

O spin

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Spin eletrônico

Apesar de muito bem sucedida para explicar o comportamento do átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger não explicava tudo. Um dos fenômenos que chamou a atenção do meio científico a esse detalhe foram os padrões observados em linhas espectrais de átomos multieletrônicos. O sódio, por exemplo, reconhecidamente produz duas linhas espectrais na sua raia D (589.59 and 588.99 nm) originadas da transição da configuração $[Ne]3p^1$ para o estado fundamental $[Ne]3s^1$, mas os métodos derivados da equação de Schrödinger apenas prevêm uma única por volta de 590 nm. O mistério da *estrutura fina* do espectro atômico foi resolvido quando postulou-se que o elétron tem um momentum angular intrínseco, o **spin**. Ao contrário de todas as outras quantidades vistas em mecânica quântica até então, o spin não possuía um equivalente clássico e apenas surgiu naturalmente das derivações com o trabalho de mecânica quântica relativística de Paul Dirac.

Como um momentum angular implícito, o spin possui operadores $(\hat{S}^2, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ análogos aos operadores de momentum angular orbital $(\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ que obedecem a relações de comutação idênticas:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \quad (1)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (2)$$

Da mesma forma que lidamos com os operadores de momentum angular, nos concentraremos em dois operadores de spin, \hat{S}^2 e \hat{S}_z . Os autovalores de S^2 são:

$$s(s+1)\hbar^2, \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (3)$$

enquanto os autovalores de S_z são:

$$m_s\hbar, \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s. \quad (4)$$

O número quântico s é o **spin** e todos os elétrons tem $s = 1/2$. Prótons e nêutrons também tem esse valor de spin, enquanto fótons tem $s = 1$ e píons tem $s = 0$. Por razões além deste curso, fótons não obedecem a equação 4, tendo somente $m_s = +1$ ou $m_s = -1$. Cada um desses estados correspondem a estados de polarização.

No caso do elétron, há somente dois valores possíveis para m_s , $+1/2$ e $-1/2$. As autofunções de spin correspondentes a esses dois valores são tradicionalmente denotadas por:

$$\hat{S}_z|\alpha\rangle = +\frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle \quad (5)$$

$$\hat{S}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle \quad (6)$$

Como \hat{S}^2 comuta com \hat{S}_z , α e β também são autofunções de \hat{S}^2 . Os termos "spin para cima"(ou "*spin up*") e "spin para baixo"(ou "*spin down*") se referem, respectivamente a estados em que

$m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$. É a existência desses dois estados que geram as duas linhas no espectro do sódio.

Uma função de onda contendo o spin eletrônico normalmente é representada por:

$$\psi(x, y, z, m_s) = \psi(x, y, z)\alpha \quad \text{or} \quad \psi(x, y, z, m_s) = \psi(x, y, z)\beta \quad (7)$$

As condições de ortonormalidade continuam válidas tanto para a componente espacial quanto para a componente de spin:

$$\sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} |\alpha|^2 = 1 \quad (8)$$

$$\sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} |\beta|^2 = 1 \quad (9)$$

$$\sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} \alpha^* \cdot \beta = \sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} \beta^* \cdot \alpha = 0 \quad (10)$$

2 Núcleos têm momentum angular implícito de spin.

A maioria dos núcleos atômicos possuem spin, assim como elétrons. Como prótons e nêutrons possuem spin igual a $1/2$, núcleos podem ter valores de spin múltiplos desse valor. Convencionalmente denotamos o momentum angular intrínseco de spin por \mathbf{I} e seu valor absoluto de I . Assim, o 1H possui $I = 1/2$ e os operadores de spin se comportam da mesma forma que os de momentum angular orbital o fazem:

$$\begin{aligned} \hat{I}^2|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2|\alpha\rangle \\ \hat{I}^2|\beta\rangle &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2|\beta\rangle \\ \hat{I}_z|\alpha\rangle &= +\frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle \\ \hat{I}_z|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

onde $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ representam os estados de spin na notação de Dirac e os autovalores estão expressos em unidades atômicas ($\hbar = \hbar^2 = 1$). Uma núcleo de deutério, 2H , sob essa óptica, possui dois níveis de energia relativos ao spin nuclear por possuir duas partículas com momentum angular intrínseco de spin, conforme pode ser visto na Fig. 1. Os dois estados são separados por uma energia de aproximadamente $10^{11} \text{ kJ mol}^{-1}$. Em geral é mais fácil tratar o spin nuclear como uma propriedade empírica de cada núcleo, mas é possível determinar os spins por meio de modelos de estrutura nuclear que estão fora do escopo deste curso. Podemos dizer com alguma certeza, entretanto, que núcleos com número de massa – i.e., número de prótons + número de nêutrons – pares têm spin inteiro, enquanto isótopos com número de massa ímpar possuem spin meio-inteiro ($I_{2H} = 1$ e $I_{1H} = 1/2$).

Espécies de spin não-nulo apresentam um dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$ relacionado ao momentum angular de spin \mathbf{I} :

$$\boldsymbol{\mu} = g\beta\mathbf{I} \quad (12)$$

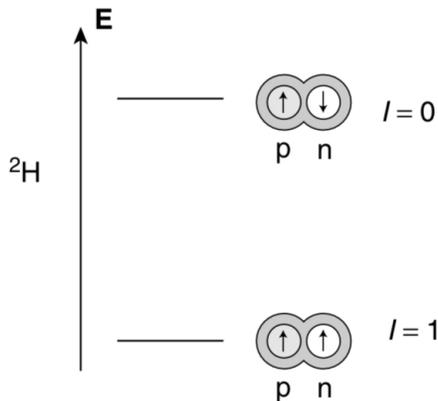


Figura 1: Níveis energéticos associados a diferentes estados de spin do núcleo de deutério (2H).

onde g é o fator g e β é o magneton de Bohr (para elétrons) ou nuclear (para núcleos). O produto $g\beta$ é comumente escrito como γ e chamado de razão giromagnética, sendo usualmente considerada uma quantidade característica de cada espécie.

Tabela 1: Razões giromagnéticas de diversas espécies com spin diferente de zero.

	γ ($10^6 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)
e^-	-1.761×10^5
1H	267.522
2H	41.065
${}^{13}C$	67.283
${}^{15}N$	-27.116

Núcleos de spin zero são relativamente incomuns e não são ativos no RMN, mas compostos orgânicos frequentemente possuem alguns desses isótopos (${}^{12}C$, ${}^{16}O$, ${}^{32}S$, para citar três). Núcleos de spin $1/2$ são importantes por serem bastante comuns em compostos orgânicos e biológicos (1H , ${}^{31}P$) ou serem isótopos minoritários porém importantes (${}^{13}C$, ${}^{15}N$). Núcleos de spin $I > 1/2$ são chamados quadrupolares e são cada vez mais estudados no contexto de RMN de estado sólido. Os efeitos de ambientes químicos sobre o spin eletrônico são estudados na espectroscopia eletrônica paramagnética (EPR).

3 Partículas com $S = 1/2$ em um campo magnético

Todas as substâncias têm a capacidade de interagir com campos magnéticos (\mathbf{B}), o que normalmente é expresso em termos do momento magnético $\boldsymbol{\mu}$. A energia da interação é dada por:

$$E_{mag} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (13)$$

Conforme vimos na Eq. ??, o spin e o momento magnético são proporcionais entre si, sendo que a razão magnetogírica é a constante de proporcionalidade. A equação de Schrödinger para o spin

nuclear é, então:

$$\hat{H}|\psi\rangle = -\gamma\mathbf{I} \cdot \mathbf{B}|\psi\rangle. \quad (14)$$

Para simplificar o problema e aproximá-lo das condições experimentais, considere o campo magnético sendo uniforme e ambos vetores orientados ao longo do eixo z . A equação 14 é simplificada para:

$$\hat{H}|\psi\rangle = -\gamma I_z B_z |\psi\rangle \quad (15)$$

de onde descobrimos que a energia será igual a:

$$E = -\gamma m_I B_z \quad (16)$$

onde m_I é a projeção de \mathbf{I} no eixo z e $\hbar = 1$. No caso do próton, $m_I = +1/2, -1/2$, evidenciando quebra da degenerescência dos níveis de energia dos spins paralelos ou antiparalelos ao campo magnético proporcionalmente à sua magnitude:

$$\Delta E = -\gamma(-1/2 - 1/2)B_z = \gamma B_z \quad (17)$$

Sem demonstração, a única regra de seleção que deve ser observada em ressonância magnética nuclear é:

$$\Delta m_I = \pm 1. \quad (18)$$

A razão magnetogírica (γ) é uma quantidade importante em RMN por que o seu valor não só está associado ao espaçamento entre os níveis de energia após a aplicação de um campo magnético – quanto maior γ , maior a ΔE – mas também a como os spins responderão ao experimento. Um núcleo com $\gamma > 0$ tem o seu momento magnético paralelo ao momentum angular de spin, como podemos conferir na Eq. ???. Um núcleo com $\gamma < 0$, por sua vez, tem o momento magnético antiparalelo ao momentum angular de spin.

Ao se ligar um campo magnético uniforme, o momentum angular total do núcleo – que, de forma análoga ao caso eletrônico, possui uma componente de spin e outra de momentum angular – sofre a ação de um torque e começa a girar ao redor do eixo do campo magnético. Chamamos esse fenômeno de *precessão de Larmor* e a frequência angular (ω_L) dessa precessão é dada por:

$$\omega_L = -\gamma B, \quad (19)$$

onde B é a intensidade do campo magnético uniforme. O sinal da frequência de Larmor dita o sentido da precessão ao redor do campo aplicado. A maioria dos núcleos tem $\gamma > 0$ e, por isso, a frequência é negativa e a precessão ocorre no sentido do relógio em vista por cima. Nos poucos casos em que $\gamma < 0$, a frequência é positiva e a precessão ocorre no sentido contrário ao do relógio.

4 A magnetização é fruto de uma pequena diferença nas populações dos estados formados com a aplicação do campo magnético.

Considere os núcleos de 1H em uma amostra de água. Na ausência de um campo magnético externo, o momento magnético total da amostra é zero porque há spins apontando para todas as direções do espaço. Ao se ligar um campo magnético, os prótons começam a executar a precessão de Larmor que, por si só, não modifica o momento magnético total da amostra. Comportamento magnético surge

no sistema com o equilíbrio térmico: a quebra na degenerescência cria dois estados com energias $E_0 = -\mu B$ e $E_1 = \mu B$ e os spins, que antes estavam distribuídos igualmente em ambos estados, com a presença do campo, precisam se distribuir de acordo com o peso de Boltzmann devido:

$$\text{peso de Boltzmann} = e^{\frac{E_i}{k_B T}} \quad (20)$$

onde E_i é a energia do nível quântico, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Em um campo de 1 T a 300 K, a diferença de energia entre os dois níveis gerados pelo campo é de aproximadamente $1.76 \times 10^{-7} eV$ e a energia térmica ($k_B T$) é aproximadamente $0.04 eV$. A comparação entre o ΔE e $k_B T$ sugere que o comportamento magnético, descrito pela *magnetização longitudinal*, será gerada por um excesso de prótons no estado energético extremamente pequeno no estado de menor energia. Tomando a razão dos pesos de Boltzmann dados pela Eq. 20, notamos que a população do estado menos estável é aproximadamente 99.999 56 % da população do estado mais estável.

Quando o campo é ligado, a magnetização longitudinal não surge automaticamente, mas gradualmente cresce até se estabilizar em determinado valor. A forma aceita para o crescimento da magnetização é:

$$M_z(t) = M_{eq}(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (21)$$

onde M_{eq} é a magnetização no equilíbrio, t é o tempo após ligar o campo magnético e T_1 é chamada de constante de relaxação longitudinal (ou "*spin-lattice relaxation constant*"). Ao se desligar o campo, os spins "relaxam" e a magnetização decai de acordo com a expressão:

$$M_z(t) = M_{eq} e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (22)$$

O processo de retornar ao equilíbrio e restaurar a magnetização é chamada de *relaxação longitudinal* e T_1 está relacionado ao processo de transferência de energia dos núcleos excitados para os demais núcleos ao seu redor.

Uma segunda forma de relaxação – chamada de *relaxação transversal* ou *relaxação spin-spin* – ocorre após a aplicação de pulsos de radiofrequência ("pulsos RF") que desloca a magnetização do eixo do experimento (eixo z) para outra direção, normalmente eixos x ou y . A magnetização nesse estado é chamada de *magnetização transversal*. Após o desligamento desse pulso, a magnetização não só tenderá a voltar ao equilíbrio – relaxação longitudinal – mas também a entrar em precessão ao redor do eixo principal, formando duas componentes de magnetização transversal, M_x e M_y :

$$\begin{aligned} M_y(t) &= -M_{eq} \cos(\omega_L t) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_x(t) &= M_{eq} \sin(\omega_L t) e^{-\frac{t}{T_2}} \end{aligned} \quad (23)$$

A magnetização transversal decai lentamente porque é impossível manter sincronia entre os spins em precessão. Como há flutuações de toda origem, as precessões gradualmente ficam fora de fase entre si ("*lose coherence*"). T_2 é chamada de constante de relaxação transversal. Conforme veremos na seção a seguir, o sinal de RMN é a corrente oscilante induzida pela magnetização transversal em precessão, chamado popularmente de FID ("*free-induction decay*"). O espectrômetro de RMN basicamente é um aparelho capaz de magnetizar spins nucleares com o auxílio de um campo magnético forte, gerar uma polarização de spin girante capaz de gerar magnetização transversal em precessão e detectar pequenas oscilações de correntes induzidas pela magnetização transversal.

5 Férmions e funções de onda eletrônica

Devido ao princípio da incerteza, não conseguimos saber a trajetória exata de um objeto microscópico. Assim, se temos um sistema de diversas partículas idênticas interagindo entre si, não conseguimos distingui-las. A indistinguibilidade das partículas microscópicas têm consequências importantes na construção de sua função de onda. Um sistema de partículas de spin inteiro, os **bósons**, requerem funções de onda simétricas mediante a permutação de duas partículas, isto é:

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1),$$

onde q_i representa todas as coordenadas espaciais e a de spin da partícula i , (x_i, y_i, z_i, m_s) . Sistemas formados por partículas de spin meio-inteiro, isto é, $I = (2n + 1)/2$, $n = 0, 1, \dots$, os **férmions**, requerem funções de onda **antissimétricas** mediante a permutação de duas partículas, isto é:

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1).$$

São bósons, por exemplo, fótons, partículas α , núcleos com número de massa par (^{12}C , ^{208}Pb etc) e quase-partículas como fônons e plásmons. São férmions, por sua vez, os elétrons, prótons, nêutrons, quarks etc. Como elétrons são férmions, as funções de onda eletrônicas atômicas e moleculares devem ser antissimétricas com relação a permutação de dois elétrons:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n). \quad (24)$$

Fazendo $q_1 = q_2$ na equação 24, encontramos um resultado bastante importante:

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) &= -\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) \implies \\ 2\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) &= 0 \implies \\ \psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) &= 0. \end{aligned} \quad (25)$$

A equação 25 tem um significado importante em química. Dois elétrons não podem ocupar o mesmo lugar no espaço caso tenham os mesmos quatro números quânticos. Sabemos da aula sobre o átomo de hidrogênio que um *orbital atômico* é definido por três número quânticos – n , ℓ , m – que definem o estado $|n, \ell, m\rangle$. A equação 25 diz que dois elétrons podem ter os mesmos números quânticos n , ℓ e m se, e somente se, tiverem o número quântico de spin, m_s diferente. Assim, como o elétron tem $m_s = +1/2$ ou $-1/2$, cada elétron pode ocupar um **spin orbital**, $|n, \ell, m, m_s\rangle$, de onde surge a regra que “*um orbital atômico comporta até dois elétrons de spin opostos.*” Isso é melhor descrito pelo **Princípio de Exclusão de Pauli**: dois elétrons não podem ocupar o mesmo spin-orbital. Por conta disso, funções de onda eletrônicas são descritas como **determinantes de Slater**. Considere o átomo de hélio em seu estado fundamental, com dois elétrons no orbital s . Em um primeiro momento, sua função de onda atômica poderia ser descrita de quatro formas:

$$\psi(1, 2) = \begin{cases} 1s(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2) \\ 1s(1)1s(2)\beta(1)\beta(2) \\ 1s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2) \\ 1s(1)1s(2)\beta(1)\alpha(2) \end{cases},$$

onde $1s$ representa a função de onda de um orbital $1s$. As duas primeiras funções são simétricas mediante a troca dos dois elétrons:

$$\alpha(1)\alpha(2) = \alpha(2)\alpha(1);$$

as duas funções seguintes violam o princípio de indistinguibilidade pois sabemos distinguir cada elétron por seu número quântico de spin. Uma função de onda eletrônica apropriada deve ser antissimétrica com relação à permutação de dois elétrons. O único candidato viável, então, é:

$$\psi(1, 2) = 1s(1)1s(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (26)$$

A equação 26 é o determinante de Slater que representa a função de onda do estado fundamental do átomo de hélio:

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (27)$$

que pode ser generalizado, no caso de uma espécie química de N elétrons para:

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (28)$$

Observe que, de acordo com as propriedades dos determinantes, se duas linhas ou duas colunas forem iguais, o determinante será igual a zero. Se permutarmos quaisquer duas linhas, o sinal do determinante troca de sinal, o que obedece o Princípio da Exclusão de Pauli e a antissimetria da função de onda eletrônica.

6 Leituras Recomendadas

- [1] Ira Levine (2014), *Quantum Chemistry*, 7th edition, Pearson. Capítulo 10.