



# EPR spectroscopy and magnetometry of minerals: insights to crystal chemistry

***Francesco Di Benedetto***

*Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Firenze*





## Ingredienti

- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

## Esempi

- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone
  - i campioni concentrati





## Ingredienti

- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

## Esempi

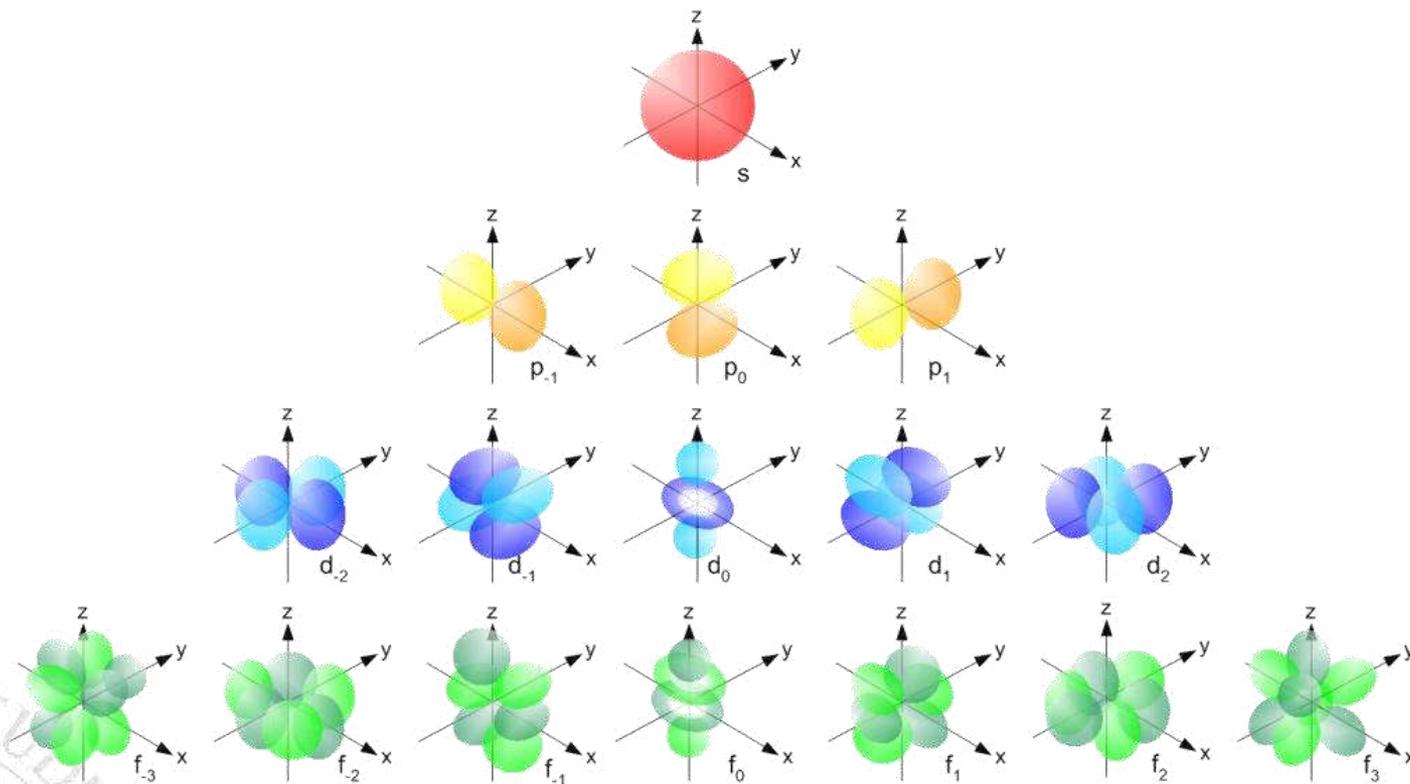
- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone
  - i campioni concentrati



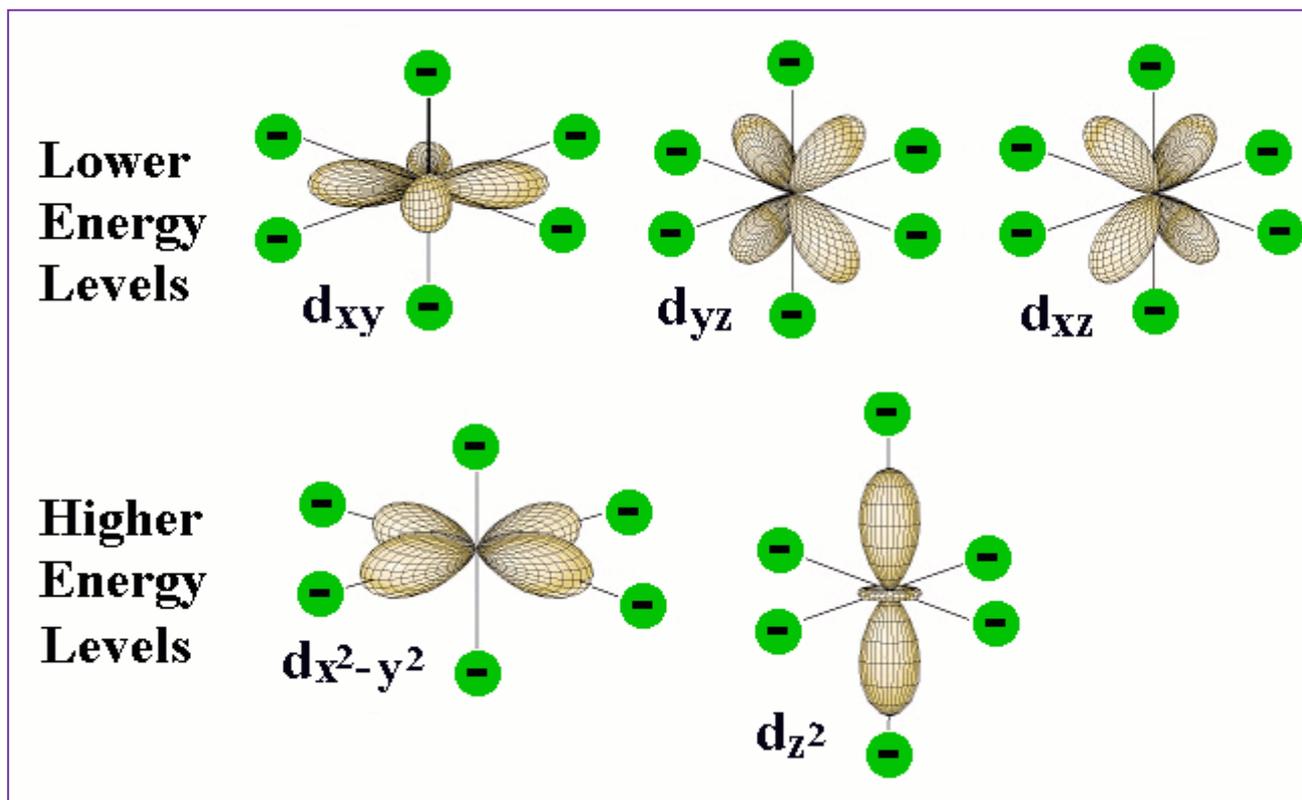
## Soluzione per l'atomo di idrogeno

(sistemi monoelettronici)

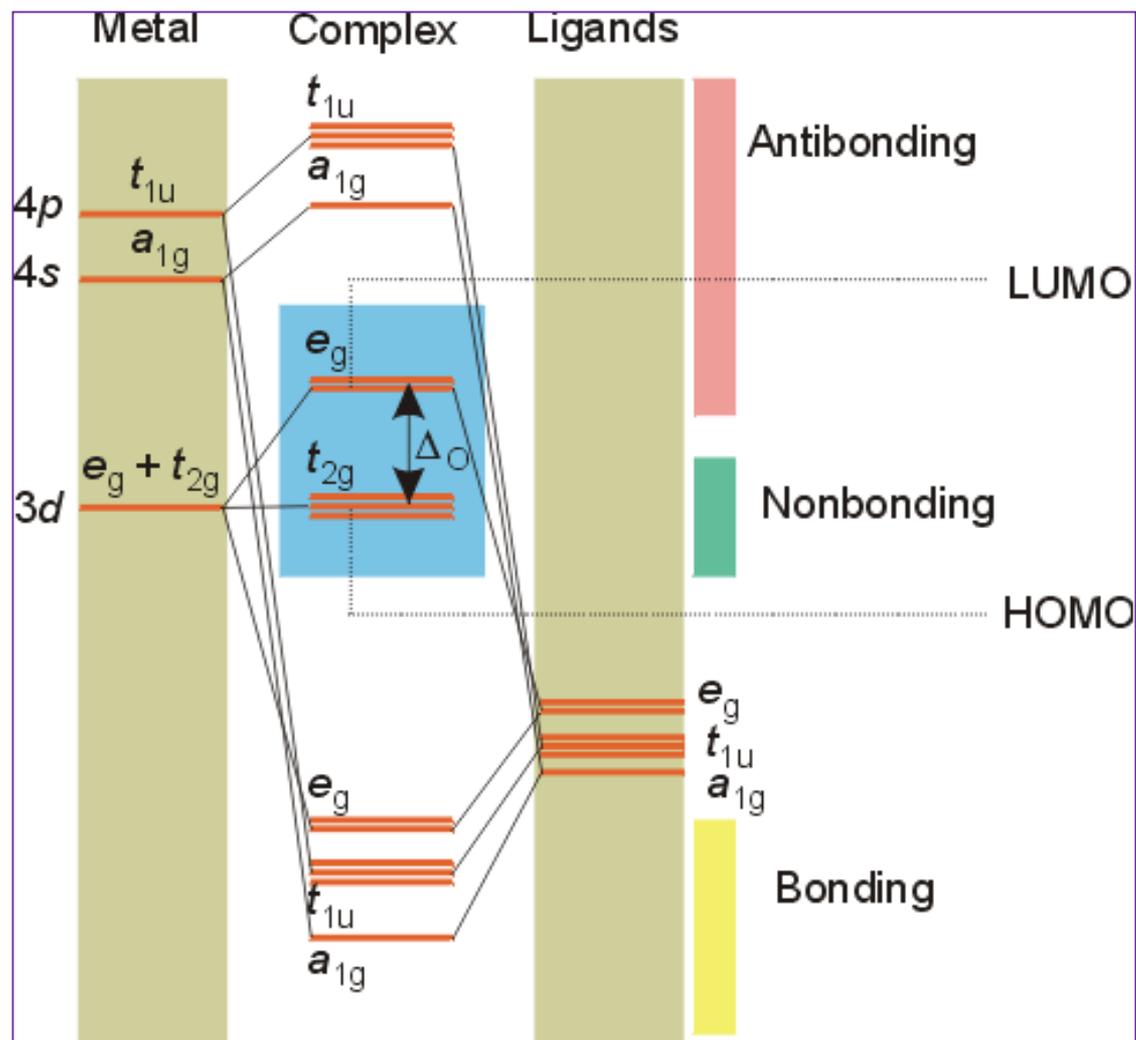
Sistema completamente determinato. La soluzione dell'equazione di Schrödinger per la funzione d'onda elettronica è condotta mediante l'uso di armoniche sferiche (parte angolare)



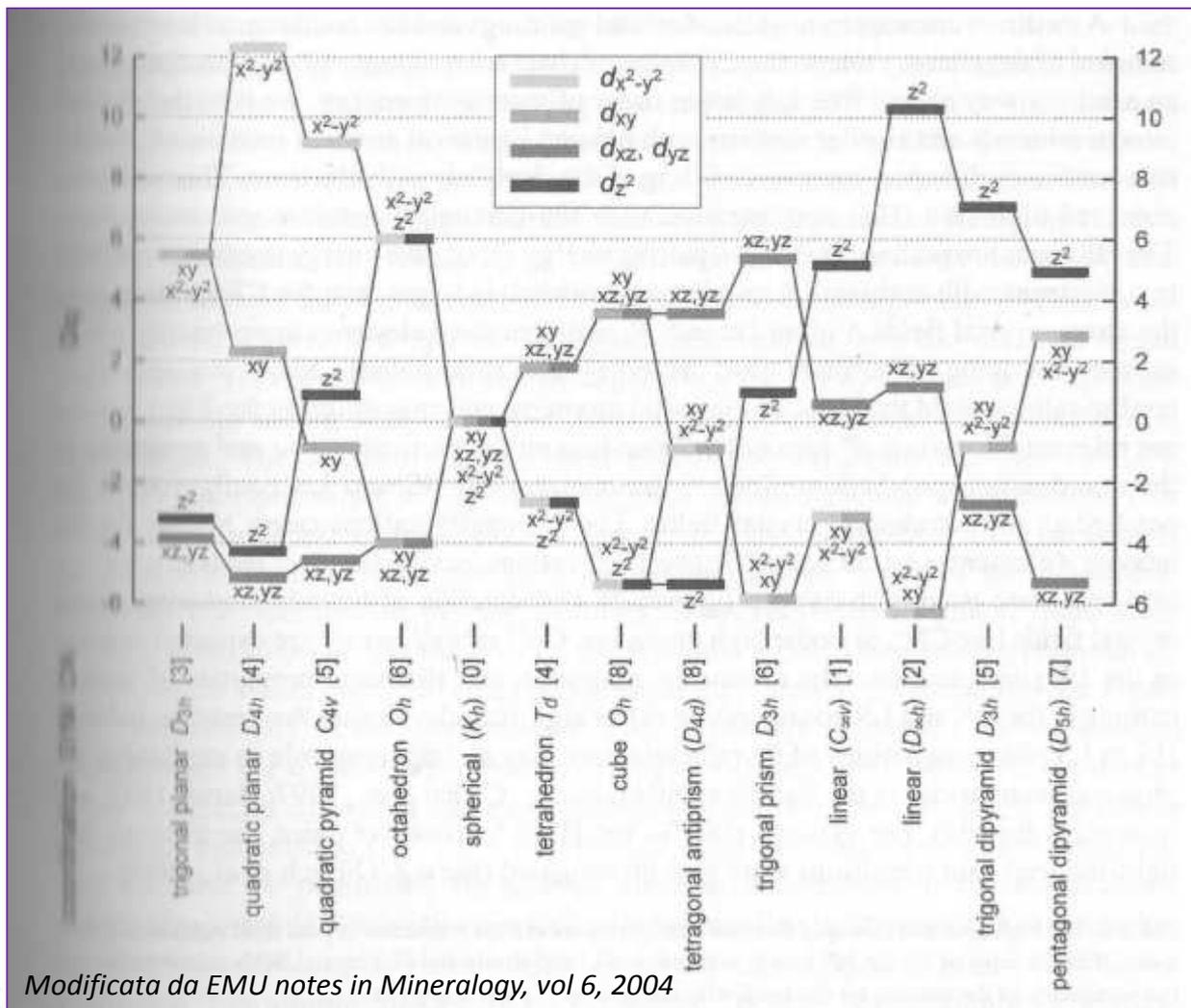
## Origine della separazione di campo cristallino (aspetto fisico)



## Origine della separazione di campo cristallino (aspetto quantistico)

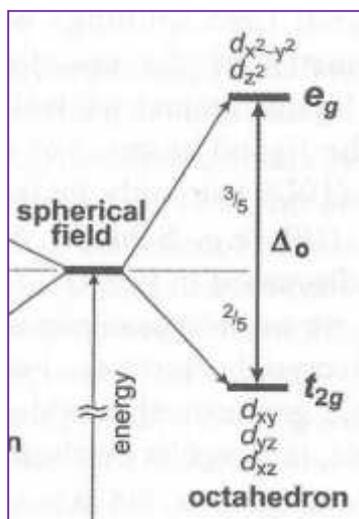


## Coordinationi differenti da quella ottaedrica



Modificata da EMU notes in Mineralogy, vol 6, 2004

## La separazione dei livelli indotta dal Campo Cristallino (CFSE) Metalli di transizione



$3d^N$	Octahedron ( $O_h$ )						Tetrahedron ( $T_d$ )					
	high-spin			low-spin			high-spin			low-spin		
	$t_{2g}$	$e_g$	CFSE	$t_{2g}$	$e_g$	CFSE	$e$	$t_2$	CFSE	$e$	$t_2$	CFSE
$3d^0$			0						0			
$3d^1$	↑		$2/5 \Delta_0$	—		—	↑		$3/5 \Delta_t$	—		—
$3d^2$	↑ ↑		$4/5 \Delta_0$	—		—	↑ ↑		$6/5 \Delta_t$	—		—
$3d^3$	↑ ↑ ↑		$6/5 \Delta_0$	—		—	↑ ↑ ↑	↑	$4/5 \Delta_t$	↑ ↑		$9/5 \Delta_t$
$3d^4$	↑ ↑ ↑	↑	$3/5 \Delta_0$	↓ ↑ ↑		$8/5 \Delta_0$	↑ ↑	↑ ↑	$2/5 \Delta_t$	↓ ↑	↑	$12/5 \Delta_t$
$3d^5$	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0	↓ ↑ ↑		$10/5 \Delta_0$	↑ ↑	↑ ↑ ↑	0	↓ ↑	↑	$10/5 \Delta_t$
$3d^6$	↓ ↑ ↑	↑ ↑	$2/5 \Delta_0$	↓ ↑ ↑		$12/5 \Delta_0$	↓ ↑	↑ ↑ ↑	$3/5 \Delta_t$	↓ ↑	↑ ↑	$8/5 \Delta_t$
$3d^7$	↓ ↑ ↑	↑ ↑	$4/5 \Delta_0$	↓ ↑ ↑	↑	$9/5 \Delta_0$	↓ ↑	↑ ↑ ↑	$6/5 \Delta_t$	—		—
$3d^8$	↓ ↑ ↑	↑ ↑	$6/5 \Delta_0$	—		—	↓ ↑	↓ ↑ ↑	$4/5 \Delta_t$	—		—
$3d^9$	↓ ↑ ↑	↓ ↑	$3/5 \Delta_0$	—		—	↓ ↑	↓ ↑ ↑	$2/5 \Delta_t$	—		—
$3d^{10}$	↓ ↑ ↑	↓ ↑	0	—		—	↓ ↑	↓ ↑ ↑	0	—		—

Modificate da EMU notes in Mineralogy, vol 6, 2004

L'applicazione della soluzione monoelettronica all'interpretazione delle transizioni nel visibile (colore delle sostanze) **NON** è sufficiente a fornire predizioni affidabili.

Nell'approccio seguito, è stata trascurata l'**interazione interelettronica**. Occorre inserire i contributi fin qui trascurati: le interazioni elettrone-elettrone, spin-orbita, e spin-spin

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{spher}} + \mathbf{H}_{\text{ee}} + \mathbf{H}_{\text{CF}} + \mathbf{H}_{\text{SO}} + \mathbf{H}_{\text{SS}}$$

La presenza del termine interelettronico ha come effetto la separazione degli  $nd^N$  stati degeneri relativi agli  $N$  elettroni nella shell  $nd$  in multipletti degeneri di molteplicità minore

La presenza del termine spin orbita ha come effetto la separazione degli stati degeneri all'interno di un multipletto elettronico

La presenza del termine spin spin ha come effetto la separazione degli stati degeneri all'interno di un multipletto spin orbita

I tre effetti si aggiungono a quello già visto di **campo cristallino**

Si generano dunque tre casi:

### Campo forte

$$E_{CF} > E_{ee} > E_{SO} \gg E_{SS}$$

### Campo medio

$$E_{CF} \sim E_{ee} \gg E_{SO} \gg E_{SS}$$

*Elementi di transizione*

### Campo debole

$$E_{SO} > E_{ee} \sim E_{CF} \gg E_{SS}$$

*REE, attinidi*

La soluzione dell'equazione di Schroedinger nel caso multielettronico sono simili a funzioni d'onda monolettroniche (tipo H) accoppiate per formare multipletti

Questo permette di risolvere la parte sferica dell'hamiltoniano (come in precedenza)

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{spher}} + \mathbf{H}_{ee} + \mathbf{H}_{CF} + \mathbf{H}_{SO} + \mathbf{H}_{SS}$$





Due differenti schemi di accoppiamento

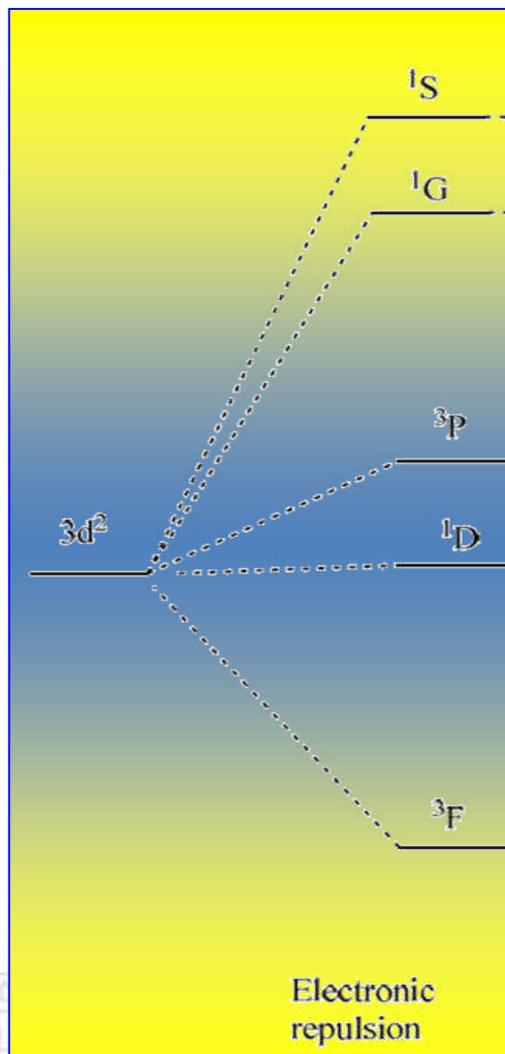
**Russell Saunders**  
*elementi di transizione*

**JJ**  
*REE e attinidi*

L'applicazione dell'opportuno schema di accoppiamento permette di derivare i **termini spettroscopici**



## Un esempio



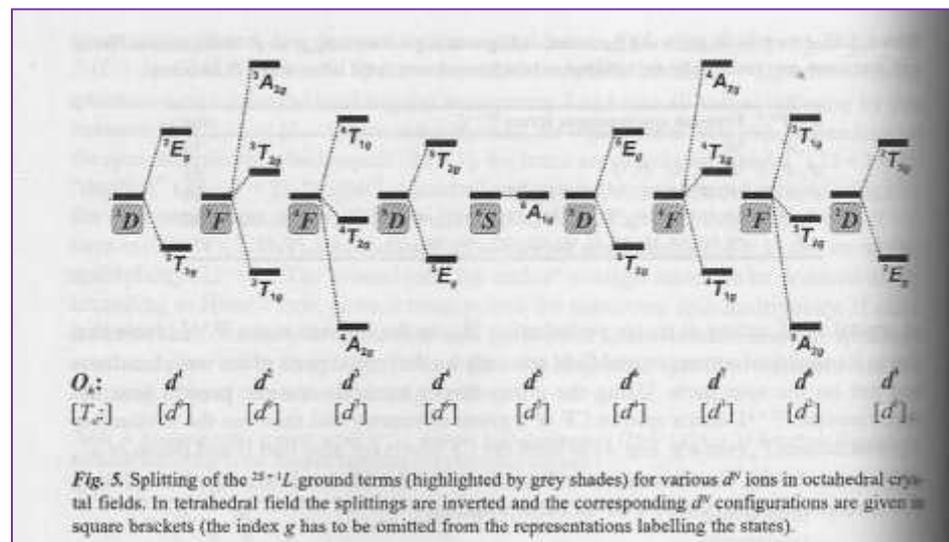
$d^N, d^{10-N}$	Free-ion spectroscopic terms $^{2S+1}L$	$deg_{tot}$
$d^1, d^9$	$^2D$	10
$d^2, d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$	45
$d^3, d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D_{g^o}, ^2D_{g^e}, ^2P$	120
$d^4, d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F_{g^o}, ^3F_{g^e}, ^3D, ^3P_{g^o}, ^3P_{g^e}, ^1I, ^1G_{g^o}, ^1G_{g^e}, ^3F, ^1D_{g^o}, ^1D_{g^e}, ^1S_{g^o}, ^1S_{g^e}$	210
$d^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G_{g^o}, ^2G_{g^e}, ^2F_{g^o}, ^2F_{g^e}, ^2D_{g^o}, ^2D_{g^e}, ^2D_{g^o}, ^2P, ^2S$	252

Modificata da EMU notes in Mineralogy, vol 6, 2004

## La presenza del campo cristallino: discesa in simmetria

Quando lo ione non può più essere considerato in simmetria sferica, e agisce un campo cristallino, i livelli degeneri contenuti nel termine sono separati per simmetria. Ad esempio, in campo ottaedrico

Term ( $L$ )	CF states
$S$	$A_{1g}$
$P$	$T_{1g}$
$D$	$E_g, T_{2g}$
$F$	$A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}$
$G$	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$
$H$	$E_g, T_{1g}, T_{1g}, T_{2g}$
$I$	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, T_{2g}$

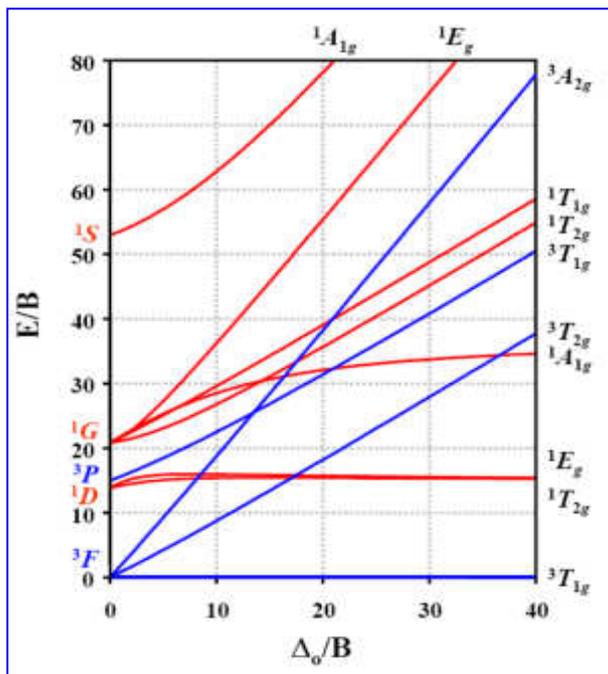


Modificate da EMU notes in Mineralogy, vol 6, 2004

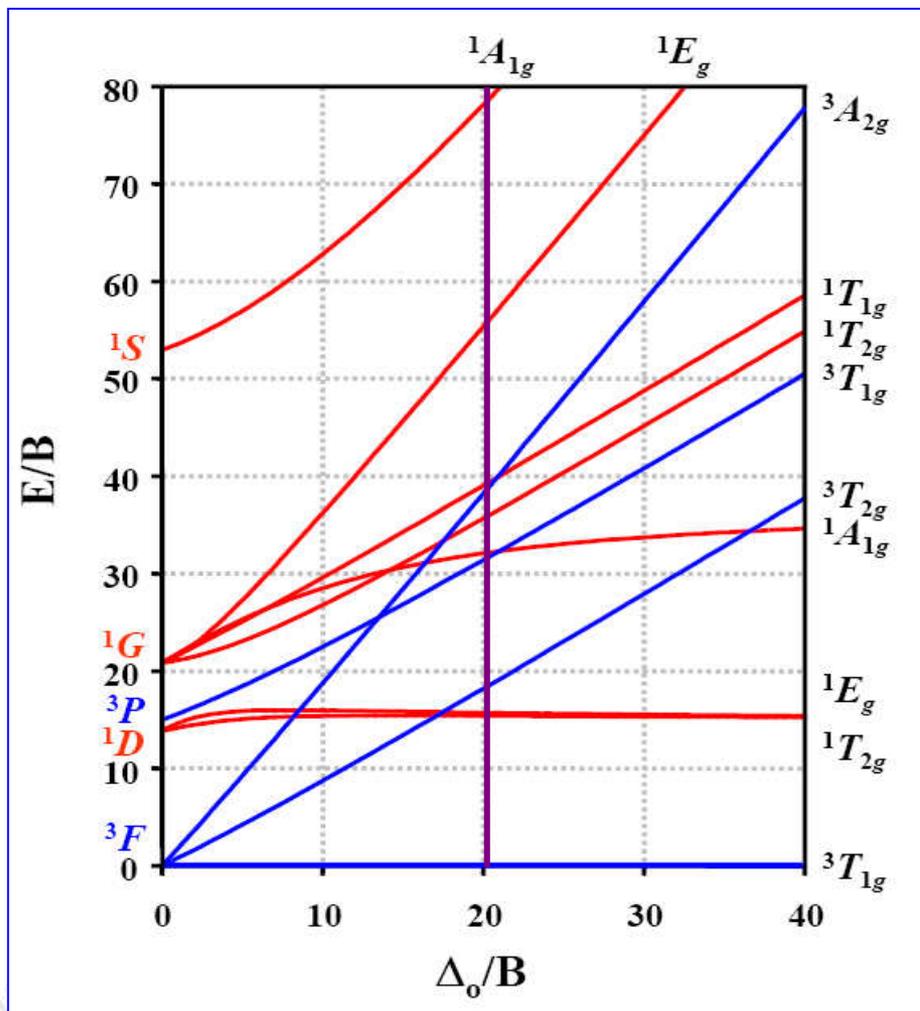
## I diagrammi di Tanabe e Sugano

Una volta che la simmetria sferica è rimossa da quella ottaedrica, l'unico parametro (a parità di geometria di coordinazione) che può variare è la distanza tra il catione e gli anioni, che a sua volta provoca (come in precedenza) maggiore o minore separazione tra i termini.

Un metodo semplice per visualizzare cosa sta accadendo è costituito dai **Diagrammi di Tanabe e Sugano**  
Con questo formalismo si interpretano agevolmente gli **spettri elettronici (UV e VIS)**



## Come si legge un diagramma di Tanabe e Sugano



- In ordinata cresce l'energia di separazione fra termini
- In ascissa cresce la separazione ottaedrica (forza del campo cristallino)
- Entrambi gli assi presentano valori normalizzati per un parametro B (integrale di Racah)
- In blu gli stati di tripletto, in rosso quelli di singoletto

### Take home message

La teoria del campo cristallino permette di descrivere in un unico sistema sia le transizioni elettroniche nel VIS, sia la molteplicità di spin di un sistema ( $n^\circ$  elettroni spaiati) in funzione di simmetria e forza di legame



## Ingredienti

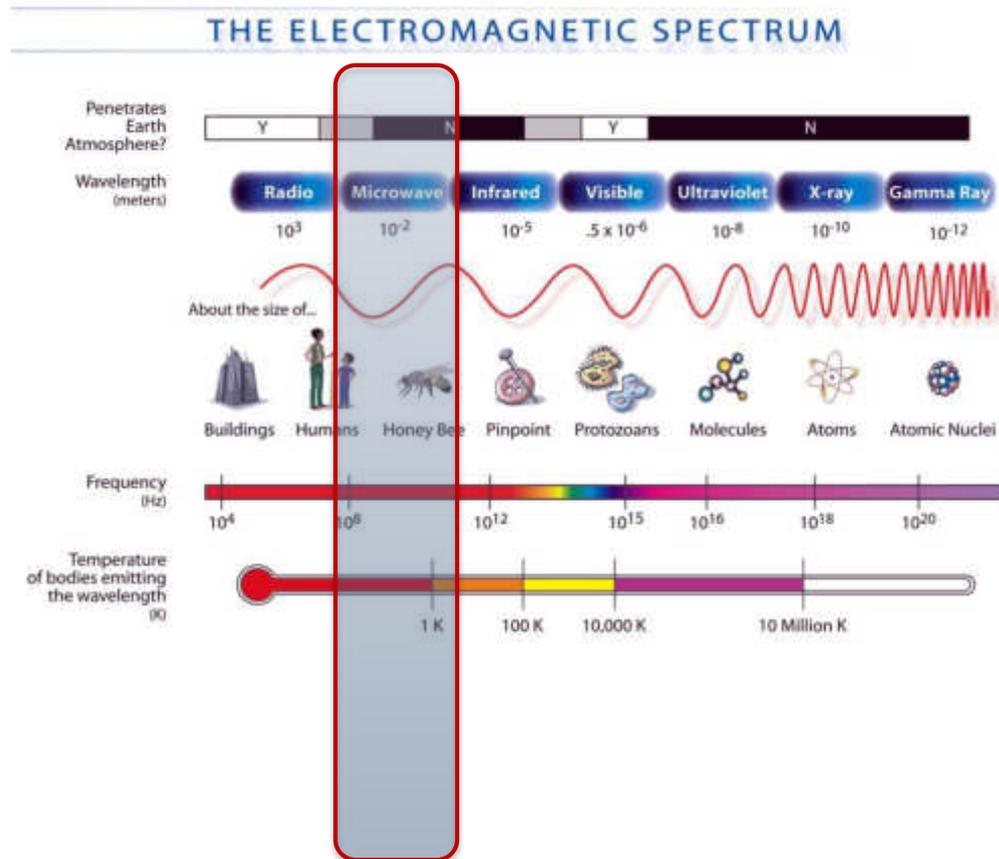
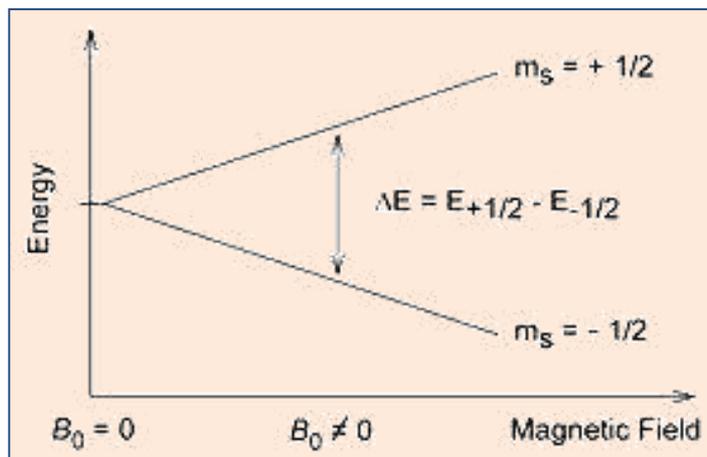
- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

## Esempi

- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone
  - i campioni concentrati

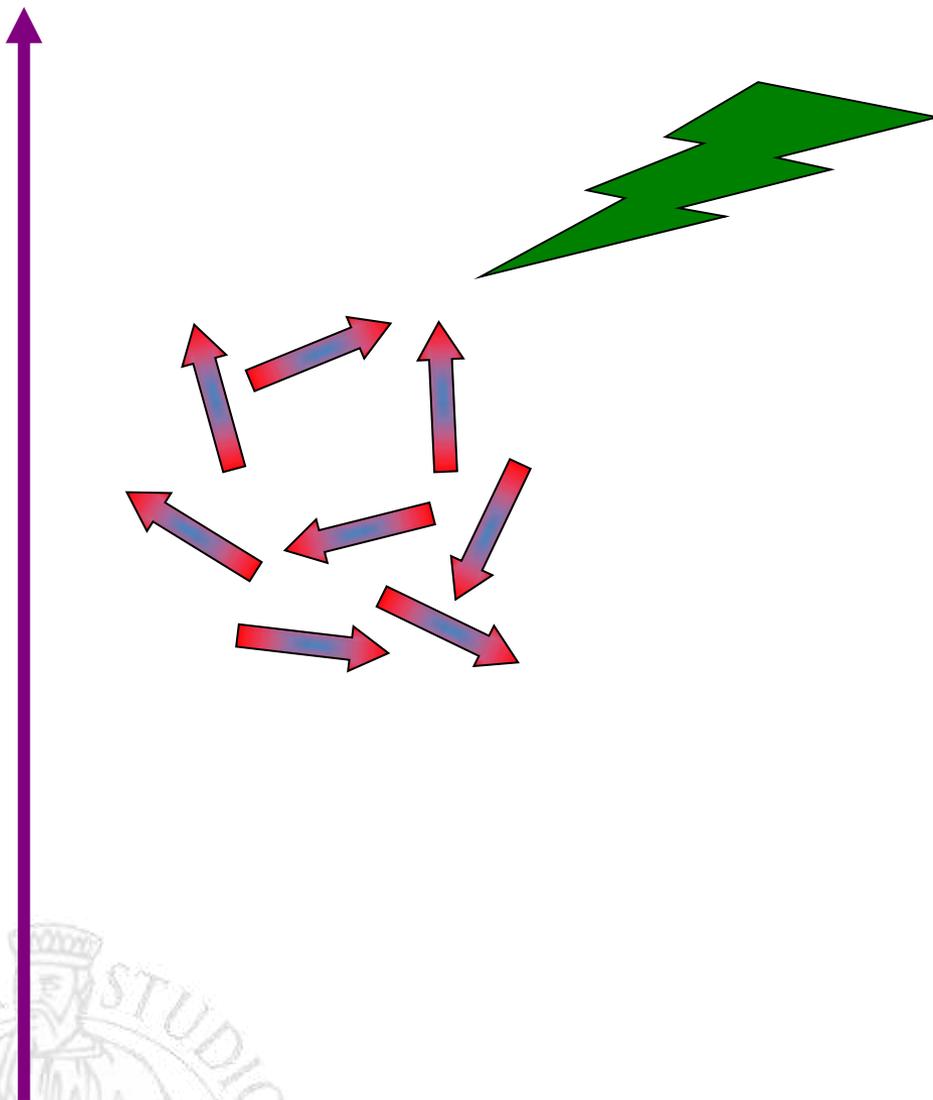


## Risonanza Paramagnetica Elettronica (EPR)



radiazione di microonde

## L'effetto Zeeman: aspetti fisici

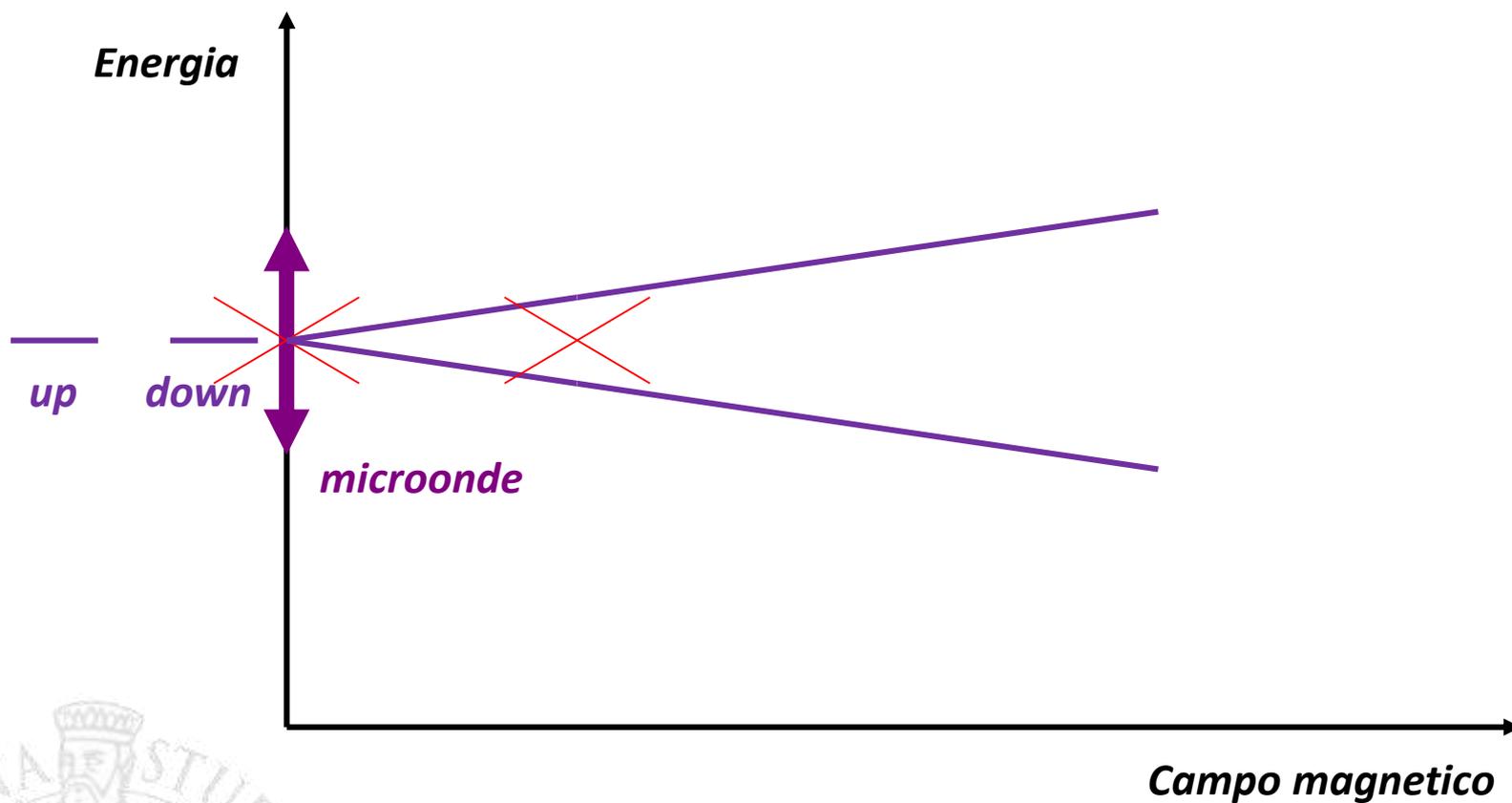


*In assenza di campo magnetico  
Spin up e spin down indistinguibili!*

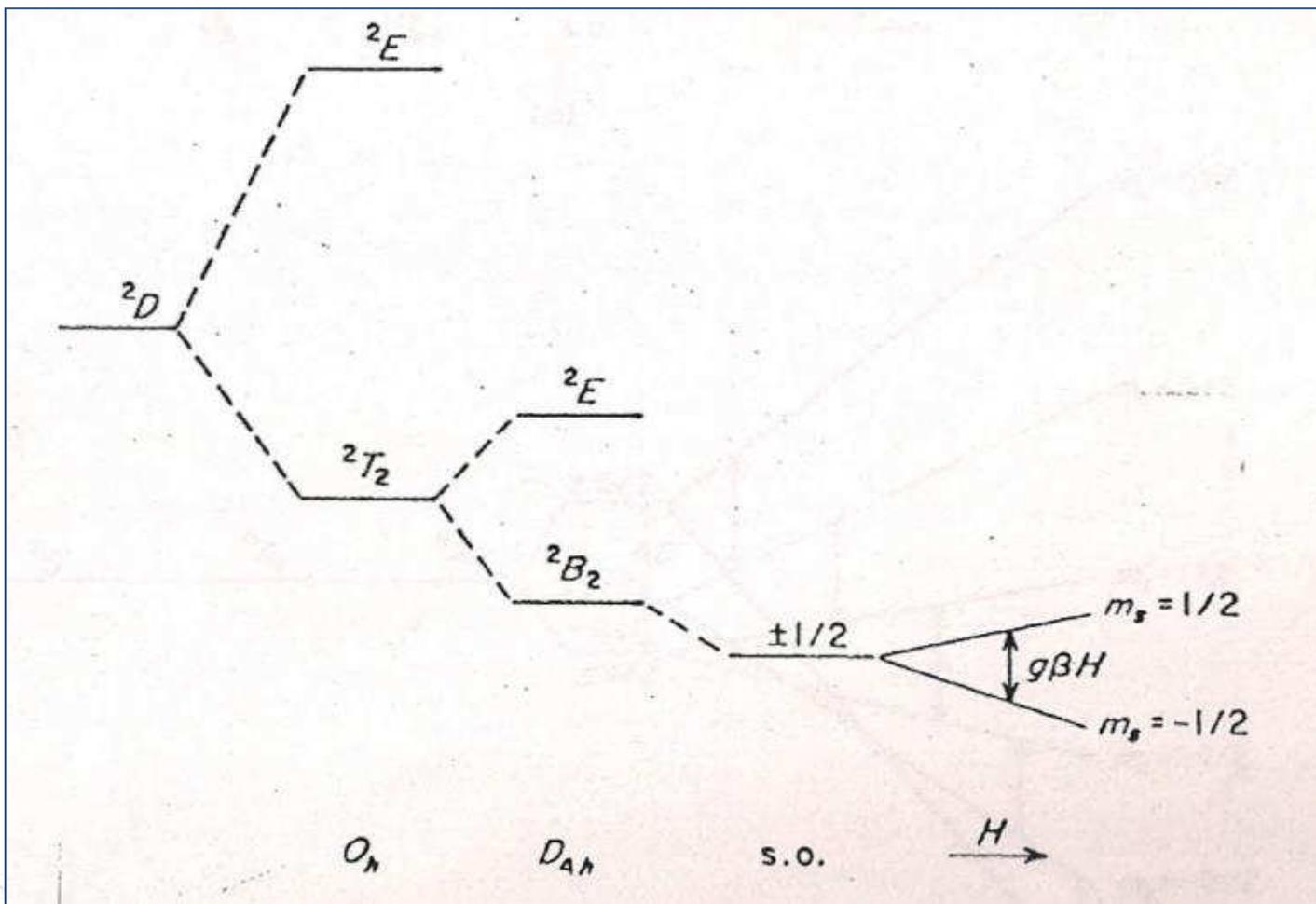
*In presenza di campo magnetico  
Spin up e spin down distinguibili!*

*In presenza di microonde alcuni  
Elettroni possono cambiare spin*

## L'effetto Zeeman



## Interazione Zeeman Elettroni in metalli di transizione – ioni $d^1$ e $d^9$



RI

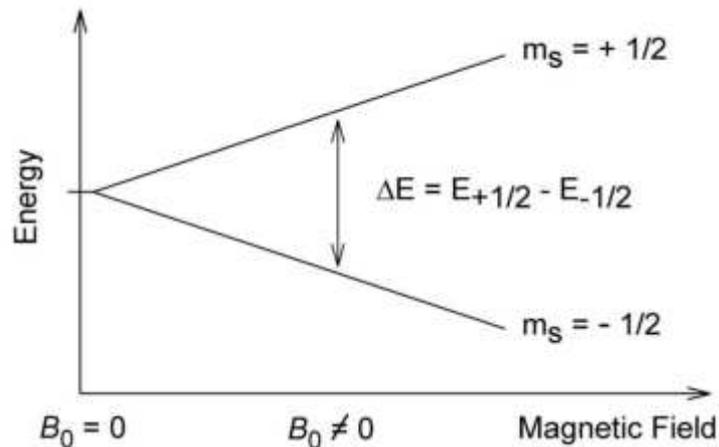
CF  
(ottaedrico)

CF  
(tetragonale)

s.o.

Campo magnetico

## Interazione Zeeman Hamiltoniano di Spin



La parte evidenziata somiglia in modo impressionante al formalismo per un elettrone libero. Pertanto, si adotta un hamiltoniano approssimato (si trascurano tutti i contributi di repulsione interelettronica, campo cristallino e spin orbita).

Tale formalismo è detto **hamiltoniano di spin**

## L'interazione Zeeman: aspetti formali

Il momento magnetico associato ad uno spin è dato da

$$\mu_e = -g_e \mu_B m_s$$

dove

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

**g~2**

L'energia associata a ciascuno tra due livelli indotti per effetto Zeeman è

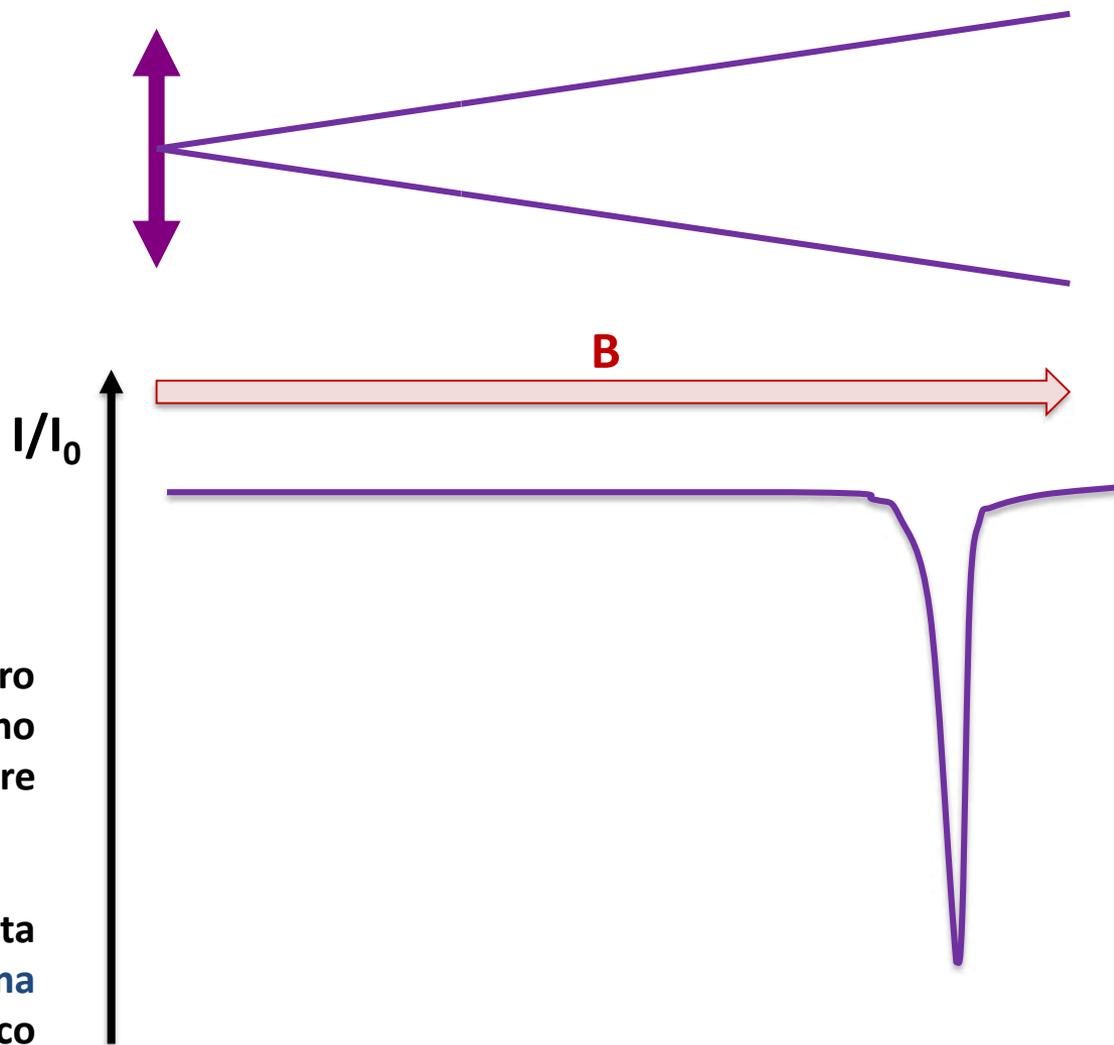
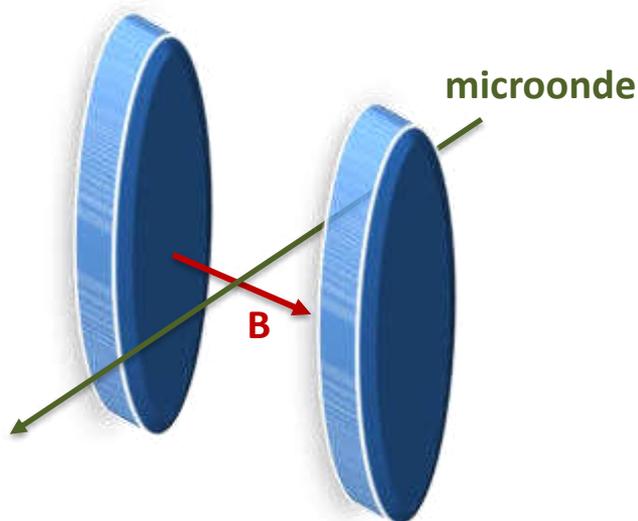
$$E_{Zeeman} = -g_e \mu_B m_s B_z$$

Dato che  $m_s$  per un elettrone può assumere solo due valori:  $+1/2$  e  $-1/2$ ,  
l'energia associata alla transizione

$$E_{\uparrow} = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B_z$$

$$E_{\downarrow} = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_z$$

$$DE = E_{\downarrow} - E_{\uparrow} = g_e \mu_B B_z$$



Nel grafico intensità trasmessa contro campo magnetico in realtà osserviamo una **variazione di energia** (come nelle altre spettroscopie)

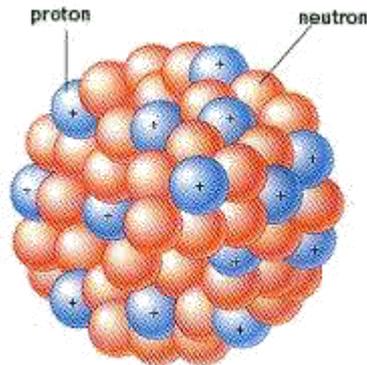
Per convenzione, lo spettro EPR si riporta in grafico come **derivata prima** dell'intensità rispetto al campo magnetico contro il campo stesso

## Hamiltoniano di spin

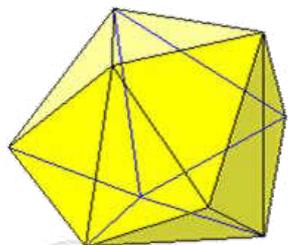
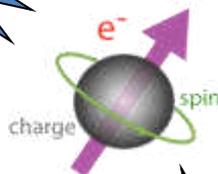
Lo spin di un elettrone  
può interagire con:



**elettroni:**  
interazione fine  
interazione di campo  
cristallino

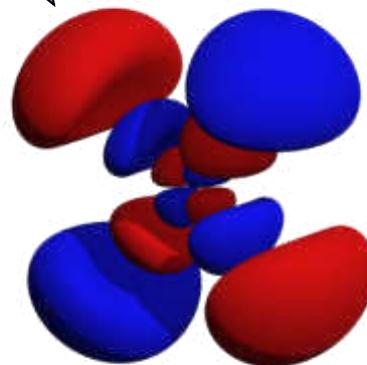


**nuclei:**  
interazione iperfine



**Il tutto sempre in  
funzione della  
simmetria!**

**orbitali:**  
interazione spin orbita



## L'interazione iperfine

$$\hat{H}_{HF}^{iso} = a \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = a \hat{\mathbf{S}}^T \hat{\mathbf{I}}$$

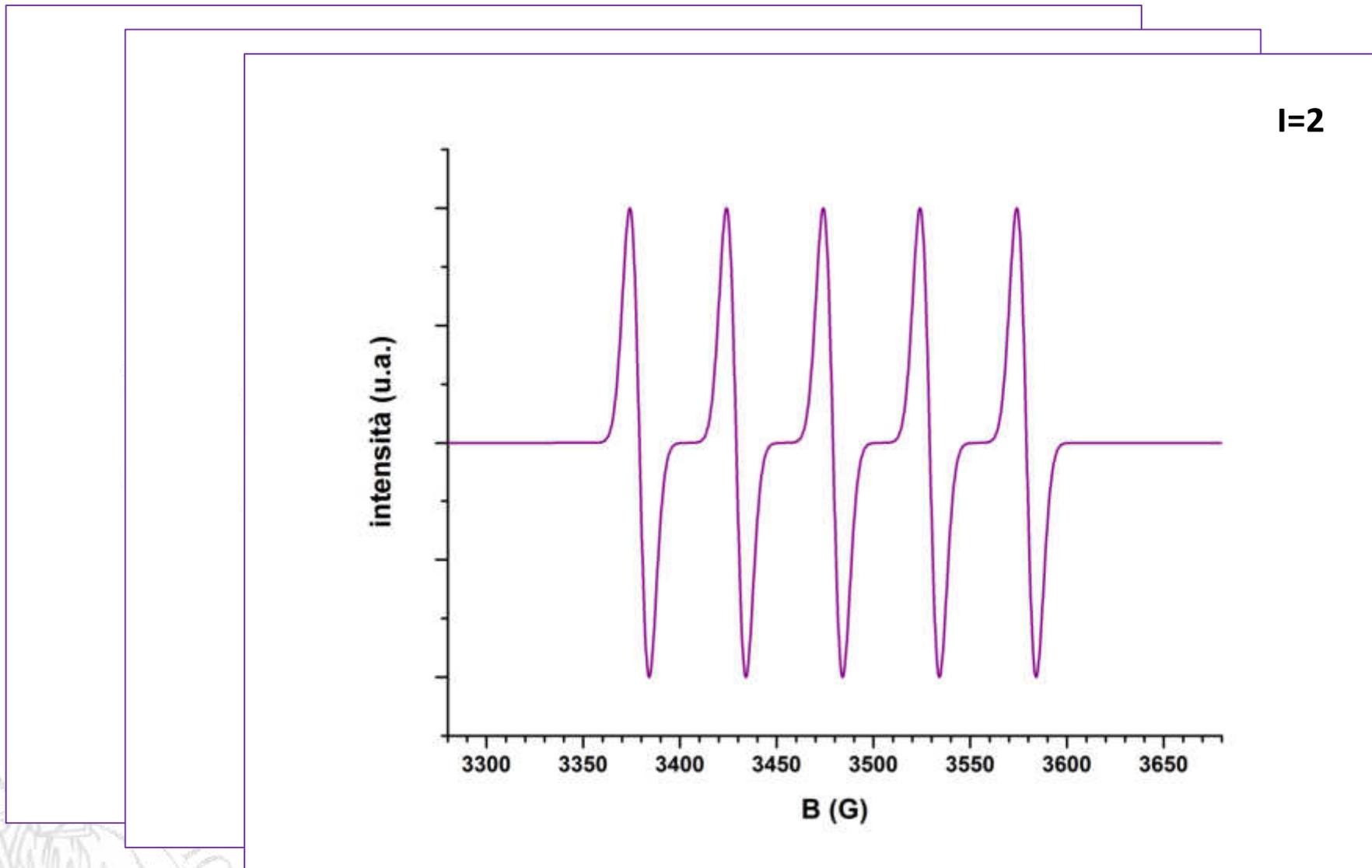
$$a = \frac{2}{3} \mu_0 \mu_B \mu_N |\psi(0)|^2$$

**Negli ioni con nuclei magnetici, la loro interazione genera la presenza di numerose righe equivalenti, la cui molteplicità è data dalla relazione**

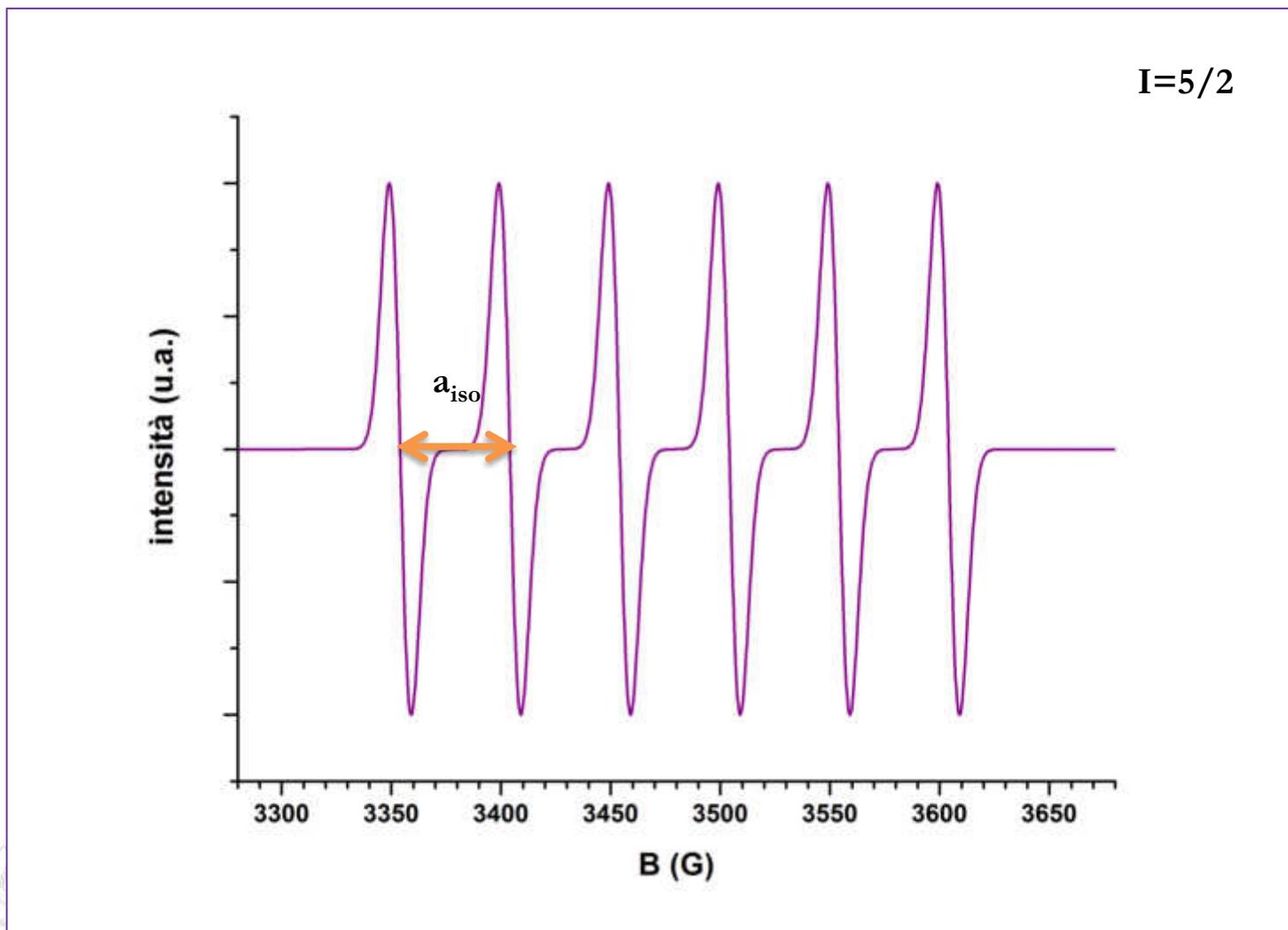
$$n_{livelli}^{iperfine} = 2(2I + 1)$$

$$n_{transizioni}^{iperfine} = 2I + 1$$

## L'interazione iperfine



## L'interazione iperfine



## L'interazione spin orbita

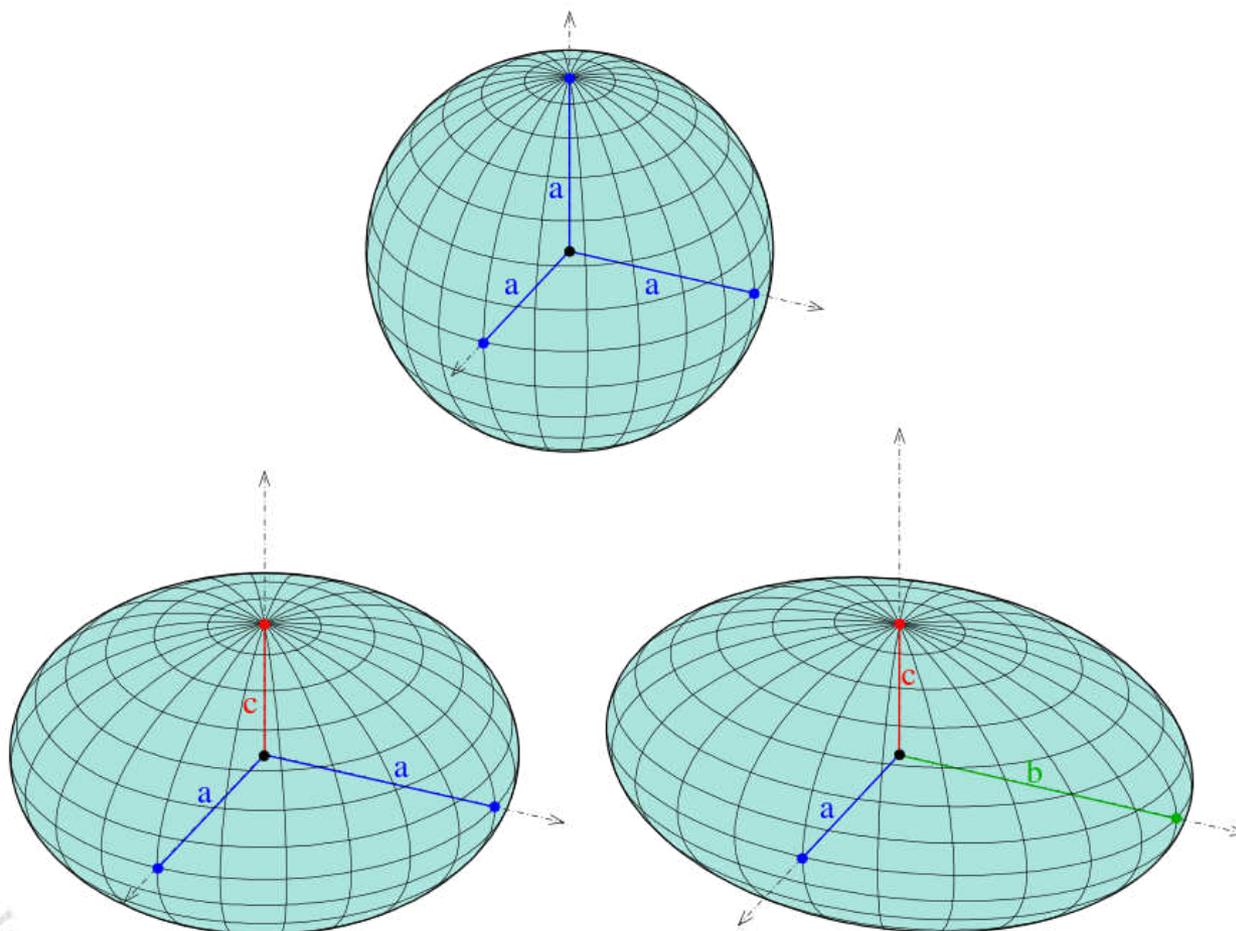
$$\hat{H}_Z + \hat{H}_{SO} = \mu_B \begin{pmatrix} B_x & & \\ & B_y & \\ & & B_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{yx} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \mu_B \mathbf{B}^T \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}}$$

$$\hat{H}_{HF} + \hat{H}_{SO} = \begin{pmatrix} S_x & & \\ & S_y & \\ & & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{yx} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}} = \hat{\mathbf{S}}^T (a\mathbf{I} + \mathbf{T}) \hat{\mathbf{I}}$$

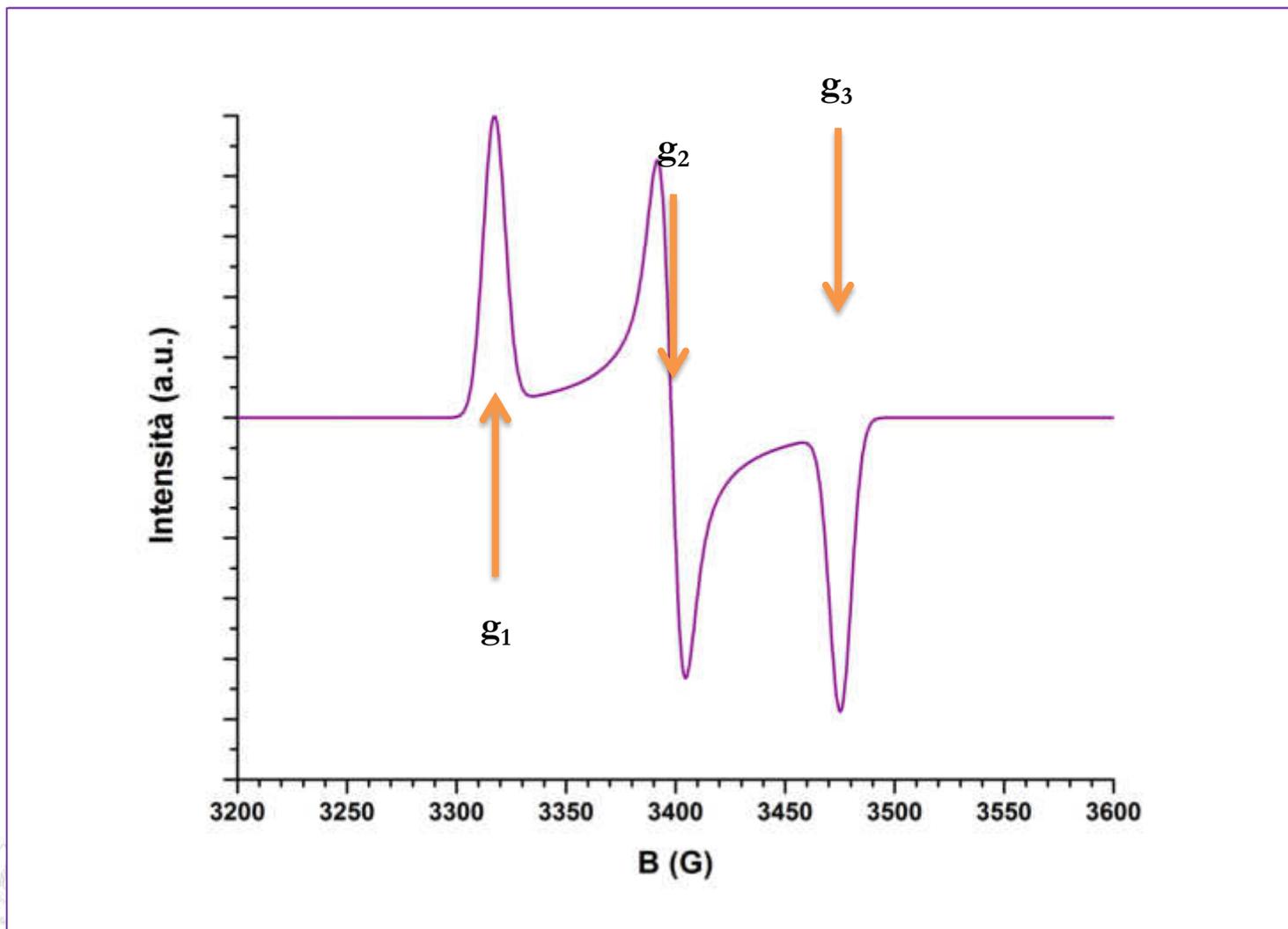
Le interazioni Zeeman e iperfine diventano anisotropiche

## L'interazione spin orbita

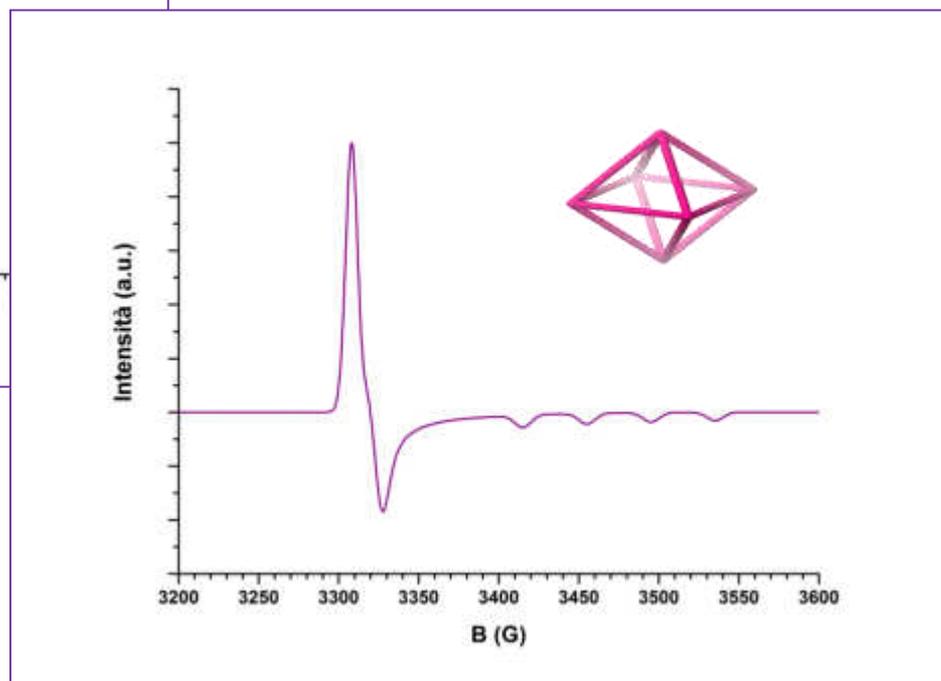
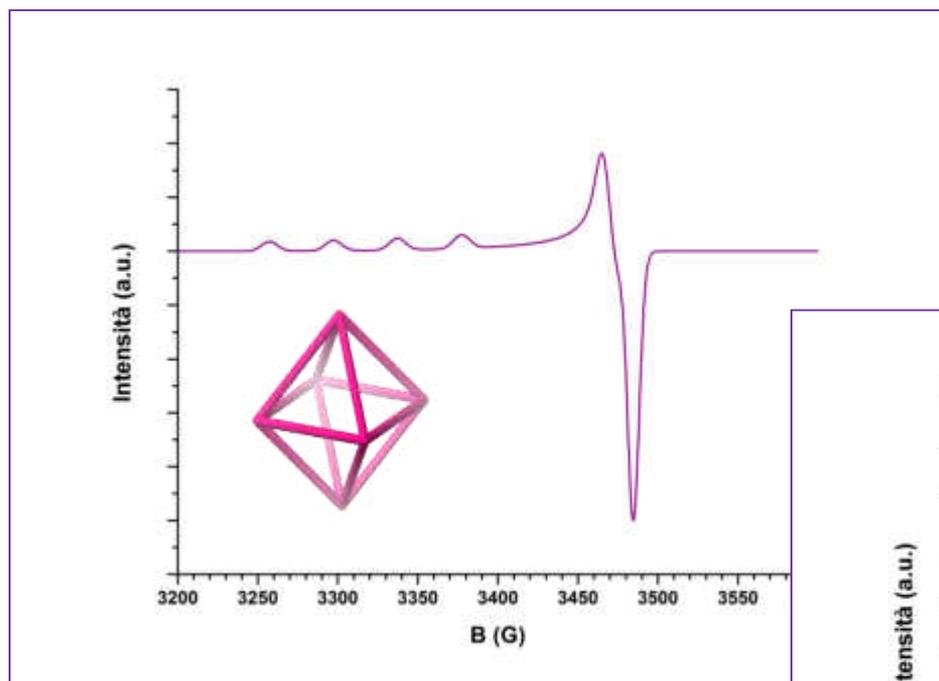
Descrive la simmetria del sito all'interno del quale è ospitato il centro paramagnetico



## L'interazione spin orbita



## L'interazione spin orbita





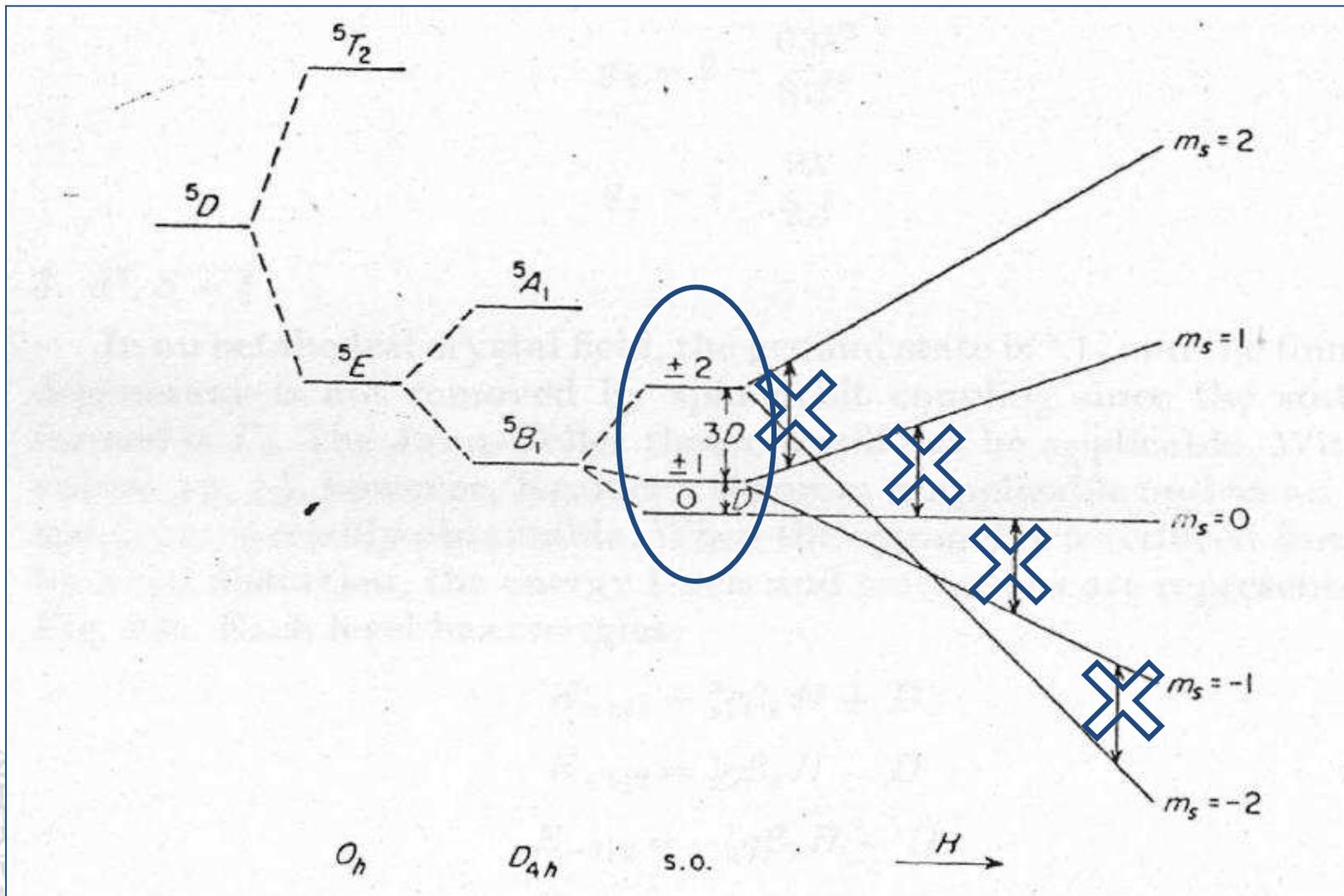
## Interazione fine Il teorema di Kramer

Ogni sistema dotato di un numero dispari di elettroni esibirà almeno una doppia degenerazione in assenza di campo magnetico esterno applicato.

Questo significa che, per i sistemi con numero **pari** di elettroni (i.e.  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^8$ ), potranno avvenire risoluzioni complete della degenerazione dovute a CF, repulsione interelettronica, SO. Dato che le energie in gioco in questi processi sono di solito molto grandi, **la determinazione del segnale EPR per sistemi a spin pari è di norma impossibile**

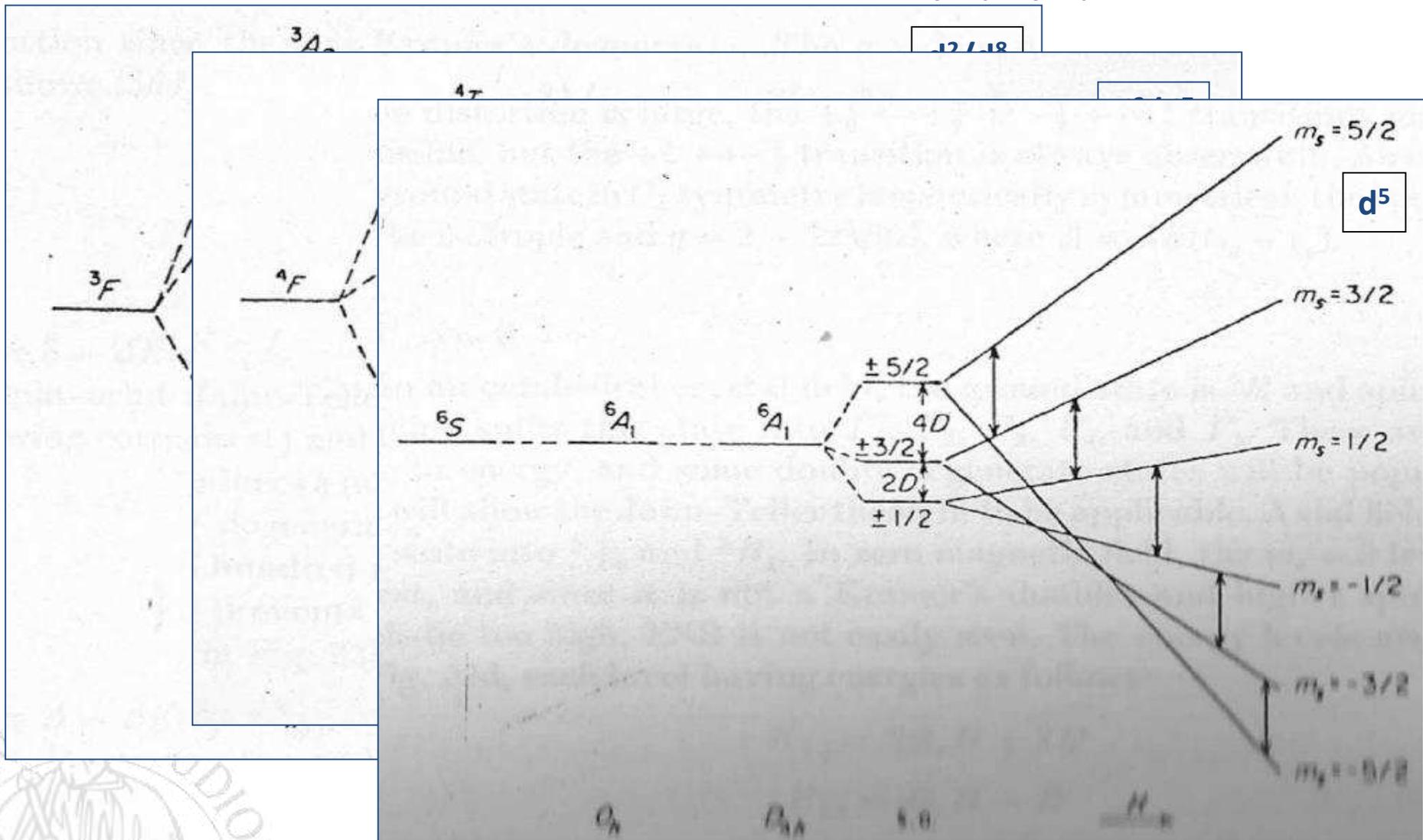


## Interazione fine Elettroni in metalli di transizione – ioni $d^4$ e $d^6$



## Interazione fine

Elettroni in metalli di transizione – ioni  $d^2/d^8$ ,  $d^3/d^7$ ,  $d^5$



## L'interazione fine

$$\hat{H}_F = \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{yx} & D_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}}$$

Negli ioni con più elettroni, la loro interazione genera la presenza di numerose righe equivalenti, la cui molteplicità è data dalla relazione

$$n_{\text{livelli}}^{\text{fine}} = 2S + 1$$

$$n_{\text{transizioni}}^{\text{fine}} = 2S$$

## Mineralogia ed EPR

Ioni paramagnetici nei minerali comunemente studiati mediante EPR

<i>Ione</i>	<i>S</i>	<i>I</i>
Ti(III)	$\frac{1}{2}$	0
V(IV)	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$
Cr(III)	$\frac{3}{2}$	0, $\frac{3}{2}$
Mn(II)	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$
Fe(III)	$\frac{5}{2}$	0
Co(II)	$\frac{1}{2}$ , $\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$
Cu(II)	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$



## Ingredienti

- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

## Esempi

- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone
  - i campioni concentrati



## Alcune definizioni utili:

**Suscettività magnetica** – risposta quantitativa di un materiale ad un campo magnetico esterno

**Diamagnetiche** – sostanze che sono respinte dal campo esterno – *risposta non dipende da T*

**Paramagnetiche** – sostanze che sono attratte dal campo magnetico esterno – *risposta dipende da T*

**Magnetizzazione** – momento magnetico per unità di volume

$$M = \chi H$$

**Ferromagnetiche** – sostanze che presentano interazioni su scala molecolare tali che i momenti magnetici sono allineati in modo parallelo anche in assenza di campo

**Antiferromagnetiche** - sostanze che presentano interazioni su scala molecolare tali che i momenti magnetici sono allineati in modo antiparallelo anche in assenza di campo

**Ferrimagnetiche** - sostanze che presentano interazioni su scala molecolare tali che i momenti magnetici sono allineati in modo antiparallelo anche in assenza di campo ma le due magnetizzazioni antiparallele non sono bilanciate



## Sostanze paramagnetiche

Sostanze nelle quali sono presenti elettroni spaiati

### Legge di Curie

$$\chi = C/T$$

**C = costante di Curie**

**Alcune relazioni utili**

$$\mu_{eff} = \sqrt{\left(\frac{3k}{N}\right)(\chi T)^{1/2}} = [g^2 S(S + 1)]^{1/2} \mu_B$$

**$\mu_{eff}$  = momento magnetico effettivo**

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S + 1)}{3kT}$$

NB – tutti gli elettroni situati in orbitali pieni contribuiscono a formare un diamagnetismo non dipendente da T che si somma algebricamente al contributo paramagnetico



## coordinazione ottaedrica

S=1/2	d1	V(IV), Ti(III), ...
	d5 LS	Fe(III), Mn(II), ...
	d7 LS	Co(II), ...
	d9	Cu(II), ...
S=1	d2	V(III), ...
	d4 LS	Mn(III), Cr(II), ...
	d8	Ni(II), ...
S=3/2	d3	Cr(III), ...
	d7 HS	Co(II), ...
S=2	d4 HS	Mn(III), Cr(II), ...
	d6 HS	Fe(II), ...
S=5/2	d5 HS	Mn(II), Fe(III), ...

Ma anche

S=0	d6 LS	Fe(II), ...
	d10	Cu(I), Zn(II), ...





## coordinazione ottaedrica

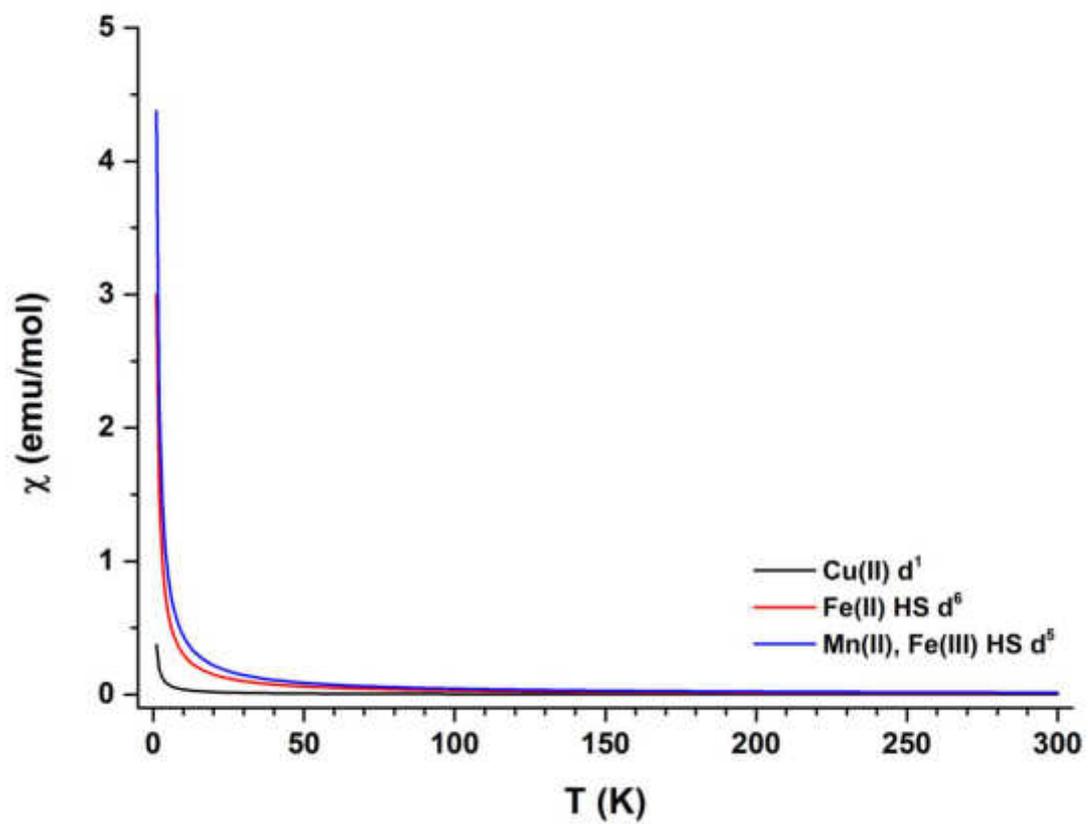
S=1/2	d1	V(IV), <b>Ti(III)</b> , ...
	d5 LS	<b>Fe(III), Mn(II)</b> , ...
	d7 LS	<b>Co(II)</b> , ...
	d9	<b>Cu(II)</b> , ...
S=1	d2	V(III), ...
	d4 LS	Mn(III), Cr(II), ...
	d8	Ni(II), ...
S=3/2	d3	<b>Cr(III)</b> , ...
	d7 HS	<b>Co(II)</b> , ...
S=2	d4 HS	Mn(III), Cr(II), ...
	d6 HS	Fe(II), ...
S=5/2	d5 HS	<b>Mn(II), Fe(III)</b> , ...

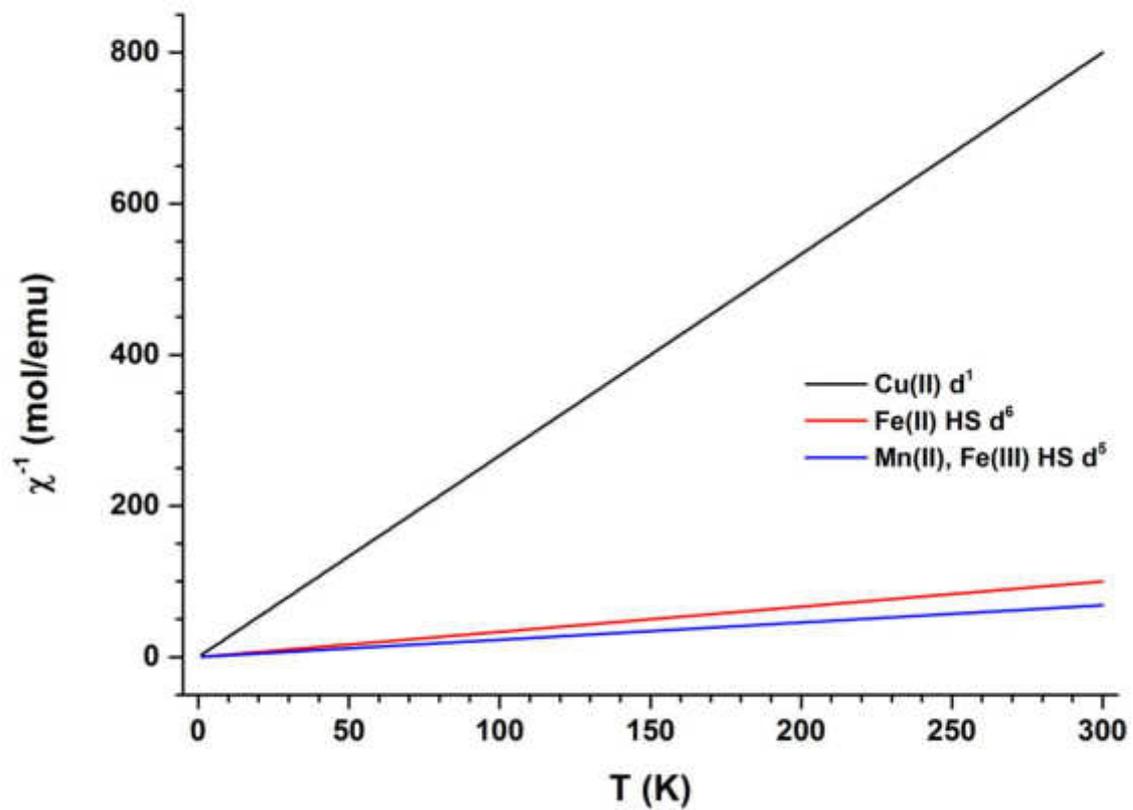
**Ioni EPR attivi**

Ma anche

S=0	d6 LS	Fe(II), ...
	d10	Cu(I), Zn(II), ...









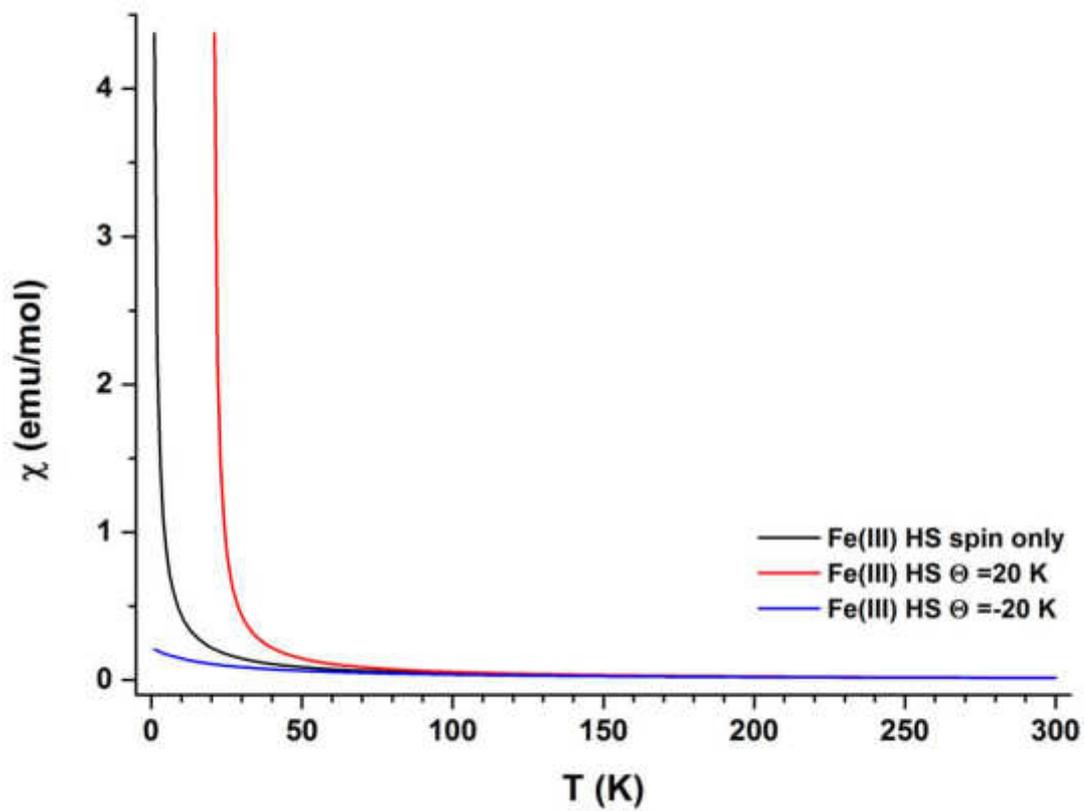
## Interazione con ioni magnetici prossimali

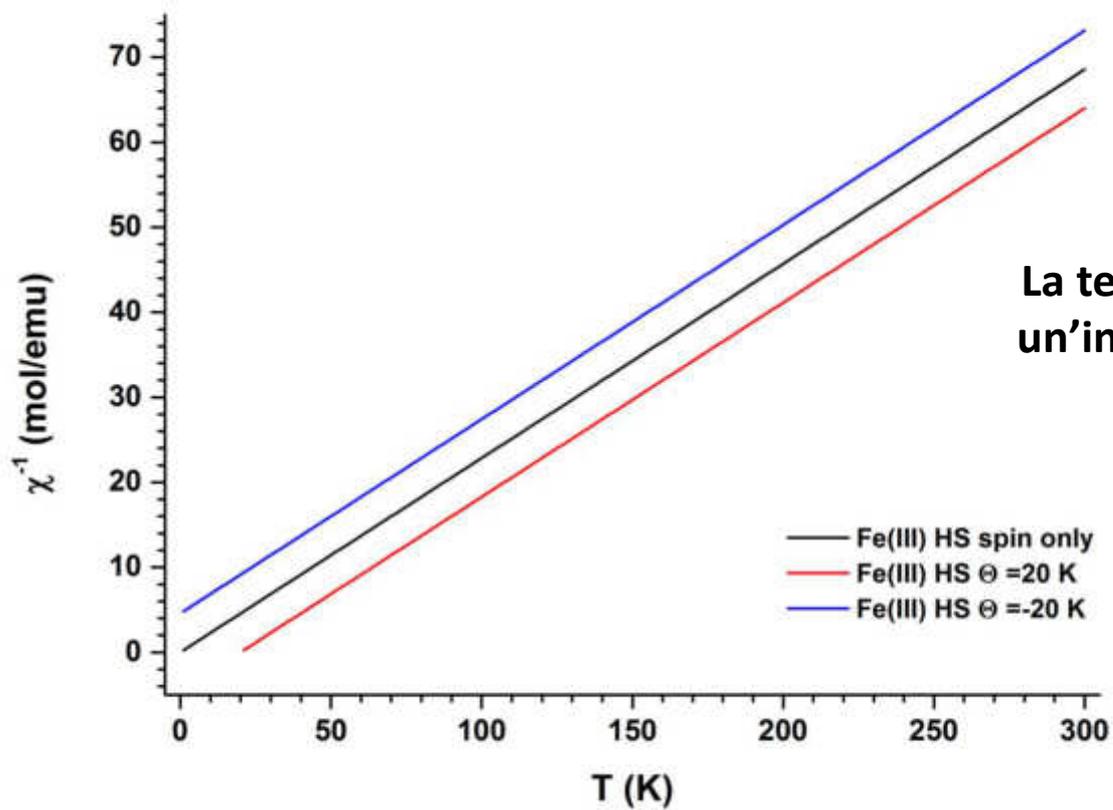
### Legge di Curie-Weiss

$$\chi = C / (T - \Theta)$$

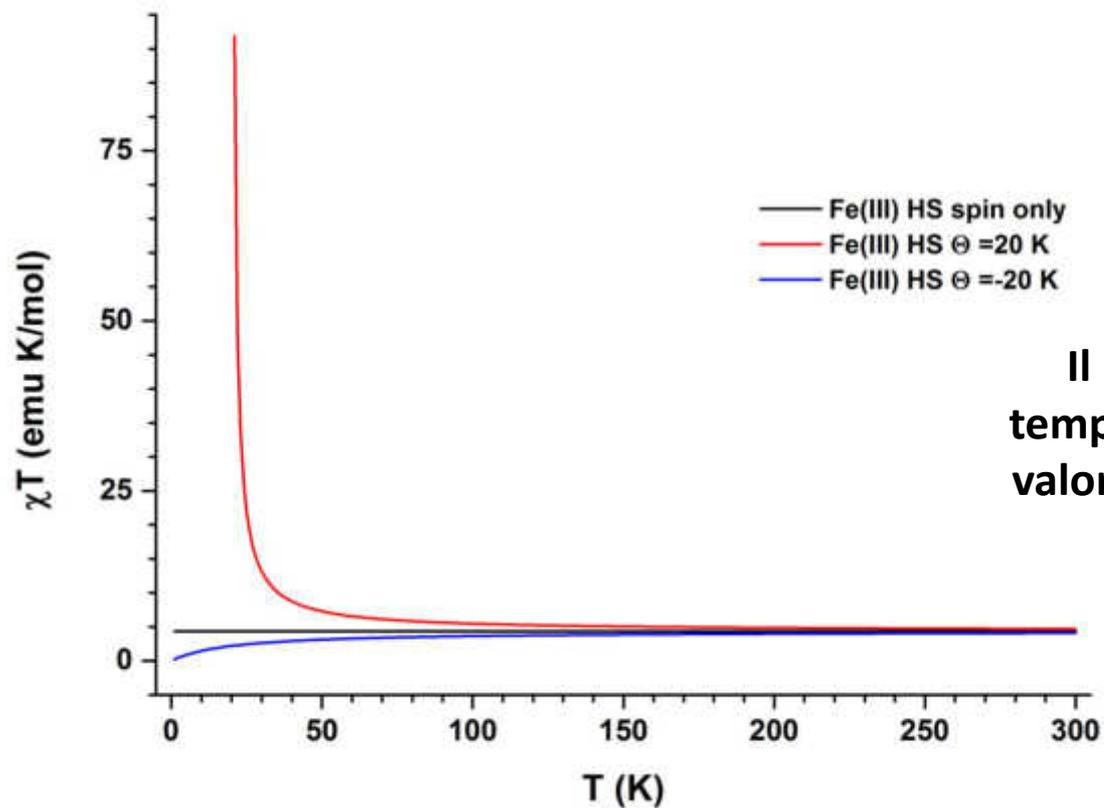
Stima l'effetto di un intorno chimico-strutturale contenente ioni paramagnetici  
Approssimazione di campo medio







La tendenza lineare ha un'intercetta non nulla



**Il regime di alta  
temperatura tende al  
valore di C dello ione  
singolo**

## Equazione di Van Vleck

Tiene conto di interazioni con livelli energetici prossimi a quello ospitante l'elettrone spaiato mediante un approccio di tipo perturbativo (tali livelli possono essere indotti da interazioni di campo cristallino, interazioni di scambio, ...)

$$\chi = \frac{N \sum_n \left[ \frac{-E_{1,n}^2}{kT} - 2E_{2,n} \right] e^{-\frac{E_{0,n}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_{0,n}}{kT}}}$$

Permette pertanto di studiare l'effetto di tutte le interazioni (campo cristallino, scambio, ...) sul contributo di ione singolo.

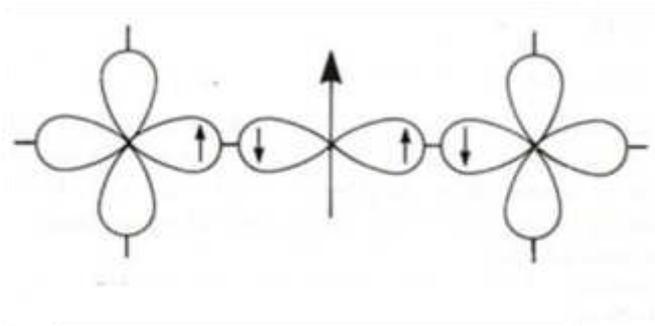
## Equazione di Bleaney-Bowers

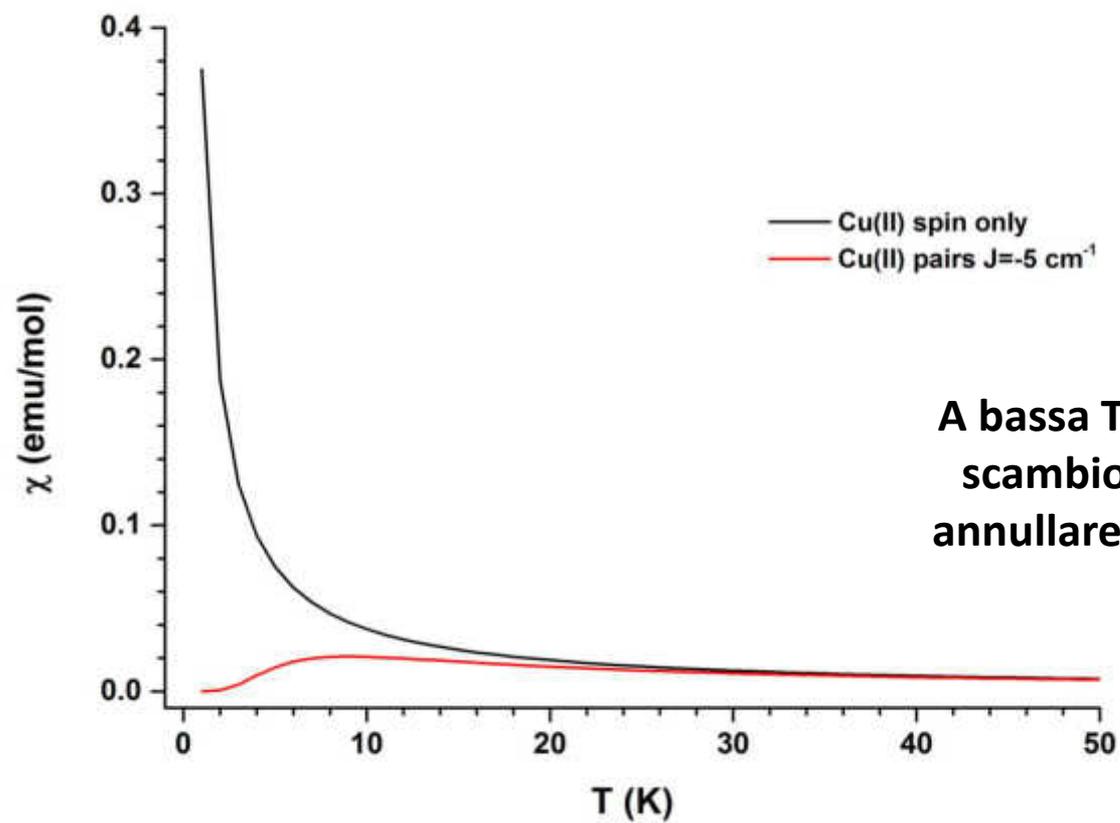
per una coppia di ioni interagenti con  $S=1/2$

$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{3kT} \left[ 1 + \frac{1}{3} e^{\frac{-2J}{kT}} \right]^{-1}$$

$J$  costante di accoppiamento per scambio

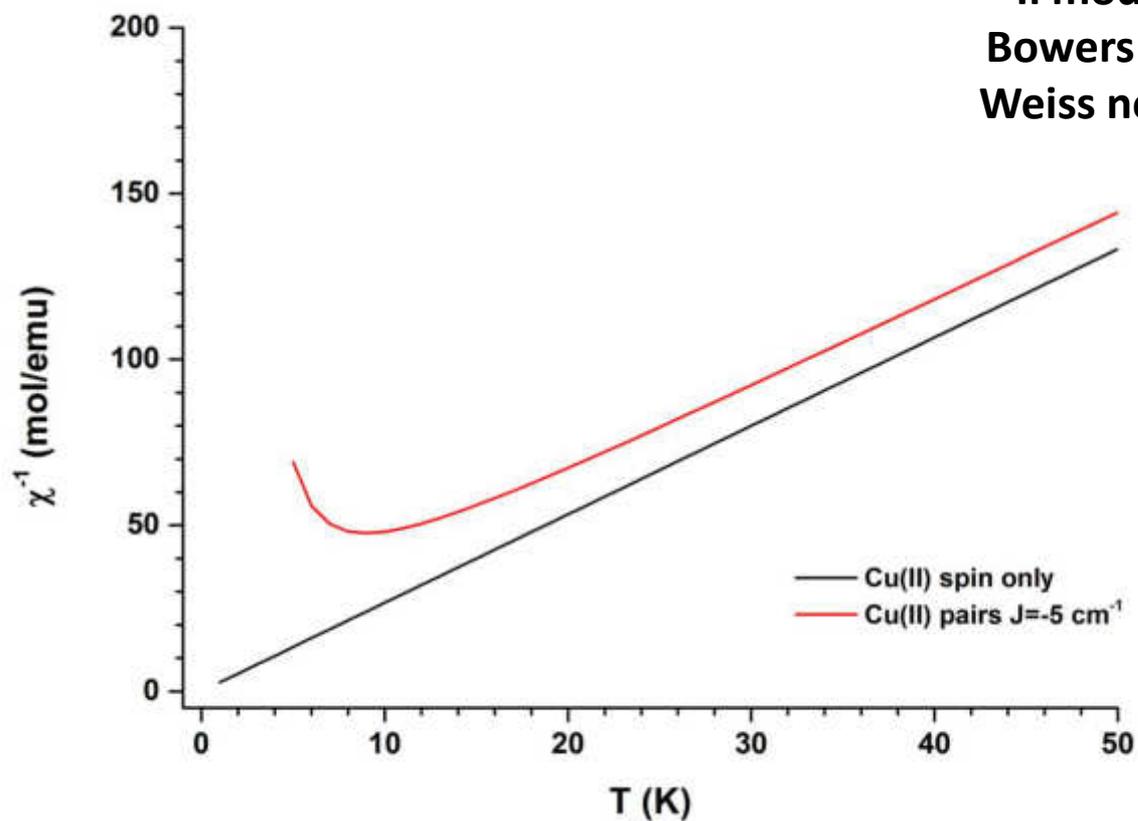
Nei minerali spesso presente il meccanismo di **superscambio**





**A bassa T la costante di scambio AF tende ad annullare la suscettività**

**Il modello di Bleaney-Bowers tende a quello di Weiss nel regime di alta T**





## Ingredienti

- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

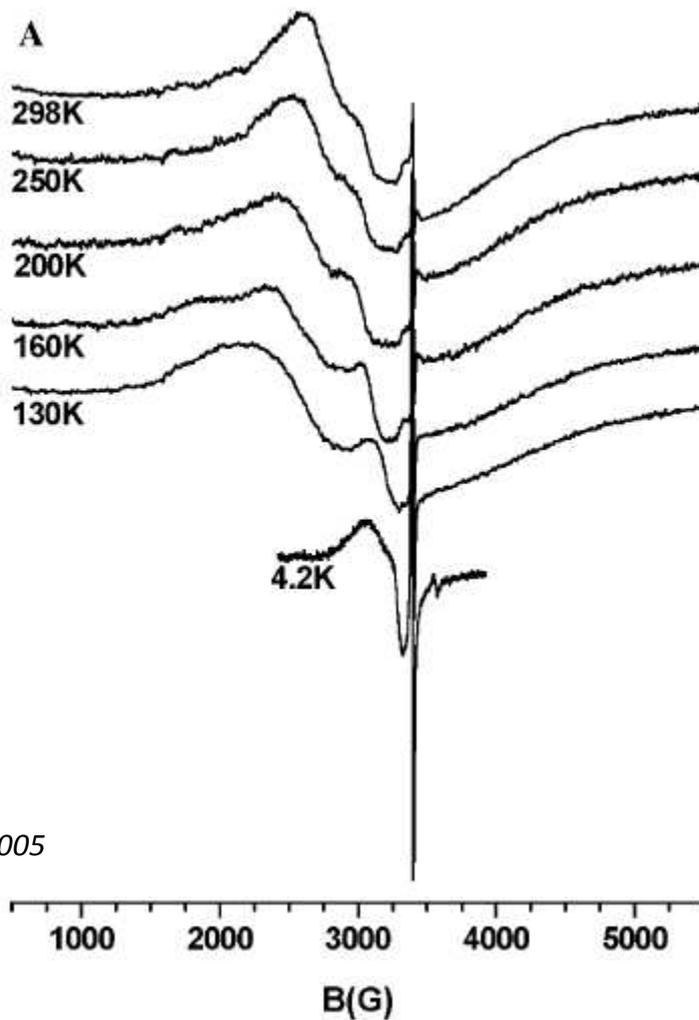
## Esempi

- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone
  - i campioni concentrati



## Tetraedrite, $(\text{Cu, Ag, ...})_{10}(\text{Fe, Zn, Cd, ...})_2(\text{Sb, As, ...})_4\text{S}_{13}$

Il bilancio di carica è  
garantito da ioni bivalenti  
stabili in un solfuro



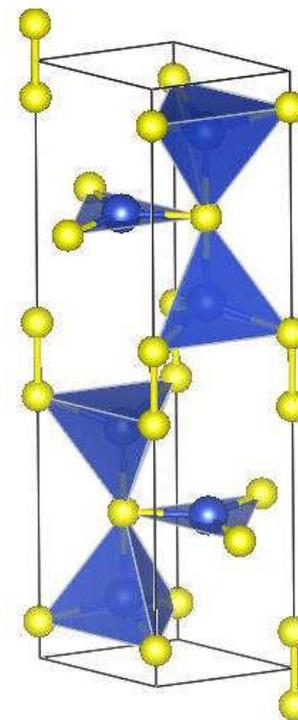
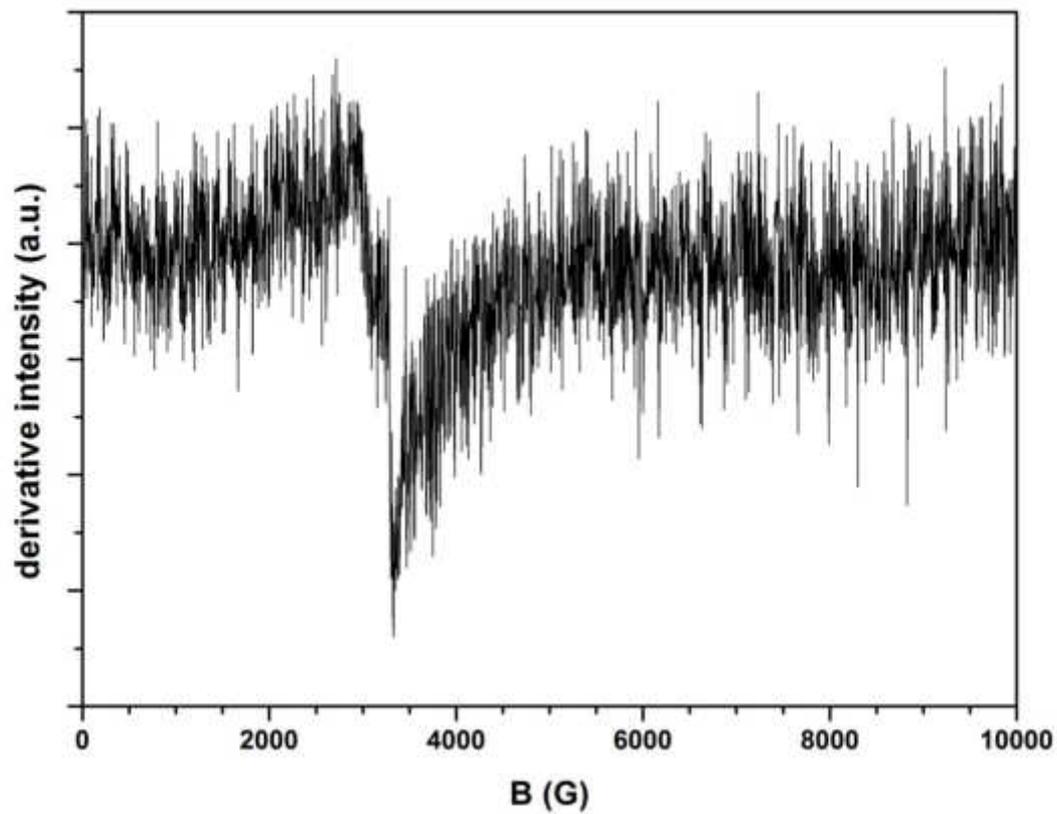
Analogo sintetico a solo Cu  
 $\text{Cu(I)}_{10}\text{Cu(II)}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

**Cu(II)? sì**

Modificata da *Phys Chem Minerals*, 2005

## Covellina, CuS

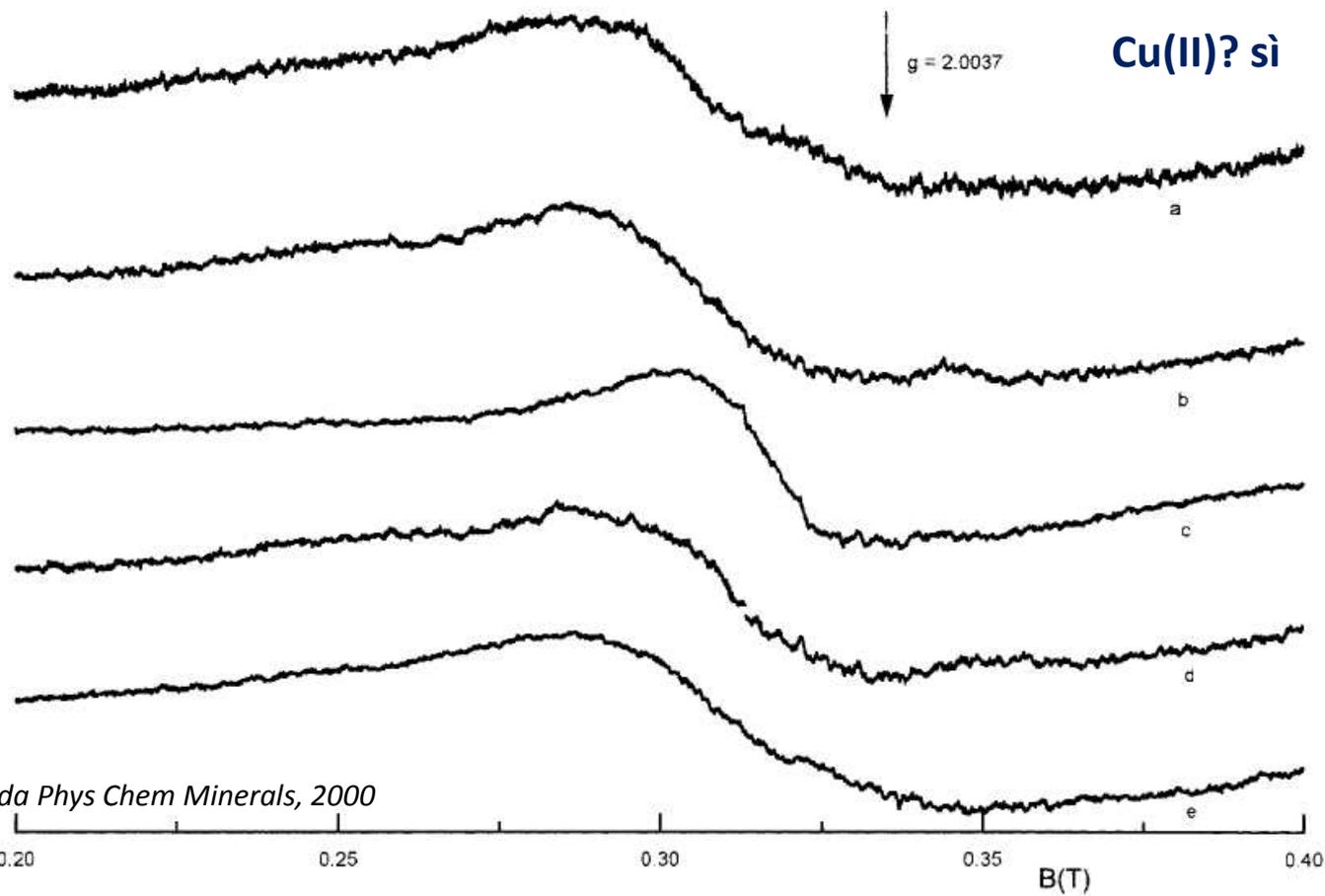
Cu(II)? no



Solo Cu ossidato (in scarsa quantità)!

Strutturalmente, ci sono strati  $S_2^{2-}$  alternati a strati  $Cu_3S-CuS_3$ . Complessivamente, tutto lo S è monovalente.

## Kesterite, $\text{Cu(I)}_2\text{Zn(II)SnS}_4$



Modificata da *Phys Chem Minerals*, 2000

C'è una non trascurabile frazione di Cu(II)



## Ingredienti

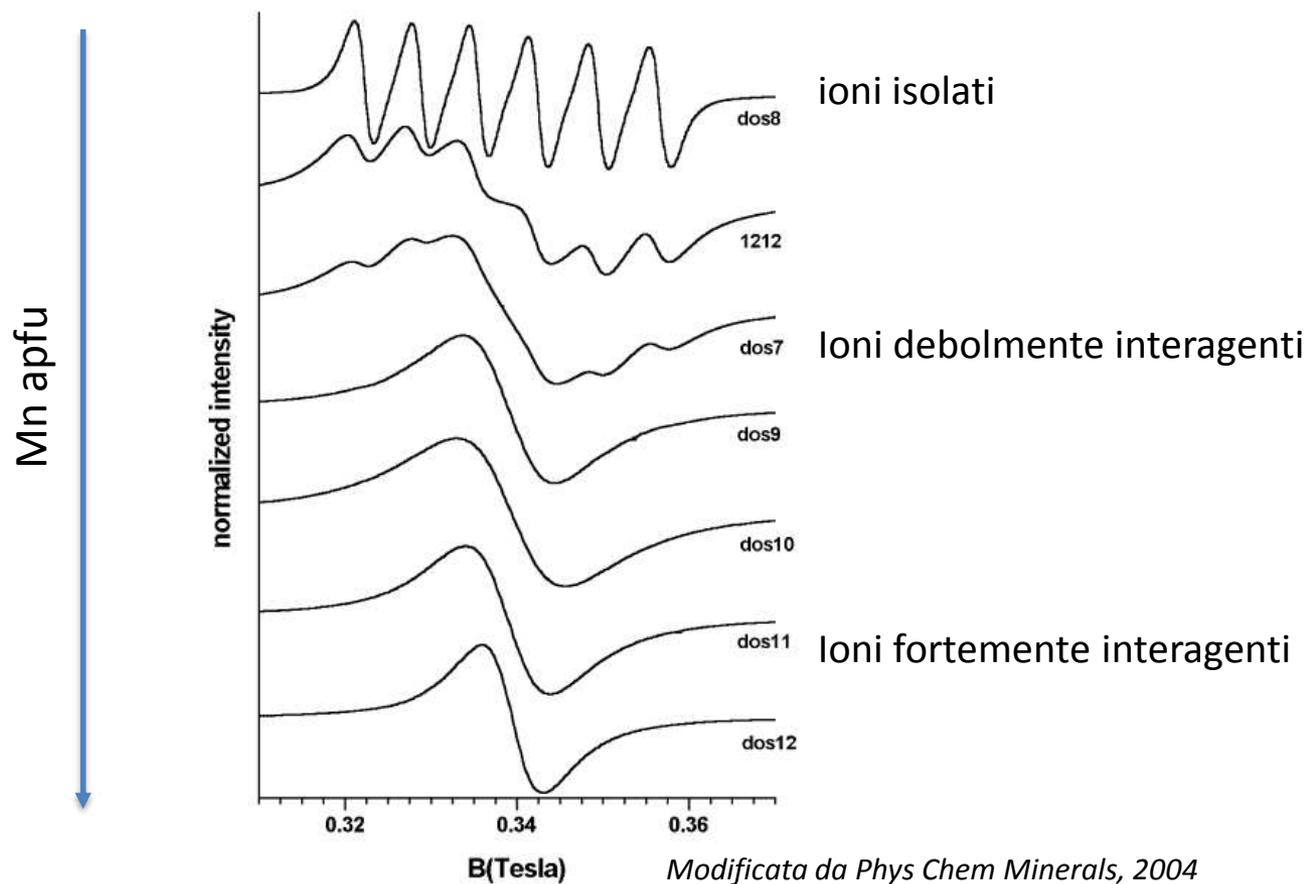
- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

## Esempi

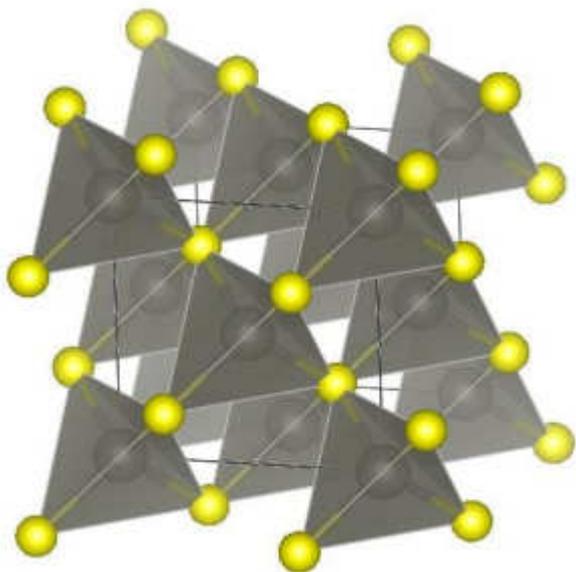
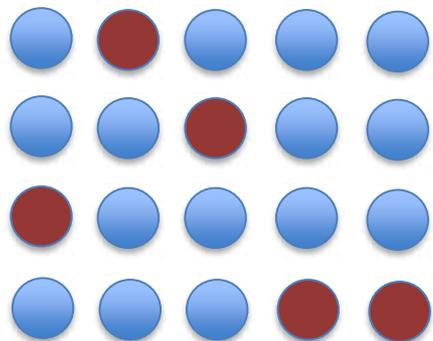
- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone
  - i campioni concentrati



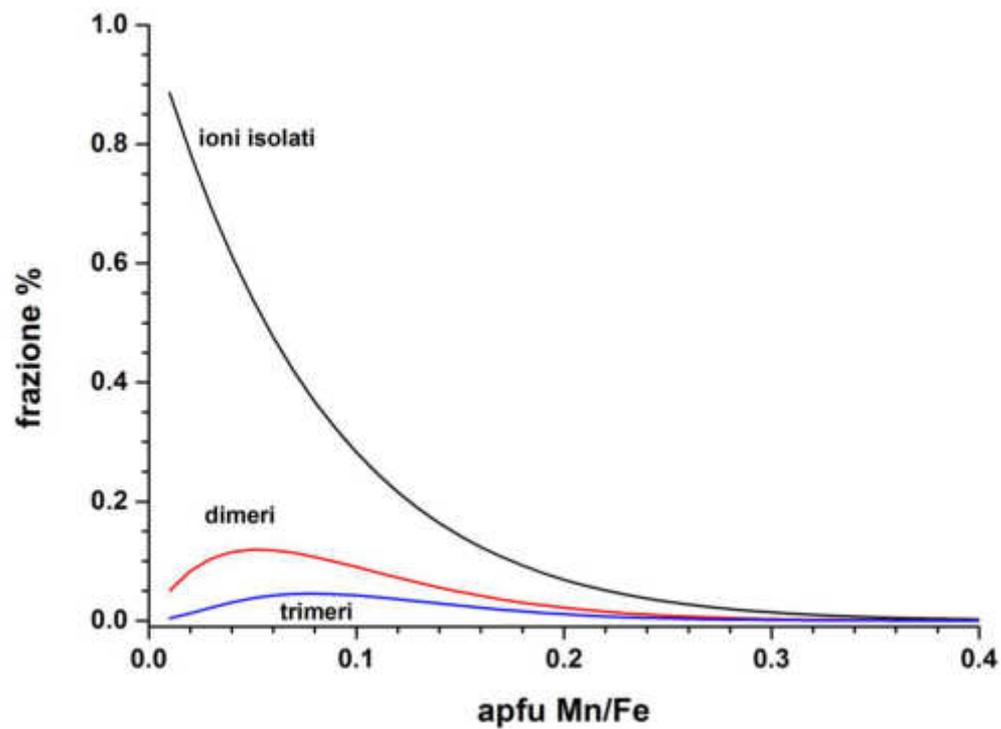
## sfalerite, (Zn, Mn)S



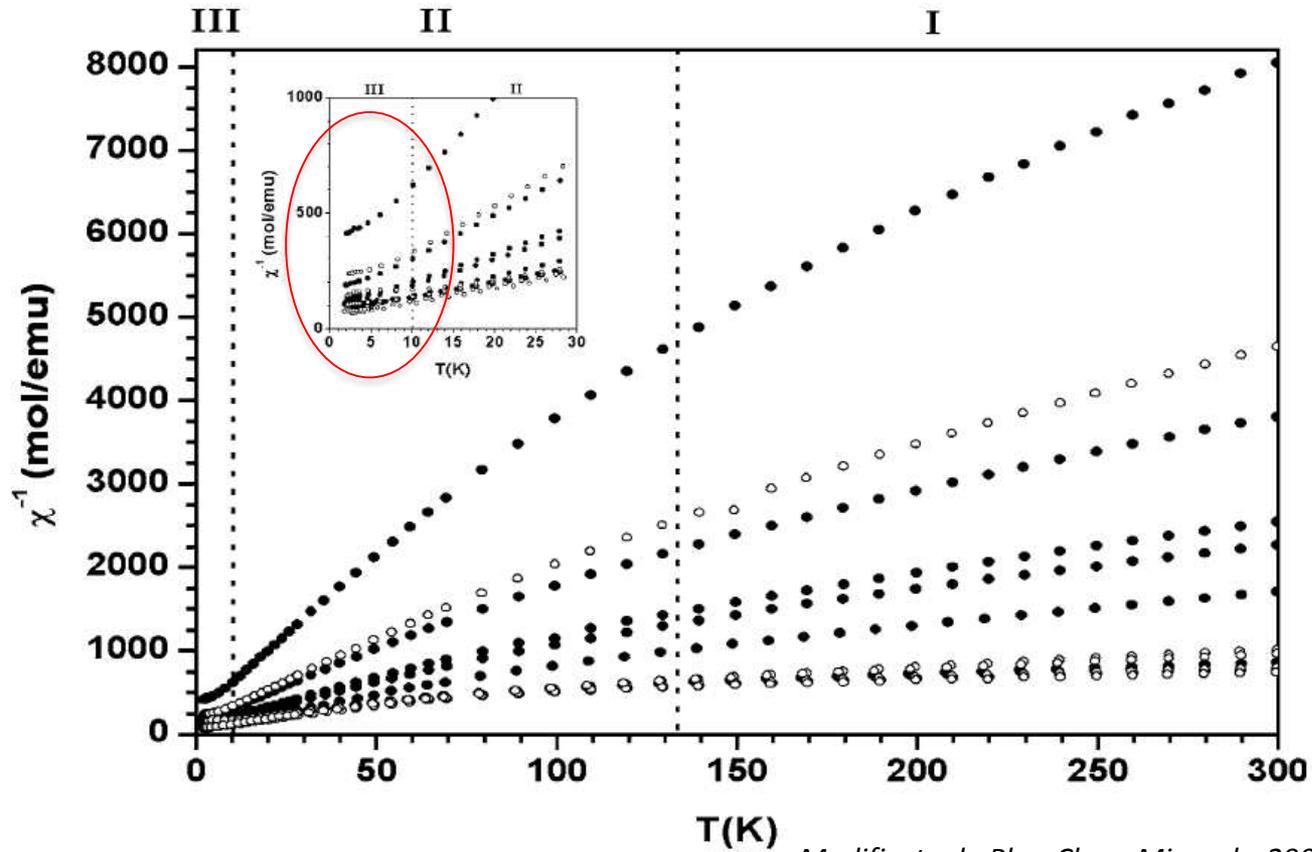
## sfalerite, (Zn, Mn)S



Distribuzione ioni in un reticolo fcc

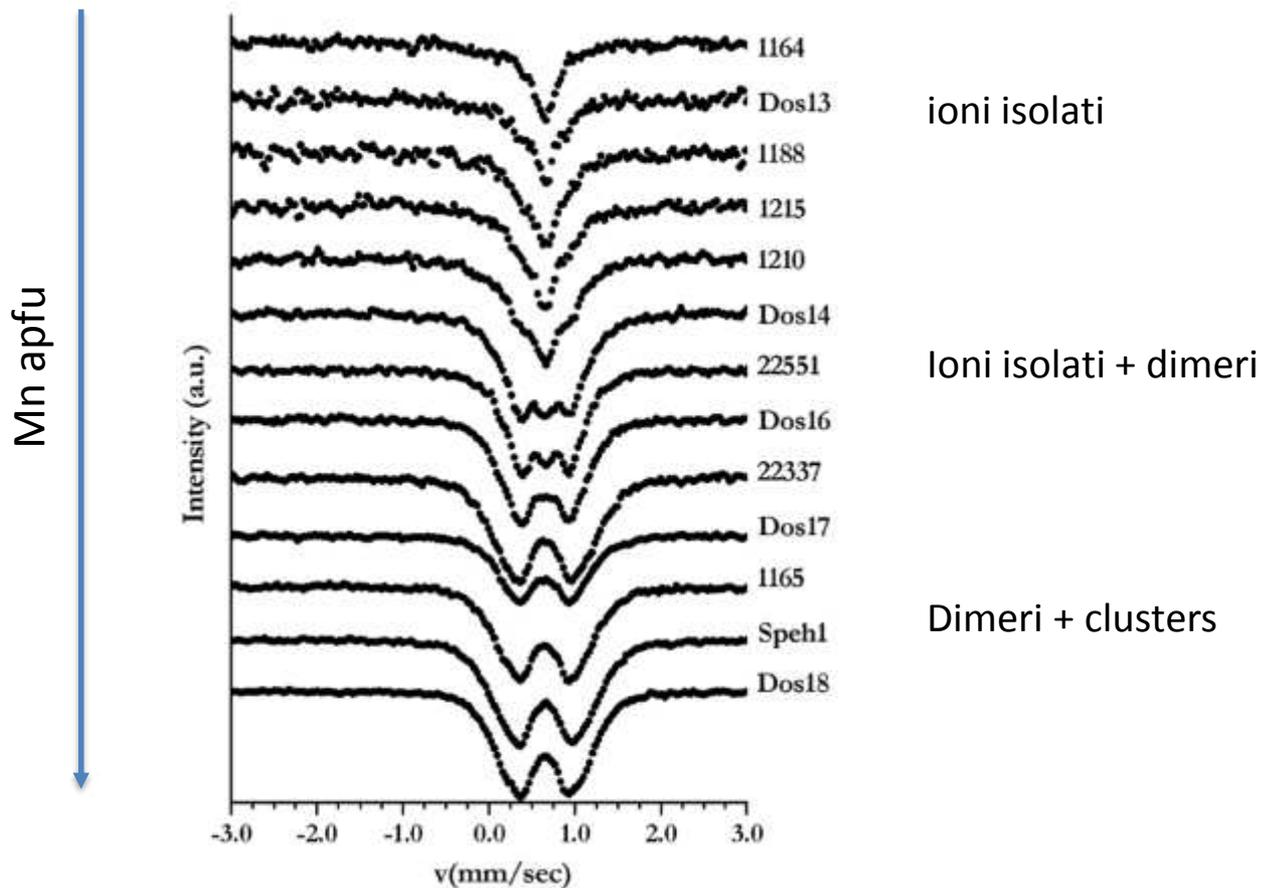


## sfalerite, (Zn, Fe)S



Modificata da *Phys Chem Minerals*, 2005

## sfalerite, (Zn, Fe)S



Modificata da *Phys Chem Minerals*, 2005



## Ingredienti

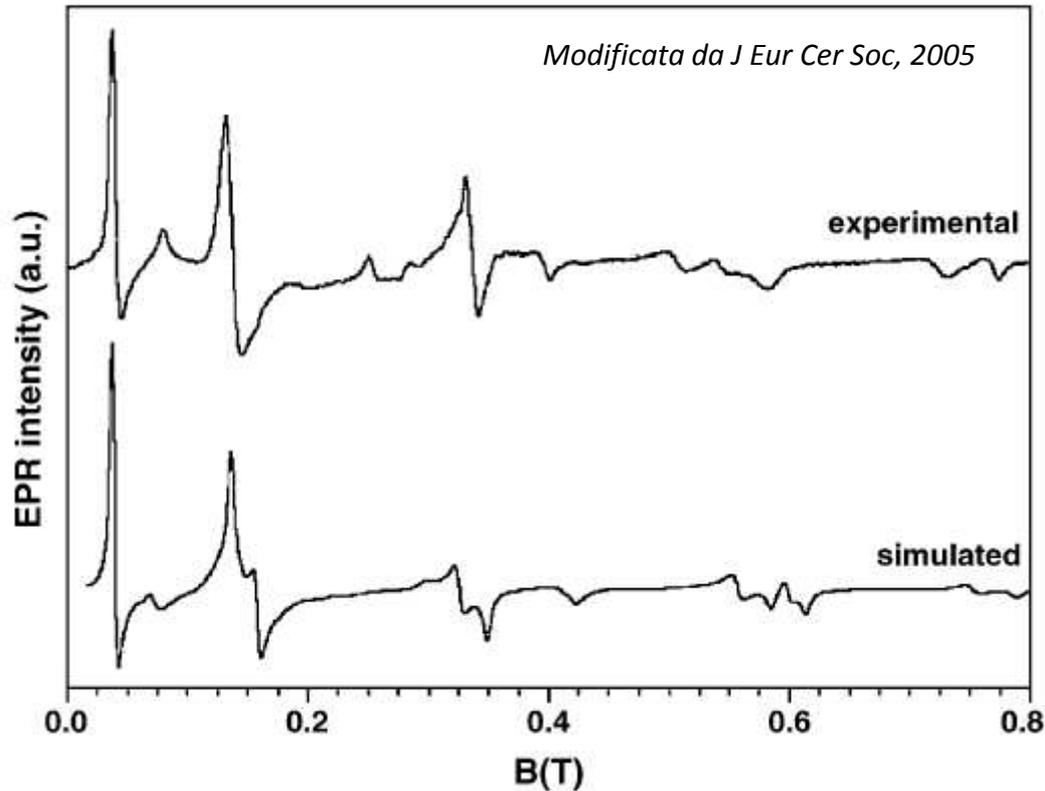
- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

## Esempi

- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- **preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone**
  - i campioni concentrati



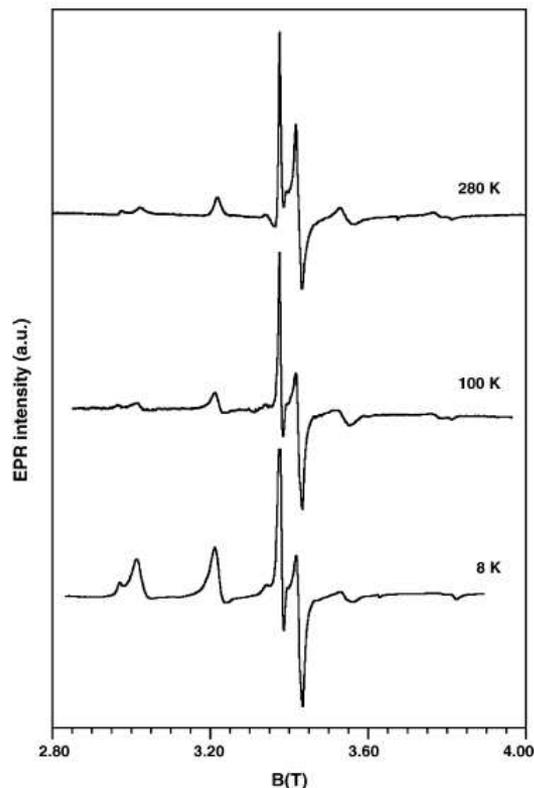
## Distribuzione del Fe(III) tra ercinite, $\text{Fe(II)Al}_2\text{O}_4$ e corindone, $\text{Al}_2\text{O}_3$



Spettro non attribuibile a sistema cubico

Più di un metallo di transizione?

## Distribuzione del Fe(III) tra ercinite, $\text{Fe(II)Al}_2\text{O}_4$ e corindone, $\text{Al}_2\text{O}_3$



*Modificata da J Eur Cer Soc, 2005*

Uno spettro condotto con sorgente di microonde pari a 95 GHz e campo applicato di  $\sim 3.3$  T restituisce uno spettro facilmente interpretabile

***EPR in multifrequenza***

***Cambio della gerarchia delle interazioni***



## Ingredienti

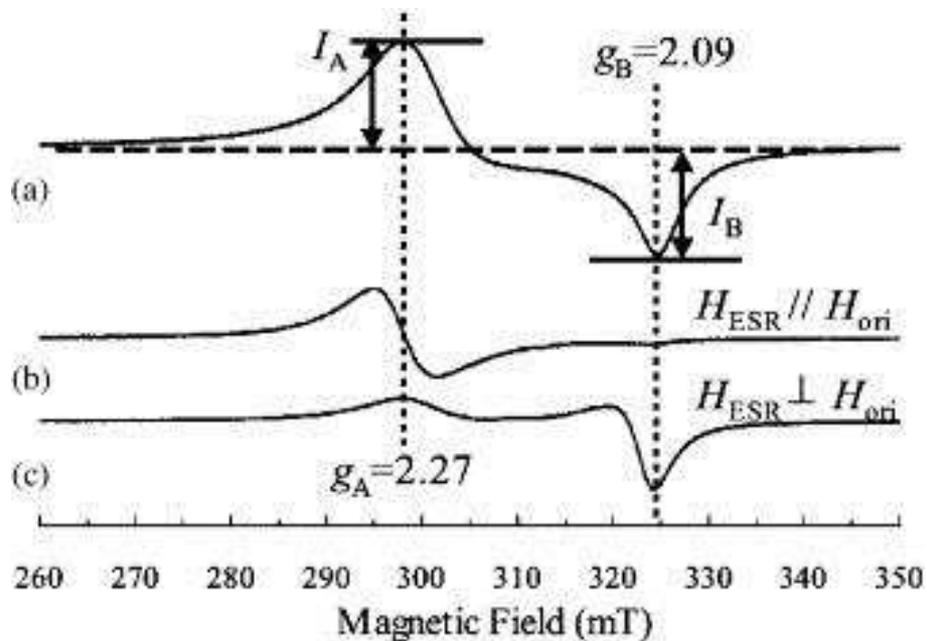
- richiami di teoria del campo cristallino
  - principi di spettroscopia EPR
  - principi magnetometria

## Esempi

- determinazione dello stato di valenza del Cu in solfuri
- studio della distribuzione del Fe e del Mn nella sfalerite
- preferenza intercristallina nel caso ercinite/corindone
  - i campioni concentrati



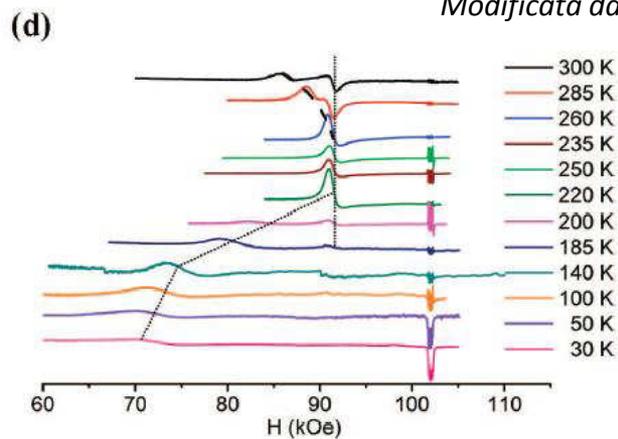
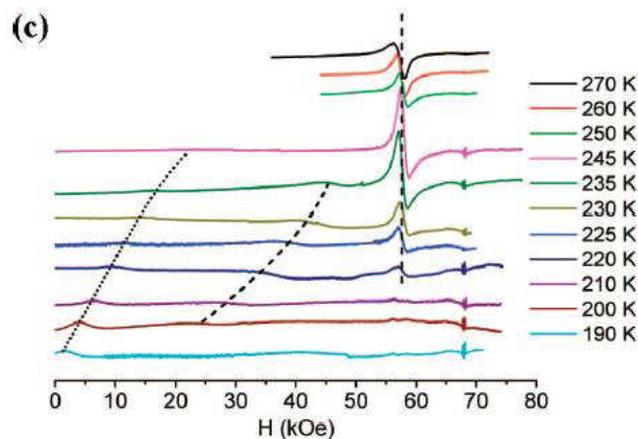
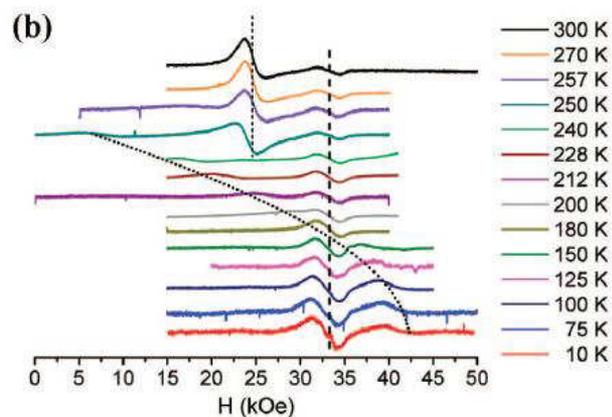
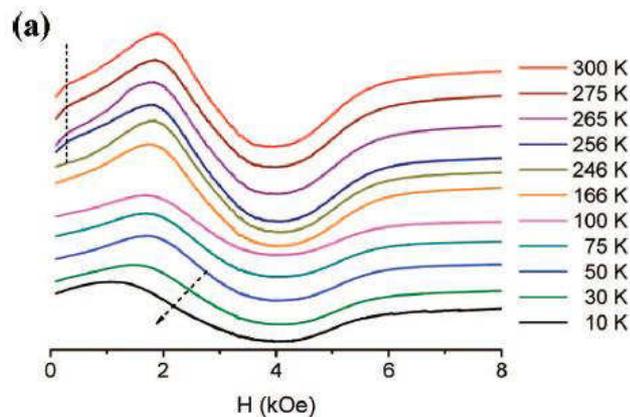
## Cu(II)SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O



Lo spettro necessita di interpretazione mediante **simulazioni** a partire dalla risoluzione dell'hamiltoniano di spin



## Studio di un sistema magnetico: ematite, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Antiferromagnetica



Modificata da *J Phys Chem C*, 2008

### **EMR – electron magnetic resonance**

Permette di indagare transizioni di modi risonanti dell'intera magnetizzazione del campione