

UCH-FC
M26-F
R457

ESTUDIO DE EFECTOS DE ANCHO DE LINEA
EN ESPECTROS ESR DE RADICALES ORGANICOS

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Magister en Ciencias Físicas

Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas

. por

Orfa Reyes Vega

Agosto, 1984

Patrocinante: Dr. Jorge Valenzuela P.

Facultad de Ciencias
Básicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile

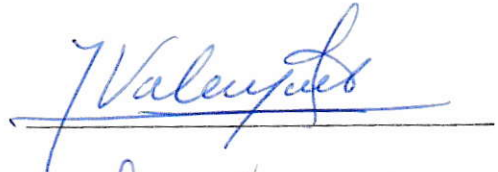
I N F O R M E D E A P R O B A C I O N
T E S I S D E M A G I S T E R

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por la candidata:

ORFA REYES VEGA

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Magister en Ciencias Físicas

Patrocinante de Tesis:
Dr, Jorge Valenzuela P.



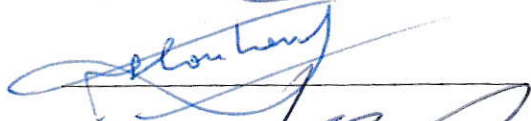
Comisión Informante de Tesis:
Dr, Roberto Morales P.



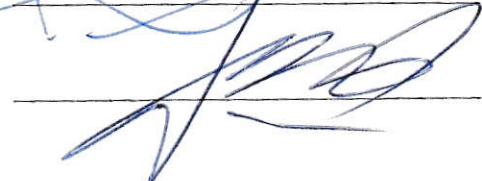
Dn, Jaime Roessler B.



Dr, Martín Contreras S.



Dr, Juan Alberto Costamagna M.



A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jorge Valenzuela por su orientación y valiosa crítica en la realización de esta tesis.

A mis compañeros y amigos del Departamento de Física.

A los integrantes y amigos del Laboratorio de Resonancia Magnética Electrónica del Departamento de Química.

Al Departamento de Investigación y Biblioteca de la Universidad de Chile por el financiamiento de esta tesis.

INDICE

Capítulo	Página
Resumen	1
I. Introducción	2
II. Aspectos Teóricos	5
1.-Teoría de Resonancia de Spin Electrónico	5
2.-El espectro ESR.	14
3.-Anchos de línea en espectros ESR	19
4.-Variaciones de ancho de líneas en un espectro ESR	21
5.-Análisis teórico de ancho de línea.	23
6.-Teoría de matriz de Relajación	25
7.-Variaciones asimétricas de ancho de línea	40
8.-Elementos matriciales de \hat{H}_1	43
9.-Efecto de ancho de línea alternante.	54
III. Parte Experimental	60
1.-Materiales	60
2.-Preparación de radicales	61
3.-Espectrómetro de ESR	66
4.-Computación	66

IV. Resultados y Discusión	67
1.-Radical PBQ ⁻	67
2.-Radical Para-nitrobenzoico (PNB ⁻).	76
V. Conclusiones	89
Apéndice A: Funciones de Correalación	93
Bibliografía	96

GLOSARIO DE ALGUNOS SIMBOLOS Y TERMINOS

SIMBOLOS

-	Vector
=	Tensor
\wedge	Operador escalar
$\hat{\Delta}$	Operador vectorial
a	Constante de acoplamiento hiperfino
r	Distancia entre los momentos magnéticos electrónico y nuclear.
γ	Razón giromagnética
ESR	Resonancia del Spin Electrónico (*)

TERMINOS

spin

ensemble

tumbling

Estos tres términos se han usado sin traducción.

(*) En el texto se ha utilizado la sigla inglesa ESR (Electron Spin Resonance) debido a su uso universal.

I.-INTRODUCCION

La resonancia de spin electrónico (ESR) es una forma de espectroscopía en la cual un campo magnético oscilante (microonda) induce transiciones entre niveles de energía de un sistema paramagnético. La frecuencia típica de resonancia es aproximadamente 9.5×10^9 Hz. La condición de resonancia $h\nu = g\beta H$, donde g es una constante sin dimensiones que determina el momento magnético dipolar, β es el magnetón de Bohr y h la constante de Planck, exige la existencia de un campo magnético estático. Pero, además de las transiciones inducidas por la radiación oscilante, existen otras transiciones derivadas de procesos de relajación. Los conceptos básicos para una adecuada interpretación de la relajación en ESR han constituido el tema de numerosas investigaciones [6-10].

Los procesos de relajación que ocurren en medios fluidos, como los que aquí se han estudiado, pueden afectar, de manera considerable, los anchos de las líneas hiperfinas en un espectro ESR. De este modo, en muchos casos, la adecuada interpretación de espectros es sólo posible si los efectos de ancho de línea son tomados en cuenta. Por otra parte, a menudo, dichos anchos de línea contienen valiosa información química referente a velocidades de procesos que involucran moléculas paramagnéticas, mecanismos de reacciones químicas, problemas estructurales por movimientos

intra- y/o intermoleculares, interacciones radical-solvente, distribuciones de densidad de spin π -electrónico, etc.

Las bases físicas de fenómenos de ancho de línea en resonancia magnética fueron establecidas en 1948 por el trabajo clásico de Bloembergen, Purcell y Pound [1]. Esta teoría no fue suficientemente general para dar cuenta de las observaciones experimentales. Con posterioridad, otras teorías más generales fueron desarrolladas por físicos como Kubo, Tomita, Bloch, Wangness, Redfield, [2-5] y otros. La teoría de Kubo y Tomita fue usada más tarde, por Kivelson [6-7] para obtener una teoría sobre los anchos de línea en espectros ESR.

La posterior aplicación de estas teorías generales a la investigación de las formas de línea en espectros ESR en solución, ha permitido comprender una serie de fenómenos. Un análisis detallado del fenómeno de ancho de línea en los espectros de ESR, en términos de lo que puede ser llamada una matriz de relajación, ha sido desarrollado por Freed y Fraenkel [8-10].

Las aplicaciones de ESR a problemas cinéticos son numerosas. Las contribuciones más importantes en esta área, registradas hasta 1968, se encuentran resumidas en los artículos de Hudson y Luckhurst [11] y de Sullivan y Bolton [12]. Referencias posteriores son incluidas en un estudio realizado por Chen e Hirota [13]. Otras aplicaciones y principios básicos de esta espectroscopía son detallados en

forma completa por Wertz y Bolton [14].

En este trabajo se ha estudiado la teoría de matriz de relajación desarrollada por Freed y Fraenkel y se ha aplicado a un par de sistemas químicos que presentan ensanchamientos en sus líneas. Los radicales estudiados son moléculas que contienen un único electrón no apareado y se encuentran en solventes líquidos de viscosidad, en general, variable. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Los campos magnéticos usados fueron del orden de 3500 Gauss.

Uno de los sistemas elegidos ha sido el anión de la 2,3-dihidroxi-5,6-dimetil benzoquinona, cuyo espectro presenta el fenómeno de alternación de ancho de línea, efecto que surge de los protones hidroxilo del radical, para el cual se propone un modelo dinámico de movimiento.

El otro radical estudiado es el anión ácido para-nitrobenzoico, obtenido por reducción electroquímica en distintos solventes. El espectro ESR de este radical exhibe un efecto de ancho de línea dependiente de la estructura hiperfina del nitrógeno y de la viscosidad de los solventes utilizados.

En ambos sistemas estudiados, se realizaron simulaciones computacionales de algunos espectros para la determinación de los parámetros que afectan el ancho de línea, basándonos en el modelo en estudio.

II-ASPECTOS TEORICOS

1.-TEORIA DE RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO (ESR)

En espectroscopía ESR se observa el efecto de un campo magnético externo sobre un sistema, con un electrón libre, denominado radical. En el caso de un radical que posee un núcleo de spin I , el Hamiltoniano que describe la interacción Zeeman del electrón y el núcleo, en un campo magnético en la dirección z es

$$\hat{H} = g_e \beta_e H_z \hat{S}_z - g_N \beta_N H_z \hat{I}_z \quad (1.1)$$

donde g_e y g_N son los factores g para el electrón y el núcleo respectivamente; \hat{S}_z e \hat{I}_z , las proyecciones z de los operadores de spin electrónico \hat{S} y de spin nuclear \hat{I} , respectivamente.

El momento magnético μ y el momento angular de spin S se relacionan a través de un tensor real simétrico y de segundo rango, conocido como tensor g , de la forma

$$\bar{\mu} = -\beta \bar{g} \cdot \hat{S} \quad (1.2)$$

De este modo, el Hamiltoniano electrónico Zeeman general llega a ser

$$\hat{H} = \beta \bar{H} \cdot \bar{g} \cdot \hat{S} \quad (1.3)$$

En soluciones muy diluidas, la posición de la resonancia está determinada por el promedio de los elementos diagonales del tensor g , de tal modo que si suponemos un campo magnético en la dirección z , el Hamiltoniano resulta ser $g_e \beta_e H_z \hat{S}_z$.

Considerando que los momentos magnéticos electrónico y nuclear están acoplados mediante la interacción de contacto de Fermi, es necesario introducir un Hamiltoniano de interacción hiperfina

$$\hat{H}_1 = a \hat{I} \cdot \hat{S} \quad (1.4)$$

Otra contribución a la interacción hiperfina proviene de la interacción dipolar

$$\hat{H}_2 = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \frac{3 (\hat{I} \cdot \hat{r}) (\hat{S} \cdot \hat{r})}{r^5} - \frac{(\hat{I} \cdot \hat{S})}{r^3} \right\} \quad (1.5)$$

Este Hamiltoniano puede escribirse en forma tensorial

$$\hat{H}_2 = \hat{I} \cdot \bar{A} \cdot \hat{S} \quad (1.6)$$

donde los elementos diagonales del tensor \bar{A}^o están dados por

$$A_{ii}^o = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad i=x, y, z \quad (1.7)$$

y los elementos no diagonales por

$$A_{ij}^{\circ} = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3i_j}{r^3} \right\rangle \quad (1.8)$$

los brackets representan un valor esperado sobre la función de onda electrónica

$$\langle A \rangle = \iiint \Psi^*(x, y, z) A \Psi(x, y, z) dx dy dz \quad (1.9)$$

De este modo, el Hamiltoniano de interacción hiperfina puede escribirse en forma resumida como

$$\hat{H}' = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1.10)$$

$$\hat{H}' = a \hat{S} \cdot \hat{I} + \hat{S} \cdot \hat{A} \cdot \hat{I} \quad (1.10')$$

Hay que notar que el tensor \hat{A}° es simétrico y su traza es nula. En una solución diluída de un radical, el acoplamiento dipolar no contribuye de manera significativa al desdoblamiento hiperfino. En este caso: $\hat{H}' = a \hat{S} \cdot \hat{I}$.

Por lo tanto, el Hamiltoniano de spin para un radical en una solución diluída está dado por

$$\hat{H} = g_e \beta_e H_Z \hat{S}_Z - g_N \beta_N H_Z \hat{I}_Z + a \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (1.11)$$

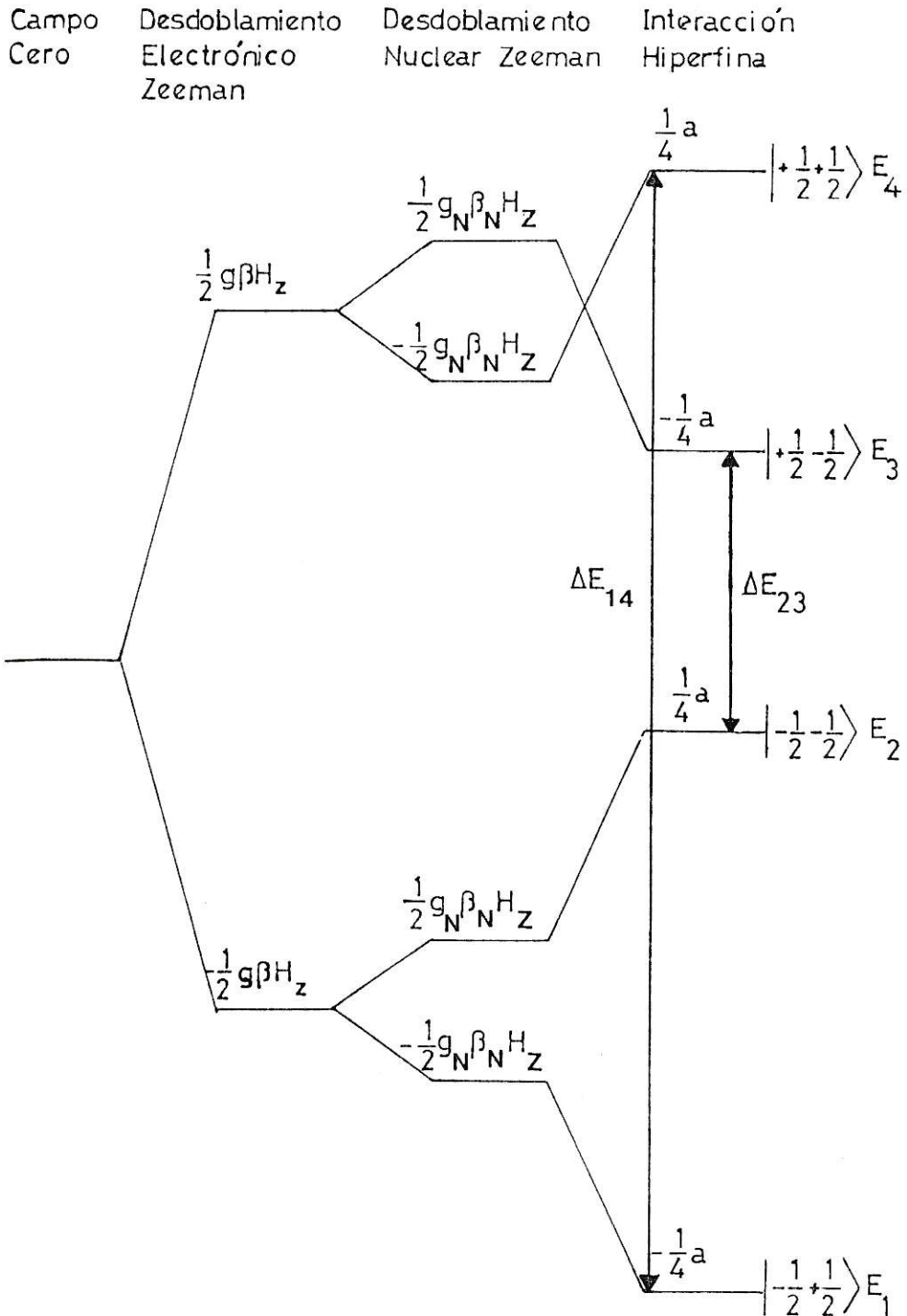


FIGURA 1: NIVELES DE ENERGIA EN PRIMER ORDEN PARA UN SISTEMA CON $I=1/2$ Y $S=1/2$ A CAMPO ALTO CONSTANTE, EN EL CUAL LA INTERACCION HIPERFINA ES MAYOR QUE $2g_N \beta_N H_z$.

Si se considera interacción hiperfina con varios núcleos, entonces el Hamiltoniano de spin con interacción hiperfina al primer orden sería

$$\hat{H} = g_e \beta_e H_z \hat{S}_z - g_N \beta_N H_z \hat{I}_z + \sum_i a_i \hat{I}_z^{(i)} \hat{S}_z \quad (1.13)$$

Puesto que la energía Zeeman nuclear es muy pequeña comparada con la energía Zeeman electrónica (*), aquella interacción puede ser omitida del Hamiltoniano de spin, resultando los valores propios de energía que se indican a continuación

$$E_{M_I M_S} = g \beta H_z M_S + \sum_i a_i M_I^{(i)} M_S \quad (1.14)$$

El número de transiciones seleccionadas N_T , según las reglas indicadas, está dado por

$$N_T = \prod_i (2I^{(i)} + 1) \quad (1.15)$$

Hasta aquí sólo se ha considerado la perturbación $\hat{H}' = a \hat{S} \cdot \hat{I}$ al primer orden, es decir, correcciones a la energía de orden cero del tipo $\langle n | \hat{H}' | n \rangle$.

La perturbación $\hat{H}' = a (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y + \hat{S}_z \hat{I}_z)$ produce funciones de onda modificadas de la forma

(*) $(E_{zn} / E_{ze}) \approx 10^{-3}$

$$\Psi_n = \Phi_n - \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{H}' | n \rangle}{E_m - E_n} \Phi_m \quad (1.16)$$

y energías corregidas al segundo orden de la forma

$$E_n' = E_n + \langle n | \hat{H}' | n \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{H}' | n \rangle \langle n | \hat{H}' | m \rangle}{E_m - E_n} \quad (1.17)$$

Las correcciones al segundo orden provienen del término: $a(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y)$. Este operador puede escribirse en términos de los operadores \hat{S}^{\pm} e \hat{I}^{\pm} .

$$a(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) = \frac{a}{2} (\hat{S}^+ \hat{I}^- + \hat{S}^- \hat{I}^+) \quad (1.18)$$

Se puede ver que estos operadores tienen la particularidad de mezclar las funciones Φ_1 y Φ_3 , pero no son afectadas Φ_2 y Φ_4 .

Utilizando (1.18) podemos construir las funciones de onda corregidas según (1.16), las que resultan ser

$$\Psi_1 = |-1/2 \ +1/2\rangle - \left[\frac{a}{2(g\beta H_z + g_N \beta_N H_z)} \right] |+1/2 \ -1/2\rangle \quad (1.19)$$

$$\Psi_3 = |+1/2 \ -1/2\rangle + \left[\frac{a}{2(g\beta H_z + g_N \beta_N H_z)} \right] |-1/2 \ +1/2\rangle \quad (1.20)$$

y las energías corregidas, según (1.17), son

$$E_1' = -\frac{1}{2} g \beta H_z - \frac{1}{2} g_N \beta_N H_z - \frac{1}{4} a - \frac{a^2}{4 (g \beta_e H_z + g_N \beta_N H_z)} \quad (1.21)$$

$$E_3' = \frac{1}{2} g \beta H_z + \frac{1}{2} g_N \beta_N H_z - \frac{1}{4} a + \frac{a^2}{4 (g \beta_e H_z + g_N \beta_N H_z)} \quad (1.22)$$

Las energías E_2 y E_4 no son afectadas. Entonces las energías de transición son

$$E_4' - E_1' = g \beta H_z + a/2 + \frac{a^2}{4 (g \beta H_z + g_N \beta_N H_z)} = h \nu_1 \quad (1.23)$$

$$E_3' - E_2' = g \beta H_z - a/2 + \frac{a^2}{4 (g \beta H_z + g_N \beta_N H_z)} = h \nu_2 \quad (1.24)$$

La separación entre las líneas es la constante de acoplamiento hiperfino a .

En los experimentos ESR con radicales libres a altos campos magnéticos, el Hamiltoniano Zeeman es, en general, mucho mayor que el término de interacción hiperfina, de tal modo que las frecuencias de resonancia dadas por teoría de perturbaciones de primer orden están dadas por

$$\nu_1 = \frac{g \beta H_z}{h} + \frac{a}{2h} \quad (1.25)$$

$$\nu_2 = \frac{g \beta H_z}{h} - \frac{a}{2h} \quad (1.26)$$

En general, en un sistema que posee varios núcleos

magnéticos con números cuánticos m_i , las frecuencias de resonancia son determinadas por los estados cuánticos de los núcleos

$$\nu = g \frac{\beta H_z}{h} + \sum_i \frac{a_i m_i}{h} \quad (1.27)$$

2.-EL ESPECTRO ESR

Una solución de radicales puede suponerse como un "ensemble" que contiene n espines electrónicos no interactuantes, los cuales al ser colocados en un campo magnético estático son separados en dos niveles de energía, quedando n_{β} en el estado de más baja energía y n_{α} en el estado superior. En el equilibrio térmico hay un leve exceso de espines β , lo cual da lugar a un paramagnetismo dependiente de la temperatura. La razón de espines β a α está dado por la ley de distribución de Boltzmann.

$$\frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} = \exp\left(\frac{g\beta H}{kT}\right) \quad (2.1)$$

$$\text{con } n_{\alpha} + n_{\beta} = n$$

Las transiciones entre los niveles Zeeman involucran un cambio en la orientación del momento magnético electrónico. Este cambio se produce por una radiación electromagnética (micronda). Cuando la radiación electromagnética polarizada es tal que se tiene un campo magnético oscilante perpendicular al campo estático, se producen transiciones entre los niveles Zeeman (resonancia)

$$h\nu = g\beta H \quad (2.2)$$

Hay dos maneras de encontrar esta resonancia. Una consiste en dejar la frecuencia de la microonda fija y variar el campo magnético, y la otra, la situación inversa.

Se puede considerar la radiación electromagnética $\mathcal{E}(t)$ como una perturbación dependiente del tiempo aplicada al sistema. La probabilidad de provocar transiciones entre dos niveles α y β está dada por

$$P_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} [\langle \beta | \mathcal{E} | \alpha \rangle]^2 g(\nu) \quad (2.3)$$

donde $g(\nu)$ es la función forma de línea, la cual muestra como varía la energía de absorción cerca de la resonancia. Las líneas de resonancia magnética electrónica son generalmente de forma Lorentziana.

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.4)$$

T_2 es el tiempo de relajación spin-spin.

Si se considera la perturbación $\mathcal{E}(t)$ de la forma

$$\mathcal{E}(t) = 2g\beta H_1 \hat{S}_x \cos \omega t = 2\mathcal{E} \cos \omega t \quad (2.5)$$

y se determina la probabilidad de transición entre los niveles de energía dados por las expresiones (1.12a)-(1.12d) y considerando las funciones de onda correspondientes se

tiene

$$\langle \phi_1 | \mathcal{E} | \phi_4 \rangle = g\beta H_1 \quad (2.6a)$$

$$\langle \phi_2 | \mathcal{E} | \phi_3 \rangle = g\beta H_1 \quad (2.6b)$$

$$P_{\phi_1\phi_4} = P_{\phi_2\phi_3} = \frac{2\pi}{h} g^2 \beta^2 H_1^2 g(\nu) \quad (2.7)$$

Ambas probabilidades son iguales y, por lo tanto, ambas líneas tienen iguales intensidades.

Los radicales libres, en su mayoría, presentan varios núcleos equivalentes. Por esta razón los estados cuánticos de los sistemas son altamente degenerados. En la mayor parte de los casos la agrupación de los núcleos en conjuntos magnéticamente equivalentes puede hacerse en virtud de la simetría de la molécula. En otros, puede ser accidental.

En general, el número de niveles de energía está determinado por el spin nuclear I , de tal modo que hay $2I+1$ niveles de energía por cada núcleo.

Los conjuntos de núcleos equivalentes pueden ser tratados considerando que interactúan como un núcleo con un spin nuclear igual a la suma de todos los espines nucleares del conjunto equivalente. De este modo, si hay n núcleos equivalentes de spin I , el número de niveles será $(2nI+1)$

por cada grupo de núcleos.

La intensidad relativa de las líneas observadas está dada por la razón de las degeneraciones de los niveles entre las cuales ocurre la transición. En el caso de radicales, cuyos núcleos magnéticos poseen spin $1/2$, las intensidades relativas corresponden a los coeficientes que resultan en una expansión binomial $(1+x)^n$, donde n es el número de núcleos equivalentes en el conjunto. Esta regla no es válida cuando se tiene núcleos magnéticos con spin $> 1/2$; en este caso, la degeneración de cada nivel se determina a través de las orientaciones permitidas en el campo magnético de cada uno de los núcleos en el grupo equivalente; si el grupo equivalente lo forma un sólo núcleo, los niveles provenientes de él no presentan degeneración.

En la figura 2 se ilustran las transiciones hiperfinas y las correspondientes amplitudes relativas de los picos de absorción para n protones que interactúan con un electrón libre.

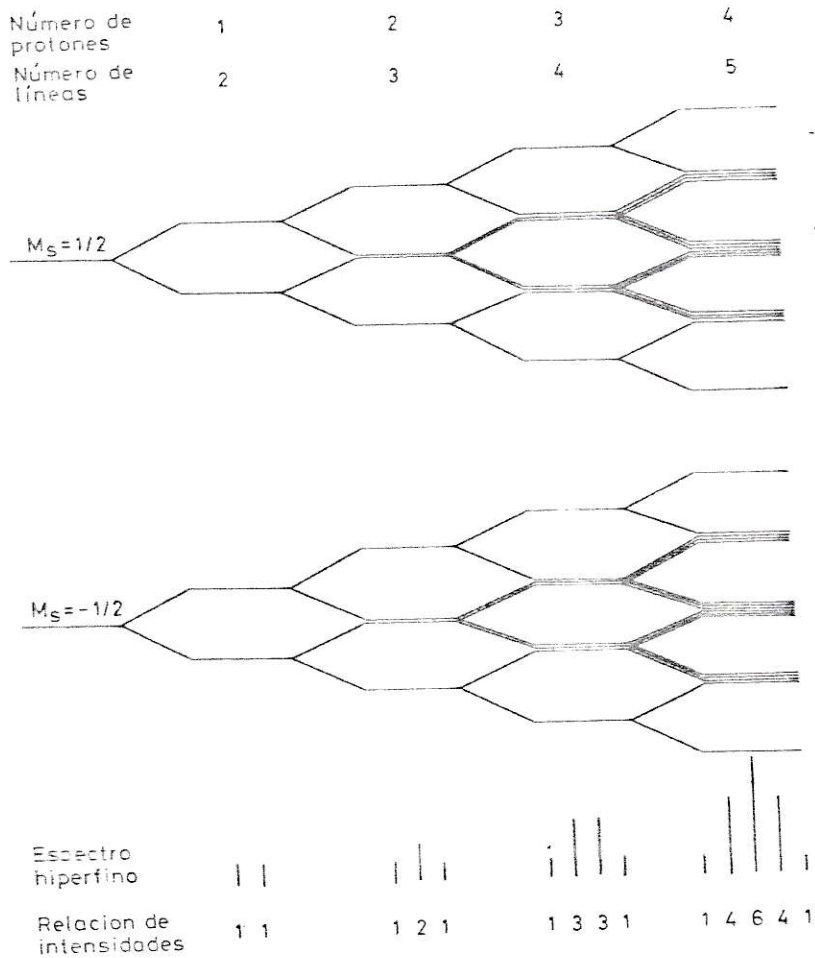


FIGURA 2: NIVELES DE ENERGIA Y DESDOBLAMIENTOS HIPERFINOS PARA LA INTERACCION DE N PROTONES CON UN ELECTRON LIBRE.

3.-ANCHOS DE LINEA EN ESPECTROS ESR

El análisis del ancho de línea en espectros ESR puede dar importante información relacionada con fenómenos dependientes del tiempo. Los efectos de las interacciones química y magnética entre radicales y entre éstos y sus distintos posibles ambientes, se reflejan en los anchos de las líneas de los espectros.

Existen dos tipos distintos de efectos que influyen los anchos y separaciones de las líneas hiperfinas. Uno resulta de fluctuaciones en los desdoblamientos isotrópicos hiperfinos que son inducidos por movimientos intramoleculares o interacciones entre el radical y el solvente o solutos no radicales. El otro surge de la influencia del "tumbling" molecular en las interacciones intramoleculares anisotrópicas.

Sin embargo, para entender las causas del ensanchamiento de las líneas se debe primero conocer el origen del ancho de línea básico y con ello comprender los procesos de relajación que ensanchan las líneas.

La condición de resonancia $h\nu = g\beta H$ implica que una cierta cantidad de energía se entrega al sistema de espines, de modo que espines electrónicos en el nivel de más baja energía pasan al nivel superior. Esos espines electrónicos deben eventualmente volver al nivel original y el tiempo que demora este proceso corresponde, aproximadamente, a cinco

veces el tiempo de relajación.

La relajación del sistema de espines puede lograrse a través del mismo sistema de espines, es decir, compartir energía con otros electrones o núcleos, lo cual determina un tiempo T_2' , de relajación spin-spin. Además existe otro mecanismo de relajación, que se logra través de vibraciones térmicas de la red, determinándose así el tiempo T_1 , de relajación spin-red. Este tiempo de relajación, T_1 , define un tiempo de vida finito para los estados de spin y, por consiguiente, una dispersión en los niveles de energía, lo cual se traduce en un ancho en las líneas del espectro ESR. Este ancho puede ser estimado de la relación de incertidumbre $\Delta\nu\Delta t \approx 1$. Esto significa que el ancho de línea debido a relajación spin-red será del orden de $(1/T_1)$. Se puede definir un nuevo tiempo de relajación T_2 basado en el ancho de una línea de absorción. De este modo $1/T_1$ representa sólo una parte de este ancho, proviniendo el resto del otro tiempo T_2' derivado de fluctuaciones en las energías relativas de los estados de spin. Así se tiene

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_1} \quad (3.1)$$

En general, $T_1 \gg T_2'$, entonces el ancho de línea se considera como una medida de $(T_2')^{-1}$.

4.-VARIACIONES DE ANCHO DE LINEAS EN UN ESPECTRO ESR

En un espectro ESR de radicales libres en solución las líneas hiperfinas difieren, a menudo, en ancho. Por tanto, un análisis cuantitativo de estos anchos de línea puede revelar información acerca de interacciones magnéticas entre las especies, formas de movimientos de las especies en solución, además de velocidades y mecanismos de algunos tipos de procesos químicos.

Los espectros registrados corresponden a primeras derivadas de líneas, que son, por lo general, Lorentzianas. Puesto que la amplitud de la línea derivada es inversamente proporcional al cuadrado del ancho de línea, resulta posible detectar los cambios en los anchos midiendo los cambios en las amplitudes relativas de las distintas líneas en el espectro.

Ya se ha dicho antes que existen dos tipos distintos de efectos que influyen los anchos de las líneas. En general, éstos pueden aparecer ya sea como efectos separados en algunos radicales ó juntos en un mismo radical.

El primero de ellos proviene de desdoblamiento hiperfinos fluctuantes que resultan de algún proceso inter o intramolecular. Esto determina un espectro simétrico respecto del centro, pero cuyas líneas presentan intensidades anómalas, al ser ensanchadas en forma alternada desde el centro hacia los extremos, razón por la cual se le

ha denominado efecto de ancho de línea alternante.

En el segundo caso los espectros aparecen asimétricos respecto del centro, debido a que los anchos de las distintas componentes hiperfinas no son constantes. Esta asimetría aparece frecuentemente cuando los solventes empleados son de alta viscosidad provocando anisotropías en los tensores g e hiperfino.

Las variaciones de ancho de línea en un espectro dependen principalmente de cómo varían en el tiempo las interacciones electrón-núcleo, de las correlaciones dinámicas entre sus movimientos y de los desdoblamientos hiperfinos.

Los núcleos son clasificados de acuerdo a la invariancia del Hamiltoniano de orden cero \hat{H}_0 y del Hamiltoniano perturbativo \hat{H}_1 , con respecto al intercambio de sus posiciones.

Se dice que dos núcleos i y j son equivalentes si el Hamiltoniano de orden cero \hat{H}_0 es simétrico con respecto al intercambio de i y j ; es decir si $\tilde{a}_i = \tilde{a}_j$, $f_i = f_j$, $I_i = I_j$. Si una de estas igualdades no es válida entonces los núcleos son no equivalentes.

Dos núcleos son completamente equivalentes si el Hamiltoniano completo $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$ es invariante con respecto a intercambios dentro del conjunto.

5.-ANALISIS TEORICO DE ANCHO DE LINEA

El hecho de considerar un espectro ESR como un conjunto de transiciones entre niveles de energía perfectamente definidos corresponde a una aproximación, puesto que es necesario considerar que cada molécula interactúa con su ambiente modificando los estados de spin y, por consiguiente, los niveles de energía. Esto es lo que se llama relajación del sistema. Ya se ha dicho que existen dos mecanismos de relajación: spin-red con un tiempo característico T_1 que determina el grado de saturación del sistema y spin-spin caracterizado por T_2 el cual determina el ancho de línea. Movimientos térmicos aleatorios ocasionan campos magnéticos variables en el tiempo en la posición del electrón o de un núcleo magnético, lo cual origina la relajación.

Para que exista relajación es necesario que exista alguna interacción dependiente del tiempo que actúe sobre el sistema de spines. Es esencial además que el movimiento molecular tenga una escala de tiempo adecuada. Una interacción que puede provocar transiciones entre estados de spin α y β y que fluctúa a la frecuencia de resonancia, puede producir relajación spin-red y ensanchamiento de línea.

Para el análisis de fenómenos de ensanchamiento de líneas existen diversas teorías de relajación. Las más comúnmente usadas son la teoría de ecuaciones modificadas de

Bloch y la de matriz de relajación de Freed y Fraenkel [9-10].

La teoría de ecuaciones modificadas de Bloch describe el comportamiento de un ensemble de espines, en un campo magnético, a través de una ecuación de movimiento para la magnetización del sistema. Considera el movimiento de precesión de la magnetización y su relajación hacia el valor de equilibrio térmico.

Esta teoría tiene mayor aplicabilidad que la teoría de matriz de relajación cuando se trata de estudiar fenómenos de ancho de línea alternante, pues cubre un rango más amplio de velocidades de intercambio entre las formas que dan lugar a este fenómeno. La teoría de matriz de relajación es sólo aplicable a la región de intercambio rápido. Sin embargo, este último método también es aplicable a sistemas que presentan interacciones hiperfinas y tensores g anisotrópicos. Además es un tratamiento más general, pues considera no sólo efectos seculares sino también los posibles cambios en los estados de spin nuclear y/o electrónico (efectos pseudoseculares y no seculares). Finalmente, esta teoría tiene la virtud de dar una visión física más completa de los problemas involucrados.

Los sistemas químicos estudiados en este trabajo son analizados con la teoría de matriz de relajación, cuyos detalles se presentan a continuación.

6.-TEORIA DE LA MATRIZ RELAJACION

La teoría general de matriz relajación ha sido básicamente formulada por Redfield [5] y adaptada para análisis de espectros ESR por Freed y Fraenkel [9].

En esta sección se describe esta teoría siguiendo estos dos trabajos y las discusiones dadas en textos [15],[16] y artículos [10].

El formalismo matricial que aquí se desarrolla considera al sistema de espines en un tratamiento cuántico-estadístico.

Se supone que se tiene un sistema en interacción con un baño térmico o red. El Hamiltoniano del sistema de espines incluye la interacción Zeeman e hiperfina (\hat{H}_0), y los estados propios son denotados por $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$.

Un vector de estado Ψ para el sistema puede ser expandido en términos de un conjunto completo ortogonal de vectores base Φ_n

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n \quad (6.1)$$

Los coeficientes c_n contienen la dependencia temporal y son usados para definir la matriz densidad

$$\rho_{nm} = c_n c_m^* \quad (6.2)$$

donde la barra denota un promedio en el "ensemble".

Un elemento diagonal $\rho_{\alpha\alpha}$ de la matriz densidad representa la probabilidad de que un miembro aleatoriamente seleccionado del "ensemble" esté en el estado α .

Los elementos no diagonales de esta matriz son nulos cuando no hay microonda.

La ecuación de movimiento del sistema no perturbado puede escribirse como

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{H}] \quad (6.3)$$

Una solución para esta ecuación de movimiento está dada por

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \quad (6.4)$$

Consideramos ahora además del Hamiltoniano estático una parte dependiente del tiempo $\hat{H}_1(t)$ considerado como perturbación del sistema. De este modo,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (6.5)$$

Pasando al cuadro de interacción, $\rho \rightarrow \rho^*$, tenemos

$$\rho^* = \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \rho(t) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \quad (6.6)$$

y la ecuación de movimiento de ρ^* está dada por una similar a (6.3)

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*, \hat{H}_1^*(t)] \quad (6.7)$$

donde

$$\hat{H}_1^*(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \hat{H}_1(t) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \quad (6.8)$$

Esta ecuación se resuelve por un procedimiento de iteración al segundo orden en la perturbación, suponiendo en $t=0$, $\rho^*(t) = \rho^*(0)$.

La ecuación que se obtiene es ahora

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \hat{H}_1^*(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), \hat{H}_1^*(t')], \hat{H}_1^*(t)] dt' \quad (6.9)$$

Los elementos matriciales $(d/dt) (m | \rho^* | m)$ representan la tasa de cambio temporal de la población del estado m debido a transiciones desde los diversos estados al estado m , y viceversa.

Se determina a continuación en forma explícita los elementos matriciales de la ecuación de movimiento (6.9) en la representación $:\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ que diagonaliza el Hamiltoniano

estático. Promediamos en el ensemble, separadamente sobre cada término del segundo miembro.

El primer término del segundo miembro es nulo, pues la perturbación es aleatoria con promedio temporal cero

$$\overline{\langle \alpha | [\rho^*(0), \hat{H}_1^*(t)] | \alpha' \rangle} = 0 \quad (6.10)$$

Expandiendo los conmutadores en la integral y definiendo

$$\tau = t - t' \quad (6.11)$$

la ecuación de movimiento se reduce a

$$\begin{aligned} \frac{d\rho^*(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t & \left\{ \hat{H}_1^*(t-\tau) \rho^*(0) \hat{H}_1^*(t) + \hat{H}_1^*(t) \rho^*(0) \hat{H}_1^*(t-\tau) - \right. \\ & \left. - \rho^*(0) \hat{H}_1^*(t-\tau) \hat{H}_1^*(t) - \hat{H}_1^*(t) \hat{H}_1^*(t-\tau) \rho^*(0) \right\} d\tau \quad (6.12) \end{aligned}$$

El primer término del segundo miembro en (6.12) es

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha}^{*(1)}(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t & \langle \alpha | \exp \left[\frac{i\hat{H}_0(t-\tau)}{\hbar} \right] \hat{H}_1(t-\tau) \exp \left[-\frac{i\hat{H}_0(t-\tau)}{\hbar} \right] | \beta \rangle \times \\ & \times \langle \beta | \rho^*(0) | \beta' \rangle \langle \beta' | \exp \left[\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar} \right] \hat{H}_1(t) \exp \left[-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar} \right] | \alpha \rangle d\tau \quad (6.13) \end{aligned}$$

Desarrollando los factores integrales que contienen \hat{H}_0

resulta

$$\begin{aligned} \overline{\langle \alpha | \exp \left[\frac{i \hat{H}_0 (t-\tau)}{\hbar} \right] \hat{H}_1 (t-\tau) \exp \left[\frac{-i \hat{H}_0 (t-\tau)}{\hbar} \right] | \beta \rangle} = \\ \exp \left[\frac{i (E_\alpha - E_\beta) t}{\hbar} \right] \exp \left[\frac{-i (E_\alpha - E_\beta) \tau}{\hbar} \right] \overline{\langle \alpha | \hat{H}_1 (t-\tau) | \beta \rangle} \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \overline{\langle \beta | \exp \left[\frac{i \hat{H}_0 t}{\hbar} \right] \hat{H}_1 (t) \exp \left[\frac{-i \hat{H}_0 t}{\hbar} \right] | \alpha' \rangle} = \\ \exp \left(\frac{i E_{\beta'} t}{\hbar} \right) \exp \left(\frac{-i E_{\alpha'} t}{\hbar} \right) \overline{\langle \beta' | \hat{H}_1 (t) | \alpha' \rangle} \end{aligned} \quad (6.15)$$

entonces

$$\begin{aligned} \frac{d P_{\alpha \alpha'}^{*(1)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta \beta'} \int_0^t \exp i (w_{\alpha \alpha'} - w_{\beta \beta'}) t \exp (-i w_{\alpha \beta} \tau) P_{\beta \beta'}^* (0) \cdot \\ \overline{\langle \alpha | \hat{H}_1 (t-\tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \hat{H}_1 (t) | \alpha' \rangle} d\tau \end{aligned} \quad (6.16)$$

donde se ha puesto

$$w_{\alpha \alpha'} = \frac{E_\alpha - E_{\alpha'}}{\hbar} \quad (6.17a)$$

$$w_{\beta \beta'} = \frac{E_\beta - E_{\beta'}}{\hbar} \quad (6.17b)$$

$$w_{\alpha \beta} = \frac{E_\alpha - E_\beta}{\hbar} \quad (6.17c)$$

Además, si se define el promedio en el "ensemble" del producto de los elementos matriciales del Hamiltoniano aleatorio como la función correlación (ver apéndice A)

$$G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) = \overline{\langle \alpha | \hat{H}_1(t-\tau) | \beta \rangle \langle \beta' | \hat{H}_1(t) | \alpha' \rangle} \quad (6.18)$$

entonces la expresión (6.16) queda

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(1)}}{dt} &= \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^{\infty} G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) \exp[i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t] \exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau) \rho_{\beta\beta'}^*(0) d\tau \end{aligned} \quad (6.19)$$

en la cual se ha extendido el límite superior de integración a $\tau = +\infty$, dado que si τ crece más allá de τ_c (ver Apéndice) la función de correlación decae rápidamente a cero.

La integral en (6.19)

$$\int_0^{\infty} G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) \exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau) d\tau = j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) \quad (6.20)$$

corresponde a la densidad espectral. Entonces el primer término de la ecuación (6.12) se transforma en

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(1)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} j_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) \exp\{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6.21)$$

El elemento matricial proveniente del segundo término

en (6.12) es

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(2)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \langle \alpha | \hat{H}_1^*(t) | \beta \rangle \langle \beta | \rho^*(0) | \beta' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_1^*(t-\tau) | \alpha' \rangle d\tau \quad (6.22)$$

desarrollando este término en forma análoga al primero y definiendo la función correlación correspondiente se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(2)}}{dt} &= \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^\infty G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) \exp(-i\omega_{\beta'\alpha'}\tau) \exp[i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t] \rho_{\beta\beta'}^*(0) d\tau \end{aligned} \quad (6.23)$$

o en términos de la densidad espectral

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(2)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'\alpha'}) \exp[i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t] \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6.24)$$

El tercer término de la ecuación (6.12) da un elemento matricial

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(3)}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \langle \alpha | \rho^*(0) | \beta \rangle \langle \beta | \hat{H}_1^*(t-\tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_1^*(t) | \alpha' \rangle d\tau \quad (6.25)$$

el cual al considerar los distintos factores en la base de \hat{H}_0 se obtiene

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(3)}(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \rho_{\alpha\beta}^*(0) \langle \beta | \hat{H}_1(t-\tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \hat{H}_1(t) | \alpha' \rangle \exp(-i\omega_{\beta\beta'}\tau) \exp(i\omega_{\beta\alpha'}t) d\tau \quad (6.26)$$

y acomodando los índices se tiene

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(3)}(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \sum_{\gamma} \int_0^t \delta_{\alpha\beta} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \langle \beta' | \hat{H}_1(t-\tau) | \gamma \rangle \langle \gamma | \hat{H}_1(t) | \alpha' \rangle \exp(-i\omega_{\beta'\gamma}\tau) \exp(i\omega_{\beta\alpha'}t) d\tau \quad (6.27)$$

La suma en β se limita sólo al término $\beta=\alpha$, pero se mantiene sumatoria con el propósito de conservar la uniformidad con la notación de los términos anteriores.

Si se toma el promedio en el ensemble y se introduce la función correlación correspondiente, tenemos

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(3)}(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\beta\beta'} \sum_{\gamma} J_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) \exp(i\omega_{\beta'\alpha'}t) \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6.28)$$

Si ponemos la restricción

$$\omega_{\alpha\alpha'} = \omega_{\beta\beta'} \quad (6.29)$$

entonces se obtiene

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(3)}(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\beta\beta'} \sum_{\gamma} J_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) \exp\{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^* \quad (6.30)$$

Para el cuarto término de (6.12) se tiene

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(4)}(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t \langle \alpha | \hat{H}_I^*(t) | \beta \rangle \langle \beta | \hat{H}_I^*(t-\tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \rho^*(0) | \alpha' \rangle d\tau \quad (6.31)$$

desarrollando en forma análoga a los anteriores se obtiene

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^{*(4)}(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \sum_{\gamma} \delta_{\beta\alpha'}^j \alpha_{\beta\beta\gamma} (w_{\beta\gamma}) \exp\{i(w_{\alpha\alpha'} - w_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6.32)$$

Podemos ahora reunir todos los términos que contribuyen a $d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)/dt$, como son (6.21), (6.24), (6.30) y (6.32).

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*(t)}{dt} = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} j_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (w_{\alpha\beta}) \exp\{i(w_{\alpha\alpha'} - w_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) + \\ & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} j_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (w_{\beta'\alpha'}) \exp\{i(w_{\alpha\alpha'} - w_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) - \\ & \frac{1}{\hbar^2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\beta\beta'} \sum_{\gamma} j_{\beta'\alpha'\beta\gamma} (w_{\beta'\gamma}) \exp\{i(w_{\alpha\alpha'} - w_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) - \\ & \frac{1}{\hbar^2} \delta_{\beta\alpha'} \sum_{\beta\beta'} \sum_{\gamma} j_{\alpha\beta\beta\gamma} (w_{\beta\gamma}) \exp\{i(w_{\alpha\alpha'} - w_{\beta\beta'})t\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \end{aligned} \quad (6.33)$$

Se definen los elementos matriciales de la matriz relajación como

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = & \frac{1}{\hbar^2} \left\{ j_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (w_{\alpha\beta}) + j_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (w_{\beta'\alpha'}) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} j_{\beta'\alpha'\beta\gamma} (w_{\beta'\gamma}) - \right. \\ & \left. - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} j_{\alpha\beta\beta\gamma} (w_{\beta\gamma}) \right\} \end{aligned} \quad (6.34)$$

o puesto que $j(\omega)$ es una cantidad compleja, se puede escribir como

$$j(\omega) = (1/2) J(\omega) - ik(\omega) \quad (6.35)$$

donde

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} G(\tau) \cos \omega \tau \, d\tau \quad (6.36)$$

y

$$k(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \sin \omega \tau \, d\tau \quad (6.37)$$

y de este modo la parte real de la matriz relajación es

$$R_{\alpha\alpha'/\beta\beta'}^{(r)} = \frac{1}{\hbar^2} \left\{ J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta\alpha'}) - \right. \\ \left. \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'\gamma}) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_{\gamma\beta}) \right\} \quad (6.38)$$

Retomando la relación (6.33) tenemos

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt}(t) = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'/\beta\beta'} \exp\left\{i(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'})t\right\} \rho_{\beta\beta'}^*(0) \quad (6.39)$$

Puesto que $\hat{H}_1(t)$ es una pequeña perturbación, entonces ρ^* debe variar lentamente en el tiempo de modo que

posible escribir $\rho_{\beta\beta'}^*(0) \cong \rho_{\beta\beta'}^*(t)$. Además si en la sumatoria sólo consideramos aquellos términos para los cuales se cumple (6.29) y considerando que $\rho^*(t)$ está relacionado con $\rho(t)$ a través de (6.5), la ecuación de movimiento (6.39) toma la forma

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \hat{H}_0]_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta\beta'}^R \alpha\alpha'\beta\beta' \rho_{\beta\beta'}(t) \quad (6.40)$$

donde la coma en la sumatoria indica que se está considerando sólo términos en los cuales las diferencias de energías $(E_\alpha - E_{\alpha'})$ y $(E_\beta - E_{\beta'})$ son las mismas.

En todo este desarrollo no se ha considerado un Hamiltoniano común para todos los miembros del ensemble y que presenta una coherencia temporal: es el campo de radiación que llamamos $\mathcal{E}(t)$.

Si tomamos los efectos de la microonda por teoría de perturbaciones de primer orden, la ecuación de movimiento queda

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \hat{H}_0 + \mathcal{E}(t)] + \sum_{\beta\beta'}^R \alpha\alpha'\beta\beta' \rho_{\beta\beta'}(t) \quad (6.41)$$

El término imaginario que aparece en (6.41) describe el movimiento no perturbado del sistema determinado por el Hamiltoniano $\hat{H}_0 + \mathcal{E}(t)$. La matriz de relajación R describe la relajación que experimenta el sistema debido a la

perturbación aleatoria $\hat{H}_1(t)$.

Podemos utilizar esta expresión para determinar la forma de la línea en el caso más simple : un sistema de dos estados.

Considerando

$$\hat{H}_0 + \mathcal{E}(t) = g\beta H_1 (\hat{S}_x \cos \omega t + \hat{S}_y \sin \omega t) + g\beta H_z \hat{S}_z \quad (6.42)$$

los valores propios

$$M = \pm 1/2 \quad (6.43)$$

las funciones propias

$$|\alpha\rangle = 1 \quad (6.44a)$$

$$|\beta\rangle = 2 \quad (6.44b)$$

y los valores esperados

$$\langle \hat{S}_+ \rangle = \rho_{21} \quad (6.45a)$$

$$\langle \hat{S}_- \rangle = \rho_{12} \quad (6.45b)$$

la ecuación de movimiento para ρ_{21} es

$$\rho_{21} = \frac{(-i\omega_1/2) (\rho_{22} - \rho_{11}) \exp(i\omega t)}{R_{2121} + i(\omega_0 - \omega)} \quad (6.46)$$

y la correspondiente a ρ_{12} es

$$\rho_{12} = \frac{(i\omega_1/2) (\rho_{22} - \rho_{11}) \exp(-i\omega t)}{R_{1212} - i(\omega_0 - \omega)} \quad (6.47)$$

donde se ha definido

$$\omega_0 = \frac{g\beta H_z}{\hbar} \quad (6.48a)$$

$$\omega_1 = \frac{g\beta H_1}{\hbar} \quad (6.48b)$$

Es necesario considerar un operador que corresponda a la propiedad observada. Sabiendo que la potencia disipada debido a la presencia de la muestra es proporcional a la magnetización fuera de fase con el campo rotante (magnetización en el plano x-y) y de acuerdo con (6.42), dicho operador puede representarse por

$$\hat{M} = g\beta \left\{ \hat{S}_x \sin \omega t - \hat{S}_y \cos \omega t \right\} \quad (6.49)$$

Entonces la función forma de línea para N espines por unidad de volumen queda representada por

$$f(\omega) = Ng\beta \left\{ \langle \hat{S}_x \rangle \sin \omega t - \langle \hat{S}_y \rangle \cos \omega t \right\} \quad (6.50)$$

con

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \text{Tr}(\rho \hat{S}_x) \quad (6.51a)$$

$$\langle \hat{S}_y \rangle = \text{Tr}(\rho \hat{S}_y) \quad (6.51b)$$

y usando los operadores \hat{S}_+ y \hat{S}_- se obtiene

$$f(\omega) = \frac{iNg\beta}{2} \left\{ \langle \hat{S}_+ \rangle \exp(-i\omega t) - \langle \hat{S}_- \rangle \exp(i\omega t) \right\} \quad (6.52)$$

la cual, utilizando las expresiones (6.45), (6.46) y (6.47), se puede escribir como

$$f(\omega) = \frac{Ng\beta w_1}{2} (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0) \left\{ \frac{R_{2121}^{(r)}}{(R_{2121}^{(r)})^2 + (\omega_0 - \omega + R_{2121}^{(i)})^2} \right\} \quad (6.53)$$

o de otro modo

$$f(\omega) = \frac{Ng\beta w_1}{2} (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0) \left\{ \frac{(1/R_{2121}^{(r)})}{1 + (1/R_{2121}^{(r)})^2 (\omega_0 - \omega - R_{2121}^{(i)})^2} \right\} \quad (6.54)$$

Si comparamos esta expresión con la relación (2.4) queda la forma de línea Lorentziana, se puede ver que se obtiene una línea también de forma Lorentziana, cuyo ancho está dado por la parte real de un elemento de matriz de

relajación. La línea no está centrada a la frecuencia de Larmor, sino que está corrida en una cantidad que corresponde a la parte imaginaria del elemento de matriz de relajación.

7.-VARIACIONES ASIMÉTRICAS DE ANCHO DE LÍNEA

Ya se ha dicho antes que las líneas hiperfinas en los espectros ESR de radicales en solución generalmente varían en ancho. Cuando estas variaciones son asimétricas, es decir, dentro de cada multiplete hiperfino hay un aumento o una disminución sistemática en el ancho de línea al pasar desde campo bajo a campo alto, los anchos de línea pueden ser ajustados a una expresión de la forma

$$\frac{1}{T_2} = A + \sum_i B_i M_i + \sum_i C_i M_i^2 + \sum_{i < j} E_{ij} M_i M_j \quad (7.1)$$

donde M_i y M_j se refieren a la componente z total del número cuántico de spin nuclear de los conjuntos de núcleos i y j completamente equivalentes.

La teoría de estos efectos fue derivada por McConnell [17] y generalizada por Kivelson [7] y luego también desarrollada, siguiendo un método distinto a los anteriores, por Carrington y Longuet-Higgins [18].

En este trabajo se desarrolla la teoría más general, usando la matriz de relajación, dada por Freed y Fraenkel [9], pero empleando las técnicas matemáticas sugeridas por Carrington y Longuet-Higgins [18].

Un ensanchamiento asimétrico de línea puede provenir de una interacción anisotrópica hiperfina entre el núcleo

magnético y el electrón no apareado, es decir, el spin electrónico está sometido a una interacción fluctuante. Esta perturbación dependiente del tiempo invertirá el spin y modulará la frecuencia de resonancia de cada línea hiperfina. Esto tiene por resultado una anisotropía en los tensores g e hiperfino.

Se desea derivar una expresión para el ancho de cada línea hiperfina en términos de los característicos conjuntos de números cuánticos nucleares. Nuestro punto de partida es el Hamiltoniano de spin para un radical que contiene un conjunto de núcleos magnéticos equivalentes.

$$\hat{H}_1 = \beta \bar{H}_\alpha \bar{g}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta + \bar{I}_\alpha \bar{A}_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \quad (7.2)$$

donde \bar{H}_α es el campo magnético, \hat{S}_β el spin del electrón no apareado, \bar{I}_α es la suma de todos los spines nucleares del grupo y $\bar{g}_{\alpha\beta}$ y $\bar{A}_{\alpha\beta}$ son los elementos de los tensores g e hiperfino en el sistema de ejes del laboratorio.

El Hamiltoniano de spin puede ser descompuesto en un término isotrópico \hat{H}_0 que determinará la posición de las líneas en un espectro en solución y una perturbación dependiente del tiempo \hat{H}_1 que depende de la orientación del radical en el campo magnético externo y modula las energías de los niveles hiperfinos e induce transiciones entre ellos.

Las expresiones para \hat{H}_0 y \hat{H}_1 son

$$\hat{H}_0 = \beta g \bar{H}_\alpha \hat{S}_\alpha + a \bar{I} \cdot \hat{S} \quad (7.3)$$

$$\hat{H}_1 = \beta \bar{H}_\alpha \bar{g}'_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta + \bar{I}_\alpha \bar{A}'_{\alpha\beta} \hat{S}_\beta \quad (7.4)$$

donde \bar{g}' y \bar{A}' son las partes anisotrópicas de los tensores \bar{g} y \bar{A} y se relacionan con las partes isotrópicas a través de

$$g_{\alpha\beta} = g'_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta} g \quad (7.5)$$

$$A_{\alpha\beta} = A'_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta} a \quad (7.6)$$

Supongamos el eje z en el sistema de coordenadas del laboratorio definido por la dirección del campo magnético, o sea, $H_x = H_y = 0$. Puesto que cada línea hiperfina surge de una transición entre dos estados con distintos valores de M_S y los mismos valores de M_I , ($\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$), los elementos matriciales de \hat{I}_x e \hat{I}_y son cero; entonces los estados propios de \hat{H}_0 están caracterizados por los números cuánticos M_S y M_I correspondientes a los valores propios de \hat{S}_z e \hat{I}_z .

Con el propósito de calcular el ancho de línea de absorción es necesario determinar los elementos matriciales del Hamiltoniano dependiente del tiempo para el conjunto de funciones base $|\pm M_S, M_I\rangle$.

8.-ELEMENTOS MATRICIALES DE \hat{H}_1 .

El Hamiltoniano \hat{H}_1 (7.4) resulta difícil de manejar en la forma como está presentado. Esto se debe a la dependencia temporal de los elementos tensoriales $g'_{\alpha\beta}$ y $A^{\circ}_{\alpha\beta}$ respecto al cambio de orientación que experimenta la molécula en relación al sistema de ejes del laboratorio. Conviene pues trabajar con un conjunto de ejes fijos en la molécula. De este modo los tensores \bar{g}' y \bar{A}° son constantes en el tiempo apareciendo la dependencia temporal en los cosenos directores de la transformación. Los promedios requeridos se realizan de acuerdo con el procedimiento sugerido por Carrington [9].

Se denotarán los ejes moleculares por los subíndices a, b y los cosenos directores por $l_{\alpha a}$, $l_{\alpha b}$, etc.; entonces el Hamiltoniano (7.4) transformado es

$$\hat{H}_1 = \beta \bar{H}_{\alpha} l_{\alpha a} g'_{ab} l_{b\beta} \hat{S}_{\beta} + \bar{I}_{\alpha} l_{\alpha a} A^{\circ}_{ab} l_{b\beta} \hat{S}_{\beta} \quad (8.1)$$

En (6.41) se describe el sistema de espines en términos de una matriz densidad $\rho_{\alpha\alpha'}$. La dependencia temporal de los elementos $\rho_{\alpha\alpha'}$, depende de la perturbación \hat{H}_1 , a través del término que describe la relajación del sistema y define los anchos de las líneas de absorción.

Puesto que el movimiento perturbado del sistema aparece sólo en el segundo término de (6.41), reescribiremos esta

ecuación de la forma

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}(t) \quad (8.2)$$

donde $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ es la matriz de relajación y sus valores propios (multiplicados por -1) dan los anchos de las líneas de absorción. Matrices de relajación no diagonales corresponden a transiciones degeneradas, es decir, a transiciones que ocurren en radicales que contengan conjuntos de núcleos equivalentes los que poseen dos o más núcleos simétricamente equivalentes. En este caso se hace necesaria la diagonalización de la matriz para obtener los anchos.

En el caso de un sistema que contiene sólo un núcleo magnético no hay transiciones degeneradas y el ancho de línea de una particular transición está dada por un único elemento de matriz de relajación

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\alpha\alpha'} = -R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{(r)} \quad (8.3)$$

Para calcular $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{(r)}$ se utiliza el conjunto de cuatro funciones base $|\alpha\rangle$, $|\alpha'\rangle = |\pm 1/2, M_I\rangle$ y $|\alpha''\rangle$, $|\alpha'''\rangle = |\pm 1/2, M_I'\rangle$.

A partir de (6.38) se obtiene para el elemento de matriz $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{(r)}$

$$\begin{aligned}
 R_{\alpha\alpha'\alpha''} = & 2J_{\alpha\alpha'\alpha''}(0) - J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) - J_{\alpha'\alpha'\alpha''}(0) - 2J_{\alpha\alpha'\alpha''}(w_{\alpha'\alpha}) - \\
 & - J_{\alpha\alpha''\alpha''}(w_{\alpha''\alpha}) - J_{\alpha''\alpha'\alpha''}(w_{\alpha'\alpha''}) - J_{\alpha\alpha''\alpha''}(w_{\alpha''\alpha}) - \\
 & - J_{\alpha''\alpha'\alpha''}(w_{\alpha'\alpha''})
 \end{aligned} \tag{8.4}$$

De estos términos, los tres primeros corresponden a contribuciones seculares en los cuales no hay transiciones entre los estados de spin. Los tres siguientes a términos no seculares los cuales implican transiciones de spin electrónico, acompañadas o no de transiciones de spin nuclear. Y los últimos dos corresponden a términos pseudo-seculares los cuales implican sólo transiciones de spin nuclear.

Para determinar cada una de las densidades espectrales es necesario evaluar, según (6.18), las funciones de correlación del Hamiltoniano $\hat{H}_1(t)$ dado en (7.2). Se supone para los cosenos directores una función de correlación que decae exponencialmente, esto es

$$\overline{(l_{\alpha a} l_{b\alpha})_t (l_{\alpha i} l_{j\alpha})_{t+\tau}} = \langle l_{\alpha a} l_{b\alpha} l_{\alpha i} l_{j\alpha} \rangle \exp(-\tau/\tau_c) \tag{8.5}$$

donde

$$\langle l_{\alpha a} l_{b\alpha} l_{\alpha i} l_{j\alpha} \rangle = \frac{1}{15} [\delta_{ab} \delta_{ij} + \delta_{ai} \delta_{bj} + \delta_{aj} \delta_{bi}] \tag{8.6}$$

c, como aparecerán en términos no seculares y pseudo-seculares

$$\langle l_{\alpha a} l_{b\alpha} l_{\beta i} l_{j\beta} \rangle = \frac{1}{30} [4\delta_{ab} \delta_{ij} - \delta_{ai} \delta_{bj} - \delta_{aj} \delta_{bi}] \quad (8.7)$$

Al considerar sólo la parte real, en la evaluación de las densidades espectrales, se encontrarán integrales como

$$\int_0^{\infty} \exp(-\tau/\tau_c) \cos(\omega_{nm}\tau) d\tau = \begin{cases} \tau_c & \text{si } n=n' \\ \frac{\tau_c}{1+(\omega_{nm}\tau_c)^2} & \text{si } n \neq n' \end{cases} \quad (8.8)$$

TERMINOS SECULARES

Dadas las funciones de onda, los únicos términos del Hamiltoniano que contribuyen a los términos seculares son

$$\beta l_{za} g'_{ab} l_{bz} \hat{S}_z \quad \text{y} \quad l_{za} A^o_{ab} l_{bz} \hat{I}_z \hat{S}_z$$

El primero de ellos, $G_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(\tau)$ resulta

$$G_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(\tau) = \langle 1/2M | \hat{H}(t) | 1/2M \rangle \langle -1/2M | \hat{H}(t+\tau) | -1/2M \rangle \quad (8.9)$$

el cual da lugar a cuatro términos

$$\begin{aligned}
 G_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'} = & \\
 -\frac{\beta^2 H_z^2}{4} \overline{(1_{za} 1_{bz}) (1_{zi} 1_{jz})} g'_{ab} g'_{ij} - \frac{\beta H_z}{4} \overline{(1_{za} 1_{bz}) (1_{zi} 1_{jz})} g'_{ab} A_{ij}^{\circ} M - & \\
 & (8.10) \\
 -\frac{\beta H_z}{4} \overline{(1_{za} 1_{bz}) (1_{zi} 1_{jz})} A_{ab}^{\circ} g'_{ij} M - \overline{(1_{za} 1_{bz}) (1_{zi} 1_{jz})} A_{ab}^{\circ} A_{ij}^{\circ} \frac{M^2}{4} &
 \end{aligned}$$

Mediante (8.5) y (8.6) se obtiene para la densidad espectral $J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0)$

$$\begin{aligned}
 J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) = -\frac{\beta^2 H_z^2 \tau_c}{4} \frac{2}{15} (g' : g') - \frac{\beta H_z \tau_c M}{4} \left(\frac{4}{15} \right) (g' : A^{\circ}) - & \\
 & (8.11) \\
 -\frac{\tau_c M^2}{4} \frac{2}{15} (A^{\circ} : A^{\circ}) &
 \end{aligned}$$

Del mismo modo, resulta para los dos términos seculares restantes

$$J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) = -J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) \quad (8.12)$$

$$J_{\alpha'\alpha'\alpha'\alpha'}(0) = -J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) \quad (8.13)$$

TERMINOS NO SECULARES

El primero de ellos, $J_{\alpha\alpha'\alpha'\alpha'}(w_{\alpha\alpha'})$, se determina a través de

$$J_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(w_{\alpha'\alpha}) = \int_0^{\infty} G_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(\tau) \cos(w_{\alpha'\alpha}\tau) d\tau \quad (8.14)$$

Sólo aportan a esta función aquellos términos del Hamiltoniano que únicamente corresponden a transiciones de spin electrónico. Esto es $\beta H_z l_{za} g'_{ab} l_{bx} \hat{S}_x$, $\beta H_z l_{za} g'_{ab} l_{by} \hat{S}_y$, $\hat{I}_z l_{za} A_{ab}^o l_{bx} \hat{S}_x$, $\hat{I}_z l_{za} A_{ab}^o l_{by} \hat{S}_y$.

Resultan 16 términos de los cuales 8 de ellos son nulos por ortogonalidad de los cosenos directores (contienen factores $(l_{za} l_{by} l_{zi} l_{jx})$, etc.). Los ocho restantes son distintos de cero y dan lugar a los términos parciales

$$G_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{(1)} = \frac{H_z^2 \beta^2}{4} \left\{ \overline{(l_{za} g'_{ab} l_{bx})_t (l_{zi} g'_{ij} l_{jx})_{t+\tau}} + \overline{(l_{za} g'_{ab} l_{by})_t (l_{zi} g'_{ij} l_{jy})_{t+\tau}} \right\} \quad (8.15a)$$

$$G_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{(2)} = \frac{MH_z \beta}{4} \left\{ \overline{(l_{za} g'_{ab} l_{bx})_t (l_{zi} A_{ij}^o l_{jx})_{t+\tau}} + \overline{(l_{za} g'_{ab} l_{by})_t (l_{zi} A_{ij}^o l_{jy})_{t+\tau}} + \overline{(l_{za} A_{ab}^o l_{bx})_t (l_{zi} g'_{ij} l_{jx})_{t+\tau}} + \overline{(l_{za} A_{ab}^o l_{by})_t (l_{zi} g'_{ij} l_{jy})_{t+\tau}} \right\} \quad (8.15b)$$

$$G_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{(3)} = \frac{M}{4} \left\{ \overline{(l_{za} A_{ab}^o l_{bx})_t (l_{zi} A_{ij}^o l_{jx})_{t+\tau}} + \overline{(l_{za} A_{ab}^o l_{by})_t (l_{zi} A_{ij}^o l_{jy})_{t+\tau}} \right\} \quad (8.15c)$$

Integrando estas expresiones se obtiene para la densidad espectral

$$J_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(w_{\alpha\alpha'}) = \frac{\tau_c}{[1+w_{\alpha\alpha'}^2\tau_c^2]} \left\{ g'_{ab} g'_{ab} \frac{H_z^2 \beta^2}{20} + g'_{ab} A_{ab}^0 \frac{H_z \beta M}{10} + \right. \\ \left. + A_{ab}^0 A_{ab}^0 \frac{M^2}{20} \right\} \quad (8.16)$$

Los dos términos no seculares que restan son análogos. Para su evaluación se necesitan las funciones de correlación

$$G_{\alpha\alpha''\alpha\alpha''}(\tau) = \langle 1/2M | \hat{H}(t) | -1/2M' \rangle \langle -1/2M' | \hat{H}(t+\tau) | 1/2M \rangle \quad (8.17)$$

$$G_{\alpha''\alpha'\alpha''\alpha'}(\tau) = \langle 1/2M' | \hat{H}(t) | -1/2M \rangle \langle -1/2M | \hat{H}(t+\tau) | 1/2M' \rangle \quad (8.18)$$

Aportan a estas funciones los términos del Hamiltoniano que implican transiciones de spin electrónico y nuclear. Esto equivale a considerar los términos $\hat{I}_x l_{xa} A_{ab}^0 l_{bx} \hat{S}_x$, $\hat{I}_x l_{xa} A_{ab}^0 l_{by} \hat{S}_y$, $\hat{I}_y l_{ya} A_{ab}^0 l_{bx} \hat{S}_x$ e $\hat{I}_y l_{ya} A_{ab}^0 l_{by} \hat{S}_y$.

Las densidades espectrales que se obtienen son

$$J_{\alpha\alpha''\alpha\alpha''}(w_{\alpha\alpha''}) = \frac{A_{ab}^0 A_{ab}^0}{120} \left\{ 6 [I(I+1) - M(M-1)] + \right. \\ \left. + [I(I+1) - M(M+1)] \right\} \frac{\tau_c}{(1+w_{\alpha\alpha''}^2\tau_c^2)} \quad (8.19)$$

$$J_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}(w_{\alpha\alpha'}) = \frac{A_{ab}^{\circ} A_{ab}^{\circ}}{120} \left\{ [I(I+1) - M(M-1)] + \right. \\ \left. + 6[I(I+1) - M(M+1)] \right\} \frac{\tau_c}{(1 + w_{\alpha\alpha'}^2 \tau_c^2)} \quad (8.20)$$

TERMINOS PSEUDOSECULARES

Corresponden a $J_{\alpha\alpha''\alpha\alpha''}(w_{\alpha\alpha''})$ y $J_{\alpha''\alpha''\alpha''\alpha''}(w_{\alpha''\alpha''})$ y se pueden determinar a partir de las integrales de las funciones de correlación correspondientes

$$G_{\alpha\alpha''\alpha\alpha''}(\tau) = \frac{\langle 1/2M | \hat{H}(t) | 1/2M' \rangle \langle 1/2M' | \hat{H}(t+\tau) | 1/2M \rangle}{\langle 1/2M | \hat{H}(t) | 1/2M' \rangle \langle 1/2M' | \hat{H}(t+\tau) | 1/2M \rangle} \quad (8.21)$$

$$G_{\alpha''\alpha''\alpha''\alpha''}(\tau) = \frac{\langle -1/2M' | \hat{H}(t) | -1/2M \rangle \langle -1/2M | \hat{H}(t+\tau) | -1/2M' \rangle}{\langle -1/2M' | \hat{H}(t) | -1/2M \rangle \langle -1/2M | \hat{H}(t+\tau) | -1/2M' \rangle} \quad (8.22)$$

Estas funciones se evalúan con los términos del Hamiltoniano que dan lugar a transiciones de spin nuclear solamente, esto es: $\hat{I}_x l_{xa} A_{ab}^{\circ} l_{bz} \hat{S}_z$ e $\hat{I}_y l_{ya} A_{ab}^{\circ} l_{bz} \hat{S}_z$, determinando las densidades espectrales siguientes

$$J_{\alpha\alpha''\alpha\alpha''}(w_{\alpha\alpha''}) = \frac{A_{ab}^{\circ} A_{ab}^{\circ}}{30} \left\{ [I(I+1) - M(M-1)] + \right. \\ \left. + [I(I+1) - M(M+1)] \right\} \frac{\tau_c}{(1 + w_{\alpha\alpha''}^2 \tau_c^2)} \quad (8.23)$$

$$J_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^{(w_{\alpha\alpha'})} = \frac{A_{ab}^{\circ} A_{ab}^{\circ}}{80} \left\{ [I(I+1) - M(M+1)] + \right. \\ \left. + [I(I+1) - M(M-1)] \right\} \frac{\tau_c^{(8-24)}}{(1+w_{\alpha\alpha'}^2 \tau_c^2)}$$

De este modo, se han obtenido todas las contribuciones al elemento de matriz de relajación $R_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}$. Entre ellas existen densidades espectrales a distintas frecuencias de resonancia. Dado que esta teoría es válida sólo si $w_n^2 \tau_c^2 \ll 1$, o sea, tiempos de correlación cortos ($\tau_c \approx 10^{-11}$ seg), es posible aproximar

$$\frac{\tau_c}{(1+w_n^2 \tau_c^2)} \approx \tau_c \quad (8.25)$$

y puesto que la frecuencia de resonancia nuclear es aproximadamente 10^{-3} de la frecuencia de resonancia electrónica, se tiene

$$\frac{\tau_c}{1+(w_e \pm w_n)^2 \tau_c^2} \approx \frac{\tau_c}{(1+w_e^2 \tau_c^2)} \quad (8.26)$$

Con estas aproximaciones $R_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}$ resulta

$$\begin{aligned}
 R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} = & \\
 -\beta^2 H_z^2 \frac{2}{15} \tau_c (g:g) - \frac{H_z^2 \beta^2}{10} \frac{\tau_c}{(1+w_e^2 \tau_c^2)} (g:g) - \frac{7I(I+1)}{60} \frac{\tau_c}{(1+w_e^2 \tau_c^2)} (A_{ab}^{\circ} : A_{ab}^{\circ}) - & \\
 -\frac{I(I+1)}{20} \tau_c (A_{ab}^{\circ} : A_{ab}^{\circ}) - \beta H_z \frac{4}{15} \tau_c (g:A) M - \frac{H_z \beta}{5} \frac{\tau_c}{(1+w_e^2 \tau_c^2)} (g:A) M - & \\
 -\frac{1}{12} \tau_c (A_{ab}^{\circ} : A_{ab}^{\circ}) M^2 - \frac{1}{60} (A_{ab}^{\circ} : A_{ab}^{\circ}) \frac{\tau_c}{(1+w_e^2 \tau_c^2)} M^2 & \quad (8.27)
 \end{aligned}$$

Definiendo

$$j_0 = \tau_c, \quad j_1 = \frac{\tau_c}{1+w_e^2 \tau_c^2} \quad (8.28)$$

donde el ancho de línea toma la forma

$$\left(\frac{1}{T_{2/\alpha\alpha'}} \right) = -R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} = A + BM_I + CM_I^2 \quad (8.29)$$

donde

$$A = \beta^2 H_z^2 \left(\frac{2j_0}{15} + \frac{1j_1}{10} \right) (g:g) + I(I+1) (A^{\circ} : A^{\circ}) \left(\frac{1j_0}{20} - \frac{7j_1}{60} \right) \quad (8.30a)$$

$$B = \beta H_z \left(\frac{4j_0}{15} + \frac{1j_1}{5} \right) (g:A^{\circ}) \quad (8.30b)$$

$$C = \left(\frac{1j_0}{12} - \frac{1j_1}{60} \right) (A^{\circ} : A^{\circ}) \quad (8.30c)$$

Es posible extender esta teoría para sistemas que contienen más de un núcleo magnético con distintas

constantes de acoplamiento y transiciones no degeneradas [20]. La expresión para el ancho de línea tiene en este caso, la forma

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = A + \sum_i B_i M_{I_i} + \sum_i C_i M_{I_i}^2 + \sum_{i < j} D_{ij} M_{I_i} M_{I_j} \quad (8.31)$$

donde i y j se refieren a los distintos núcleos y los coeficientes A , B , C , están dados por (8.30) y D_{ij} por

$$D_{ij} = \left(\frac{4j_0}{15} + \frac{1j_1}{10}\right) (A_i^0 : A_j^0) \quad (8.32)$$

9.-EFECTO DE ANCHO DE LINEA ALTERNANTE

Un segundo efecto de ancho de línea observado a menudo en los espectros ESR corresponde al efecto de ancho de línea alternante. En este caso, los anchos de las líneas son modificados desde el centro hacia los extremos en forma simétrica. La explicación básica de este efecto considera la existencia de desdoblamientos hiperfinos fluctuantes a causa de que el radical está involucrado en algún proceso dinámico inter o intramolecular que lo lleva a intercambiarse entre dos o más formas.

La velocidad de interconversión o tiempo de vida del radical en cada una de las formas determinará el aspecto general del espectro.

Estos efectos pueden ser interpretados bastante bien usando la teoría de matriz de relajación, siempre que ellos se observen en la región de intercambio rápido.

Considérese el caso de un radical con acoplamiento hiperfino a un núcleo de spin I . En tal caso, el Hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} = g\beta H_z \hat{S}_z + a(t) \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (9.1)$$

Si se supone que $a(t)$ puede tomar sólo dos valores a_1 y a_2 , entonces en la región de intercambio rápido la constante de acoplamiento observado es el promedio de estas dos

$$\hat{a}_S = \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \quad (9.2)$$

El Hamiltoniano se puede entonces escribir

$$\hat{H} = g\beta H_z \hat{S}_z + \hat{a} \hat{S} \cdot \hat{I} + \{a(t) - \hat{a}\} \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (9.3)$$

siendo el último término (dependiente del tiempo) la perturbación que contiene un término secular $\hat{S}_z \hat{I}_z$ y dos términos no seculares ($\hat{S}_- \hat{I}_+ + \hat{S}_+ \hat{I}_-$).

En una aproximación secular, el ancho de línea se ve afectado, debido al intercambio (in), en la magnitud

$$[T_2(M)^{in}]^{-1} = -R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} \quad (9.4)$$

$$[T_2(M)^{in}]^{-1} = -2J_{\alpha\alpha'\alpha'\alpha'}(0) - J_{\alpha'\alpha'\alpha'\alpha'}(0) - J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) \quad (9.5)$$

Definiendo las funciones base

$$|\alpha\rangle = |+1/2 M_I\rangle \quad (9.6a)$$

$$|\alpha'\rangle = |-1/2 M_I\rangle \quad (9.6b)$$

y utilizando (6.36) se encuentra para la densidad espectral

$$J_{\alpha\alpha'\alpha'\alpha'}(0) = -\frac{1}{2} M_I^2 \int_0^{\infty} \frac{[a(t) - \hat{a}][a(t+\tau) - \hat{a}]}{d\tau} \quad (9.7)$$

Puesto que la función aleatoria $a(t)$ tiene sólo dos

valores permitidos, su función correlación (apéndice A) es

$$G(\tau) = \frac{1}{4} (a_1 - a_2)^2 \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_c}\right) \quad (9.8)$$

entonces $J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0)$ resulta

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) = -\frac{1}{8} \frac{M^2}{I} (a_1 - a_2)^2 \frac{\tau_c}{2} \quad (9.9)$$

Del mismo modo se obtiene para las densidades espectrales restantes

$$J_{\alpha'\alpha'\alpha'\alpha'}(0) = J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) = \frac{1}{16} \frac{M^2}{I} (a_1 - a_2)^2 \frac{\tau_c}{2} \quad (9.10)$$

Entonces el ancho de línea (9.4) que se obtiene es

$$[T_2(M)^{in}]^{-1} = -R_{\alpha\alpha'\alpha'\alpha'} = \frac{1}{8} \frac{M^2}{I} (a_1 - a_2)^2 \tau_c \quad (9.11)$$

De esta manera, el ancho real de una línea hiperfina esta dado por

$$T_2(M)^{-1} = T_{2,0}^{-1} + [T_2(M)^{in}]^{-1} \quad (9.12)$$

donde la cantidad $T_{2,0}^{-1}$ es el ancho de línea normal y $[T_2(M)^{in}]^{-1}$ es la contribución al ancho de línea debido a la modulación

del acoplamiento hiperfino.

La matriz de relajación puede también ser aplicada a dos o más grupos diferentes de núcleos completamente equivalentes en el límite de modulaciones suficientemente rápidas.

Se define la función de correlación para dos núcleos i y j

$$g_{ij}(\tau) = \int_0^\infty \langle [a_i(t) - \tilde{a}_i] [a_j(t+\tau) - \tilde{a}_j] \rangle \quad (9.13)$$

y a partir de ella la densidad espectral

$$J_{ij}(\omega) = \int_0^\infty g_{ij}(\tau) \cos \omega\tau \, d\tau \quad (9.14)$$

Si i y j son núcleos que están en el mismo subgrupo u completamente equivalente, entonces

$$J_{ii} = J_{jj} = J_{ij} = J_{uu} \quad (9.15)$$

Para núcleos que están dentro del mismo grupo equivalente, pero distintos subgrupos completamente equivalentes u y v se tiene

$$J_{uu} = J_{vv} \quad (9.16a)$$

$$J_{uu} \neq J_{uv} \quad (9.16b)$$

El espectro observado (en una aproximación secular) presentará un acoplamiento hiperfino promedio \tilde{a} , con anchos

de línea dados por

$$T_2(M)^{-1} = T_{2,0}^{-1} + \sum_{u,v,\dots} j_{uv} M_u M_v \quad (9.17)$$

donde M_u , M_v , etc., son los números cuánticos nucleares totales de los grupos u , v , etc., respectivamente.

En el caso de un radical con dos grupos de núcleos u y v la expresión (9.17) se transforma en

$$[T_2(M)]^{-1} = T_{2,0}^{-1} + j_{uu}(0) [M_u^2 + M_v^2] + 2j_{uv} M_u M_v \quad (9.18)$$

o también

$$[T_2(M)]^{-1} = T_{2,0}^{-1} + j_{uu}(0) M^2 + 2M_u M_v (j_{uv} - j_{uu}) \quad (9.19)$$

donde

$$M = M_u + M_v \quad (9.20)$$

Los movimientos de estos dos grupos pueden estar o no correlacionados. En el caso de movimientos no correlacionados se supone $j_{uv}=0$, entonces el ancho de línea debido al intercambio (in) es

$$[T_2(M)]_{in}^{-1} = j_{uu}(0) (M_u^2 + M_v^2) \quad (9.21)$$

Por otro lado un movimiento correlacionado puede ser:

i) en fase, en el cual los dos grupos serían considerados completamente equivalentes, permitiendo que los desdoblamientos hiperfinos aumenten o disminuyan al mismo tiempo; en este caso las densidades espectrales satisfacen la relación $j_{uv}=j_{uu}$ y la contribución al ancho es

$$[T_z(M)]_{in}^{-1} = j_{uu}(0) M^2 \quad (9.22)$$

ii) fuera de fase, donde se supone que los núcleos en el grupo u alcanzan su máximo acoplamiento hiperfino en el instante cuando los núcleos del grupo v tienen un acoplamiento mínimo y viceversa. Bajo esas condiciones las densidades espectrales se relacionan por $j_{uv}=-j_{uu}$ y el ensanchamiento está dado por

$$[T_z(M)]_{in}^{-1} = j_{uu}(0) (M_u - M_v)^2 \quad (9.23)$$

con un acoplamiento hiperfino promedio

$$\tilde{a} = \langle a_u(t) \rangle = \langle a_v(t) \rangle \quad (9.24)$$

III.- PARTE EXPERIMENTAL

1.-MATERIALES

Los solventes dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) y propilen carbonato (PBC) fueron obtenidos en el laboratorio Aldrich, mientras que acetonitrilo (ACN) y tetrametilsulfona (Sulfolane), en Merck. Aún cuando todos ellos eran de grado espectroscópico, se aseguró la pureza de DMSO, ACN y DMF siguiendo procedimientos estándar de purificación.

El perclorato de tetraetil amonio (PTEA), obtenido en el laboratorio G.Frederick Smith, fue purificado por recristalización.

El Nitrógeno adquirido en Indura, fue secado haciéndolo pasar a través de una línea de purificación adecuada antes de hacerlo circular en las celdas donde se generaron los radicales.

Los restantes reactivos, ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), hidróxido de potasio (KOH) y mercurio, todos obtenidos en Merck, se usaron tal como se recibieron.

El ácido paranitrobenzoico (PNB), obtenido en el laboratorio Aldrich, fue purificado por sublimaciones sucesivas. El punto de fusión medido fue $239-241^\circ\text{C}$ (lit. [21] p.f. $239-241^\circ\text{C}$).

Unos pocos miligramos de 2,3-dihidroxi-5,6-dimetil -p-

benzoquinona (PBQ) fueron donados por el Dr. N.M. Packter del Departamento de Bioquímica de la Universidad de Leeds, Inglaterra y usados como recibidos.

2.-PREPARACION DE RADICALES

El anión PBQ fue generado por reducción de 2,3-dihidroxi-5,6-dimetil para-benzoquinona, utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ como reductor en una solución de DMSO y KOH, a temperatura ambiente. El experimento fue realizado a diferentes concentraciones de la base KOH. Debe señalarse además que no se observa en el espectro obtenido del radical PBQ \cdot ningún efecto que pueda atribuirse a un exceso de ditionito de sodio o a la presencia de sus productos de oxidación en medio básico, como el anión SO_3^- .

La preparación del radical se llevó a cabo siguiendo el procedimiento sugerido por Russell [22]. Se construyó un dispositivo similar al de la figura (3). Se colocó en uno de los brazos del tubo en U invertida, una solución del compuesto PBQ en DMSO, y en el otro una solución acuosa de hidróxido de potasio que contenía ditionito de sodio. Ambas soluciones fueron degasadas introduciendo nitrógeno purificado mediante dos agujas hipodérmicas a fin de minimizar la cantidad de oxígeno. La eliminación del oxígeno se lleva a cabo para evitar la oxidación del radical. Después de 20 minutos se selló la salida de nitrógeno, se

retiraron las agujas y ambas soluciones fueron mezcladas. La solución obtenida fue traspasada a la celda ESR invirtiendo el dispositivo. Posteriormente la celda fue colocada en la cavidad ESR para registrar el espectro. El tiempo de vida del radical es razonablemente largo para permitir un adecuado registro.

El radical PNB^- fue generado por reducción electroquímica a potencial constante de una solución de ácido PNB.

La electrólisis se realizó en una celda (Figura 4) colocada directamente en la cavidad de resonancia (técnica intra-muros), en ambiente inerte para evitar la oxidación del radical, y a temperatura ordinaria. Se prepararon soluciones de PNB, aproximadamente 10^{-3}M , en cada uno de los siguientes solventes: ACN, DMSO, DMF, PDC y Sulfolane. Los potenciales de reducción en cada solvente (Tabla III) fueron seleccionados sobre la base de estudios de voltametría cíclica, usando como electrodo de trabajo un disco de platino, como electrodo auxiliar un alambre de platino y como electrodo de referencia un alambre de plata.

La voltametría cíclica fue desarrollada con un equipo Princeton Applied Research (PAR), modelo 175 y un potenciómetro PAR modelo 173. Las curvas de corriente vs potencial fueron registradas con un registrador Watanabe modelo WX 4301.

En todos los casos se utilizó PTEA como soporte

electrolítico en concentraciones 0.1M. El tiempo de vida del radical es suficientemente largo como para un adecuado registro del espectro.

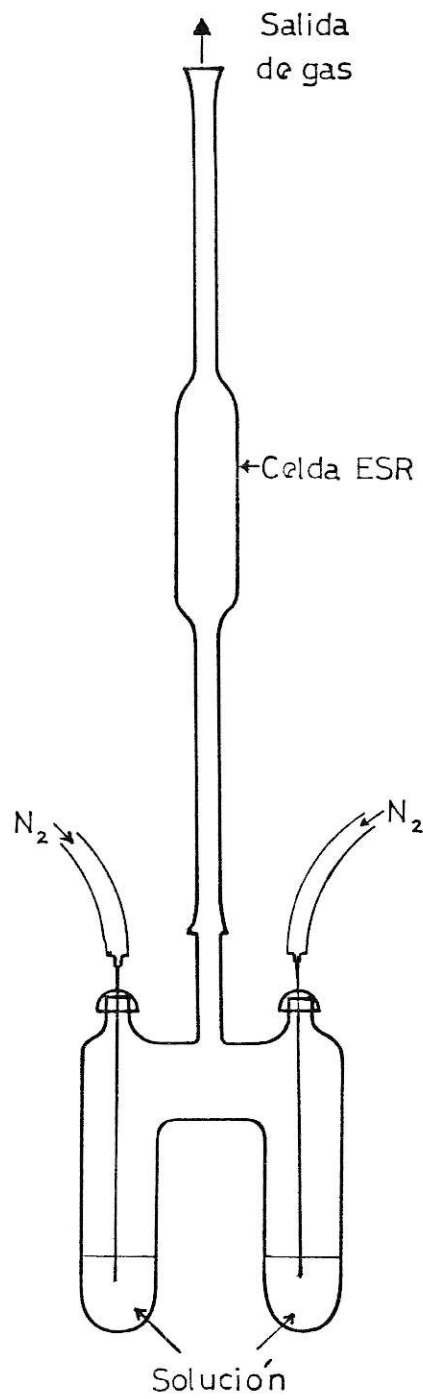


FIGURA 3: CELDA PARA PREPARACION DEL RADICAL $\text{PBQ}^{\bullet-}$.

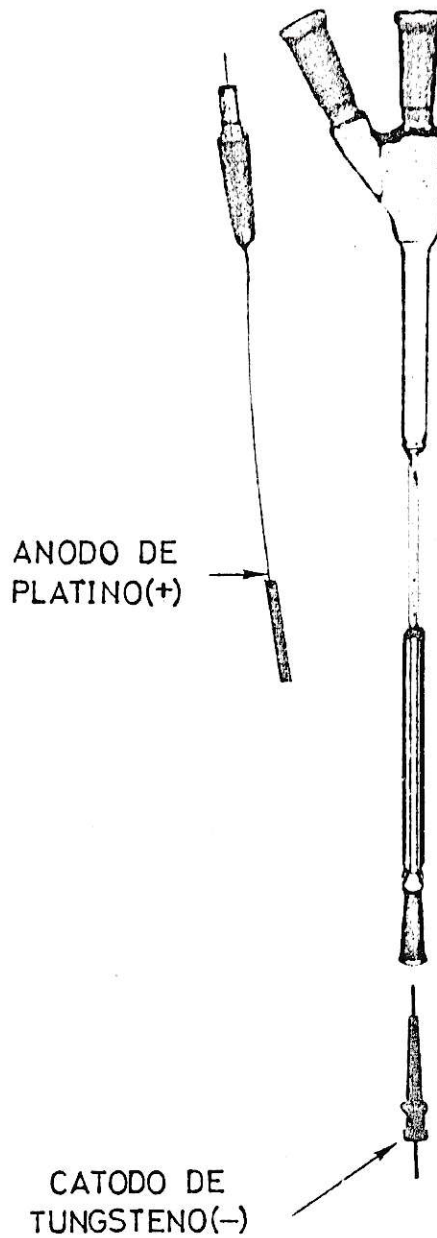


FIGURA 4 : CELDA PARA REDUCCION ELECTROQUIMICA.

3.-ESPECTROMETRO DE ESR

Se utilizó un espectrómetro Varian Associates 4502, provisto de una unidad de 100 Kcps, de un Klystron V-153C y de un electroimán Varian V-3400 de 9". El campo magnético fue medido empleando un gausímetro Varian E-500.

Los espectros fueron registrados en un registrador X-Y Hewlett-Packard 7004B.

Se estimó para las constantes de acoplamiento un error máximo de 0.05 gauss.

4.-COMPUTACION

Los parámetros de ancho de línea fueron evaluados por un tratamiento de mínimos cuadrados de los datos, empleando un programa de computación JOMEGA [28] adaptado para un computador IBM-370. El ajuste de los desdoblamientos hiperfinos y simulación teórica fue hecha a través de los programas VARYLI [28] y PLOTTER en el mismo computador y los espectros simulados en un CALCOMP plotter de ENAP.

IV.-RESULTADOS Y DISCUSION

1.-RADICAL PBQ^-

Todos los espectros, presentan siete líneas provenientes del desdoblamiento hiperfino de los dos grupos metilo. No se observan hiperfinas resultantes de los protones hidroxilos, lo cual indica que existe un intercambio protónico rápido con el medio. La constante de acoplamiento que caracteriza al septeto es de 2.73 Gauss.

Las intensidades de las líneas muestran ser dependientes de la concentración de base y no siguen las intensidades teóricas esperadas. Esta es una evidencia de que los grupos metilos no son completamente equivalentes. El espectro teórico de dos grupos metilos de este tipo consiste en siete líneas con intensidades en la razón 1:6:15:20:15:6:1, correspondientes a $M_H = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$, donde M_H es la suma de las componentes z del momento angular de spin de los seis núcleos de hidrógeno. Sin embargo, se encontró que la relación de intensidades observada en los espectros experimentales se aleja de la normal a medida que la concentración de base disminuye (Tabla I).

Para analizar y simular espectros ESR que presentan este efecto de ancho de línea alternante, se utilizó en este trabajo la teoría de matriz de relajación, cuyos fundamentos fueron dados en II-9.

TABLA I : INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS LINEAS EN
 LOS ESPECTROS DE PBQ^- , OBTENIDOS A
 DISTINTAS CONCENTRACIONES DE KOH .

PBQ [mg/ml]	KOH [mg/ml]	INTENSIDADES RELATIVAS ^(a)	DEN. ESPEC ^(b)
			[gauss]
0.1	1.87	1 : 2.42 : 9.88 : 7.78	-
0.1	9.36	1 : 3.59 : 11.50 : 14.14	0.044
0.1	22.00	1 : 4.38 : 11.62 : 14.19	0.032
0.1	30.00	1 : 5.00 : 13.28 : 17.68	0.018

(a) Intensidades de las líneas a campo bajo,
 normalizadas a la línea más externa.

(b) Densidades espectrales calculadas suponiendo
 correlación fuera de fase: $j_{55} = -j_{56}$.

En un análisis más detenido de las relaciones de intensidades experimentales y de los efectos de ensanchamiento producidos, se desprende, según las expresiones (II-9.21), (II-9.22) y (II-9.23), que los espectros exhiben un efecto de ancho de línea alternante con una correlación fuera de fase.

Puesto que se han considerado los dos grupos metilos equivalentes, se obtienen, a partir de (II-9.7), (II-9.13) y (II-9.14), las densidades correspondientes

$$j_{55}(0) = -j_{56}(0) = \frac{1}{8} \tau_0 \gamma^2 (a_5 - a_6)^2 \quad (1.1)$$

donde los subíndices 5 y 6 designan las posiciones correspondientes en el radical. Con ello el ancho de línea debido al intercambio (in) es, según (II-9.23)

$$[I_2(M)]_{in}^{-1} = \frac{1}{8} \tau_0 \gamma^2 (a_5 - a_6)^2 (M_5 - M_6)^2 \quad (1.2)$$

De esta relación se desprende que el ensanchamiento de una línea hiperfina depende de los valores particulares de M_u y M_v . En la Tabla II aparecen los resultados obtenidos a partir de esta ecuación. En ella se puede ver que las líneas ± 3 no son afectadas por el proceso de intercambio. Lo mismo ocurre con las nueve componentes caracterizadas por $(M_u, M_v) = (\pm 1/2, \pm 1/2)$ de las líneas ± 1 . Pero, en cambio, las

seis componentes restantes de estas últimas líneas, correspondientes a $(M_x, M_y) = (\pm 3/2, \mp 1/2)$, aparecen ensanchadas en un factor $4j_{55}$.

Por otra parte, en la Tabla I, se puede ver que a medida que la concentración de base disminuye, la relación de intensidades entre las líneas con $M=\pm 3$ y $M=\pm 1$ se aproxima a 1:9, lo cual indicaría que el parámetro j_{55} crece y, al mismo tiempo, explicaría la relación de intensidades entre las líneas con $M=\pm 3$ y $M=\pm 2$.

La línea central tiene dos componentes muy ensanchados que no aportarían a dicha línea y 18 componentes ensanchados en un factor j_{55} . La relación de intensidades entre las líneas $M=\pm 3$ y $M=0$ se aleja de 1:18 a medida que la concentración de base disminuye.

Los parámetros de ancho de línea j_{55} , j_{56} (Tabla I), fueron calculados mediante el programa JOMEGA y luego incorporados al programa VARYLI para la simulación espectral. En la figura 5 se muestran los espectros experimental y simulado para el radical PBQ^- a una concentración de 30 mg/ml de KCH.

El hecho que las simulaciones resulten ser satisfactorias indica que el método utilizado es adecuado en este caso.

Desde el punto de vista químico, los resultados encontrados son compatibles con un modelo de intercambio entre formas dianiónicas, termodinámicamente equivalentes,

en equilibrio con la forma trianiónica (Figura 6).

Esto se manifiesta en el hecho de que la relación de intensidades se desvía de la normal a medida que la concentración de base disminuye, lo cual puede interpretarse considerando que el equilibrio se desplaza en el sentido de predominio de formas dianiónicas, lo que determina que los dos grupos metilos no resulten completamente equivalentes.

Smith y Carrington [32] determinaron la constante de equilibrio, K , para el sistema en equilibrio, dado por la expresión siguiente



donde $Q^{\cdot-}$ representa la benzosemiquinona y QH^{\cdot} , la benzosemiquinona protonada. La constante de equilibrio K para este sistema resulta ser igual a 2×10^{-4} . La expresión de la constante de equilibrio muestra la dependencia de las concentraciones de QH^{\cdot} y $Q^{\cdot-}$ con la concentración de ión hidrógeno. Por ejemplo, a medida que aumenta la concentración de ión hidrógeno, el equilibrio se desplaza en el sentido de aumento de formación de QH^{\cdot} , con la consiguiente disminución de la concentración de $Q^{\cdot-}$. Esto se refleja en el espectro ESR de la benzosemiquinona que exhibe un mayor efecto de ancho de línea (o sea una desviación de las intensidades más pronunciadas), a medida que aumenta la

concentración de ión hidrógeno (o sea a medida que disminuye la alcalinidad). El efecto observado por Smith y Carrington en este sistema tan simple, también se presenta en el espectro del radical PBQ^- , como se ha señalado anteriormente. En este último caso, a medida que disminuye la concentración de base (o sea, aumenta la concentración de H^+), el espectro exhibe un efecto de ancho de línea más pronunciado. Esto se explica por el hecho de que al disminuir la base, el equilibrio se desplaza desde la forma trianiónica hacia la forma dianiónica. Naturalmente que se observa lo contrario al aumentar la concentración de base, o sea, al disminuir la concentración de ión hidrógeno. De lo anterior, puede concluirse que los resultados obtenidos en el radical PBQ^- son totalmente coherentes con aquellos logrados en un radical mucho más simple como la benzosemiquinona.

TABLA II :CONTRIBUCIONES SECULARES AL ANCHO DE LINEA PARA DOS GRUPOS METILOS CON MODULACION ISOTROPICA DE SUS DESDOBLAMIENTOS HIPERFINOS.

$(M_5, M_6)^{(a)}$	$M^{(b)}$	$D^k(M)^{(c)}$	$D(M)^{(d)}$	$[T_z^k(M)]_{in}^{-1}{}^{(e)}$
$\pm 3/2 \pm 3/2$	± 3	1	1	0
$\pm 3/2 \pm 1/2$	± 2	6	6	j_{55}
$\pm 3/2 \mp 1/2$	± 1	6	15	$4j_{55}$
$\pm 1/2 \pm 1/2$		9		0
$\pm 3/2 \mp 3/2$	0	2	20	$9j_{55}$
$\pm 1/2 \mp 1/2$		18		j_{55}

- (a) M_5, M_6 componente z total de los momentum angulares de spin para los grupos de núcleos en las posiciones 5 y 6 respectivamente.
- (b) $M=M_5+M_6$ número cuántico total para los seis protones equivalentes.
- (c) $D^k(M)$ degeneración proveniente de las distintas combinaciones posibles de M_5 y M_6 para formar un valor particular de M .
- (d) $D(M)$ degeneración de la línea hiperfina con número cuántico M .
- (e) Densidades espectrales obtenidas a partir de (II-9.23).

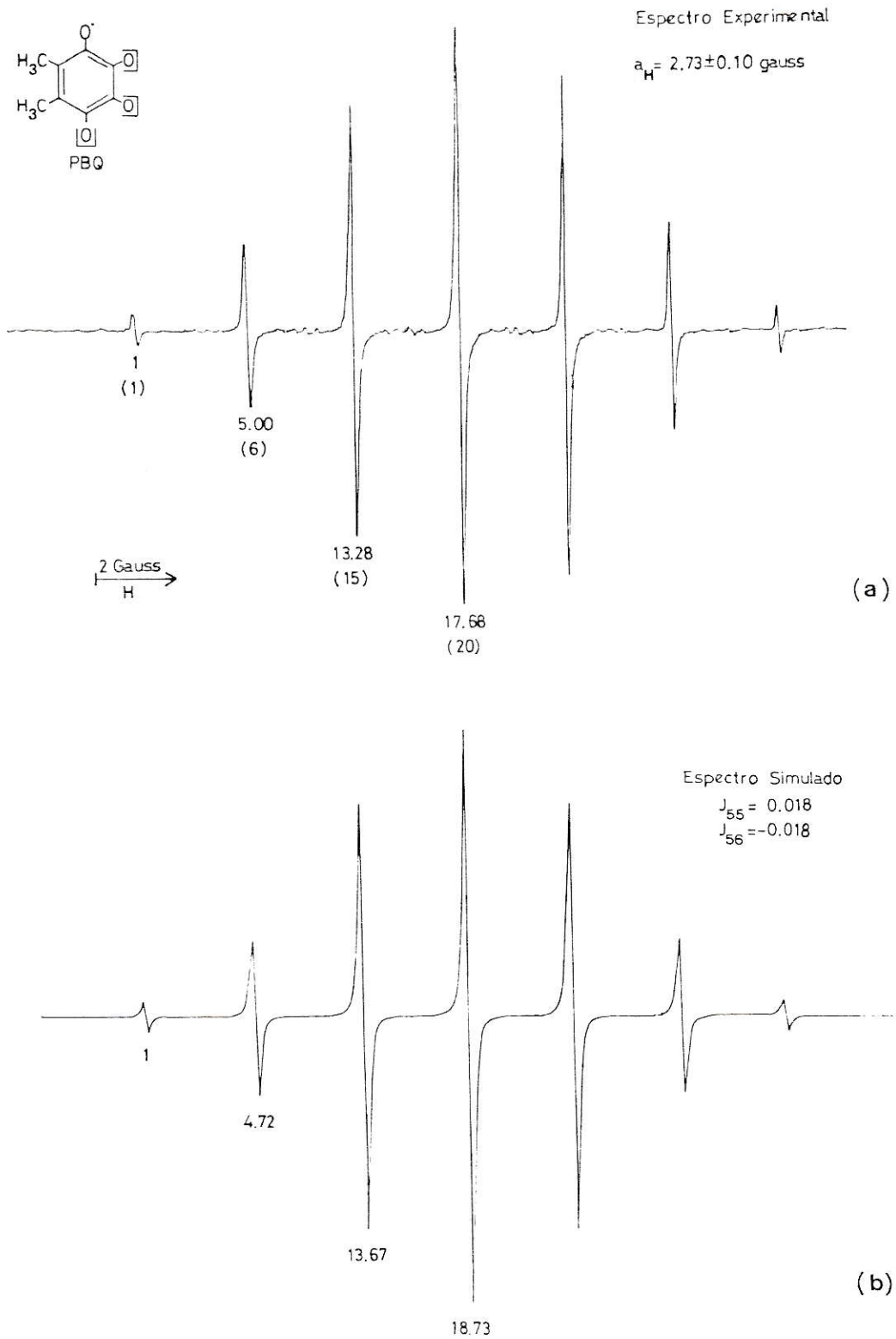


FIGURA 5: ESPECTROS EXPERIMENTAL (a) Y SIMULADO (b) DEL RADICAL PBQ^- A UNA CONCENTRACION DE 30 [mg/ml] DE KOH.

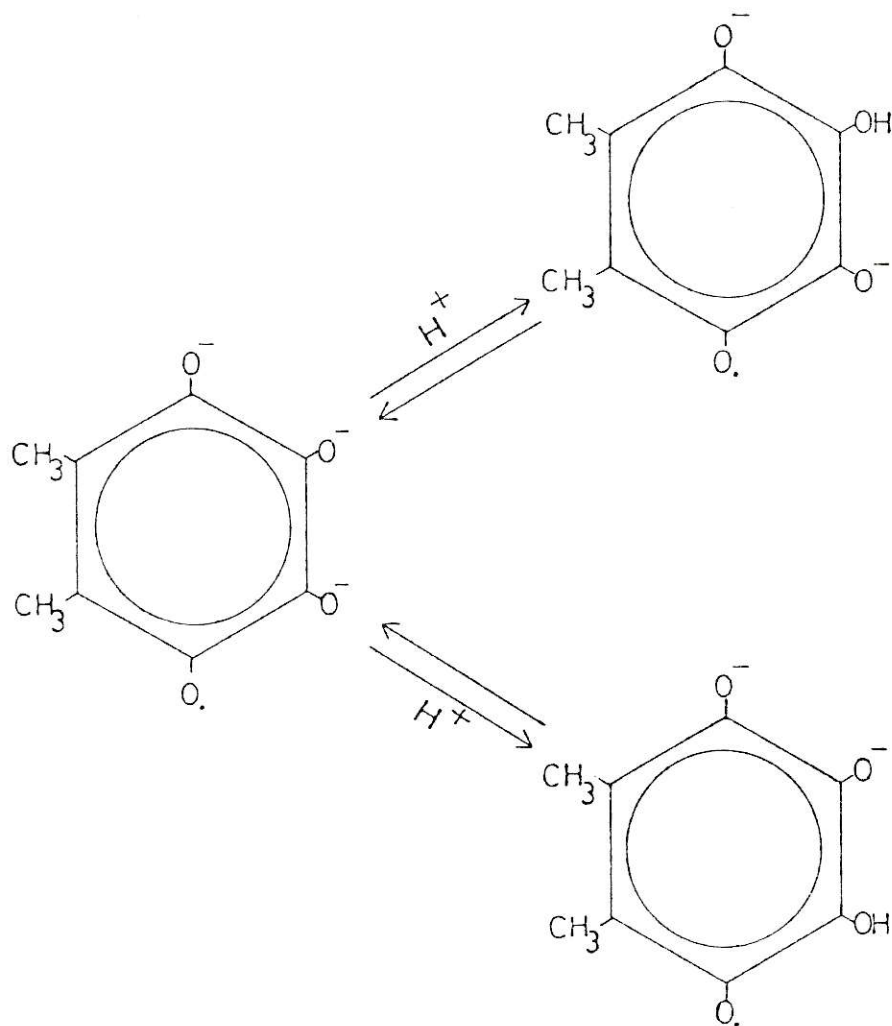
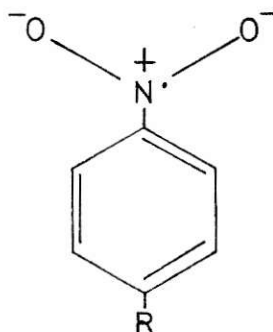


FIGURA 6: MODELO DE INTERCAMBIO ENTRE DOS FORMAS DIANIONICAS Y EL TRIANION DERIVADO DEL RADICAL PBQ.

2.-RADICAL PARA-NITROBENZCICO (PNB⁻)

Los espectros obtenidos, presentan 27 líneas provenientes de los desdoblamientos hiperfinos de un nitrógeno, dos protones orto y dos protones meta. No se observó desdoblamiento proveniente del protón del grupo carboxilo. En la tabla III se indican las tres constantes de acoplamiento obtenidas en cada uno de los solventes. Las asignaciones de las constantes se hicieron por comparación con las correspondientes del nitrobenzenceno, las cuales se incluyen también en dicha tabla. Estas asignaciones pueden ser fundamentadas además por cálculos teóricos de constantes de acoplamiento para este radical por el método INDO [24].

Puesto que se ha mostrado para radicales nitrobenzenceno sustituidos que la magnitud de la constante de acoplamiento, debido a la interacción de un electrón no apareado con un núcleo de ¹⁴N es una medida de la densidad electrónica en el átomo de ¹⁴N [33], es posible suponer para los radicales p-nitrobenzenceno y p-nitrobenzoico una estructura de la forma



pero con una deslocalización de la densidad electrónica algo mayor en el segundo radical.

Puesto que las medidas directas de ancho de línea en los espectros ESR de radicales en solución son de baja precisión, se han medido las amplitudes relativas de la primera derivada de las líneas hiperfinas. Se define un parámetro de ancho experimental relativo w_i para la i -ésima línea con respecto a una línea de referencia r (en este caso la línea central) por la relación

$$w_i = \left[\left(\frac{D_i}{A_i} \right) \left(\frac{A_r}{D_r} \right) \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

donde A_i y A_r son las amplitudes pico a pico de la primera derivada de las líneas i y r respectivamente, y D_i y D_r las degeneraciones de las líneas correspondientes.

En la tabla IV aparecen los anchos calculados para uno de los solventes estudiados: sulfolano. En ella se observa claramente que los anchos de línea a campo alto son notablemente mayores que los a campo bajo. Se puede ver que el efecto de ensanchamiento de las líneas depende esencialmente del número cuántico M_N . Esto último es compatible con el hecho que se esperan, en general, las mayores variaciones de ancho de línea para las líneas que surgen de desdoblamientos de núcleos en los cuales hay una alta densidad de spin local.

TAELA III :CONSTANIES DE ACOPLAMIENTO (EN GAUSS)^(a) ,
 VISCOSIDAD DE LOS SOLVENTES Y POTENCIALES DE
 REDUCCION.

ACIDO PARA-NITROBENCZICO

SOLVENTE	a_N	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	η ^(b)	V ^(d)
ACN	10.17	3.19	1.05	-	1.05	3.19	0.34	-1.10
DMF	9.56	3.26	1.03	-	1.03	3.26	0.80	-0.93
DMSO	10.09	3.39	1.11	-	1.11	3.39	1.96	-0.96
PLC	9.88	3.14	1.00	-	1.00	3.14	2.53	-0.89
TMSO ₂ ^(c)	10.36	3.17	1.04	-	1.04	3.17	10.29	-1.05

NITROBENCENO

SOLVENTE	a_N	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	Referencia
H ₂ O	13.87	3.30	1.12	3.52	1.12	3.30	[29]
ACN	10.32	3.39	1.09	3.97	1.09	3.39	[30]
DMF	9.70	3.36	1.07	4.03	1.07	3.36	[31]
DMSO	9.87	3.37	1.07	4.02	1.07	3.37	[30]

(a) a_N se refiere al átomo de Nitrógeno, a_2 y a_6 a los dos protones orto, a_3 y a_5 a los dos protones meta y a_4 a un protón para.

(b) η representa la viscosidad de los solventes en unidades cp.

(c) IMSO₂ (Sulfolane).

(d) Potenciales de reducción en Volt.

TABLA IV : ANCHOS DE LINEA RELATIVOS EN EL ESPECTRO DEL
 RADICAL PNB⁻ EN EL SOLVENTE SULFOLANE.

	M_N	M_H	M_H	Deg	Amp ^(c)	Ancho Rel ^(d)
1	-1	-1	-1	1	5.40	1.021
2	-1	-1	0	2	10.00	1.061
3	-1	-1	1	1	4.62	1.103
4	-1	0	-1	2	11.93	0.971
5	-1	0	0	4	21.45	1.024
6	-1	0	1	2	10.12	1.054
7	-1	1	-1	1	6.58	0.925
8	-1	1	0	2	12.40	0.953
9	-1	1	1	1	5.30	1.030
10	0	-1	-1	1	4.98	1.063
11	0	-1	0	2	11.48	0.990
12	0	-1	1	1	6.53	0.928
13	0	0	-1	2	10.55	1.033
14	0	0	0	4	22.50	1.000
15	0	0	1	2	12.35	0.954
16	0	1	-1	1	6.30	0.945
17	0	1	0	2	11.10	1.007
18	0	1	1	1	5.65	0.998
19	1	-1	-1	1	1.30	2.080
20	1	-1	0	2	3.30	1.846
21	1	-1	1	1	1.45	1.970
22	1	0	-1	2	2.20	2.261
23	1	0	0	4	5.85	1.961
24	1	0	1	2	3.15	1.890
25	1	1	-1	1	1.05	2.315
26	1	1	0	2	2.85	1.987
27	1	1	1	1	1.55	1.905

(a) M_N , M_H número cuántico total para Nitrógeno y dos protones equivalentes.

(b) Deg degeneración de la línea hiperfina.

(c) Amp amplitud pico a pico de la primera derivada de la línea hiperfina.

(d) Ancho Rel obtenido de (IV-2.1).

Un análisis similar se hizo con los restantes espectros, observándose en todos ellos variaciones de ancho de línea similares, con excepción del caso en que el solvente usado fue PDC. En este solvente se observó además de asimetría en el espectro, un marcado efecto de ancho de línea alternante.

La expresión (II-8.31) para los anchos de líneas puede ser ajustada por mínimos cuadrados a los anchos experimentales, lo cual significa determinar 16 parámetros en cada uno de los solventes. La ecuación de ancho de línea necesaria para este ajuste es

$$T_2^{-1}(M_N, M_{H^0}, M_{H^m}) = A + B_N M_N + C_N M_N^2 + \sum_{i=H^0, H^m} B_i M_i + \sum_{j=H^0, H^m} C_j M_j^2 + \sum_{i,j=N, H^0, H^m} D_{ij} M_i M_j \quad (2.2)$$

Analizados cada uno de los espectros se obtuvieron los parámetros de ancho de línea dados en la tabla V.

En general, puede observarse que los parámetros B_H y C_H , para los protones son poco significativos. Este resultado nos permite concluir que el efecto de ancho de línea se debe principalmente al nitrógeno.

Con los parámetros de ancho de línea se construyeron los espectros simulados (Figuras 7-9). Las simulaciones obtenidas permiten concluir que existe un buen acuerdo entre

teoría y experimento.

Si se considera la viscosidad de los solventes: ACN, DMF, DMSO y Sulfolane y los parámetros B_N obtenidos del cálculo teórico, puede establecerse una correlación aproximadamente lineal entre ellos (Figura 10), algo similar ocurre con los parámetros C_N (Figura 11).

Por otra parte, si en una primera aproximación se utiliza el modelo de Debye [16], en el cual la viscosidad es proporcional al tiempo de correlación rotacional, podemos decir que existe cierta correlación entre los parámetros B_N y C_N y dicho tiempo τ_c , lo que también está expresado en una aproximación secular de las relaciones (II-8.30b) y (II-8.30c).

De los gráficos 10 y 11, que correlacionan los parámetros B_N y C_N con la viscosidad de los solventes, puede obtenerse para el solvente PDC, cuya viscosidad es 2.53cp, un valor de 0.150G para B_N y de 0.100G para C_N . Si se comparan estos valores con los que se obtienen teóricamente para la simulación de su espectro ($B_N=0.344G$ y $C_N=0.511G$) se puede verificar una diferencia sustancial, especialmente en lo que al factor C_N se refiere.

La gran variación de este parámetro puede atribuirse a que el equilibrio entre los radicales mono y di-aniónicos [24] es un proceso dinámico más marcado en este solvente que en los restantes, produciéndose un intercambio rápido entre ambas formas del radical. De este modo, podemos decir que

en este caso se tienen presentes ambos fenómenos de ensanchamientos de líneas.

El aumento del parámetro B_N con el aumento de la viscosidad del solvente implica una mayor asimetría en los espectros, puesto que significa anchos de línea diferentes para los distintos estados de spin nuclear de Nitrógeno; esto puede atribuirse a cambios en la distribución electrónica en torno del núcleo de Nitrógeno, lo que por lo tanto debiera reflejarse en un cambio en la interacción hiperfina (constante de acoplamiento a_N).

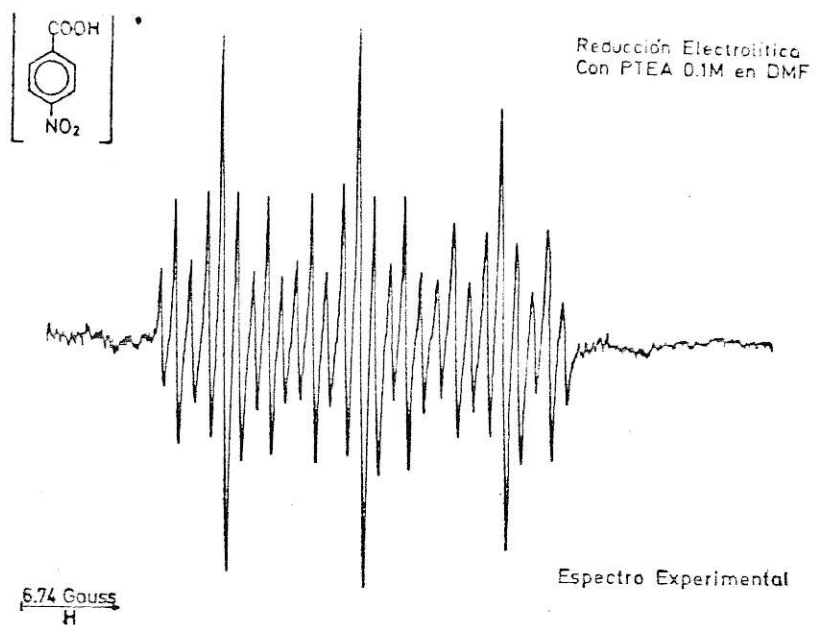
Si observamos las constantes de acoplamiento hiperfino en la tabla III podemos notar que realmente se aprecia una variación en la constante a_N .

De ella se deriva también que las constantes a_{H^o} y a_{H^m} cambian en forma muy leve, pero manteniendo su suma constante, es decir $a_{H^o} + a_{H^m} = 2.2 \pm 0.1$ [25], lo cual sugiere que hay muy poco cambio en la densidad de spin aromático, siendo más importante en el Nitrógeno. Esto podría provenir de un efecto polarizante de la atmósfera iónica orientada la cual es probable exista en los solventes polares usados [26].

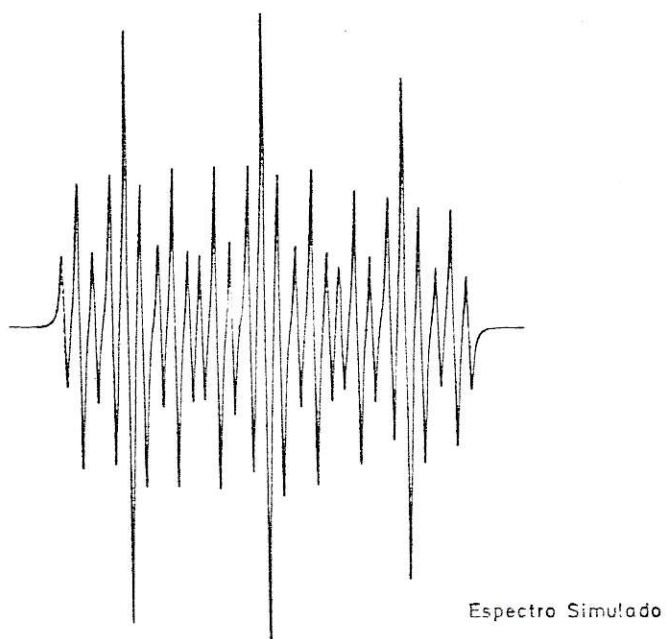
TABLA V : PARÁMETROS DE ANCHO DE LÍNEA (EN GAUSS), EN
 LOS DISTINTOS SOLVENTES ^(a) .

	ACN.	DMF.	DMSO.	PDC.	SULFOLANE
A	0.9794	1.0170	1.0111	1.0418	0.9684
B _N	0.0521	0.0423	0.1351	0.3440	0.5196
E _{H^o}	-0.0090	0.0047	-0.0004	-0.0206	-0.0008
E _{H^m}	-0.0044	-0.0117	-0.0087	-0.0167	-0.0437
C _N	0.0330	0.0432	0.0960	0.5107	0.3272
C _{H^o}	0.0024	-0.0034	-0.0002	-0.0196	-0.0038
C _{H^m}	0.0036	-0.0024	-0.0007	-0.0112	0.0170
D _{N-H^o}	0.0259	0.0168	0.0068	-0.0099	0.0496
D _{N-H^m}	0.0052	-0.0002	-0.0213	-0.0308	-0.0983
D _{H^o-H^m}	0.0214	0.0132	0.0257	-0.0433	-0.0081

(a) Errores absolutos calculados: A, B_N, C_N: ±8%. Los
 restantes parámetros tienen errores superiores a
 ±10%.

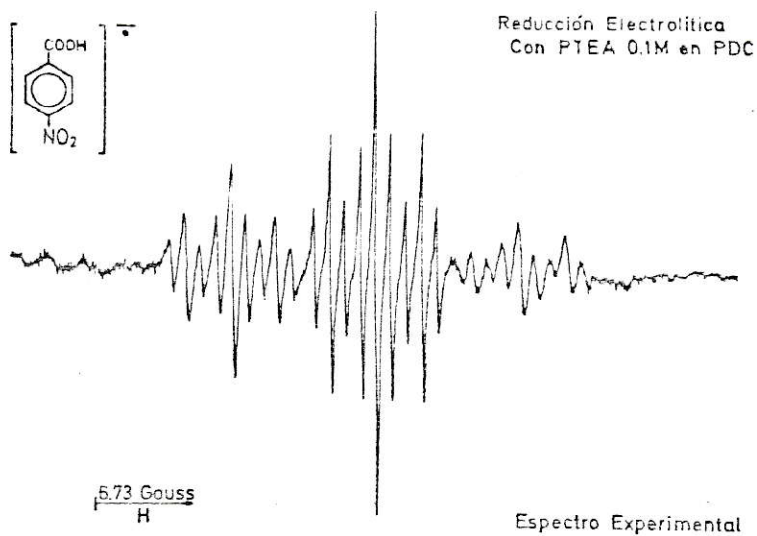


(a)

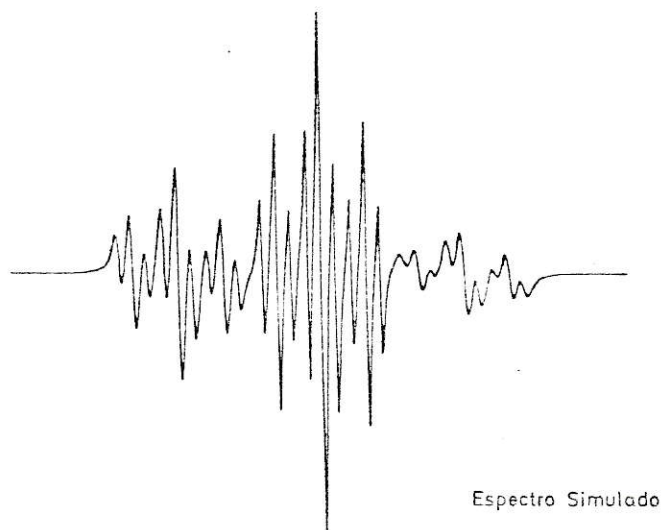


(b)

FIGURA 7 : ESPECTROS EXPERIMENTAL (a) Y SIMULADO (b) DEL RADICAL PNB⁻ EN DMF.

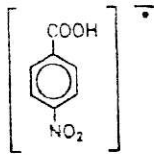


(a)

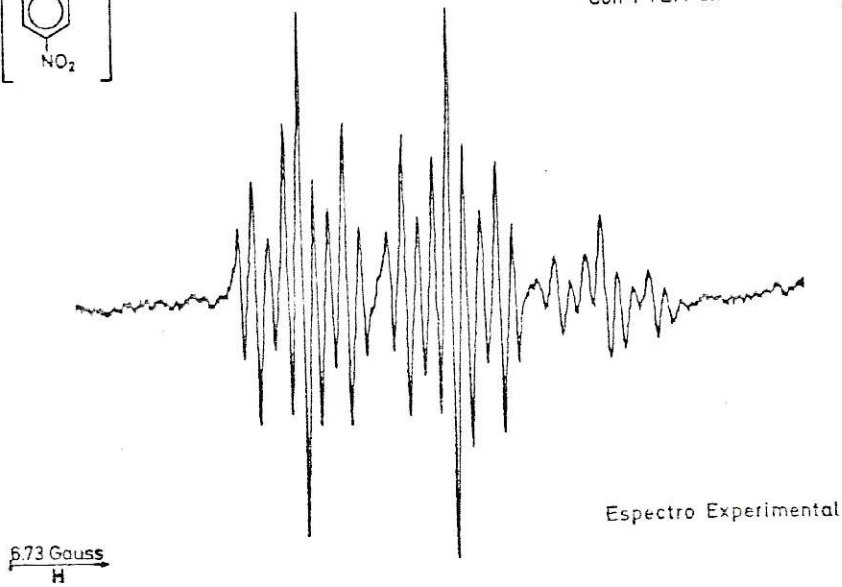


(b)

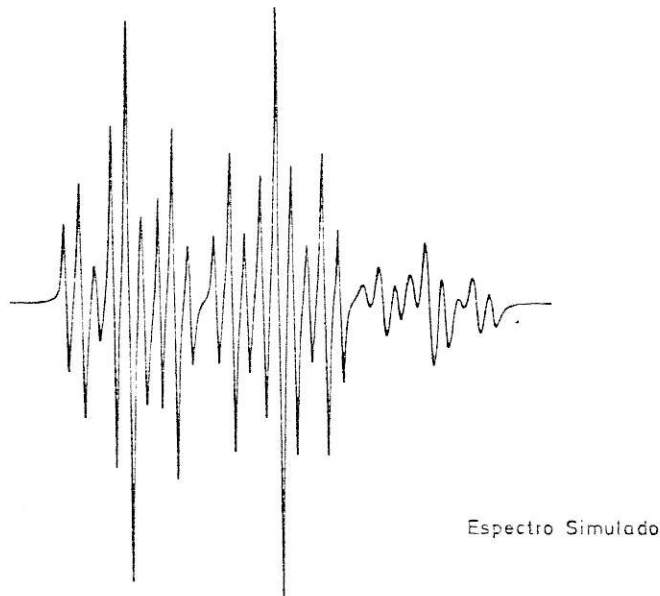
FIGURA 8 : ESPECTROS EXPERIMENTAL (a) Y SIMULADO (b) DEL RADICAL PNEB^- EN PDC.



Reducción Electroítica
Con PTEA 0.1M en TMSO₂



(a)



(b)

FIGURA 9 : ESPECTROS EXPERIMENTAL (a) Y SIMULADO (b) DEL RADICAL PNE⁻ EN SULFCLANE.

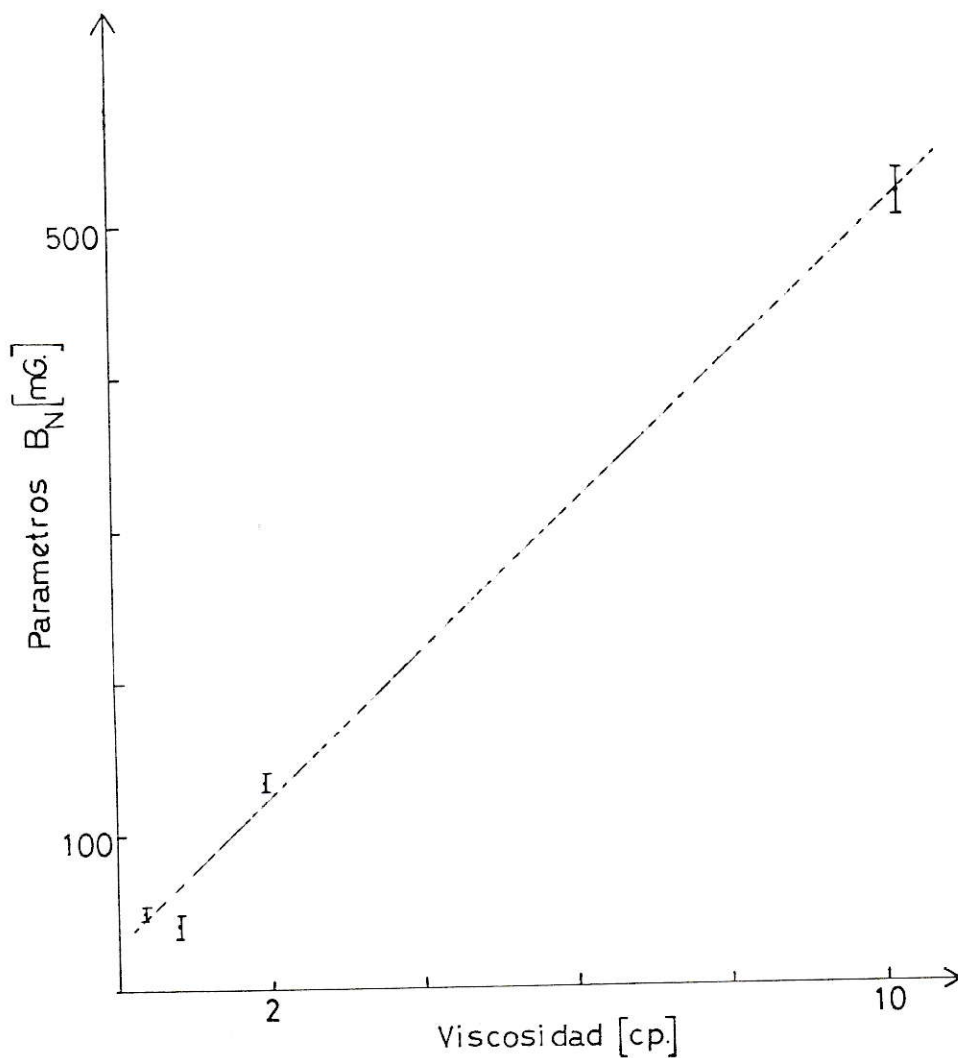


FIGURA 10: PARAMETRO E_N EN FUNCION DE LA VISCOSIDAD DE LOS SOLVENTES.

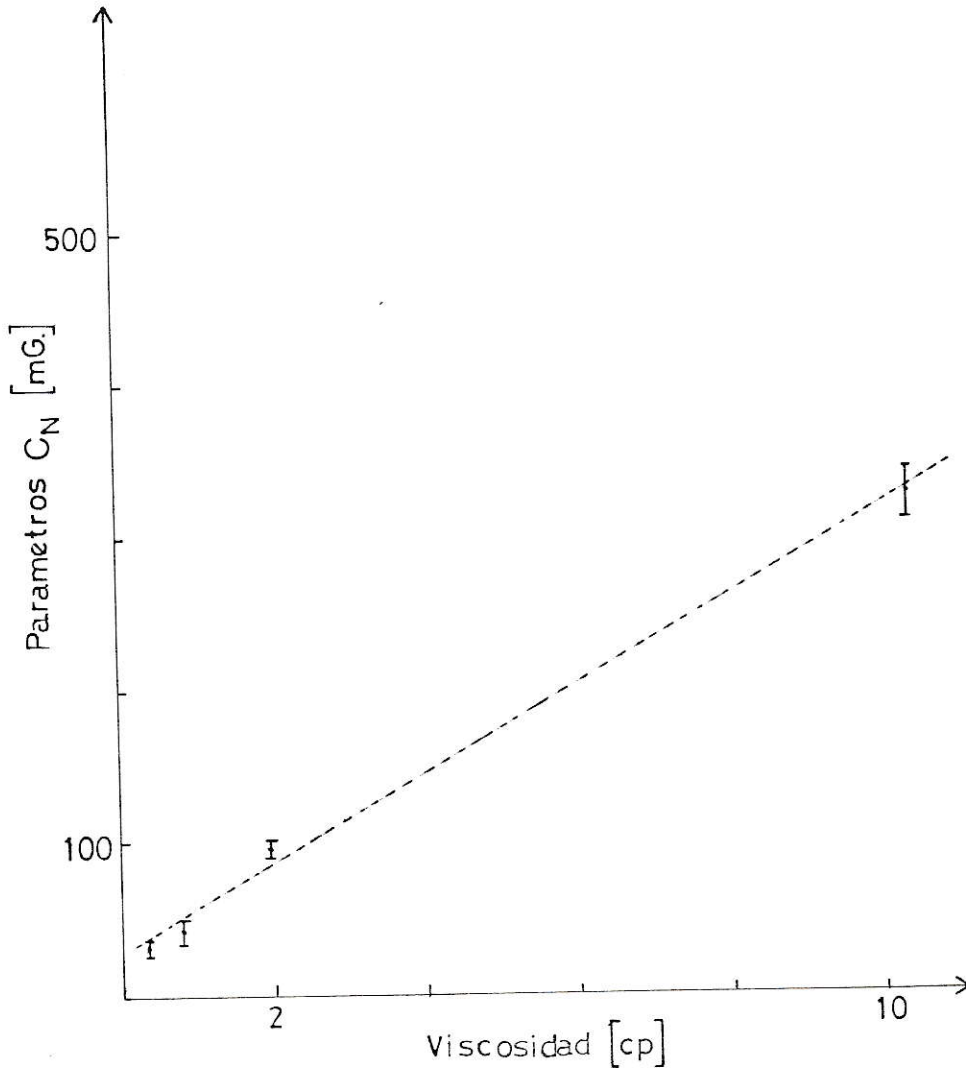


FIGURA 11 : PARAMETRO C_N EN FUNCION DE LA VISCOSIDAD DE LOS SOLVENTES.

V.-CONCLUSIONES

Este trabajo ha mostrado dos fenómenos de ancho de línea que pueden ser estudiados a través del modelo de la matriz de relajación. De particular interés ha sido el estudio de esta teoría y los mecanismos que causan ensanchamiento de línea y relajación. Ha sido posible obtener una visión clara del comportamiento estadístico de un sistema de espines a través de un análisis de efectos de anchos de línea y de este modo entender algunos procesos dinámicos moleculares que ocurren en soluciones líquidas.

Los efectos de ancho de línea analizados derivan de modulación de las constantes de acoplamiento hiperfino (efecto de ancho alternante) o de modulación de la interacción dipolar anisotrópica y anisotropía del tensor g (variación asimétrica de ancho de línea).

En ambos casos estudiados las contribuciones al ancho de línea son importantes, dada la desviación del aspecto general de los espectros de aquellos que se predicen como normales sobre la base de los pesos estadísticos de las líneas hiperfinas.

Como un ejemplo de aplicación de la teoría se han calculado los efectos de ancho de línea causados por un fenómeno de intercambio rápido entre formas equivalentes del radical PBQ^- .

El radical PBQ^- muestra un efecto de ancho de línea

alternante al variar la concentración de la base KOH. Este efecto se atribuye a un equilibrio entre diversas formas del radical y puede ser cualitativamente entendido si se piensa que el electrón no apareado interactúa de distinta forma, en un instante dado, con cada uno de los dos grupos metilos. Esto produce desdoblamientos hiperfinos instantáneos desiguales para cada uno de los dos grupos, conduciendo a ensanchamientos de aquellas líneas que corresponden a valores de M_H distintos para cada uno de dichos grupos.

La no equivalencia completa de los dos grupos metilos se puede atribuir a que la velocidad de protonación del radical depende de la concentración de KOH. Esto se verifica en los valores de las densidades espectrales j_{56} para cada uno de los espectros simulados, lo cual significa que el tiempo de vida del radical en cada una de las formas aniónicas depende de la concentración de base.

El radical $PBQ\bar{O}$ presenta además de alternación en el ancho de las líneas un efecto de ancho de línea asimétrico, siendo las líneas a campo alto más anchas que las correspondientes a campo bajo. Este efecto es poco notable en este radical y no ha sido considerado en esta oportunidad.

Por otro lado, se han estudiado las variaciones de ancho de línea en el radical $PNE\bar{O}$ en varios solventes. Los anchos de línea en este radical pueden ser representados esencialmente por una expresión que posee un término

proporcional al número cuántico M_N otro proporcional al valor M_N^2 y un tercero al producto $M_N M_H$ (Expresión IV-2.2).

La evaluación de los parámetros en esa expresión da una adecuada herramienta para la investigación de tiempos de correlación τ_c para el tumbling molecular y las componentes del tensor g , conocidos previamente además las componentes de la interacción dipolar, las cuales es posible determinar según los resultados de McConnell y Strathdee [27] y Fraenkel [10].

El método que aquí se ha dado no es suficientemente preciso para hacer determinaciones confiables de los parámetros B_{H^0} , B_{H^m} , C_{H^0} , C_{H^m} , D_{NH^0} , y D_{NH^m} , pero si lo son las correspondientes a los parámetros A , B_N y C_N . A partir de dichos parámetros y cálculos relativamente exactos de los coeficientes dipolares es posible obtener tiempos de correlación y componentes tensoriales g con un razonable grado de confianza. Esto deriva del hecho que los parámetros determinados a través de este método permiten una buena interpretación y simulación de los espectros, además que las desviaciones estándar en los parámetros A , B_N y C_N no son mayores de 8%.

Dado que las simulaciones espectrales obtenidas resultan ser exitosas y las interpretaciones que de ella derivar son consistentes con otros resultados [24] [32], podemos decir que el modelo teórico que se ha aplicado es adecuado para describir completamente la forma de línea del

espectro ESR [24], [37-39].

APENDICE A

FUNCIONES DE CORRELACION

Sea $H(t)$ una función dinámica aleatoria de las variables del sistema. Su dependencia temporal puede provenir del movimiento molecular natural en el sistema.

Se define la función correlación de $H(t)$, $G(\tau)$ a través del valor promedio del producto de $H(t)$ y $H^*(t+\tau)$, sobre un ensemble de sistemas

$$G(\tau) = \overline{H^*(t+\tau)H(t)} \quad (\text{A.1})$$

Esta función $G(\tau)$ mide la persistencia de las fluctuaciones de $H(t)$, es decir, como está correlacionado el valor de H en el instante t con su valor en un instante posterior $t+\tau$.

También es importante conocer la intensidad de las fluctuaciones a una frecuencia particular. Esta medida está dada por la transformada de Fourier de la función correlación y se le denomina densidad espectral

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) dt \quad (\text{A.2})$$

Una función correlación que aparece comúnmente en teoría ancho de línea alternante es la correspondiente a un desdoblamiento hiperfino fluctuante aleatorio $a(t)$ que

puede tomar sólo dos valores a_1 y a_2 . Esta función de correlación es

$$G(\tau) = \overline{[a(t) - \bar{a}][a(t+\tau) - \bar{a}]} \quad (\text{A.3})$$

la que puede escribirse también como

$$G(\tau) = \overline{a(t)a(t+\tau) - \bar{a}^2} \quad (\text{A.4})$$

Esta función de correlación aleatoria, con un número finito de valores permitidos, puede determinarse a partir de

$$G(\tau) = \sum_{i,j=1,2} [p(i)a_i P(i,j,\tau)a_j] - \bar{a}^2 \quad (\text{A.5})$$

donde $p(i)$ es la probabilidad de que la función aleatoria $a(t)$ tome el valor i y $P(i,j,\tau)$ es la probabilidad condicional de que la función aleatoria tendrá el valor j en el instante $t+\tau$, sabiendo que tenía el valor i en el instante t .

Dado que en este caso es posible suponer que

$$p(1) = p(2) = 1/2 \quad (\text{A.6})$$

además de

$$P(1,1,\tau) = P(2,2,\tau) \quad (\text{A.7a})$$

$$P(1,2,\tau) = P(2,1,\tau) \quad (\text{A.7b})$$

la función correlación resulta ser

$$G(\tau) = \frac{P(1,1,\tau)}{2} \{a_1^2 + a_2^2\} - P(1,2,\tau) a_1 a_2 - \bar{a}^2 \quad (\text{A.8})$$

Puesto que las probabilidades condicionales cumplen la ecuación diferencial

$$\frac{dP(f_i, f_j, \tau)}{d\tau} = - \frac{P(f_i, f_j, \tau)}{\tau_j} - \sum_{k \neq j} \frac{P(f_i, f_k, \tau)}{\tau_k} \quad (\text{A.9})$$

cuyas soluciones son, en este caso

$$P(a_1, a_1, \tau) = P(a_2, a_2, \tau) = 1/2 [1 + \exp(-2\tau/\tau_c)] \quad (\text{A.10a})$$

$$P(a_1, a_2, \tau) = P(a_2, a_1, \tau) = 1/2 [1 - \exp(-2\tau/\tau_c)] \quad (\text{A.10b})$$

donde se ha supuesto

$$\tau_1 = \tau_2 = 2\tau_c \quad (\text{A.11})$$

entonces la función correlación se transforma en

$$G(\tau) = \frac{1}{4} (a_1 - a_2)^2 \exp(-2\tau/\tau_c) \quad (\text{A.12})$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bloembergen N., Purcell E.M. y Pound R.V.
Phys. Rev., 73, 679 (1948)
- [2] Kubo R. y Tomita K.
J. Phys. Soc., Japan, 9, 888 (1954)
- [3] Wangsness R.K. y Bloch F.
Phys. Rev., 89, 728 (1953)
- [4] Bloch F.
Phys. Rev., 102, 104 (1956)
- [5] Redfield A.G.
I.B.M. J. Res. Develop., 1, 19 (1957)
- [6] Kivelson D.
J. Chem. Phys., 27, 1087 (1957)
- [7] Kivelson D.
J. Chem. Phys., 33, 1094 (1960)
- [8] Freed J.H.
Thesis, Columbia University, New York, (1962)
- [9] Freed J.H. y Fraenkel G.K.
J. Chem. Phys., 39, 326 (1963)

- [10] Fraenkel G.K.
J. Phys. Chem., 71, 139 (1967)
- [11] Hudson A. y Luckhurst G.R.
Chem. Rev., 69, 191 (1969)
- [12] Sullivan P.D. y Bolton J.R.
Adv. Magn. Res., 4, 39 (1970)
- [13] Chen K.S. e Hirota N.
Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions
Part II, G.G.Hammes, Ed., Willey-Interscience,
New York , N.Y., 1973, Chapter 13.
- [14] Wertz J.E. y Bolton J.R.
Electron Spin Resonance, Elementary Theory and
Practical Applications.
Mc Graw-Hill, New York, 1972.
- [15] Slichter C.P.
Principles of Magnetic Resonance
Springer-Verlag. Berlin Heildelberg , New York, 1980
- [16] Atherton N.M.
Electron Spin Resonance, Theory and Applications
John Willey & Sons Inc., New York, 1973
- [17] Mc Connell H.M.
J. Chem. Phys., 25, 709 (1956)

- [18] Carrington A. y Longuett-Higgins H.C.
Mol. Phys., 5, 447 (1962)
- [19] Carrington A. and McLachlan A.D.
Introduction to Magnetic Resonance with Applications
to Chemistry and Chemical Physics.
Harper & Row, New York, (1967)
- [20] Carrington A., Hudson A. y Luckhurst G.R.
Proc. Roy. Soc. A, 284, 582 (1965)
- [21] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 9, 389.
- [22] Russell G.A., Janzen E.G y Strom E.T.
J. Am. Chem. Soc., 86, 1807 (1964)
- [23] Carrington A.
Mol. Phys., 5, 425 (1962)
- [24] Barzaghi M., Beltrame F.L., Gamba A. y Simonetta M.
J. Am. Chem. Soc., 100, 251 (1978)
- [25] Kolker F.L. y Waters W.A.
J. Chem. Soc., 1136 (1964)
- [26] Ayscough P.B., Sargent F.P. y Wilson R.
J. Chem. Soc., 5418 (1963)
- [27] McConnell H.M. y Strathdee J.
Mol. Phys., 2, 129 (1959)

- [28] Atkinson T.V.
Thesis, The University of Texas, Austin, (1970)
- [29] Piette L.H., Ludwig P. y Adams R.N.
J. Am. Chem. Soc., 84, 4212 (1962)
- [30] Harriman J.E. y Maki A.H.
J. Chem. Phys., 39, 778 (1963)
- [31] Rieger P.H. y Fraenkel G.K.
J. Chem. Phys., 39, 609 (1963)
- [32] Smith I.C.P. y Carrington A.
Mol. Phys., 12, 439 (1967)
- [33] Carrington A. y dos Santos Veiga J.
Mol. Phys. 5, 21 (1962)
- [34] Abragam A.
The Principles of Nuclear Magnetism
Oxford University Press, 1961
- [35] Pake G.E. y Estle T.L.
The Physical Principles of
Electron Paramagnetic Resonance
W. A. Benjamin, Inc., 1973

- [36] Alger R.S.
Electron Paramagnetic Resonance:
Techniques and Applications
John Willey & Sons. Inc., 1968
- [37] Barzaghi M., Oliva C. y Simonetta M.
J. Phys. Chem., 84, 1959 (1980)
- [38] Barzaghi M., Cremaschi F., Gamba A., Morosi G.,
Oliva C. y Simonetta M.
J. Am. Chem. Soc., 100, 3132 (1978)
- [39] Barzaghi M. y Simonetta M.
J. Magn. Reson., 51, 175 (1983)

