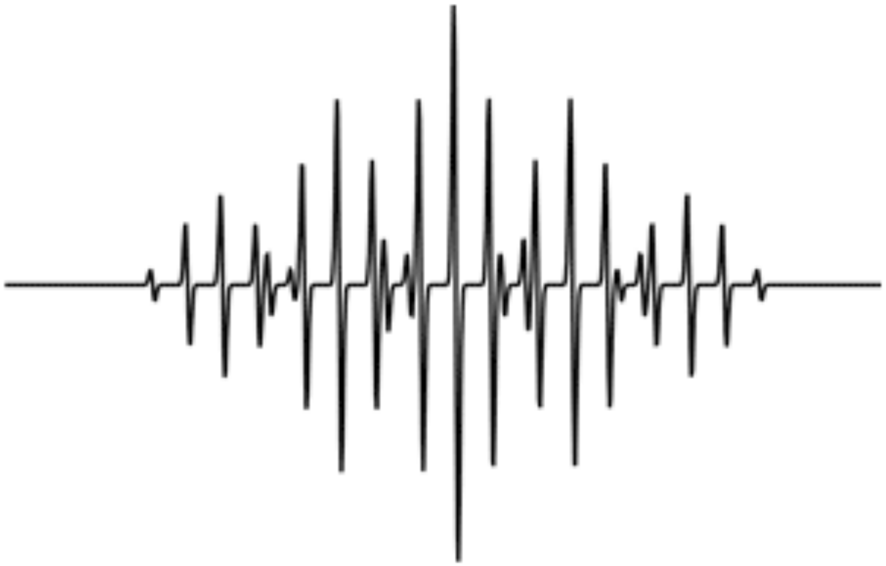


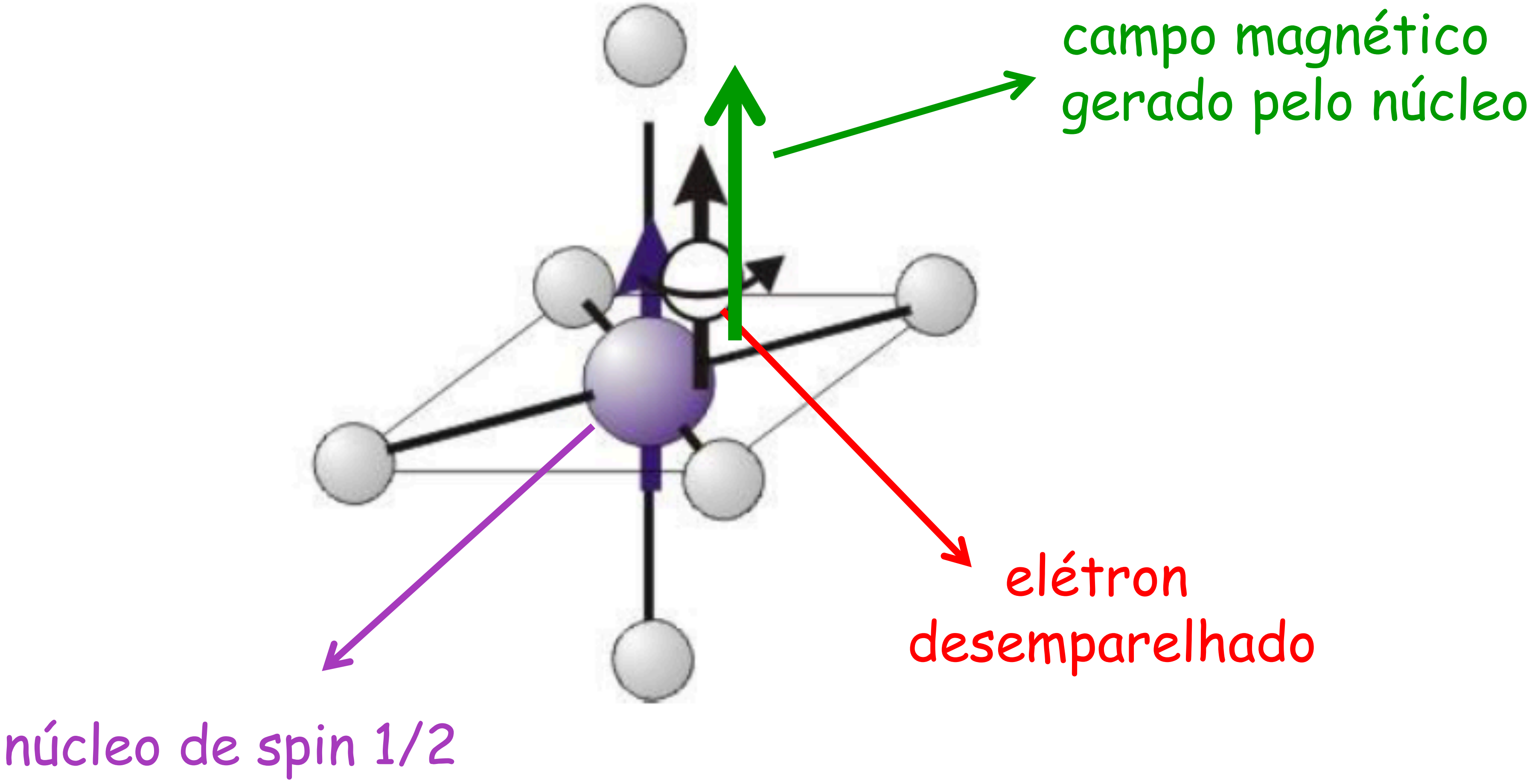
• CH3

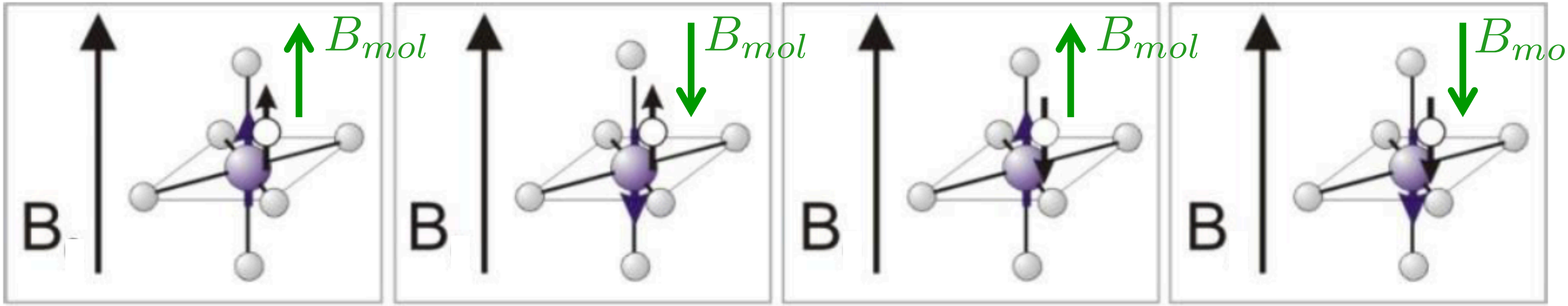
H2C(OCH3)



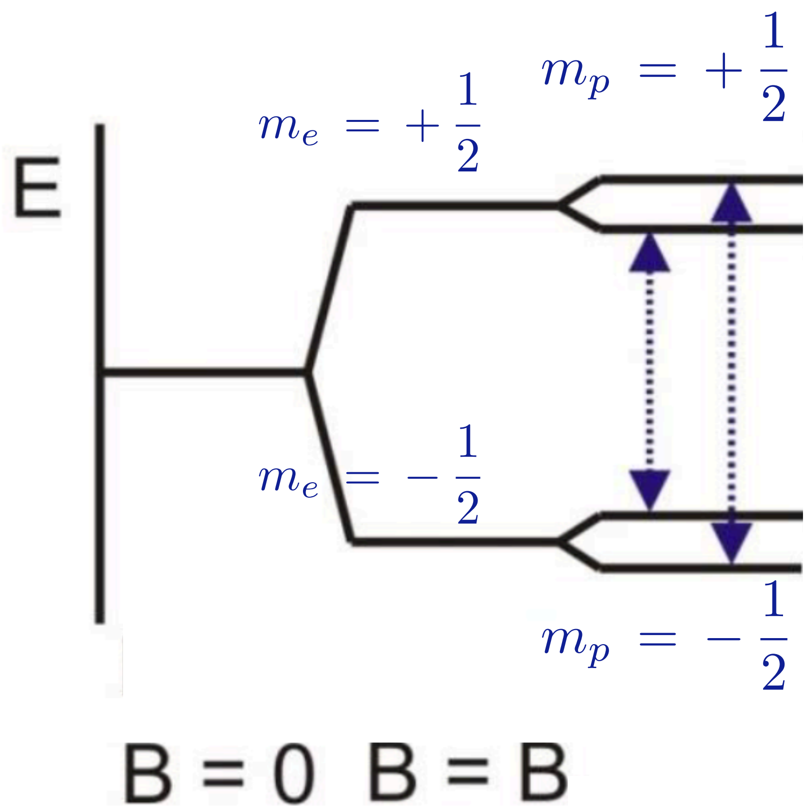




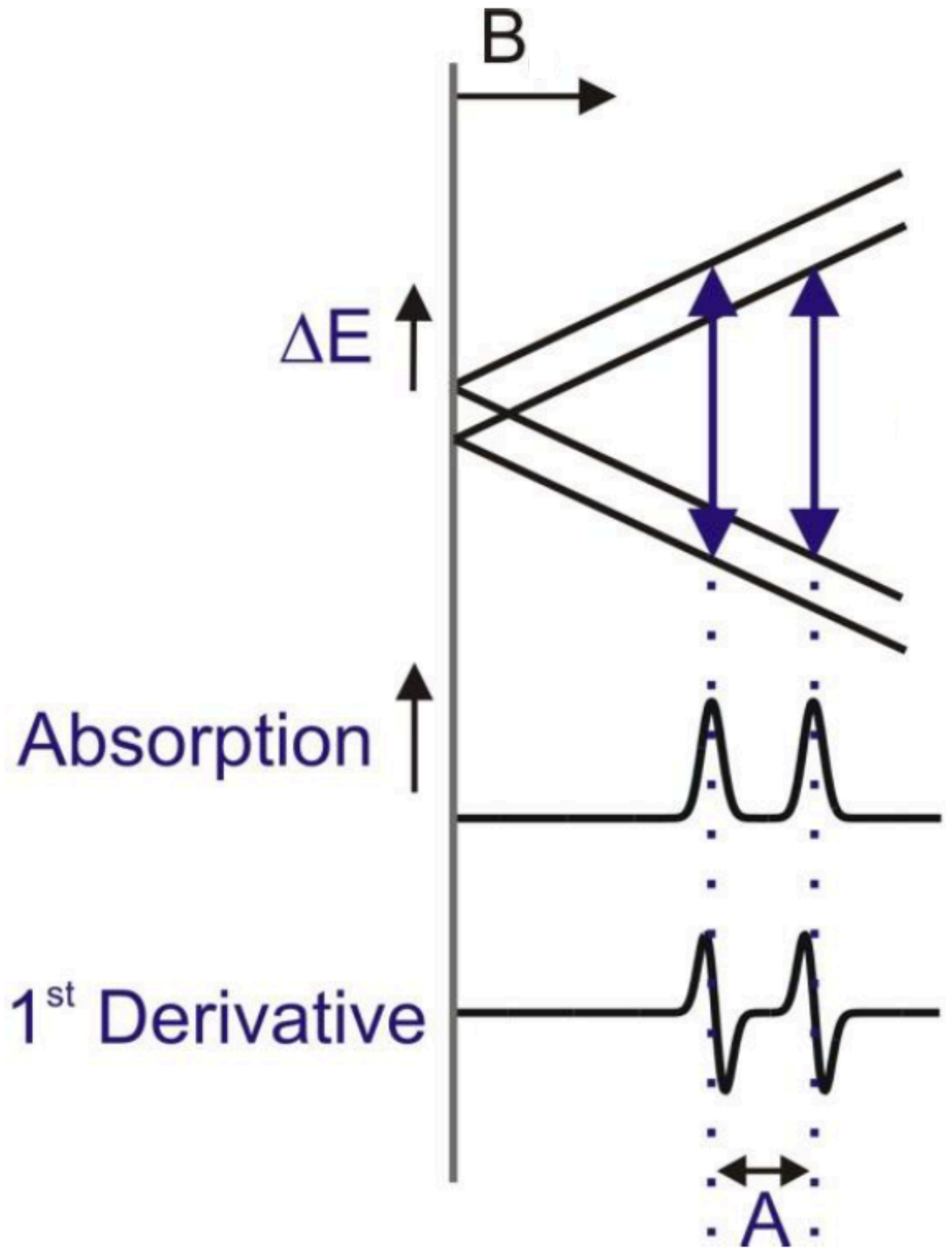

campo magnético
gerado pelo núcleo
elétron
desemparelhado
núcleo de spin 1/2

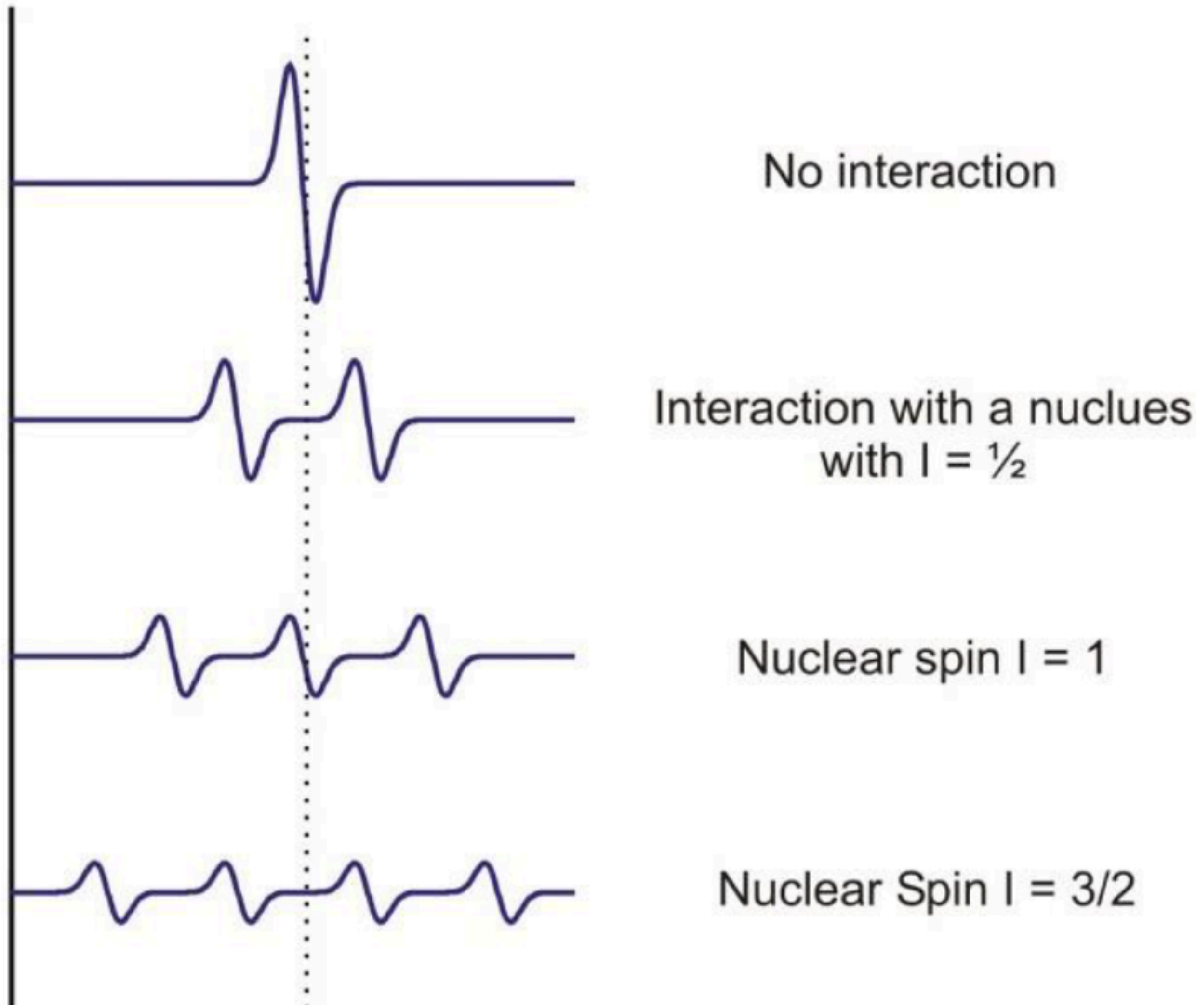


$$U = g_s\,\mu_b\,m_s\,(B - B_{mol}) \qquad\qquad U = h\nu$$

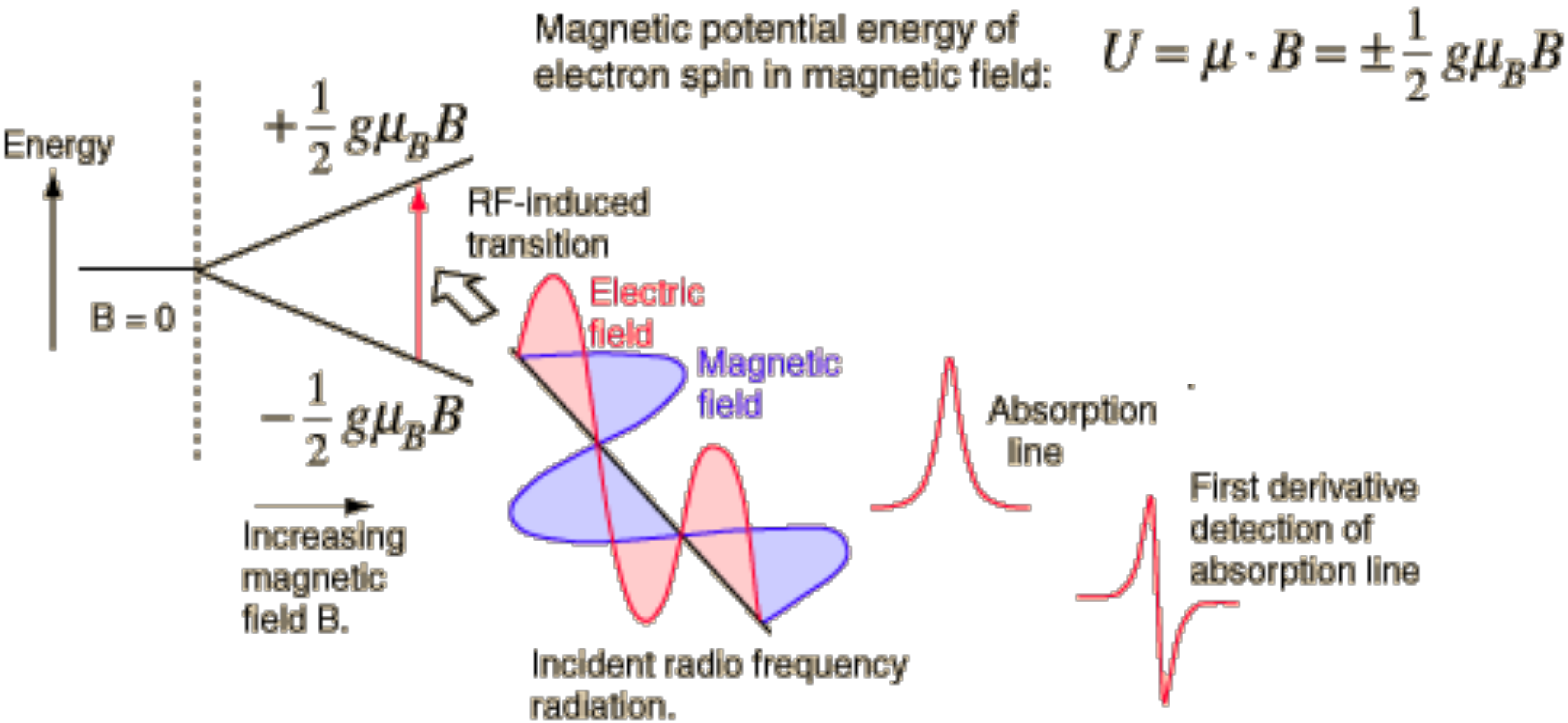


só duas transições
são permitidas !!!

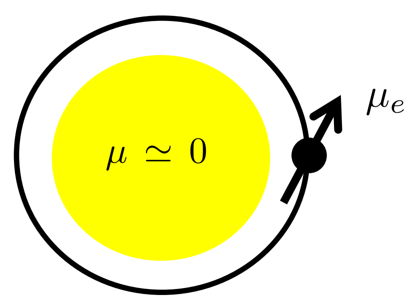

B
ΔE
Absorption
1st Derivative
A

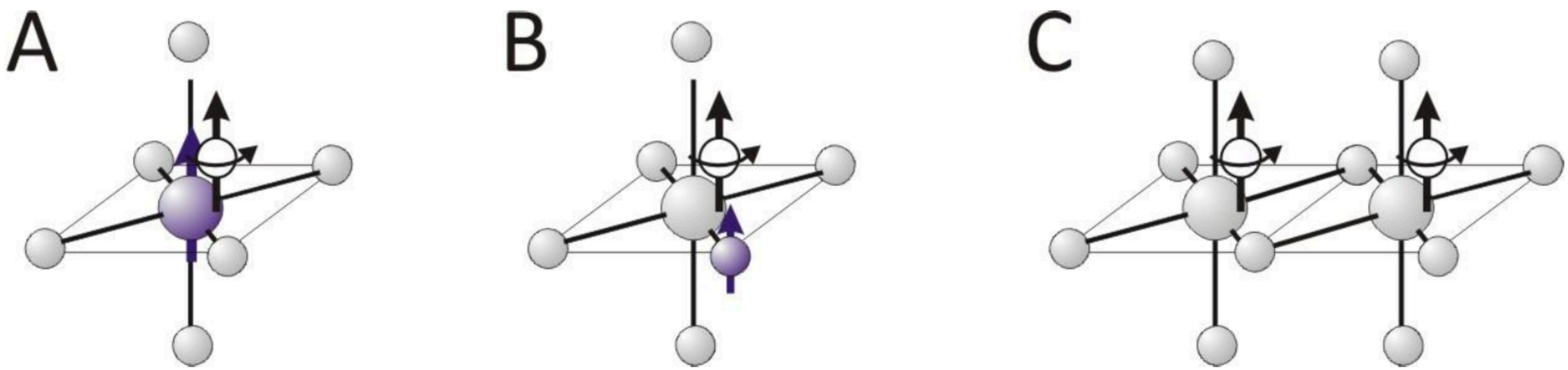

No interaction
Interaction with a nuclues
with I = ½
Nuclear spin I = 1
Nuclear Spin I = 3/2

Resumo



Encontramos a molécula

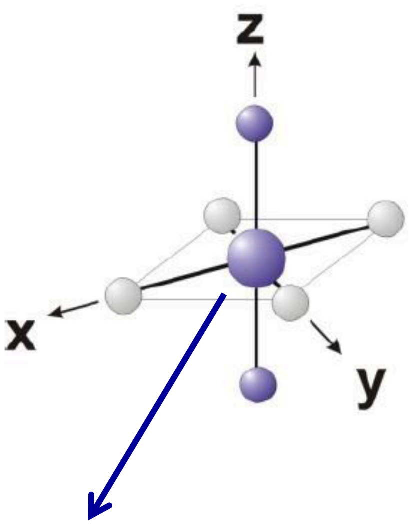



A
B
C

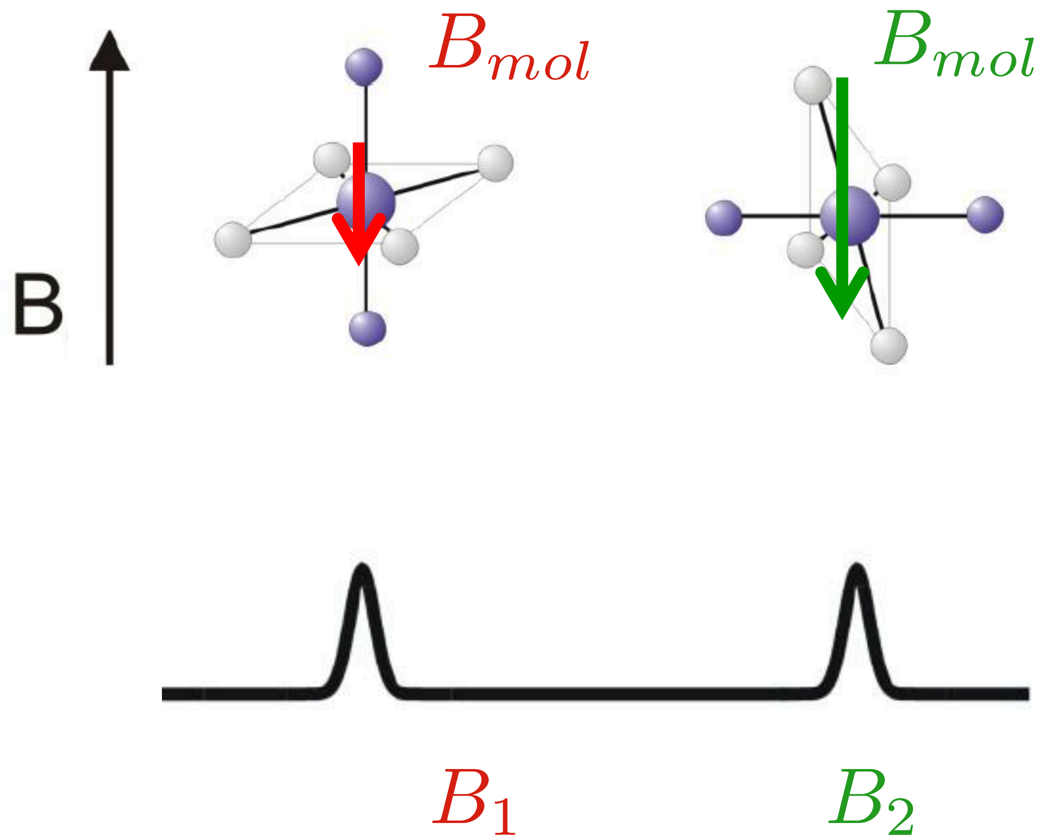
Determinação da forma da molécula

$$h\,\nu = g_s\,\mu_b\,(B - B_{mol})$$

$$g = g_s(B - B_{mol})$$

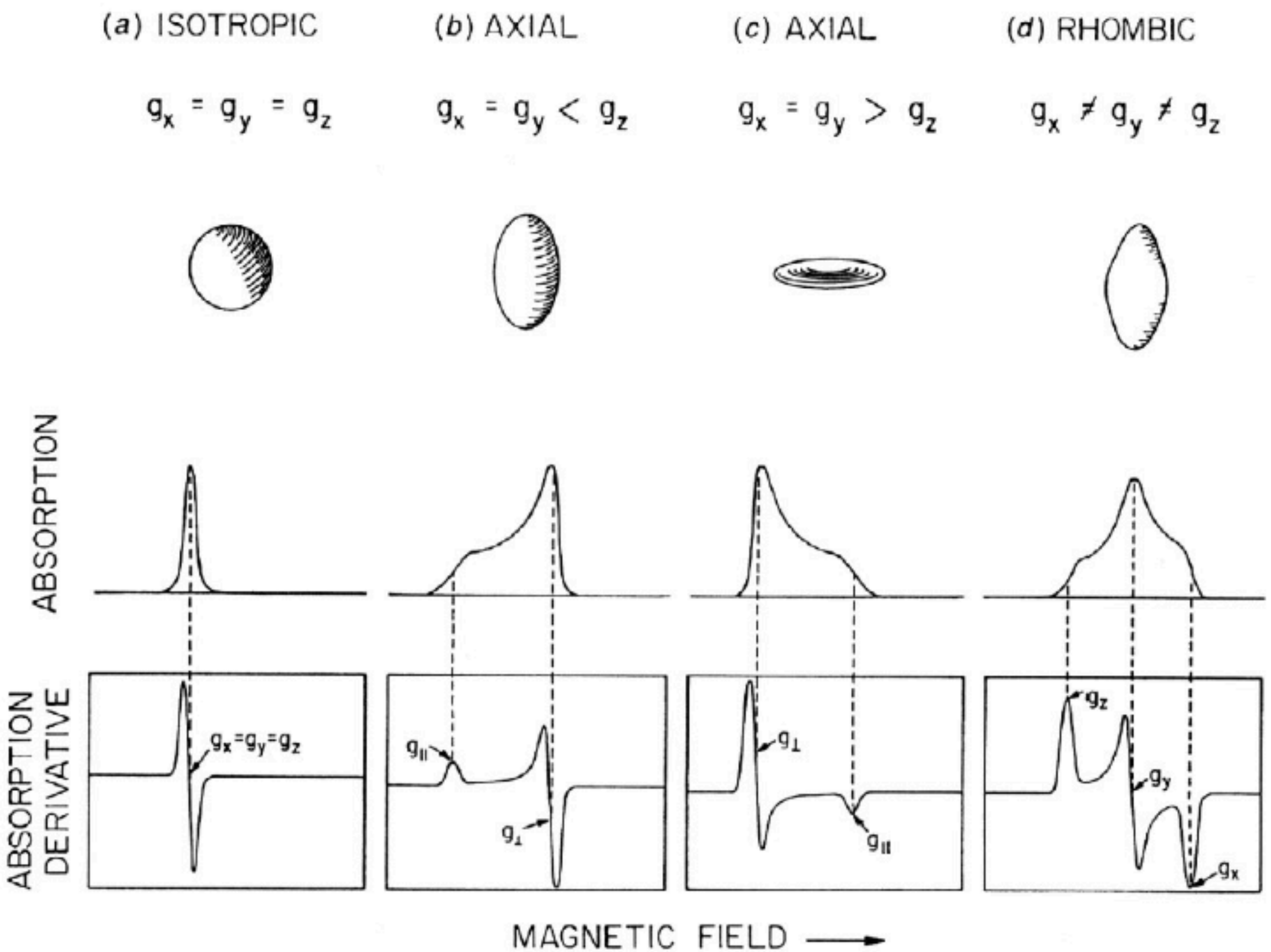


elétron
desemparelhado



B_{mol} maior → g menor → B maior

Determinação da forma da molécula



$$\begin{cases} \vec{\mu} = \gamma\, \vec{S} \\ \gamma = \dfrac{g\, e}{2\, m} \end{cases}$$

spin e carga geram momento magnético !

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{2\,\pi\, a^3}\, \vec{\mu}$$

momento magnético gera campo magnético !

$$\vec{B} = \frac{\mu_0\, I}{2\,\pi\, a^3}\, \gamma\, \vec{S}$$

spin e carga geram campo magnético !