

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA DEL COMPUESTO $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

C. J. Páez, D. A. Manjarrés, D.L. Cáceres, O.A. Almanza

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá

(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 20 de Nov. 2006)

RESUMEN

Se realizó un análisis de los espectros obtenidos por resonancia paramagnética electrónica (EPR) en el compuesto $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en muestras de polvo y de monocristal. Se encontraron valores para el factor de Landé $g = 2.02 \pm 0.01$ y $g = 1.95 \pm 0.01$ respectivamente. En esta sustancia se encuentra la presencia de dos dobletes de Kramer y se obtiene que la diferencia de Energía entre estos es $\Delta = (0.173 \pm 0.001) \text{ cm}^{-1}$. Los monocristales de este material fueron crecidos a partir de la evaporación lenta del solvente.

Palabras claves: Resonancia paramagnética, factor de Landé

ABSTRACT

There were analysed spectra obtained by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) correspondent to the compound $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in powder and monocristal samples. We found Landé's factor values $g = 2.02 \pm 0.01$ and $g = 1.95 \pm 0.01$ respectively. In this substance was found the presence of Kramer's doublets and we obtain an Energetic difference between them of $\Delta = (0.173 \pm 0.001) \text{ cm}^{-1}$. The monocristals of this material were grown up by slow evaporation of the solvent.

Key words: Paramagnetic resonant, Landé factor.

1. Introducción

El compuesto $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ es una sal hidratada paramagnética conocida comunmente como alumbre. La estructura cristalina que presenta es cúbica de cara centrada (FCC), en ella los iones de cromo se ubican en la base de la estructura (ver figura No 1a). Cada ión de cromo está rodeado por 6 moléculas de agua distribuidas en forma octaédrica alrededor de este; lo mismo sucede con los átomos de potasio [1].



Fig. 1. a. Estructura cristalina del compuesto $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $z/c \leq 1/2$. b. Cristales crecidos.

El ion Cr^{+3} se encuentra en el estado ^4F , el efecto del campo cristalino cúbico es desdoblarse en varios estados rompiendo la degenerancia orbital [2]; Además está presente un campo cristalino de simetría trigonal caracterizado por campos eléctricos cilíndricos cuyos ejes de simetría se

encuentran en las diagonales del cubo [3]. El efecto de los campos eléctricos cilíndricos es ocasionar un desdoblamiento del cuadruplete de espín originando los denominados dobletes de Kramer.

El ión Cr^{+3} posee un espín electrónico total $S=3/2$ y un Espín Nuclear $I=3/2$, de tal manera que los dobletes de Kramer corresponden a dos niveles $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ separados por una energía $2D$. El Hamiltoniano para los niveles de energía del ion Cr^{+3} puede ser escrito con factores A y g isótopos [3,4], de la siguiente manera:

$$H = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + A\vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1)$$

Hay 4 iones de Cr^{+3} por celda, siendo cada uno afectado por un campo eléctrico cilíndrico, por lo tanto, en el caso general hay que considerar el ángulo que posee cada uno de los ejes de los campos eléctricos cilíndricos con el campo magnético d.c. aplicado. El cálculo de los campos resonantes cuando el campo magnético es perpendicular a los planos $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$, ha sido realizado por P. R. Weiss [5,6].

2. Montaje Experimental

Los espectros de EPR fueron tomados con espectrómetro Broker ESP300, banda X. Las figuras obtenidas son la primera derivada de la curva de absorción. Se usaron muestras en polvo y en monocristales. La frecuencia de microondas fue de 9.44 Ghz con una potencia de 20 mW y el campo magnético externo varió entre 100-5000 Gauss. Los monocristales fueron crecidos a partir de una solución saturada por evaporación lenta del solvente. Se observó un hábito de crecimiento a lo largo del plano (111) en la forma de octaedros (figura No 1b), es decir las caras triangulares del octaedro corresponden a los planos $\{111\}$. Se tomó un espectro a temperatura ambiente con campo perpendicular al plano (100).

3. Resultados y Análisis

Para el caso en que el campo magnético es perpendicular al plano (100) se obtiene un espectro como el que se muestra en la figura 2a. El cristal fue dispuesto en forma tal que se llamó ángulo 0° cuando el campo magnético era perpendicular al plano (100) (curva azul). La curva roja es el espectro tomado después de rotar el cristal 60° . La forma y número de líneas observadas en esta gráfica son iguales para los dos espectros. Esto era lo esperado si se tiene en cuenta la forma cristalina macroscópica en la cual el ángulo entre las caras triangulares del octaedro poseen un ángulo entre normales igual a $\theta=70^\circ 35'$ [3]

Cuando el campo magnético es perfectamente perpendicular al plano (100) se esperan dos líneas de absorción, es decir dos campos resonantes. Esto se puede ver examinando el Hamiltoniano del sistema planteado por Kramer [5]. Se tiene que los ejes de los campos eléctricos cilíndricos para este caso forman todos el mismo ángulo de $54^\circ 43'$ con respecto a la dirección del campo magnético; por lo tanto, todos los iones son equivalentes.

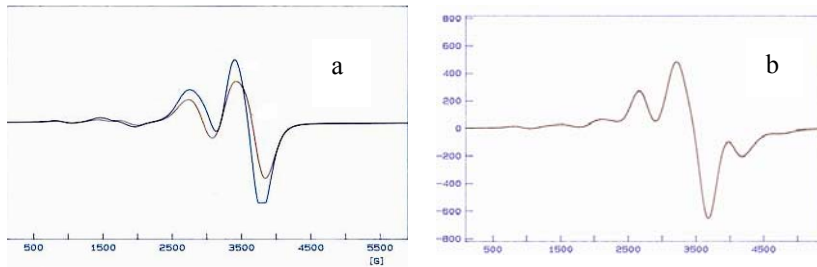


Fig. 2. Espectros de EPR obtenidos para: a) Cristal orientado en el plano (100), b) Muestra en polvo.

Se puede obtener teóricamente que para este caso solo haya dos campos resonantes [3]. Experimentalmente también se observan solo dos campos de máxima absorción correspondientes a los valores $(3070 \pm 5)\text{G}$ y $(3610 \pm 5)\text{G}$ para el caso de 0° y $(2970 \pm 5)\text{G}$ y $(3690 \pm 5)\text{G}$ para el caso de 60° (figura 2a). Los pequeños picos observados en la figura 2a pueden deberse a una ligera desviación de la perpendicularidad.

Utilizando estos valores se pueden obtener los valores del factor de Landè g y de la separación energética de los dobletes de Kramer ($2D = \Delta$) a través de un sistema de ecuaciones que se obtuvo de los valores propios de la matriz hamiltoniana [7]. Los valores obtenidos fueron: $\Delta = (0.173 \pm 0.001)\text{cm}^{-1}$ y $g = 2.02 \pm 0.01$.

Los campos magnéticos de $(3070 \pm 5)\text{G}$ y $(2970 \pm 5)\text{G}$ corresponden ambos a transiciones de Espín Electrónico de $(S=-3/2 \rightarrow S=-1/2)$ y $(S=1/2 \rightarrow S=3/2)$ mientras que los campos magnéticos de $(3610 \pm 5)\text{G}$ y $(3690 \pm 5)\text{G}$ corresponden a la transición $(S=-1/2 \rightarrow S=1/2)$.

Para el polvo se observan siete campos magnéticos de absorción. Todas las líneas de absorción corresponden al efecto combinado de los diferentes tipos de planos que contiene la muestra. En especial, se tienen los planos $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$. La línea de absorción más intensa corresponde a las transiciones $(S=-1/2 \rightarrow S=1/2)$ que ocurren en los diferentes planos. Para el plano (111) la contribución a esta línea es dada tanto por los iones cuyo eje (campos cilíndricos) forma un ángulo de 0° con respecto al campo magnético, como por los de $70^\circ 43'$ [3]. Para el plano (110) esta línea se desdobra en dos debido a los dos tipos de iones presentes en este plano, los cuales forman ángulos de $35^\circ 16'$ y 90° . Para el plano (100) los cuatro iones forman el mismo ángulo y la línea no se desdobra.

La línea de absorción central por lo tanto corresponde al campo magnético resonante $H_c = hv/g\beta = (3460 \pm 5)\text{G}$ ya que no es afectada por el desdoblamiento de Kramer. Por consiguiente el valor encontrado de g es 1.95 ± 0.01 , el cual presenta una diferencia porcentual con el presentado en la literatura [3] del 1%.

En el espectro del polvo no es posible observar las transiciones debidas a la interacción hiperfina. Tomando el valor de A de la literatura [3] se encuentra que estas deberían aparecer distanciadas 20G de la línea central, lo cual no se puede resolver en el espectro.

Las líneas de absorción que se presentan a la izquierda y derecha del campo central que corresponden a $H=(2830 \pm 5)G$ y $H=(4070 \pm 5)G$ presentan diferencias con el campo magnético central de $(630 \pm 5)G$ y $(610 \pm 5)G$, las cuales pueden ser consideradas como una diferencia constante. Esto puede ser explicado como las transiciones de espín electrónico que ocurren en los planos (110) y (111) de $(S=-3/2 \rightarrow S=-1/2)$ y $(S=1/2 \rightarrow S=3/2)$ para cierto tipo de iones.

Adicionalmente las líneas que se presentan en el polvo correspondientes a $H=(2290 \pm 5)G$ y $H=(4660 \pm 5)G$ tienen diferencias de campo con la línea central de aproximadamente 1200G. Podrían corresponder a las transiciones que ocurren para el ión de 0° en el plano (111) de $(S=-3/2 \rightarrow S=-1/2)$ y $(S=1/2 \rightarrow S=3/2)$.

Conclusiones

El análisis del espectro obtenido para el monocristal permitió evidenciar la presencia de los dobletes de Kramer y calcular los valores de Δ y g , $\Delta=(0.173 \pm 0.001)cm^{-1}$ y $g=2.02 \pm 0.01$.

La línea de absorción más intensa de la muestra en polvo corresponde a la transición de Espín Electrónico $(S=-1/2 \rightarrow S=1/2)$.

REFERENCIAS

- [1] I. V. Rozhdestvenskaya, O. V. Fank-Kamenetskaya, Triclinic Structure of birefringent crystals of $K(Al_{0.95}Cr_{0.05})(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Journal of Structural Chemistry, Vol 42, No. 4, 626-628, 2001.
- [2] Charles Poole, Horacio A. Farach, Teoría de la resonancia magnética, Reverté S. A. , 1976, 338-340.
- [3] Philip J. Bendt, Dilute Cr^{3+} Paramagnetic Resonance in AlK alum and AlNH₄ alum, Physical Review B, Vol 2, No 11 , 4366-4374, 1970.
- [4] Teófilo R. Aparicio, Principios básicos de la espectroscopía de Resonancia paramagnética electrónica, <http://www.intermnet.ua.es/inteRMNet/ERPE4wcb1/cprpronba.pdf>.
- [5] P. R. Weiss, The Microwave Spectroscopy of Paramagnetic Salts ; the Spectrum of Chromic alum, Physical Review , Vol 73, No 5, 470-476, 1948.
- [6] C. A. Whitmer, R. T. Weidner, Magnetic Resonance in the Chrome Alums, Physical Review , Vol 74, No 10, 1478-1484, 1948.
- [7] J. Werz, J. Bolton, Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, McGraw-Hill, 1972, 301-303.