

Resonancia paramagnética electrónica de los iones Mn^{4+} y Cr^{3+} en anatasa (TiO_2) policristalina

Ramón Salazar O.

Ingeniero civil, máster en ingeniería civil con mención en estructuras y posgrado en ciencias con mención en física por la Universidad Nacional de Ingeniería.

La acción de un campo magnético sobre una sustancia crea efectos como el diamagnetismo, el paramagnetismo y el ferromagnetismo. En este artículo se explica, sucintamente, los efectos y la resonancia en la anatasa (TiO_2) policristalina; asimismo se describe el proceso de obtención y las características de esta sustancia.

Introducción y conceptos generales

Cuando una sustancia es colocada en un campo eléctrico externo se producen, se inducen dipolos eléctricos que originan un campo eléctrico más débil que el exterior. Pero si la sustancia es colocada dentro de un campo magnético externo, dependiendo de su estructura, se producen varios tipos de efectos, siendo la explicación de éstos más compleja que en el caso anterior.

Estos efectos son el diamagnetismo, el paramagnetismo y el ferromagnetismo. A continuación se hará una explicación cualitativa desde el punto de vista de la física clásica, siendo, por consiguiente, una explicación aproximada. Dada su complejidad no se incluye el ferromagnetismo.

Diamagnetismo y paramagnetismo

Cuando se aplica un campo magnético externo en sustancias de este tipo, se produce siempre el fenómeno de la polarización, cuyo origen está en el movimiento orbital de los electrones en torno al núcleo debido a la atracción coulombiana. Este efecto origina el momento \vec{L} angular orbital: μ_L y la presencia del momento de dipolo: μ_L . Unido al efecto anterior hay que tener en cuenta el momento angular intrínseco o propio debido al *spin* del electrón \vec{I} y el dipolo magnético correspondiente: μ_I . Esto da lugar a un acople según la mecánica cuántica "KLI", con K: constante; estos dipolos, según la misma mecánica, procesan en torno al campo magnético externo, teniendo por ello una fuerte dependencia angular, y por razones de origen térmico, se crea un desorden en su disposición dentro de la sustancia. Por este motivo los ensayos o experimentos deben efectuarse normalmente a temperaturas bastante bajas, del orden del nitrógeno líquido ($\sim 90^\circ$ K aproximadamente), a fin de conseguir espectros más definidos.

Asimismo en las sustancias diamagnéticas el campo interno que se produce es de magnitud más reducida respecto del campo externo, siendo atraídas hacia las zonas de menor intensidad del campo exterior.

En las sustancias paramagnéticas, aunque el campo interno que se produce sigue siendo más débil que el campo externo —pero en comparación con el diamagnético es varios órdenes de magnitud superior— y son siempre atraídas hacia las zonas donde el campo externo es más intenso.

La resonancia magnética

Para que una sustancia paramagnética entre en estado de resonancia, ésta es colocada en una cavidad instalada entre los polos de un electroimán que genera un campo magnético modulado por la superposición de un estático y otro alterno, tal como se indica en las figuras.

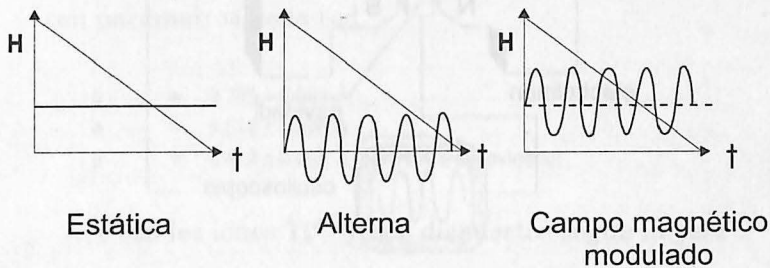


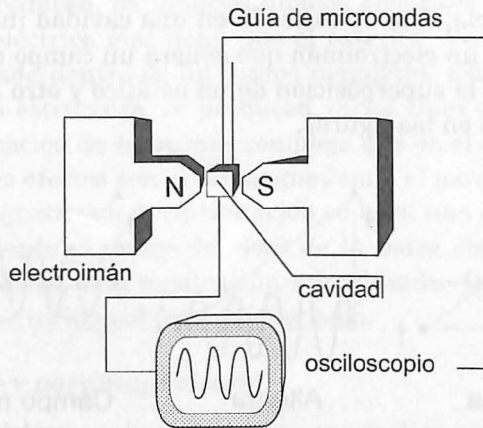
Figura 1

Figura 2

Figura 3

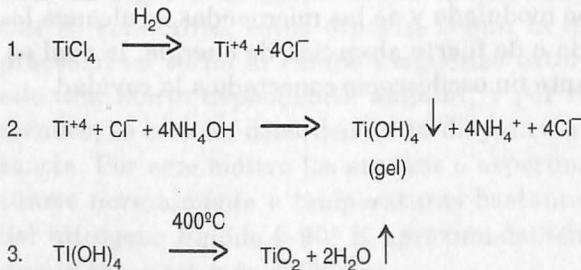
Luego mediante una guía de onda se hace incidir sobre la muestra un segundo campo magnético transversal; la guía es portadora de radiación en el orden de frecuencias de las microondas ($\nu=10^9$ a $\nu=10^{12}$ Hertz). Variando las frecuencias del campo modulado y de las microondas se alcanza los picos de resonancia o de fuerte absorción de energía, la cual es registrada mediante un osciloscopio conectado a la cavidad.

Figura 4
Arreglo experimental



Preparación de la anatasa (TiO_2) policristalina

En esta prueba, de entre varios procedimientos que se conocen, el polvo de anatasa se obtuvo a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) y de acuerdo a las siguientes reacciones:



El gel obtenido en la etapa 2 fue lavado y secado a $120^\circ C$ durante 24 horas, luego fue calentado en un rango de temperaturas de $400^\circ C$ a $600^\circ C$, y en lapsos de tiempo que variaron de media hora a 24 horas a fin de lograr la cristalización del polvo de anatasa, fue importante el control de tiempo y de la temperatura, ya que la anatasa es una sustancia termodinámicamente inestable y existía la posibilidad de que tienda a pasar a la fase de Rutilo. Este efecto se observó en ciertas muestras que fueron calentadas entre $700^\circ C$ y $800^\circ C$.

Para la incorporación de las impurezas paramagnéticas se emplearon soluciones molares de MnCl_2 , FeCl_3 y CrCl_3 en concentraciones que variaron del 0.01% al 1% molar e incorporadas en la etapa 2.

Estructura cristalina de la anatasa

La anatasa cristaliza según la Red de Bravais: Tetragonal, con parámetros de la red.

$$\begin{aligned} a &= 3.785 - 0.001 \text{ \AA} \\ e &= 9.514 \pm 0.006 \text{ \AA} \\ u' &= 0.413 \pm 0.002 \text{ \AA} \text{ (parámetro del oxígeno)} \end{aligned}$$

Y con los iones Ti^{4+} y O^{2-} dispuestos según la base :

$$\begin{aligned} \text{Ti}^{4+} &: (0,0,0) (0,1/2,1/4) \\ \text{O}^{2-} &: (0,0,u') (0,1/2,1/4+u') \end{aligned}$$

Cada uno de los iones Ti^{4+} , coordina con 6 iones oxígeno ubicados en los vértices de un octaedro distorsionado; los iones oxígeno O^{2-} coordinan con 3 iones titanio, ubicados en un triángulo aproximadamente equilátero (ver figura 1).

Con radio iónico = 1.32\AA , los iones están dispuestos en un empaquetamiento cúbico compacto, los iones titanio con radio iónico = 0.69\AA ocupan el 50% de los sitios intersticiales octaédricos, aproximadamente.

Tipo y valencias de las impurezas

De la observación de los espectros de R.P.E, en un primer intento se optó por considerar como impurezas al ion Mn^{4+} , en sustitución del ion Ti^{4+} . Se tuvo en cuenta: la aparición a la temperatura ambiente de una estructura hiperfina de 6 líneas, característica propia de los iones Mn^{4+} y Mn^{2+} que poseen spín nuclear $I = 5/2$; que el ion Mn^{4+} , en oposición al manganeso Mn^{2+} , no causa desbalance de carga eléctrica; en el caso de las muestras dopadas con cromo, se optó por considerar como impurezas el ion Cr^{3+} , debido a que este es el único estado de valencia del cromo que tiene un espectro de R.P.E. que se puede observar a temperatura ambiente.

Hamiltoniano de espín

Es el operador que explica los espectros de R.P.E. En una expresión muy sintetizada el Hamiltoniano de espín en el presente caso está constituido por los siguientes términos:

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + DSZ^2 + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$$

(1) (2) (3)

1. Término Zeeman Electrónico

Representa la interacción del campo magnético modulado externo con el momento magnético electrónico \vec{S} . \vec{g} tensor de desdoblamiento espectrocópico.

2. Término de estructura fina

Refleja la interacción del campo cristalino o campo electrostático, proveniente de las cargas de los iones vecinos con la carga del ion paramagnético.

3. Término de estructura hiperfina

Representa la interacción del espín electrónico \vec{S} , con el espín nuclear \vec{I} del propio ion, acople que se efectúa a través del tensor \vec{A} .

Resonancia Paramagnética Nuclear (RPN)

Es otra técnica desarrollada paralelamente a la anterior; el procedimiento experimental es análogo; sólo difieren en el tipo de radiación que se aplica mediante la guía respectiva. En el presente caso la radiación pertenece al rango de la radio frecuencia ($\nu = 10^3$ a $\nu = 10^7$ Hertz). El Hamiltoniano de espín también se modifica, teniendo en cuenta el acople del espín nuclear de la impureza con los momentos de espín de los núcleos vecinos.

Aplicaciones de ambas técnicas

Tanto la R.P.E. como la R.P.N. permitieron detectar, en sus comienzos, los defectos en la red cristalina, como las vacancias y los iones que ocupan lugares intersticiales y dislocación de la red.

Hoy en día, con el avance tecnológico, el campo magnético producido por el electroimán es un campo emitido mediante pulsos, no es continuo como antes. Esta nueva técnica tiene un mejor conocimiento de la estructura de los polímeros. En el caso de las sustancias metálicas se ha estudiado con mayor detalle las bandas de conducción eléctricas.

Asimismo, en el de los metales se ha conseguido un mejor conocimiento del ferromagnetismo o antiferromagnetismo que se produce en estas sustancias. Se ha aplicado, también, en la biomecánica para determinar las propiedades de compuestos de cerámica mezclados con microcristales metálicos. En arqueología se usa para la datación de fósiles y, finalmente, se aplica en la medicina.

Bibliografía

Abraham y Bleaney

Electron Paramagnetic Resonance of Transitions.
Estados Unidos: Editorial Clarendon Press, 1970.

Cromer y Herrington

Journal of American Chemical Society. Estados Unidos: 1955.

Dana

Manual de minerología. Estados Unidos: Editorial J. Wiley, 1959.

Feyman, Richard

Lecturas en física, tomo II. México: Fondo Educativo Interamericano, 1960.

Poole y Farach

La resonancia magnética. España: Editorial Reverté, 1960.