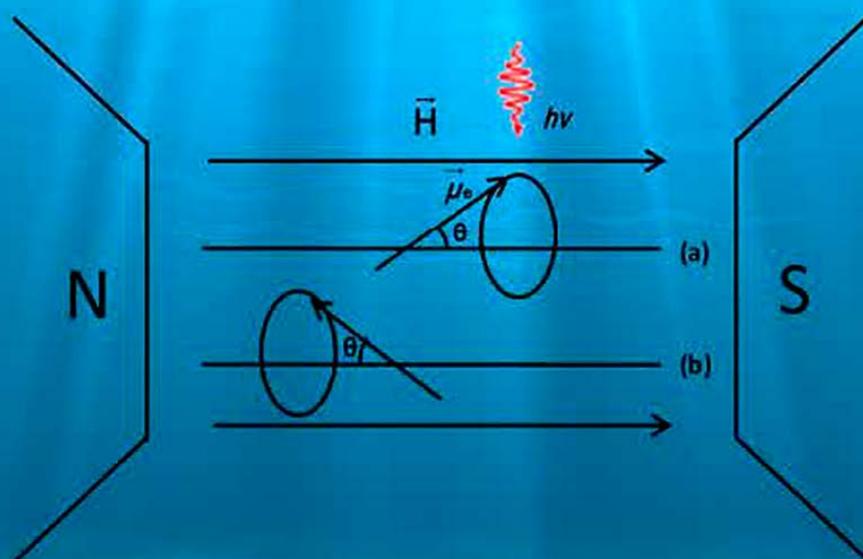




UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
Coordinación Académica



Introducción Teórico-Práctica a la Resonancia Paramagnética Electrónica



Caracas, 2018

*"En homenaje al 40 Aniversario del
Laboratorio de Paramagnetismo y Mecanismos de Transporte"*

Delfín Moronta

Víctor Da Silva



SELLO EDITORIAL EDICIENCIAS - UCV
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, FACULTAD DE CIENCIAS
COORDINACIÓN ACADÉMICA

Editor en Jefe: Héctor Finol

Editor del Área: Ana María Font

Coordinación Editorial: Carmen Marrero;
Delfin Moronta

Editado por: Fundación Amigos
de la Facultad de Ciencias

Fondo Editorial
de la Facultad de Ciencias

Diseño, ilustración,
edición electrónica
y diagramación: Dalesgry Tartaret;
Delfin Moronta

© 2018 Delfin Moronta; Victor Da Silva
Introducción Teórico-Práctica
a la Resonancia Paramagnética Electrónica

Depósito Legal: DC2018001021

ISBN : 978-980-00-2905-3

Agradecimientos

*En primer lugar, deseamos agradecer a nuestra institución por
habernos dado
todas las facilidades posibles para que esta obra pudiera salir a
la luz pública.*

*A la Auxiliar Docente Berekyakaleb Errico
y la Asistente de Laboratorio Katuska Arcia,
por toda su labor minuciosa de ordenar y preparar el texto.*

A la Lic. Dalesgry Tartaret por la diagramación del libro.

Contenido

Agradecimientos	3
Prefacio	7
Introducción	9
Capítulo 1 La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	11
1.1 Preámbulo	11
1.2 Interacción del momento dipolar magnético μ con un campo externo H	13
1.3 Concepto de resonancia	15
1.4 Casos en los que, además de H, hay otros campos magnéticos presentes	18
1.5 Magnetismo, paramagnetismo y diamagnetismo	20
Capítulo 2 El fenómeno de la RPE, desde el punto de vista de la mecánica cuántica	21
El efecto Zeeman	21
2.1 Interacción espín-red	24
2.2 Interacción hiperfina	28
2.3 Interacción hiperfina con un núcleo	28
2.4 Interacción super-hiperfina (interacción hiperfina con varios núcleos)	32
2.5 Sistemas de núcleos con $i = 1/2$. El radical metilo CH ₃	32
Capítulo 3 Fundamentos operacionales de un espectrómetro	39
3.1 Funcionamiento de un espectrómetro de transmisión simplificado	39
3.2 Equipo convencional de detección homodina	39
3.2.1. Producción, estabilización y medida del campo magnético	41
3.2.2. Producción de microondas y estabilización de la frecuencia	41
3.2.3. El puente de guías de onda y la cavidad resonante	42
3.2.4. Detección de la resonancia	46
3.3 El Espectrómetro E-104A	48
3.3.1. Descripción funcional	49
3.4 Análisis de los parámetros experimentales	50
3.4.1. Amplitud de las señales RPE	50
3.4.2. Clasificación de las muestras analizables mediante la RPE	50
3.4.3. Amplitud de modulación	53
3.4.4. Potencia de microondas	53
3.4.5. Ganancia	55
3.4.6. Constante de tiempo	56
3.4.7. Tiempo de barrido	56
Capítulo 4 Descripción del sistema espectrómetro E-104A. Controles e indicadores	59
4.1 Consola del operador	59
4.2 Módulo controlador de campo E-203B	59
4.3 Módulo de alta frecuencia E-207	62
4.4 Módulo del osciloscopio E-200A	65
4.5 Panel de control del registrador E-080A	66
4.6 Puente de microondas E-102	68

4.7 Operación básica del espectrómetro	72
4.8 Ajuste inicial de los controles	72
4.9 Sintonización de la cavidad resonante	73
Capítulo 5 Programa Graphic EPR	77
5.1 Interfaz gráfica	77
5.2 Prueba del espectrómetro E-104A y del programa Graphic EPR	86
Bibliografía	95

Prefacio

A lo largo de nuestra práctica, hemos encontrado que cada vez más a menudo, la espectroscopia de Resonancia Paramagnética de Electrones (RPE) es requerida en nuevos ámbitos, dejando de ser de un uso casi exclusivo de especialistas, a otro más extendido. De esta manera, la necesidad de tener a mano un libro dirigido a un público que solo requiere entender los fundamentos físicos de la técnica y la parte operativa de un espectrómetro de RPE, se ha convertido en una prioridad.

Como un homenaje a la Escuela de Física de la Universidad Central de Venezuela, el Laboratorio de Paramagnetismo y Mecanismos de Transporte al cumplir en septiembre del presente año 2018 cuarenta (40) años de fundado ha querido sacar a la luz pública la presente obra y dedicarla a los principales usuarios, nuestros estudiantes. Así mismo, dada la coincidencia con los sesenta años de fundada la Facultad de Ciencias, hace doblemente auspicioso este trabajo.

Introducción

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es un fenómeno que ocurre cuando al momento dipolar magnético de un electrón, inmerso en un campo magnético exterior a él, se le suministra una cantidad de energía que lo obliga a cambiar su orientación a otra de mayor energía potencial. Cuando esta situación ocurre, además en presencia de campos magnéticos pertenecientes a uno u otros núcleos atómicos cercanos a él, en un montaje experimental se puede detectar la cercanía de estos últimos.

El montaje experimental es un espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica. Este equipo cuenta con un electroimán para producir un campo magnético variable a voluntad, así como una fuente de microondas que le da a los electrones la energía para cambiarle su orientación. Al variar la intensidad del campo magnético en presencia de una muestra que se quiere estudiar, se puede detectar a que intensidad del campo aplicado se produce la resonancia. Esta información aportará datos en cuanto al entorno magnético en el cual está el electrón libre o no apareado.

El interés de esta técnica es que la información obtenida sobre el ambiente magnético del electrón, en un átomo o en una molécula, en conjunto con las provistas por otras espectroscopias, tales como ultravioleta, visible, infrarrojo, rayos X, Mössbauer, etc., sirve para dilucidar estructuras moleculares.

El propósito del presente libro es ofrecer al lector una introducción al fenómeno de Resonancia Paramagnética Electrónica, tanto de un punto de vista teórico, como experimental y operativo. Va dirigida a personas que tengan un conocimiento a nivel medio de electricidad, magnetismo, así como conocimientos introductorios sobre átomos y moléculas.

En la literatura científica, al respecto de esta área del conocimiento, se pueden encontrar numerosas y muy buenas obras, extensas algunas, muy profundas otras. Pero el que necesita una introducción al tema, tiene dificultades para filtrar de ellas el conocimiento básico teórico y, más aún, el operacional del espectrómetro que debe usarse, así como una visión de conjunto del fenómeno y su tratamiento.

El primer capítulo parte de los conocimientos de física más básicos que se puedan tener, para dar una primera luz sobre el fenómeno en cuestión, desde un punto de vista cualitativo. En el segundo, se hace otro enfoque, haciendo uso de conceptos fundamentales de la mecánica cuántica que se necesitan, para entender, desde esta teoría, el fenómeno de la Resonancia Paramagnética Electrónica, puesto que ella no puede explicarse a cabalidad, desde el punto de vista de la física clásica.

Los restantes capítulos analizan un espectrómetro típico de RPE, mostrando cómo está construido, la forma en que funciona y, en el último, se explica cómo usar un programa para la obtención, manejo y presentación final de los espectros. Una vez que se entiende la tecnología del instrumento, se describen los pasos que hay que seguir para ponerlo en situación de funcionamiento estable, listo para que se proceda a colocar una muestra que se quiere analizar. Seguidamente, se indican los parámetros que hay que afinar de manera de obtenerse el espectro deseado.

Si bien en la actualidad hay espectrómetros completamente automatizados, hemos escogido describir detalladamente uno manual, porque da luz sobre todos los detalles operativos que se deben tomar en cuenta. La utilidad de este enfoque es que el investigador esté consciente de las variables en juego y su influencia a la hora de obtener y posteriormente analizar los espectros. También es útil para detectar las fallas de orden instrumental, que puedan imposibilitar la obtención de un buen resultado.

Finalmente, se espera que la persona que haya leído el presente libro, esté preparada para ir a la literatura especializada, donde podrá ahondar en los aspectos de su elección.

Capítulo 1

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

1.1 Preámbulo

Una partícula material de masa m que se mueva en línea recta por el espacio, a una velocidad constante \mathbf{v} , se describe asignándole un *momentum* lineal \mathbf{p} , como se puede observar en la Fig. 1.1a. Ahora bien, si esa masa m , rota alrededor de un centro, se tendrá un vector momento angular \mathbf{L} , aplicado en el centro de rotación (ver Fig. 1.1b). En este libro, hemos tomado la convención de escribir en el texto las cantidades vectoriales en negrita y usualmente, además, en mayúscula.

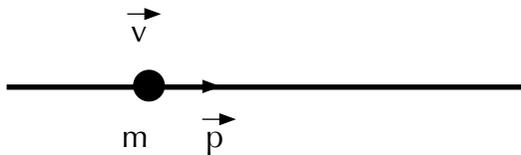


Figura 1.1a

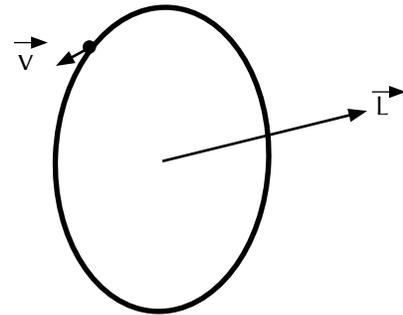


Figura 1.1b

Supongamos ahora, que la partícula tiene además una carga q . Al viajar sin perturbaciones en línea recta y a velocidad constante, se producirá un campo magnético \mathbf{H} , concéntrico al eje del movimiento y con una dirección dependiente del signo de la carga. Ésta estará dada por la regla de la mano derecha (ver Figs. 1.2a y 1.2b).

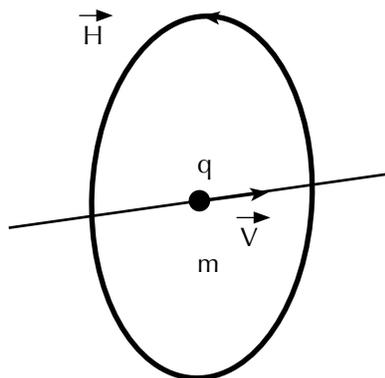


Figura 1.2a

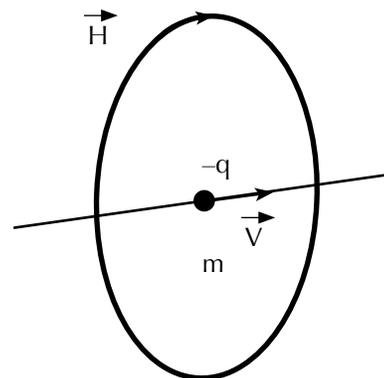


Figura 1.2b

Ahora bien, en el caso que la masa m esté rotando alrededor del centro c . Si tiene carga eléctrica positiva, se formará el campo magnético como se ve en la Fig. 1.3a y en caso de tener carga negativa, el campo \mathbf{H} tendrá dirección opuesta.

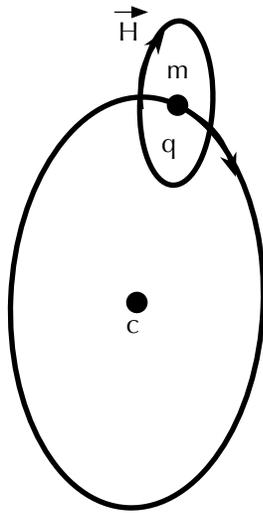


Figura 1.3a

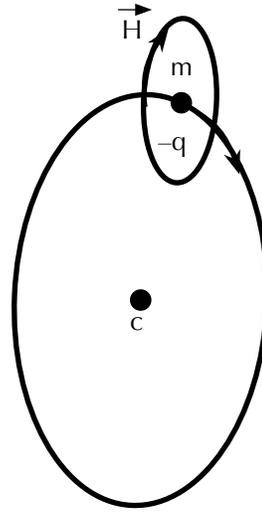


Figura 1.3b

Si la masa de carga q , rotando alrededor de un centro, es un electrón, se verá como el caso 1.3b. Si lo generalizamos, se puede imaginar como un flujo de electrones pasando por una espira metálica, como se muestra en la Fig. 1.4a. Esta situación se puede simbolizar, como el pequeño imán, mostrado en 1.4b. Nótese que en los textos de electricidad, la corriente eléctrica I en un conductor, por razones históricas, tiene una dirección contraria a la de su flujo de electrones.

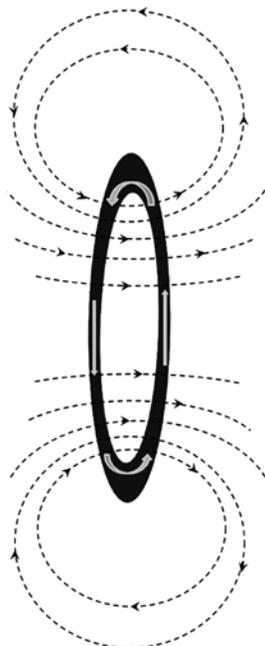


Figura 1.4a

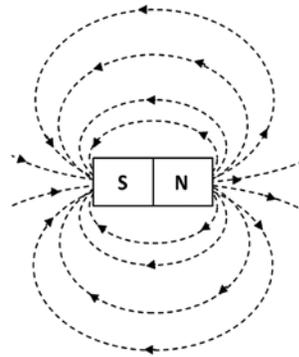


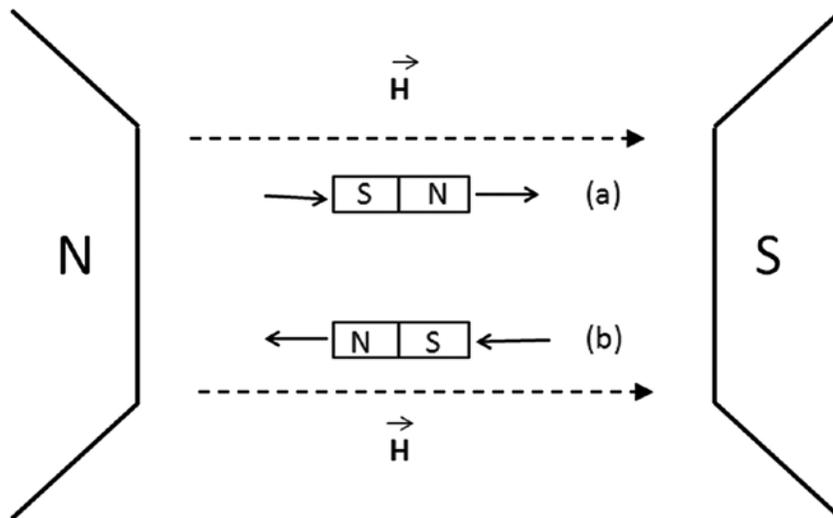
Figura 1.4b

1.2 Interacción del momento dipolar magnético μ con un campo externo H

Veamos que sucede cuando tenemos un pequeño imán, inmerso en un campo magnético externo H . Sea el caso del campo creado por un electroimán, entonces el pequeño imán tenderá a alinearse a lo largo del mismo, como se muestra en la Fig. 1.5a. Para esta posición, en el sistema dipolo-campo magnético, el imán inmerso, se encontrará en un estado de mínima energía potencial.

Si ahora, un agente externo, voltea el dipolo y lo pone en sentido contrario (Fig. 1.5b), se habrá hecho un trabajo sobre el sistema, el cual se traducirá en que el dipolo estará ahora en un estado de máxima energía potencial.

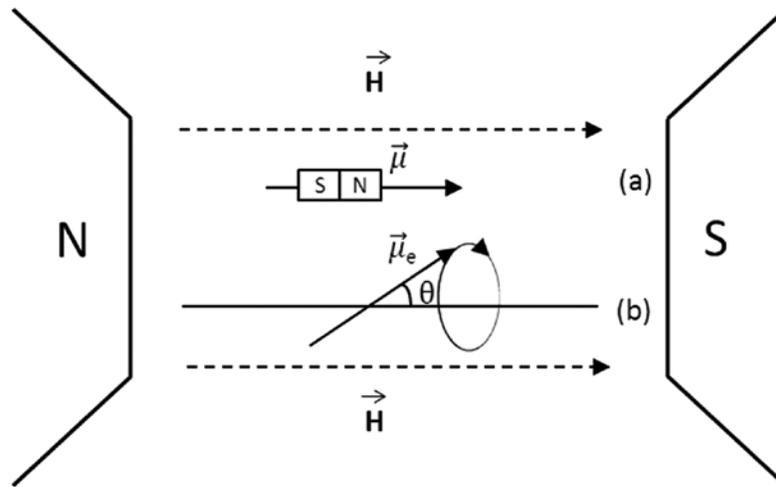
La intensidad y dirección del campo magnético generado por el pequeño imán, se define con el vector momento dipolar magnético μ .



Figuras 1.5a y 1.5b

Un electrón desde el punto de vista de la mecánica cuántica, se define como una partícula o una onda de masa m_e , "masa del electrón" y con una carga eléctrica q_e , denominada, "carga e del electrón". Por prescripción de esa misma teoría, por ser una partícula, ella gira sobre sí misma con un momento angular S , llamado "momento angular de espín". Al girar el electrón sobre sí mismo y tener una carga eléctrica, producirá un campo magnético, siendo su momento dipolar magnético correspondiente, μ_e . Él apuntará hacia alguna dirección del espacio, pero si creamos en el lugar donde está, un campo magnético H , este último definirá en ese espacio, una dirección privilegiada y los electrones, se orientarán según esa dirección.

Tengamos ahora, el caso clásico de una barra imantada, en el campo magnético producido por un imán. Ésta se orientará exactamente a lo largo del eje que define el campo externo H (ver Fig. 1.6a). Pero el momento dipolar magnético del electrón no lo hace de esa manera. Por razones de fundamentación de la mecánica cuántica (principio de incertidumbre), éste se orientará formando un ángulo θ con el eje del campo externo (Fig. 1.6b).



Figuras 1.6a y 1.6b

Volvamos por unos momentos a la mecánica clásica. Cuando tenemos un trompo rotando sobre sí mismo y cuyo eje forma un ángulo γ con la dirección vertical del campo gravitatorio, entonces el trompo precesará con una velocidad angular constante ω_L alrededor de la vertical, manteniendo el ángulo γ constante, (Fig. 1.7). Este fenómeno está descrito mediante el teorema de Larmor. De una forma análoga, un electrón al girar sobre sí mismo e inmerso en un campo magnético, tiene su momento dipolar magnético μ_e , formando un ángulo θ respecto de la dirección del campo \mathbf{H} y, por tanto, precesará alrededor de dicho eje, tal como se mostró en la Fig. 1.6b.

La velocidad de precesión estará descrita por el mismo teorema de Larmor, cuya forma para este caso es:

$$\omega = (g\mu_B/\hbar)B = \omega_L \quad (1.1)$$

donde ω_L se define como la frecuencia de Larmor.

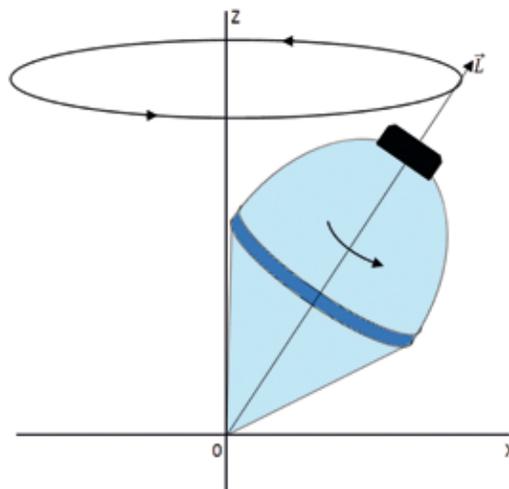


Figura 1.7

1.3 Concepto de resonancia

Veamos ahora el concepto de resonancia: supongamos que tenemos un niño columpiándose y una persona que impulsa el columpio. Si ella quiere que el niño llegue más alto, tendrá que empujarlo cuando el columpio regrese al extremo. En ese caso la frecuencia con que se aplica el impulso es la misma que la frecuencia de oscilación del columpio y la energía es absorbida por él (ver Fig. 1.8a). Esta situación se muestra como un aumento en la amplitud de oscilación. El fenómeno mostrado se denomina resonancia y la condición para que se produzca es que ambos, la frecuencia de la fuerza impulsora y la frecuencia de oscilación del sistema, sean iguales. Por el contrario, si los impulsos se efectúan al azar, el columpio a veces siente que lo frenan y otras, que lo aceleran; el resultado neto es que perderá amplitud.

Otro caso de resonancia la podemos observar en un circuito eléctrico LC. Si despreciamos las pérdidas de energía por calor Joule, ese circuito tendrá una frecuencia de oscilación dada por $\omega_0 = 1/LC$. Si insertamos un oscilador variable en él y hacemos un barrido en frecuencias que pase por el valor ω_0 , notaremos que habrá una curva de absorción de energía, tal como se muestra en el gráfico de la Fig. 1.8c. El máximo se obtendrá cuando el oscilador excite el circuito con la frecuencia característica ω_0 entrando entonces en la condición de resonancia del circuito, con la onda aplicada.

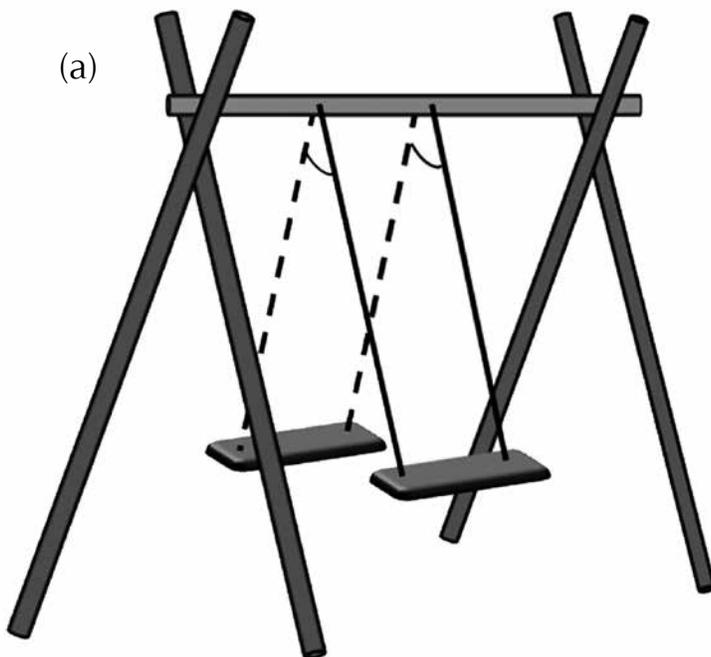
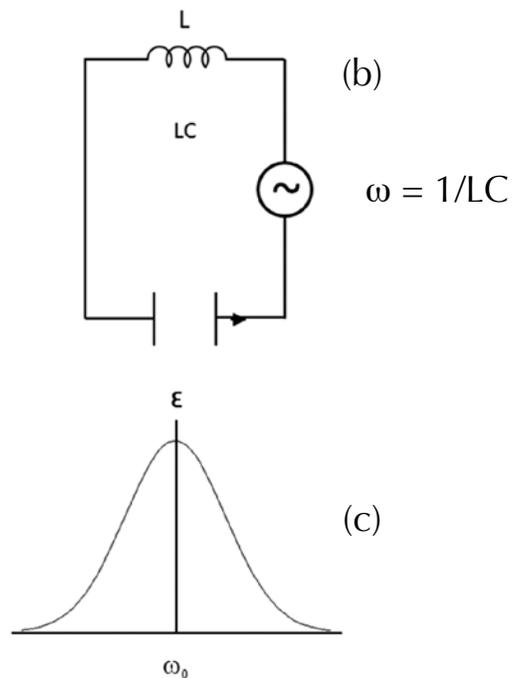


Figura 1.8a

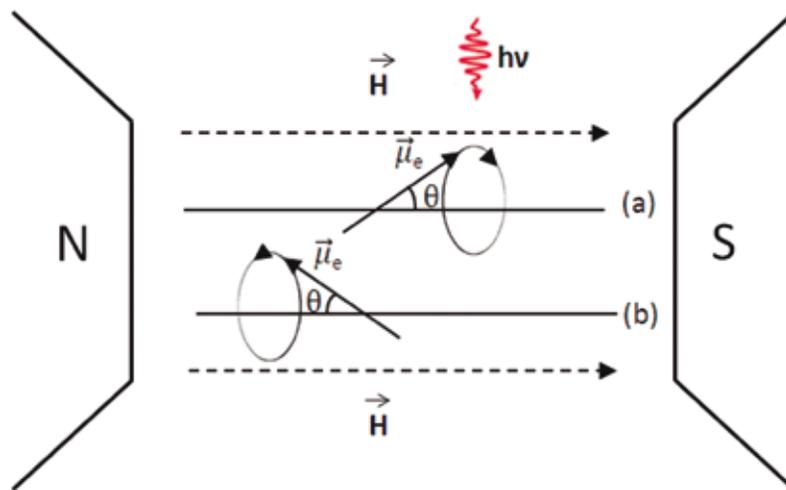


Figuras 1.8b y 1.8c

Como vimos antes, en la Fig. 1.6b, al tener un electrón inmerso en un campo magnético \mathbf{H} , el momento dipolar magnético del electrón $\vec{\mu}_e$, formará un ángulo θ con la dirección del campo externo. De manera similar al caso del trompo en un campo gravitatorio, $\vec{\mu}_e$ precesará alrededor del eje del campo magnético \mathbf{H} . La velocidad de precesión del momento dipolar magnético del electrón, dependerá de la intensidad del campo aplicado. A medida que aumente la intensidad, aumentará la frecuencia de precesión.

Si a cierto valor del campo \mathbf{H} , el momento dipolar magnético $\vec{\mu}_e$ del electrón precesa 1 000 000 veces por segundo (un Giga ciclo) y le enviamos una onda electromagnética de 1 GHz, entonces, en esa situación, el electrón puede absorber un fotón de esa onda. Esta es una situación de resonancia, como también lo es el caso del columpio y el del circuito RC. En los tres casos se absorbe energía, cuando la fuerza impulsora se aplica con la misma frecuencia con que oscila el sistema.

En el caso del electrón, para el ejemplo anterior, cuando absorbe la energía del campo de ondas electromagnéticas, en forma de un fotón, cambia de orientación respecto a la dirección del campo del imán y se pone en una posición de mayor energía potencial. El fenómeno ocurrido se denomina "Resonancia Paramagnética Electrónica" (Ver Figs. 1.9a y 1.9b).



Figuras 1.9a y 1.9b

Según el teorema de Larmor, aproximadamente a 3370 gauss, el electrón precesará a unos 9,5 GHz. Esta es una frecuencia en el rango de las microondas. Por razones netamente prácticas, ya que se cuenta con la tecnología adecuada, se utilizan las microondas para el desarrollo de los espectrómetros de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Hagamos el siguiente experimento: tengamos una fuente de microondas, tal como un klistrón o un diodo Gunn, que las emita a una frecuencia central de 9,5 GHz. Mediante una guía de ondas o con cables coaxiales, las hacemos incidir sobre un diodo polarizado, sensible a ellas. Ese será nuestro detector. En la guía, hacemos una perforación y coloquemos un tubo de cuarzo de 5 mm de diámetro interno con una solución acuosa, algo concentrada, de MnSO_4 . Situemos ahora el montaje en el espacio entre las piezas polares de un electroimán (Ver Fig. 1.10).

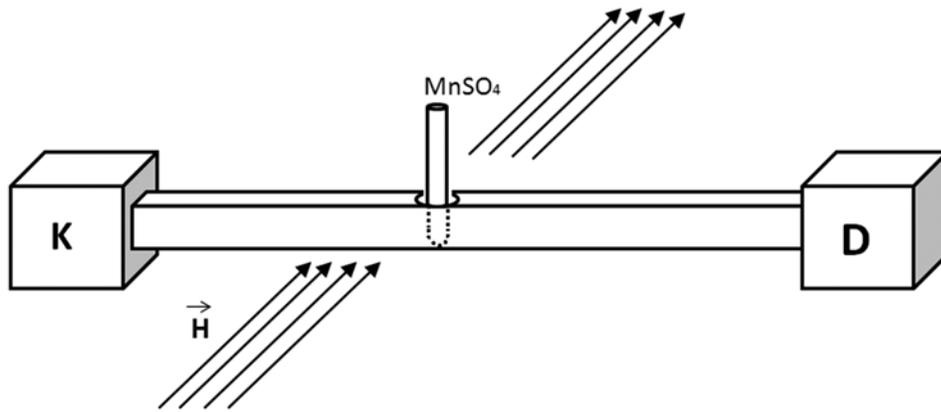
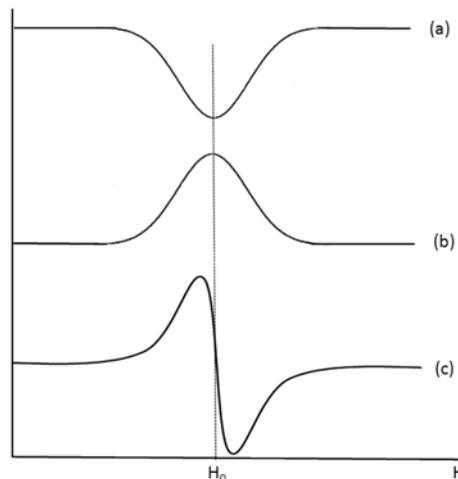


Figura 1.10.

Si variamos la corriente del electroimán desde cero hasta que se produzca un campo de unos 5000 gauss, tendremos gradualmente la siguiente situación: en el detector, se observará que toda la microonda que sale del emisor, llega a él, durante el tiempo en que el campo esté por debajo de unos 3.000 gauss. A partir de esta intensidad de H , el detector comenzará a percibir menos microondas, hasta que a unos 3300 gauss no se observa ninguna. Continuando con el incremento de campo, a medida que transcurre el tiempo, el detector irá recibiendo de nuevo las microondas, hasta que la solución de manganeso vuelva a ser totalmente transparente a ellas y el campo siga creciendo hasta el límite que nos propusimos de 5000 gauss. En la Fig. 1.11a, podemos observar un gráfico de la microonda recibida en el detector, en función de la intensidad del campo magnético aplicado a la muestra de $MnSO_4$.

Cambiando el signo de la señal que llega al detector, podemos tener el gráfico 1.11b. Por razones operativas, con el fin de mejorar la relación señal/ruido, se obtiene electrónicamente la primera derivada de la curva anterior, que se muestra en la Fig. 1.11c. Esta será la forma aceptada de representar un espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del espín del electrón. Recuérdese que hemos observado una muestra de una solución acuosa, relativamente concentrada de $MnSO_4$ de aproximadamente 2 molar. En ella, tendremos iones de Mn^{2+} , SO_4^{2-} , OH^- y H^+ .



Figuras 1.11a, 1.11b y 1.11c

1.4 Casos en los que, además de H , hay otros campos magnéticos presentes

El electrón “siente” un campo magnético total, donde él esté situado. Ese campo puede ser únicamente el que, por ejemplo, sea creado por el electroimán, según la corriente que hagamos pasar por sus bobinas. Sin embargo, el electrón no está flotando, aislado, en el espacio. Normalmente está ligado a un átomo o a una molécula. Estos últimos presentan campos eléctricos y magnéticos producidos por sus elementos constituyentes. En particular, el núcleo del átomo al que pertenece el electrón, por su proximidad, será la perturbación más importante. Es la interacción hiperfina.

Veamos el caso idealizado, en que tengamos una muestra de átomos de hidrógeno. Si sus núcleos no estuvieran presentes, el espectro sería como se observa en la Fig. 1.12a. Ahora bien, en el hidrógeno, los núcleos son protones. Por tanto, éstos poseen un espín S_p que a su vez, crea un campo magnético, H_p , y le asignamos un momento dipolar magnético μ_p .

Al crear un campo H en el lugar donde está localizada la muestra, estadísticamente la mitad de la población de protones se alineará en la dirección del campo externo y la otra mitad, en sentido contrario. Cuando ese campo externo se incrementa desde cero en adelante, los electrones en cada átomo sentirán primero la suma de las intensidades del campo externo, más el campo del protón orientado a favor de ese mismo campo, o sea, $H_r = H + H_p$, donde H_r es el valor del campo total, sentido por el electrón. Cuando H tenga un valor H_1 , al darse la condición $H_r = H_0$, entonces, allí se registrará una resonancia electrónica. Esta situación se puede reescribir como $H_0 = H_1 + H_p$ y significa que cuando el medidor de campo del electroimán indique H_1 , el registrador del instrumento dibujará la figura correspondiente a una absorción resonante.

De igual manera, al continuar el incremento del campo H del electroimán, los protones alineados en contra de ese campo cumplen con la relación de superposición: $H_r = H - H_p$. Al alcanzar H el valor H_2 en el cual, la relación $H_0 = H_2 - H_p$ se cumpla, entonces se tendrá otra resonancia (Ver Fig. 1.12b).

Pongamos una muestra de $MnSO_4$, ahora, muy diluida, por ejemplo 5×10^{-3} molar. En este caso, los iones Mn^{2+} estarán tan apartados unos de otros, que se pueden considerar magnéticamente no interactuantes. El espín nuclear del Mn^{2+} tiene el valor $5/2$. En presencia de un campo magnético, sus momentos dipolares magnéticos μ_n tendrán los valores: $-5/2$, $-3/2$, $-1/2$, $+1/2$, $+3/2$, y $+5/2$, según se ordenen antiparalelamente al campo externo o, paralelamente.

Cuando hacemos el experimento para detectar la Resonancia Paramagnética Electrónica, podremos observar ahora, tal como se explicó para el caso de los átomos de hidrógeno, seis señales de resonancia. Este caso se muestra en la Fig. 1.12c.

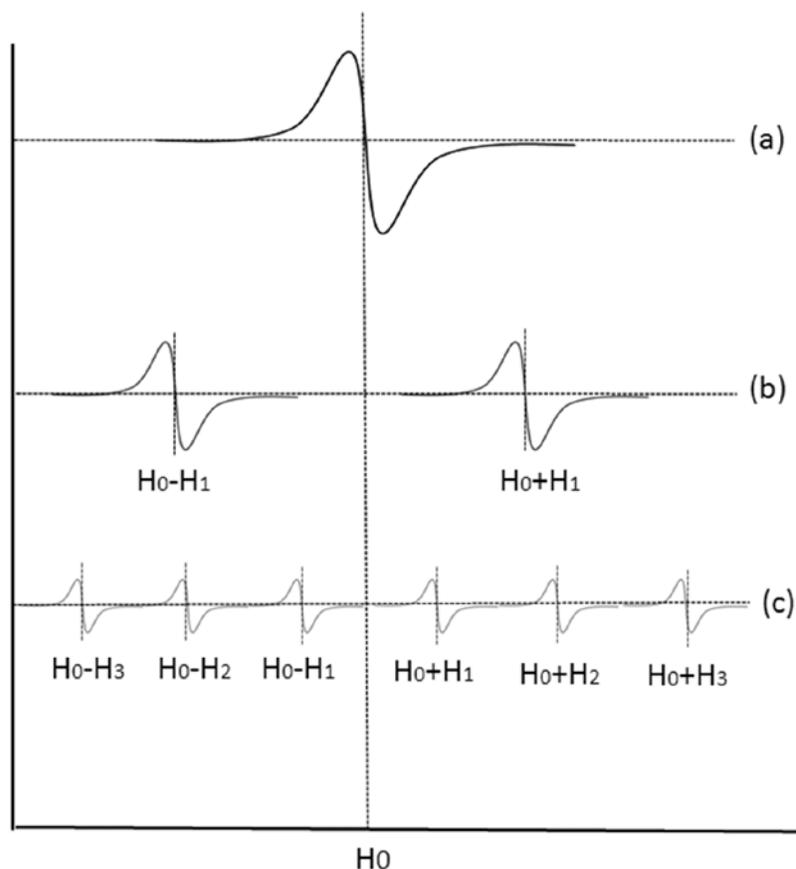


Figura 1.12. (a) Lugar H_0 en campo magnético, donde un electrón alejado de cualquier otra perturbación magnética resuena. (b) Lugares H_1 y H_2 en campo, donde un electrón de un átomo de hidrógeno resuena al interactuar con su núcleo, el protón de espín $1/2$. $H_1 = H_0 - H_p$ y $H_2 = H_0 + H_p$. (c) Seis sitios en los cuales el electrón no apareado del ion Mn^{2+} muestra sus señales de resonancia paramagnética, al interactuar magnéticamente con su núcleo, el cual se orienta en las direcciones: $-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$, y $+5/2$.

Uno se puede preguntar, ¿por qué cuando la solución de $MnSO_4$ está concentrada, muestra un espectro similar al de la Fig.1.12a, con una sola señal y, cuando está diluida, exhibe seis, como en 1.12c?

La razón principal es que el área bajo la curva de resonancia es proporcional al número de centros paramagnéticos presente en la muestra bajo estudio. Al haber relativamente pocos, como es el caso de la solución diluida, se pueden observar las seis señales claramente separadas. Al concentrarse la solución, los iones de Mn^{2+} son mucho más numerosos por unidad de volumen y las seis señales crecerán en área. Se harán más altas y anchas, sobreponiéndose todas en una sola gran señal, cuyo centro es el punto equidistante de los seis espectros anteriores. En realidad lo que ocurre es más complejo. Los momentos dipolares magnéticos, por la cercanía entre ellos, interactúan unos con otros, dando como resultado, un ensanchamiento y consiguiente superposición de las señales. Aparte del agrandamiento debido al incremento del número de centros resonantes, hay otro fenómeno presente, cuántico, descrito como la superposición de las funciones de onda que tienden a afinar la señal. El resultado es una sola señal con una forma intermedia entre Gaussiana y Lorentziana, producto de esos dos fenómenos competitivos en cuanto a la forma.

1.5 Magnetismo, paramagnetismo y diamagnetismo

En un material puede haber moléculas en que se tenga un electrón no apareado y, como vimos antes, su momento dipolar magnético de espín estará presente, pero cada uno de ellos apuntando hacia cualquier dirección del espacio. Habrá otros casos de materiales en que haya átomos en los que el electrón esté girando en una órbita, alrededor del núcleo. En este caso, además del momento dipolar magnético de espín μ_s , tendremos un momento dipolar magnético orbital μ_l . Ambos se pueden acoplar en un solo momento dipolar magnético resultante total μ_j , gracias a las interacciones entre sus respectivos campos magnéticos y los momentos magnéticos. El momento dipolar magnético total presente μ_j podrá estar orientado en cualquier dirección del espacio.

Si al aplicar un campo magnético a la sustancia en cuestión, los momentos dipolares magnéticos resultantes se alinean en la dirección del campo aplicado y cuando se apaga, los momentos dipolares magnéticos se vuelven a desalinearse, diremos que estamos en presencia del fenómeno del paramagnetismo y el material se dice que es paramagnético.

Por el contrario, si el material es tal que luego de aplicar un campo externo, los momentos dipolares magnéticos permanecen alineados al cesar la acción del campo \mathbf{H} externo, entonces se dice que la sustancia es magnética. Lo que puede suceder es que en esos materiales haya pequeños volúmenes del mismo, llamados dominios magnéticos, en que sus átomos tienen los momentos magnéticos individuales alineados en cierta dirección. Cada dominio tiene una dirección de magnetización, pero estas direcciones son diferentes unas de otras. Al aplicar un campo magnético externo, éste hace rotar los dominios y ellos quedarán orientados en la misma dirección, aun después de cesar la acción del campo aplicado. La consecuencia es que ese material presenta ahora un magnetismo permanente, por ejemplo, la aguja de una brújula.

Finalmente, hay un tercer tipo de materiales, como es el caso de aquellos que son conductores eléctricos, los metales, en los cuales, a medida que se aplica un campo magnético externo, se producen corrientes eléctricas superficiales, cuyo campo magnético se opone al aplicado. Es el fenómeno descrito por la ley de Lenz. Cuando ocurre esta situación, se dice que estamos en presencia del fenómeno del diamagnetismo, y los materiales que la poseen se llaman diamagnéticos. Si la sustancia no es eléctricamente conductora, pero sus momentos dipolares magnéticos, en presencia del campo aplicado precesan a la frecuencia de Larmor, el campo magnético producido se opone al aplicado y estaremos de nuevo ante diamagnetismo.

La manera que en la física se describen los tres casos mencionados, es mediante el símbolo χ , denominado susceptibilidad magnética. Esta cantidad indica la magnitud de la magnetización \mathbf{M} por unidad de volumen de un material, cuando se le aplica un campo \mathbf{H} y viene descrito por la expresión:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1.2)$$

donde, $\chi > 0$, para las sustancias paramagnéticas y magnéticas. $\chi < 0$, para las diamagnéticas.

En el caso de sustancias magnéticas, la susceptibilidad χ alcanza valores varios órdenes de magnitud mayores que las exhibidas por las paramagnéticas.

Capítulo 2

El fenómeno de la Resonancia Paramagnética Electrónica, desde el punto de vista de la mecánica cuántica

El efecto Zeeman

En 1896 P. Zeeman observó que cuando un átomo se coloca en un campo magnético externo y se excita, las líneas espectrales que emite en el proceso de desexcitación se desdoblan en varias componentes. En ciertos casos especiales, que se les llamó “normales”, estos desdoblamientos de los niveles de energía podían entenderse en términos de una teoría clásica desarrollada por Lorentz. Pero en casos generales, que se les llamó “anómalos”, no era posible ni siquiera una explicación cualitativa de los desdoblamientos observados hasta que se desarrolló la mecánica cuántica y se introdujo el concepto de espín.

Debido a los momentos dipolares magnéticos de espín y orbital, μ_s y μ_l , de los electrones ópticamente activos, un átomo tendrá un momento dipolar magnético total μ , excepto cuando se encuentre en un estado $1S_0$ (Los otros electrones se encuentran en subcapas completamente llenas que no tienen momentos dipolares magnéticos netos). Cuando este momento dipolar magnético del átomo se encuentra en un campo magnético externo (\mathbf{B}), tendrá la energía potencial de orientación:

$$\Delta E = -\mu \cdot \mathbf{B} \quad (2.1)$$

Cada uno de los niveles de energía del átomo se desdoblará en varias componentes discretas correspondientes a los diversos valores ΔE asociados con las diferentes orientaciones cuantizadas de μ respecto a la dirección de \mathbf{B} . En otras palabras, debido a que posee un momento dipolar magnético, la energía del átomo depende de cuál de las orientaciones posibles asuma en el campo magnético externo. Nótese que ahora usamos \mathbf{B} en vez de \mathbf{H} para indicar la intensidad del campo magnético. Esto es debido a que en el espacio vacío, en ausencia de un medio contentivo de materia formada por átomos y moléculas, el campo magnético no está perturbado por ellos y lo denominamos \mathbf{H} . En un medio material como el indicado, hay una diferencia debido a la polarización de los momentos dipolares magnéticos que puedan existir en él. En ese caso se denomina \mathbf{B} y su relación con \mathbf{H} tiene que ver con la magnetización \mathbf{M} del material.

Para ilustrar cualitativamente lo que está detrás de la distinción entre desdoblamientos normal y anómalo, se calcula μ para obtener μ_s y μ_l , para cada electrón ópticamente activo, en términos de sus impulsos angulares de espín ($\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots$) y orbital ($\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \dots$) y después se suman las contribuciones de todos los electrones. Es decir:

$$\boldsymbol{\mu}_L = - \frac{g_l \mu_b}{h} \mathbf{L}_1 - \frac{g_l \mu_b}{h} \mathbf{L}_2 \quad (2.2)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = - \frac{g_s \mu_b}{h} \mathbf{S}_1 - \frac{g_s \mu_b}{h} \mathbf{S}_2 \quad (2.3)$$

$$\boldsymbol{\mu} = - \frac{\mu_b}{h} [(\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \dots) + 2(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \dots)] \quad (2.4)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2.5)$$

donde μ_b es el Magnetón de Bohr y h es la Constante de Planck.

Se han introducido los valores $g_l = 1$ y $g_s = 2$ para los factores g orbital y de espín que determinan las razones de momentos dipolares magnéticos a impulsos angulares. Si el átomo obedece el acoplamiento LS , los impulsos angulares orbitales se acoplan para dar el impulso angular orbital total \mathbf{L}' y los impulsos angulares de espín individuales se acoplan para dar el impulso angular de espín total \mathbf{S}' . Entonces, la expresión para el momento dipolar magnético total del átomo, se simplifica inmediatamente para dar:

$$\boldsymbol{\mu} = - \frac{\mu_b}{h} [(\mathbf{L} + 2 \mathbf{S})] \quad (2.6)$$

Se puede ver que el momento dipolar magnético total del átomo no es antiparalelo a su impulso angular total:

$$\mathbf{J}' = \mathbf{L}' + \mathbf{S}' \quad (2.7)$$

La razón básica es que los factores g orbital y de espín tienen diferentes valores. El resultado es que el comportamiento de $\boldsymbol{\mu}$ es bastante complicado, ya que su orientación no se relaciona de modo simple con la orientación de \mathbf{J}' . Pero si $\mathbf{S}' = 0$, es decir, los impulsos angulares de espín de los electrones ópticamente activos se acoplan a cero, entonces $\boldsymbol{\mu}$ es antiparalela a \mathbf{J}' y el comportamiento de $\boldsymbol{\mu}$ y, por lo tanto, del término $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ que produce los desdoblamientos de los niveles de energía, es más simple. De hecho, en este caso, donde no está implicado el efecto no clásico del espín, el comportamiento de $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ se puede explicar satisfactoriamente por la antigua teoría de Lorentz. Este caso corresponde al **desdoblamiento normal** de Zeeman. En el caso más general; $\mathbf{S}' \neq 0$ y la teoría de Lorentz falla. Este caso corresponde al **desdoblamiento anómalo** de Zeeman.

De la ecuación (2.7) se puede ver que \mathbf{L}' , \mathbf{S}' y \mathbf{J}' y siempre se encuentran en un plano común. Pero ese plano precede respecto a \mathbf{J}' debido a la precesión de Larmor de \mathbf{S}' en el campo magnético interno del átomo asociado con \mathbf{L}' (es decir, debido a la interacción espín-órbita). Se puede demostrar que esa frecuencia de precesión es proporcional a la intensidad del campo magnético interno del átomo.

De la ecuación (2.6) se puede ver que $\boldsymbol{\mu}$ se encuentra en el plano de precesión y típicamente no es antiparalelo a \mathbf{J}' , de modo que $\boldsymbol{\mu}$ también debe precesionar respecto a \mathbf{J}' con una frecuencia de precesión proporcional a su intensidad. Si el campo externo es débil comparado con el campo atómico, la precesión de $\boldsymbol{\mu}$ respecto a \mathbf{B}' será lenta comparada con su precesión respecto a \mathbf{J}' . Por lo tanto, el movimiento de $\boldsymbol{\mu}$ es parecido a lo que se ilustra en la Fig. 2.1 (Eisberg, págs. 425-428).

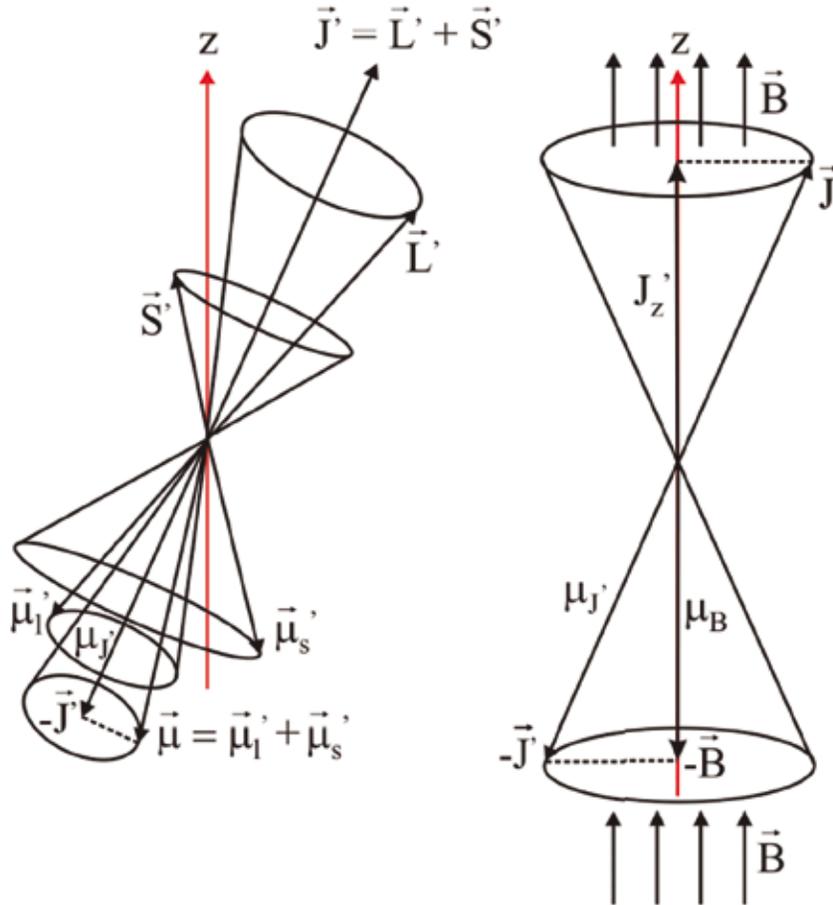


Figura 2.1 **Izquierda:** El impulso angular orbital total \mathbf{L}' y el espín total \mathbf{S}' se acoplan para formar el impulso angular total \mathbf{J}' de un átomo típico. Similarmente, el momento dipolar magnético orbital total $\boldsymbol{\mu}_l'$ y el momento dipolar magnético de espín total $\boldsymbol{\mu}_s'$ se acoplan para formar el momento dipolar magnético total $\boldsymbol{\mu}_J'$. Como la constante de proporcionalidad que conecta \mathbf{L}' con $\boldsymbol{\mu}_l'$ es solo la mitad de la magnitud de la constante que conecta a \mathbf{S}' con $\boldsymbol{\mu}_s'$, el momento dipolar total no será exactamente antiparalelo a \mathbf{J}' .

Como \mathbf{L}' y \mathbf{S}' preceden rápidamente entorno a \mathbf{J}' , $\boldsymbol{\mu}_l'$ y $\boldsymbol{\mu}_s'$ también preceden rápidamente, causando que $\boldsymbol{\mu}$ precesione respecto a $-\mathbf{J}'$ a la misma velocidad.

Por lo tanto, la componente de $\boldsymbol{\mu}$ perpendicular a $-\mathbf{J}'$ en promedio es cero, y la componente paralela a $-\mathbf{J}'$ permanece constante con magnitud $\mu_{J'}$.

Derecha: En un campo magnético aplicado débil \mathbf{B} , se produce un impulso rotativo que ocasiona que la dirección $-\mathbf{J}'$ sobre la cual $\boldsymbol{\mu}$ tiene una componente promedio constante, de magnitud $\mu_{J'}$, precesione entorno a la dirección de $-\mathbf{B}$.

Por lo tanto, la magnitud promedio de esta componente en la dirección del campo tiene la magnitud μ_B .

2.1 Interacción espín-red

En un sistema de átomos o moléculas de espín $s = 1/2$ la aplicación de un campo magnético cuantifica a los electrones desapareados en los estados de diferente energía correspondientes a $m_s = \pm 1/2$, como se muestra en la Fig. 2.2.

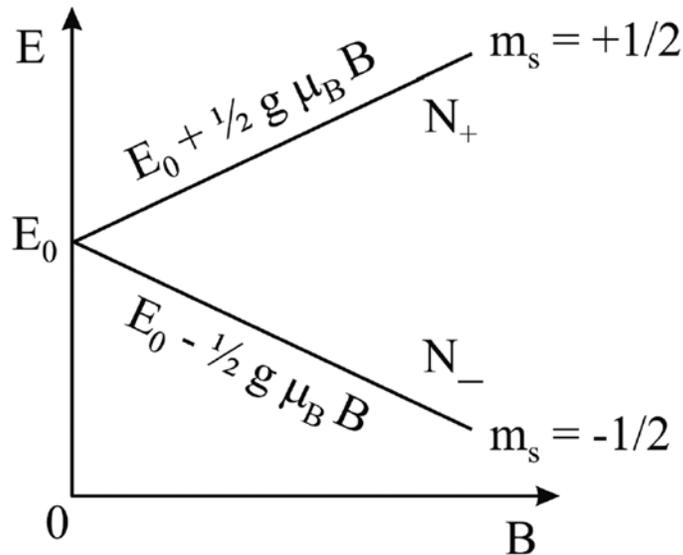


Figura 2.2 Efecto de un campo magnético B , sobre la energía de un electrón desapareado.

Puesto que la población del nivel superior (N^+) es menor que la población del nivel inferior (N^-) a temperatura finita, es de esperar que parte del exceso de electrones del nivel inferior pueda ser desplazado al superior por absorción de fotones de energía igual a la diferencia de energía entre los mismos, es decir:

$$h\nu = g\mu_B B \quad (2.8)$$

donde $h = 6,6256 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$ es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, g es el factor giromagnético (igual a 2,0023 para el electrón libre), $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg/G}$ es el Magnetón de Bohr y B es el campo magnético externo.

El proceso de absorción selectiva de fotones de energía dada por la ecuación (2.8) se denomina Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Cuando se alcanza la resonancia se cumple que:

$$\omega_{\text{res}} = \frac{g\mu_B}{\hbar} B = \omega_L \quad (2.9)$$

donde:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2.10)$$

y, ω_L e define como la frecuencia de Larmor.

Se puede entonces pensar que, una vez que todos los electrones disponibles para ser excitados hayan sido transferidos al nivel superior, la absorción de fotones va a cesar, llegándose a una situación de saturación. Esto se logra a temperaturas muy bajas, de pocos grados Kelvin. La situación a temperaturas mayores a doscientos cincuenta grados Kelvin, por ejemplo, es diferente. A esas temperaturas de trabajo, aumenta la población del nivel superior sobre el valor de equilibrio termodinámico dada por:

$$\frac{N^+}{N^-} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad k_B = 1.380662 \times 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}} \quad (2.11)$$

Los electrones van a estar más “calientes” que el entorno (llamado generalmente “red”, atendiendo a las explicaciones del fenómeno en sistemas cristalinos). Para lograr el equilibrio, algunos de los electrones del estado superior, pasan al inferior, sin emitir un fotón. La energía la ceden en forma de un fonón (oscilación de la red), quedando en el estado inferior disponible para ser nuevamente excitado, si hay fotones disponibles de la energía requerida. El electrón se ha “enfriado”, calentando el entorno. Este fenómeno, se conoce como relajamiento por interacción espín-red y permite que la absorción de fotones tenga lugar en forma estacionaria. Gracias a este proceso de relajamiento, la resonancia se puede entonces observar en forma continua (McMillan, págs.31-32).

Los electrones en exceso del número correspondiente al equilibrio termodinámico a la temperatura del retículo no vuelven al nivel inferior en forma instantánea. El proceso requiere cierto tiempo, llamado tiempo de relajamiento, que se define con base en el principio de incertidumbre de Heisenberg. Según este principio no se puede determinar simultáneamente y con infinita precisión ningún par de variables conjugadas de una partícula, tales como, por ejemplo, su momento p y su coordenada q . El principio de Heisenberg establece un límite a la precisión de la medida simultánea de ambos parámetros, tal que las indeterminaciones en p y q simbolizadas respectivamente por Δp y Δq , satisfacen la igualdad:

$$\Delta p \Delta q = \hbar \quad (2.12)$$

Análogamente, el tiempo T que una partícula permanece en un estado de energía E indetermina a ésta en un valor δE tal que:

$$T\delta E = \hbar \quad (2.13)$$

En Resonancia Paramagnética Electrónica, la indeterminación de la energía del nivel superior se refleja en una indeterminación del campo magnético de la transición:

$$\delta B = \frac{\delta E}{g\mu_B} \quad (2.14)$$

que ensancha la línea.

En términos de frecuencia, la indeterminación δE conduce a la indeterminación:

$$\delta \nu = \frac{\delta E}{h} \quad (2.15)$$

Si se hace ahora:

$$\delta \omega = 2\pi\delta \nu \quad (2.16)$$

y se consideran las ecuaciones (2.13), (2.8) y (2.11), se puede ver que:

$$\frac{\delta \omega}{2\pi} = \frac{\delta E}{h} \quad (2.17)$$

$$\hbar \delta \omega = \frac{\hbar}{T} \quad (2.18)$$

Finalmente, si $T = T_1$, se obtiene:

$$T_1 \delta \omega = 1 \quad (2.19)$$

Esta expresión se utiliza para definir el tiempo de relajamiento espín-red.

Como T_1 aumenta al disminuir la temperatura, se deduce que la anchura de la línea debida a este proceso es menor a temperaturas más bajas, aumentando por lo tanto la resolución del espectro de absorción. Una línea estrecha tiene una ventaja adicional. Como el número total de fotones absorbidos es proporcional a la integral de la línea de absorción, o sea, al área determinada por la curva y la línea base, la altura de la línea aumenta con la disminución de la anchura y mejora la relación señal-ruido. Sin embargo, esta ventaja puede convertirse en desventaja si T_1 aumenta mucho, pues en este caso el nivel superior se satura y la absorción de fotones cesa (McMillan, págs.48-49).

En la Fig. 2.3 se muestra esquemáticamente los dos niveles de energía de un sistema de espín $s=1/2$ en presencia de un campo magnético B en el interior de la muestra, así como también la absorción de fotones por resonancia y el relajamiento por interacción espín-red:

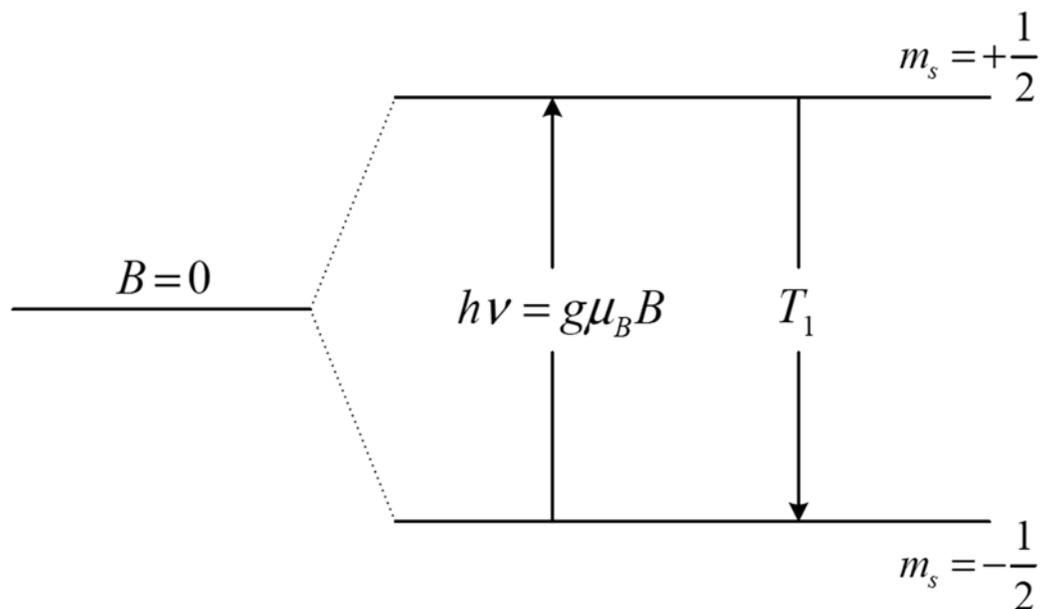


Figura 2.3 Promoción de electrones por resonancia y relajamiento por interacción espín-red.

Es conveniente tener una idea de la magnitud de los parámetros en juego. La frecuencia de resonancia se despeja de la ecuación (2.6) y da:

$$\nu = \frac{g\mu_B B}{h} \quad (2.20)$$

Para $g = 2$ (para magnetismo de espín solamente) y campos del orden de 3.000 G, se obtiene:

$$\nu = \frac{2 \times 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg/G}}{6,63 \times 10^{-27} \text{ erg/G}} \times \pi \quad (2.21)$$

$$\nu \approx 8,4 \text{ GHz} \quad (2.22)$$

Esta frecuencia se encuentra en el rango de las microondas del espectro electromagnético (McMillan, 1975, págs.32-33).

2.2 Interacción hiperfina

La característica más importante de un espectro RPE es su estructura hiperfina; es decir, el desdoblamiento de las señales de resonancia en varias líneas. La estructura hiperfina, típicamente con desplazamientos de energía con órdenes de magnitud más pequeños que los de la estructura fina, resulta de las interacciones del núcleo (o núcleos de una misma molécula), con los campos eléctrico y magnético generados internamente. Indica la estructura resultante de las interacciones (no asociadas con atracciones electrostáticas) de los electrones con su núcleo, en un mismo átomo.

El término estructura hiperfina se refiere a una colección de diferentes efectos que conllevan a pequeños desplazamientos y divisiones en los niveles de energía de átomos, moléculas e iones.

2.3 Interacción hiperfina con un núcleo

Los niveles de las Figs. 2.2 y 2.3 se subdividen a su vez por la interacción del electrón con los dipolos magnéticos de núcleos cercanos, y dan lugar a la estructura espectral llamada estructura hiperfina. Por ejemplo, en el caso de un átomo de hidrógeno, con un electrón no apareado ($s = 1/2$) y un núcleo magnético de espín $i = 1/2$. Si el campo aplicado es suficientemente intenso para cuantificar el espín del núcleo y el del electrón independientemente, el electrón va a experimentar el efecto conjunto del campo exterior y el debido al dipolo magnético del núcleo. Como éste tiene dos estados posibles, $m_i = \pm 1/2$, cada nivel electrónico se divide en dos, uno de mayor y otro de menor energía. Entonces, en vez de la Fig. 2.3 se debe dibujar el esquema de la Fig. 2.4, en el que hay ahora, en orden decreciente de energía, cuatro niveles correspondientes a los estados cuánticos:

$$E_4 : m_S = \frac{1}{2} , \quad m_i = \frac{1}{2} \quad (2.23)$$

$$E_3 : m_S = \frac{1}{2} , \quad m_i = -\frac{1}{2} \quad (2.24)$$

$$E_2 : m_S = -\frac{1}{2} , \quad m_i = -\frac{1}{2} \quad (2.25)$$

$$E_1 : m_S = -\frac{1}{2} , \quad m_i = \frac{1}{2} \quad (2.26)$$

Estos niveles de mayor y menor energía corresponden a la misma cuantificación del núcleo, $m_i = 1/2$, porque es ésta la que produce en el electrón un campo magnético adicional del sentido del exterior, dando lugar a un campo efectivo máximo. En el campo efectivo máximo, el electrón de $m_S = 1/2$ tiene energía máxima, en tanto que la energía del estado correspondiente a $m_S = -1/2$ es mínima.

Como la separación entre los niveles de $m_j = \pm 1/2$ para el mismo valor de m_s es en general mucho menor que la separación entre niveles de diferente m_s , los fotones que inducen la transición $\Delta m_s = 1$ por resonancia no afectan la cuantificación de los núcleos. Por lo tanto, las transiciones permitidas en RPE tienen lugar para:

$$\Delta m_s = 1, \Delta m_j = 0 \quad (2.27)$$

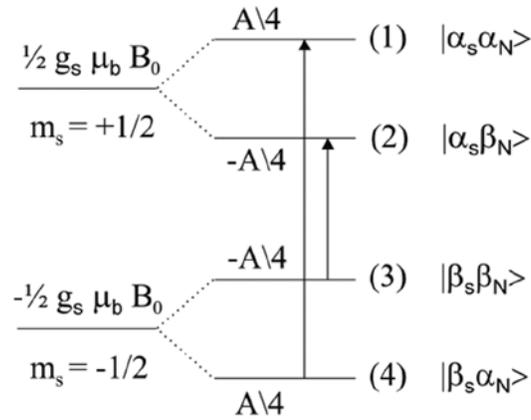


Figura 2.4 Esquema de niveles de un sistema de $s = 1/2$ (átomo de hidrógeno) en presencia de un campo magnético intenso.

De acuerdo con las condiciones (2.25), el espectro paramagnético consta en este caso de dos líneas de absorción de igual intensidad, y su separación es una medida de la intensidad de la interacción entre electrón y núcleo. Llamando A a esta separación, la energía de los distintos niveles está dada por la fórmula general:

$$E(m_s, m_j) = E_0 + m_s g \mu_B B + m_s m_j A, \quad (2.28)$$

que aplicada al caso estudiado, conduce a los niveles:

$$E_4 = E_0 + \frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A \quad (2.29)$$

$$E_3 = E_0 + \frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A \quad (2.30)$$

$$E_2 = E_0 - \frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A \quad (2.31)$$

$$E_1 = E_0 - \frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A \quad (2.32)$$

Las transiciones permitidas por las condiciones (2.25) son: $E_1 \rightarrow E_4$ y $E_2 \rightarrow E_3$. Como ambas transiciones deben tener lugar por absorción de fotones de la misma energía, $h\nu$ se debe escribir:

$$E_4 - E_1 = E_2 - E_3 = h\nu \quad (2.33)$$

Lo cual sólo puede ser cierto si las transiciones ocurren a diferentes valores del campo magnético, es decir:

$$E_4 - E_1 = g\mu_B B_{1 \rightarrow 4} + \frac{A}{2} = E_2 - E_3 = g\mu_B B_{2 \rightarrow 3} - \frac{A}{2} \quad (2.34)$$

Llamando:

$$\Delta B_{hf} = B_{2 \rightarrow 3} - B_{1 \rightarrow 4} \quad (2.35)$$

Se obtiene la separación observada en el espectro:

$$\Delta B_{hf} = \frac{E_3 - E_2 + \frac{1}{2}A}{g\mu_B} - \frac{E_4 - E_1 + \frac{1}{2}A}{g\mu_B} \quad (2.36)$$

$$\Delta B_{hf} = \frac{h\nu + \frac{1}{2}A - h\nu + \frac{1}{2}A}{g\mu_B} \quad (2.37)$$

$$\Delta B_{hf} = \frac{A}{g\mu_B} \quad (2.38)$$

En unidades de campo magnético.

La separación de las líneas debida a la estructura hiperfina no depende del campo magnético ni de la frecuencia de las microondas, siempre que el campo sea lo bastante intenso para cuantificar independientemente el electrón y el núcleo. Se dice en este caso que s e i son buenos números cuánticos.

La situación es diferente si no hay campo magnético. El espín del electrón y el del núcleo se acoplan para dar el buen número cuántico:

$$f = s + i \quad (2.39)$$

Que puede tener en este caso los dos valores:

$$f = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad (2.40)$$

$$f = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad (2.41)$$

La separación de estos dos estados en campo nulo es A . Al aplicar el campo, el estado $f=1$ se separa en tres, $m_f = -1, 0, 1$, en tanto que el de $f=0$ da uno solo, $m_f = 0$. A medida que el campo crece, se cuantifican s e i con preferencia a f .

Cuando el espín del núcleo es mayor que un medio, el número de líneas debidas a la estructura hiperfina es a su vez mayor. En general, la interacción con un núcleo de espín i produce $2i + 1$ líneas de igual intensidad.

La separación de las líneas hiperfinas se mide en Gauss en el espectro, de acuerdo con la ecuación (2.36), pero se suele expresar en unidades de frecuencia o de número de ondas.

En el primer caso se utilizan Megahertz:

$$A \text{ (MHz)} = \frac{g\mu_B \Delta B_{hf}}{h} \times 10^{-6} \quad (2.42)$$

que es aproximadamente (con ΔB_{hf} en Gauss):

$$A \text{ (MHz)} = \frac{9,27400915 \times 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1} \cdot 1 \times 10^{-6}}{6,62606896 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}} g\Delta B_{hf} \quad (2.43)$$

$$A \text{ (MHz)} \approx 1,4 g\Delta B_{hf} \quad (2.44)$$

y en el segundo caso se utiliza como unidad 10^{-4} cm^{-1} :

$$A \text{ (} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\text{)} = \frac{g\mu_B \Delta B_{hf}}{hc} \times 10^{-4} \quad (2.45)$$

donde c es la velocidad de la luz en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$A \text{ (} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\text{)} = \frac{9,27400915 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{G}^{-1} \cdot 1 \times 10^{-4}}{6,62606896 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 29979245800 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}} g\Delta B_{hf} \quad (2.46)$$

La equivalencia entre $A(\text{MHz})$ y $A(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ es entonces:

$$A(\text{MHz}) \approx 3A(10^{-4} \text{ cm}^{-1}) \quad (2.47)$$

La expresión de resultados en unidades de 10^{-4} cm^{-1} es usual en el estudio de iones paramagnéticos, en cambio el Megahertz es la unidad preferida en los estudios de radicales.

2.4 Interacción super-hiperfina (interacción hiperfina con varios núcleos)

Dada la extensión espacial de la función de onda de un electrón desapareado, es frecuente observar interacción hiperfina con más de un núcleo. En este tipo de interacción se distinguen dos casos límites:

1. Cuando el electrón desapareado está principalmente localizado en unión central rodeado de átomos pertenecientes a moléculas coordinadas (iones de metales de transición). En este caso predomina la interacción con el núcleo central, mientras que la interacción con los núcleos de los átomos coordinados es mucho menor. Algunos autores reservan para este efecto el nombre de interacción superhiperfina.
2. Cuando un electrón desapareado interacciona igualmente con un número de núcleos equivalentes (común en radicales orgánicos).

2.5 Sistemas de núcleos con $i = 1/2$. El radical metilo CH_3

La falta de momento magnético en el núcleo de ^{12}C hace que, en un radical como el metilo, CH_3 , el electrón desapareado sólo presente interacción con los tres núcleos equivalentes de hidrógeno, que da lugar a un espectro de cuatro líneas. En el caso general de n núcleos equivalentes de espín $i = 1/2$ se observan $n + 1$ líneas, y las intensidades son proporcionales a los coeficientes del binomio de Newton, los cuales se pueden obtener rápidamente por medio de la regla mnemotécnica del triángulo de Tartaglia:

Número de núcleos con $i = 1/2$	Número de líneas	Intensidades relativas de las líneas del espectro
0	1	1
1	2	1 1
2	3	1 2 1
3	4	1 3 3 1

Entonces, la relación de intensidades de las líneas del espectro del radical metilo son 1:3:3:1. El significado físico de las intensidades es el del número de microestados que contribuyen a cada uno de los niveles. Siendo los tres hidrógenos equivalentes, sólo hay cuatro estados nucleares de energías diferentes, que son:

1. Tres espines paralelos a B.
2. Dos espines paralelos y uno antiparalelo a B.
3. Un espín paralelo y dos antiparalelos a B.
4. Tres espines antiparalelos a B.

Se representa por A , B y C los tres núcleos equivalentes de hidrógeno, y se asigna las letras griegas α y β a los estados paralelo y antiparalelo, respectivamente. Los estados $\alpha\alpha\alpha$ y $\beta\beta\beta$ pueden ser obtenidos de una sola manera, mientras que los estados $\alpha\alpha\beta$ y $\alpha\beta\beta$ se pueden obtener intercambiando α y β entre los tres núcleos, es decir:

$$\alpha\alpha\beta \left\{ \begin{array}{l} A\alpha \ B\alpha \ C\beta \\ A\alpha \ B\beta \ C\alpha \\ A\beta \ B\alpha \ C\alpha \end{array} \right. \quad (2.48)$$

$$\alpha\beta\beta \left\{ \begin{array}{l} A\alpha \ B\beta \ C\beta \\ A\beta \ B\alpha \ C\alpha \\ A\beta \ B\beta \ C\alpha \end{array} \right. \quad (2.49)$$

Cada uno de los tres microestados de cada nivel contribuye igualmente al nivel correspondiente, determinando así la relación de intensidades considerada arriba. La Fig. 2.5 muestra el esquema de niveles del radical metilo (McMillan, págs. 34-40).

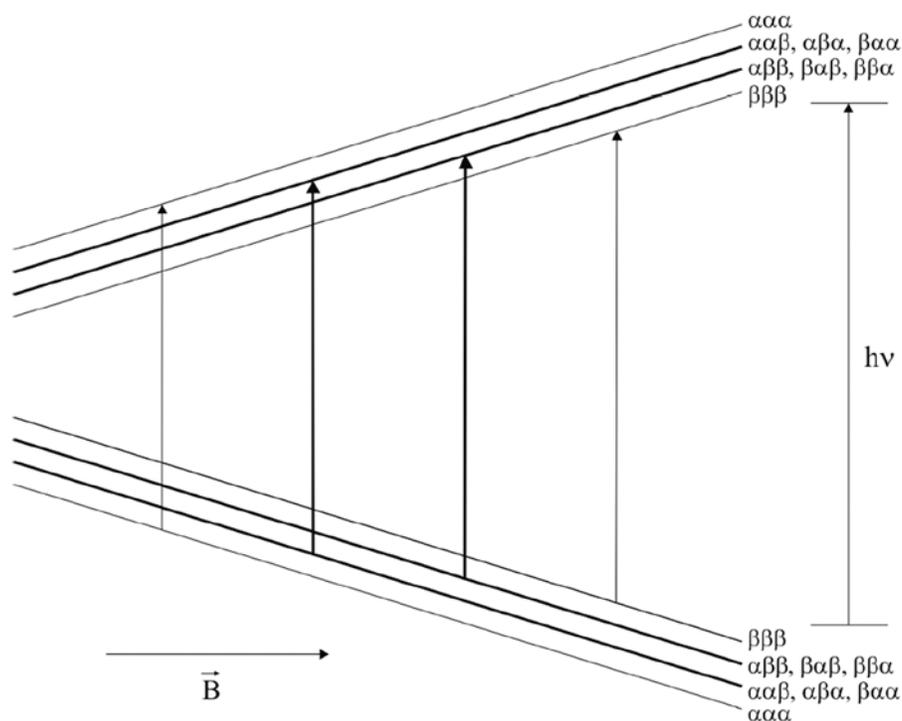


Figura 2.5 Esquema de niveles del radical metilo.

Sistemas de núcleos con $i > 1/2$

Núcleos con $i = 1$

El ^{14}N constituye un núcleo muy frecuente en radicales orgánicos y tiene $i = 1$. Un núcleo con $i = 1$ tiene tres posibles componentes m_i iguales a 1, 0 y -1 . Entonces, la interacción de un electrón desapareado con un núcleo de ^{14}N dará lugar a tres líneas igualmente espaciadas y de la misma intensidad, como se observa en la Fig. 2.6.

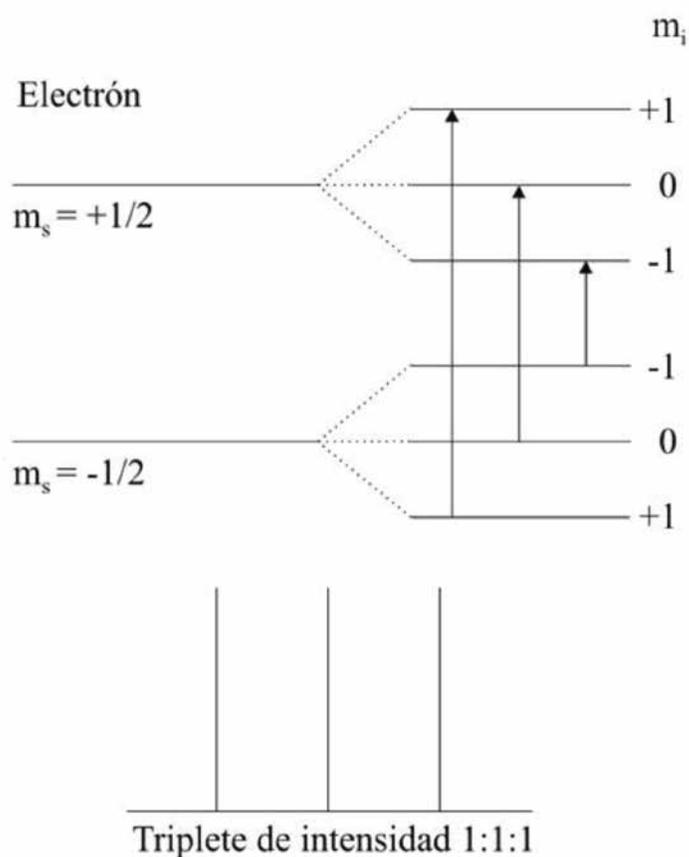


Figura 2.6 Diagrama energético y espectro de RPE de un núcleo con espín $i = 1$.

La interacción con un segundo núcleo de ^{14}N provoca el desdoblamiento de esas tres líneas en tripletes de intensidad 1: 1: 1. Si los dos núcleos no son magnéticamente equivalentes $a_1 \neq a_2$, se observan nueve líneas de la misma intensidad correspondientes a un triplete de tripletes. Sin embargo, si los dos núcleos son equivalentes, $a_1 = a_2$, los tripletes de tripletes se solapan y se observan cinco líneas con intensidades relativas 1:2:3:2:1, como se presenta en la Fig. 2.7.

De forma matemática se puede expresar el valor de las intensidades relativas de las líneas producidas por n_i núcleos equivalentes con $i = 1$ como los coeficientes del desarrollo polinómico siguiente $(1 + x + x^2)^{n_i}$.

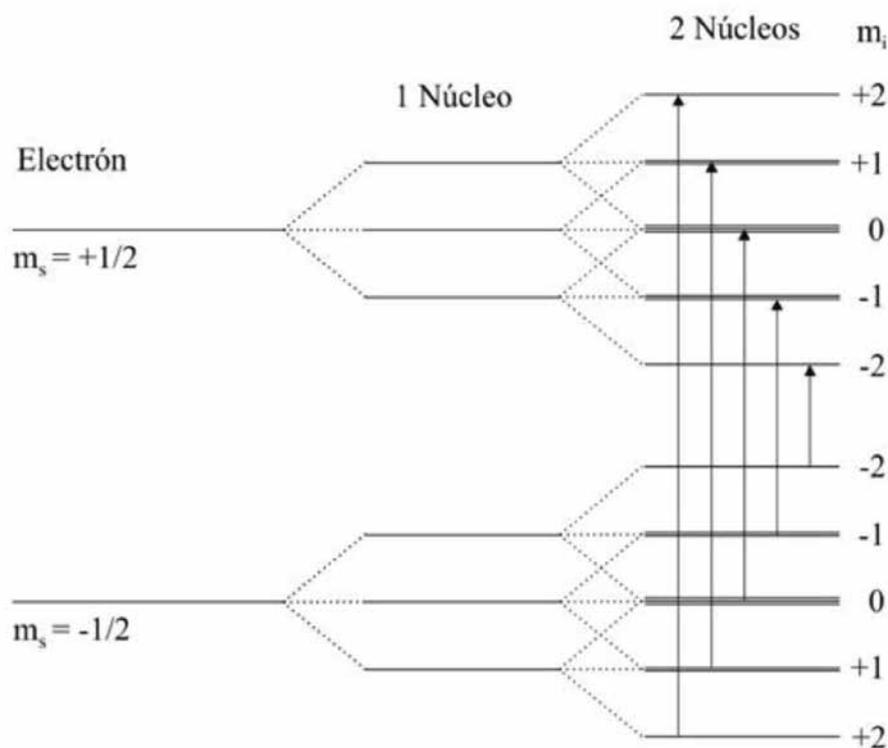


Figura 2.7 Diagrama energético de dos núcleos equivalentes de espín $i = 1$. El espectro es un quinteto con intensidades relativas 1:2:3:2:1.

Núcleos con $i = 3/2$

Con espín $i = 3/2$, existen varios núcleos importantes: ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{33}\text{S}$, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{53}\text{Cr}$, ${}^{63}\text{Cu}$ y ${}^{65}\text{Cu}$. En estos casos, hay cuatro estados de espín nuclear correspondientes a los posibles valores de m_i , iguales a $3/2, 1/2, -1/2$ y $-3/2$ y, consecuentemente, se deben observar cuatro componentes hiperfinas de la misma intensidad. A veces, los espectros de RPE de aniones radicales muestran pequeños desdoblamientos hiperfinos de metales alcalinos. Esos desdoblamientos indican la presencia de pares iónicos en la disolución. En la Fig. 2.8 se muestran los niveles de energía del radical *cis*-2,3-dimetilsemidiona en presencia de ${}^7\text{Li}^+$ y en la Fig. 2.9, las transiciones permitidas de acuerdo con las reglas de selección $\Delta m_s = 1$, $\Delta m_i = 0$. Debido a la presencia de los iones Li^+ , se produce una estabilización de la forma *cis* por formación de un enlace de tipo quelato, y se detectan 28 líneas procedentes de siete cuartetos (6H y Li^+), mientras que en ausencia de Li^+ se detectan solo siete líneas correspondientes a la forma *trans* que no se estabiliza en presencia de los iones Li^+ .

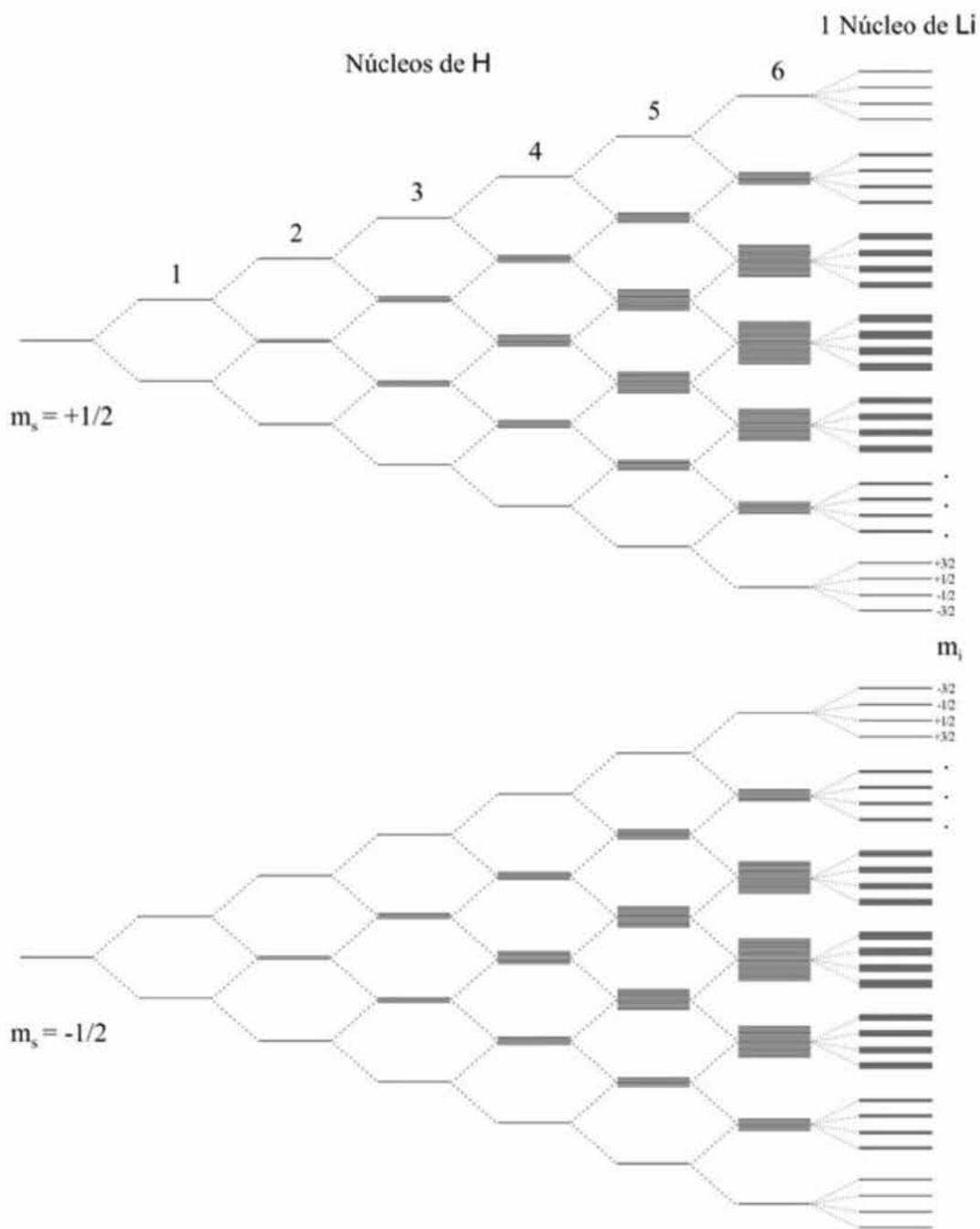


Figura 2.8 Niveles de energía del radical *cis*-2,3-dimetilsemidiona en presencia de ${}^7\text{Li}^+$.

El resultado de la interacción de un electrón desapareado con los 6 núcleos equivalentes de ${}^1\text{H}$ ($i = 3/2$) es el solapamiento de los niveles de energía, que termina en un septeto de intensidades relativas (1:6:15:20:15:6:1). A su vez, cada una de las líneas del septeto se divide en un cuarteto de intensidades relativas (1:1:1:1) debido a la interacción con el núcleo de ${}^7\text{Li}$ ($i = 3/2$).

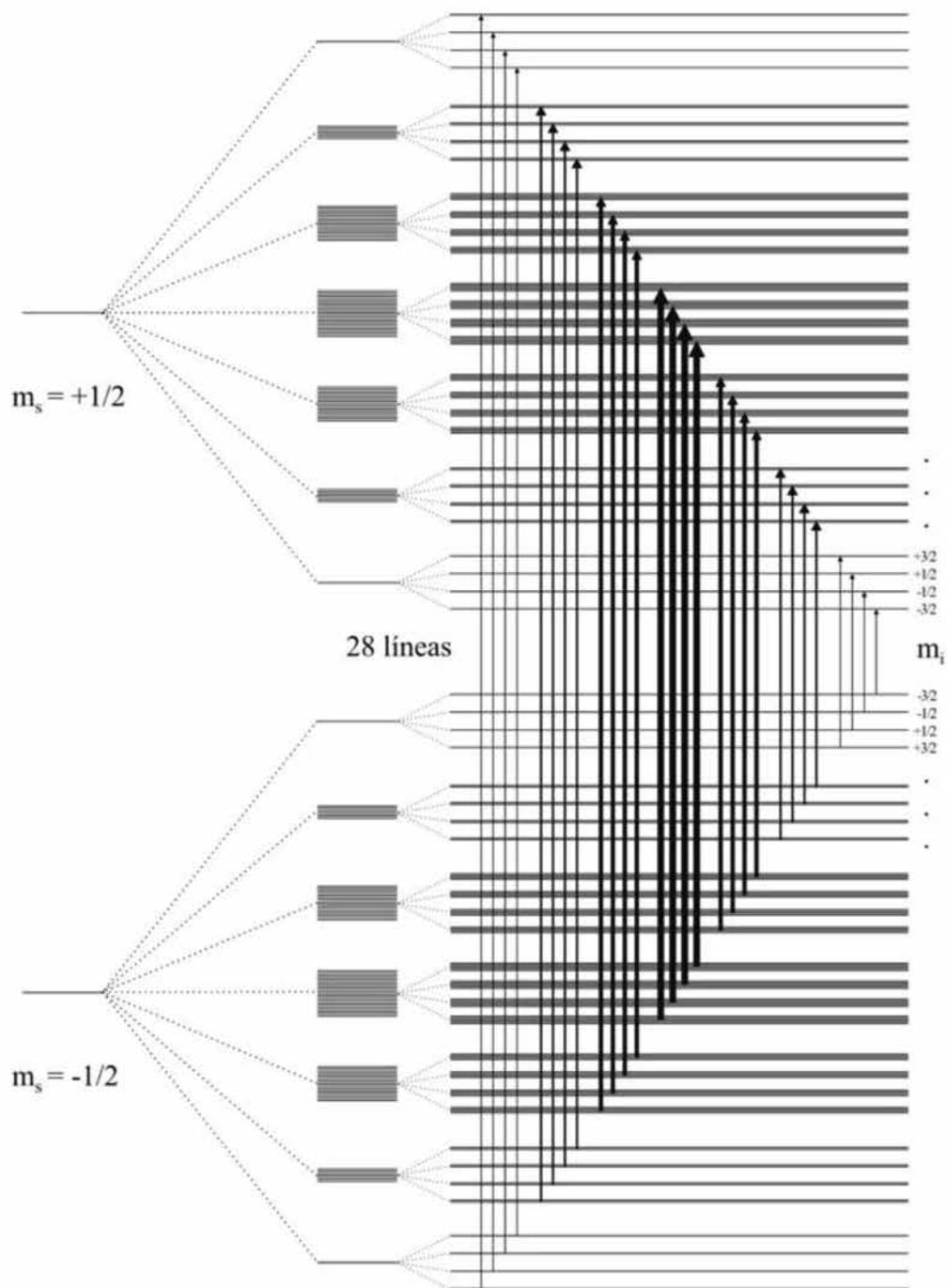


Figura 2.9 Niveles de energía del radical *cis*-2,3-dimetilsemidiona en presencia de ${}^7\text{Li}^+$ y transiciones permitidas de acuerdo a las reglas de selección $\Delta m_s = 1$, $\Delta m_l = 0$.

Núcleos con $i=5/2$

En radicales orgánicos se puede mencionar el isótopo ^{17}O . Un ejemplo interesante es el radical nitrobeneno marcado con ^{17}O . Los núcleos presentes en esta molécula son:

Núcleo	Espín	Interacción
^{12}C	$i = 0$	No interacciona
^1H	$i = 1/2$	H(1,5): $2+1=3$ líneas (1:2:1) H(2,4): $2 + 1 = 3$ líneas (1:2:1)
^{14}N	$i = 1$	N(6): $2(1) + 1 = 3$ líneas (1:1:1)
^{17}O	$i = 5/2$	$^{17}\text{O}(7,8)$: $5(2) + 1 = 11$ líneas(1:1:1)

Cuadro2.1: Número de líneas obtenidas por la presencia de cada núcleo en el radical nitrobeneno marcado con ^{17}O .

Por lo tanto, el espectro teórico de este radicales de $3 \times 3 \times 2 \times 3 \times 11 = 594$ líneas. Experimentalmente es muy poco probable obtener un espectro tan complejo sin una serie de solapamientos entre líneas coincidentes o muy próximas. El espectro experimental del nitrobeneno consta de 54 líneas.

Capítulo 3

Fundamentos operacionales de un espectrómetro

3.1 Funcionamiento de un espectrómetro de transmisión simplificado

En la Fig. 3.1, se presenta el sistema klistrón K que es el que produce las microondas que se transmiten a lo largo de la guía de onda G y se rectifican al final de la misma por medio del diodo D , que se halla conectado al amperímetro A . La guía se coloca entre los polos de un electroimán y la pared angosta de la guía tiene un pequeño agujero por el que se introduce un tubo de cuarzo contentivo de una muestra, dentro de la guía, en el lugar donde el campo magnético de las microondas es máximo. En ausencia de campo magnético externo, el amperímetro indica una corriente I , ilustrada en la representación gráfica de la Fig. 3.1. Seguidamente, se hace un barrido del campo magnético, desde cero hasta un valor de unos cinco mil gauss. La intensidad I se mantiene constante hasta que el campo alcanza el valor de resonancia H_0 . En esta zona, la muestra absorbe parte de las microondas, no llegando ellas al detector D . Pasado el valor de campo mencionado, la muestra no sigue absorbiendo y la corriente I vuelve a tomar el valor inicial. Si bien los espectrómetros son en la práctica mucho más complejos, el principio del método sigue siendo el mismo (McMillan, págs.33-34).

3.2 Equipo convencional de detección homodina

El espectrómetro de transmisión descrito, tiene dos inconvenientes fundamentales. Por una parte, detecta una variación pequeña de una corriente grande. Por otra, es intrínsecamente muy poco sensible. El segundo inconveniente se vence colocando la muestra en una cavidad electromagnética dentro de la cual se obtienen ondas estacionarias en el rango de las microondas. Se multiplica así la energía electromagnética disponible por unidad de volumen. Con el objeto de aumentar la relación de señal a ruido, se transforma la absorción de la muestra en una corriente alterna que se detecta y amplifica en forma coherente. De esta manera, aparte del ruido electrónico originado por el equipo de detección mismo, el único ruido que acompaña a la señal es el de las microondas. Este ruido es transformado en corriente alterna con la señal y la detección coherente no puede distinguir entre ambos. La medida se puede efectuar con una constante de tiempo variable entre algunos microsegundos y varios segundos. Como la relación de señal a ruido aumenta al incrementar la constante de tiempo, es necesario adoptar un valor fijo de esta última para poder expresar la sensibilidad del equipo con fines comparativos. La sensibilidad puede llegar a ser de 10^{11} espines por muestra, para un ancho de línea de 1 gauss y una constante de tiempo de 1 segundo. Considerando que el volumen de muestra en un espectrómetro de 9 GHz (banda X) puede ser un décimo de centímetro cúbico, y que en ese volumen puede haber 1021 átomos, la sensibilidad límite relativa resulta ser de un espín por cada 10^{10} átomos.

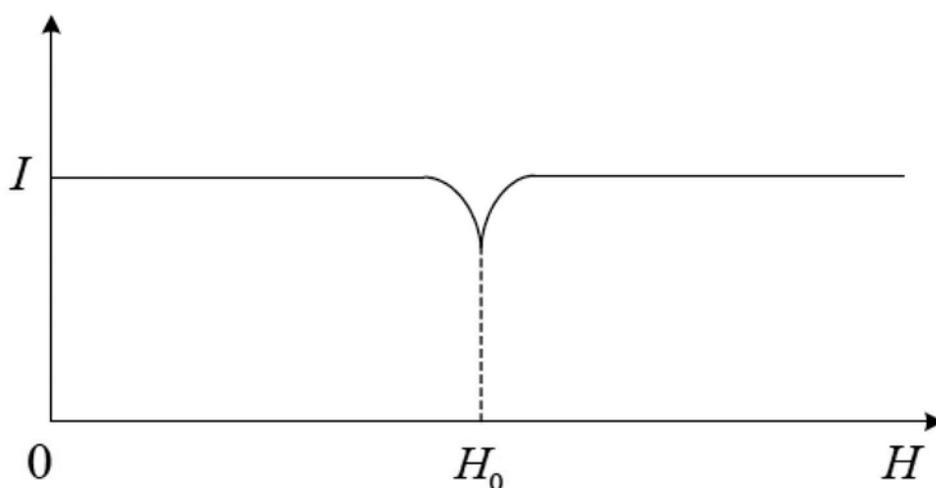
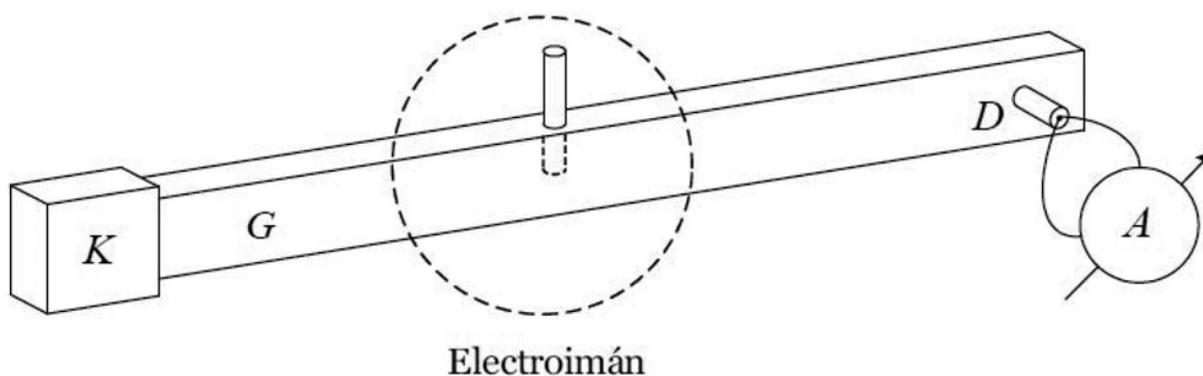


Figura 3.1 Espectrómetro de transmisión simplificado.

El equipo se puede dividir en cuatro unidades funcionales, a saber:

1. El electroimán con su fuente de alimentación y mecanismos reguladores y de medida.
2. El klistrón productor de microondas con su fuente de alimentación y las unidades de estabilización y medida.
3. El puente de guías de microondas, incluyendo la cavidad resonante.
4. El dispositivo detector.

Puede haber además unidades especiales para fotólisis *in situ* para observar a temperatura o presión variable, para realizar experimentos de resonancia doble, etc. Sin embargo, nos centraremos en la descripción de las cuatro unidades fundamentales enumeradas arriba.

3.2.1. Producción, estabilización y medida del campo magnético

El campo magnético se produce con electroimanes capaces de generar un campo lo suficientemente homogéneo sobre toda la muestra, que puede variar entre cero y algunos miles de gauss, dependiendo de la aplicación. El campo no sólo debe ser homogéneo en el espacio, sino también constante en el tiempo. La homogeneidad se obtiene con piezas polares de diseño apropiado que pueden tener, por ejemplo, un diámetro de hasta 40 cm y una separación de 4 a 8 cm. La homogeneidad se puede a veces mejorar en el caso de aplicaciones especiales mediante el agregado de láminas convenientemente colocadas de material ligeramente ferromagnético. La homogeneidad es una característica estática de construcción y una vez verificada puede olvidarse, siempre que no se coloquen elementos ferromagnéticos cerca de las piezas polares.

La constancia del campo se logra por control electrónico y se puede basar en la estabilización de la corriente o del campo propiamente dicho, o de ambos. La estabilización del campo consiste en medir cualquier fluctuación del mismo por efecto Hall y transformarla en una señal de corrección.

Como el espectro se barre variando el campo magnético, es necesario tener un dispositivo que lo haga en forma automática a velocidades variables prefijadas y dentro de intervalos preestablecidos. Este dispositivo debe tener la opción de ser accionado manualmente para permitir la inspección visual del espectro.

El electroimán debe trabajar, en lo posible, a temperatura constante, y para ello cuenta con un sistema de refrigeración por agua. Con el objeto de protegerlo del calor excesivo en el caso de que la corriente de agua se interrumpa accidentalmente, un sensor de temperatura actúa sobre una válvula de solenoide que abre el circuito de la fuente de energía.

La medida del campo magnético se puede hacer midiendo la fuerza electromotriz transversal en una lámina semiconductor por la que pasa una corriente eléctrica longitudinal, colocada entre las piezas polares. Este efecto, llamado Hall, permite medir el campo con una precisión de 10^{-4} .

Mayor precisión se alcanza midiendo la frecuencia de resonancia de una muestra de protones (u otro núcleo apropiado) colocada en la región donde actúa el campo. No es recomendable el cálculo del campo a partir de la medida de la corriente que circula por las bobinas.

A menudo, el electroimán está montado sobre una base circular sobre la cual puede girar con facilidad para hacer espectrometría sobre muestras en forma monocristalina. El disco de la base está dividido en grados y puede tener un nonio para leer décimas de grado.

3.2.2. Producción de microondas y estabilización de la frecuencia

Las microondas se producen en la válvula osciladora denominada klistrón, la cual consta de un cátodo calentado por corriente continua, un ánodo y un electrodo reflector. El ánodo es una cavidad adyacente a una jaula, cuyas paredes frente al cátodo y al reflector son rejillas metálicas. La cavidad está formada por el cuerpo principal de la válvula de tal modo que el ánodo está al potencial de tierra. Lateralmente, el ánodo termina en una ventana de material aislador que se acopla a la guía de onda. Al aplicar un potencial negativo al cátodo, los electrones emitidos por éste se aceleran hacia el ánodo, en el que entran a través de una de las rejillas y atraviesan la jaula, saliendo a través de la rejilla opuesta, en dirección al reflector. Al aplicar a éste un potencial

también negativo, los electrones son frenados y repelidos, volviendo a entrar en el ánodo. Las irregularidades en la velocidad de los electrones emitidos por el cátodo hacen que éstos tiendan a agruparse. Para potenciales determinados del reflector, los grupos de electrones emitidos por el cátodo y los repelidos por el reflector comienzan a oscilar en fase y la densidad de electrones varía periódicamente en forma sostenida, a frecuencias muy elevadas, definidas por las dimensiones de la cavidad y el potencial del reflector. Las dimensiones de la cavidad determinan la longitud de onda de la frecuencia fundamental, en tanto que el potencial del reflector señala el orden de la armónica (modo). Estas oscilaciones, que se consideraban parásitas en las válvulas convencionales, son las que generan las microondas. Es posible modificar la frecuencia de oscilación dentro de un intervalo limitado por medio de un tornillo de sintonía. Modernamente, se ha sustituido el sistema de klistrón, por uno de estado sólido ya mencionado llamado diodo Gunn, que emite también microondas, pero a una potencia cien veces menor.

Para la banda X se utilizan válvulas que pueden oscilar entre 8 y 10 GHz, y pueden dar potencias de microondas del orden de algunas décimas de Watt.

La estabilización de la frecuencia del klistrón se puede lograr por conexión electrónica a la frecuencia de resonancia de la cavidad que contiene la muestra. El sistema se basa en la modulación del potencial del electrodo reflector con un pequeño potencial alterno de algunos kilohertz. Si la frecuencia de oscilación del klistrón es igual a la frecuencia de resonancia de la cavidad, la modulación, al estar centrada alrededor de la primera, lo estará también alrededor de la segunda. Si la frecuencia de oscilación del klistrón cambia, la modulación seguirá centrada alrededor de ésta, pero ya no alrededor de la frecuencia de la cavidad, produciéndose una señal de error. Un detector coherente que pueda distinguir hacia qué dirección se produjo el cambio de frecuencia, transforma la señal de error en un potencial continuo del signo apropiado que, aplicado al reflector, corrige automáticamente la desviación, restituyendo el valor original de la frecuencia. Este sistema de estabilización, conocido como control automático de frecuencia, no sólo corrige fluctuaciones accidentales, sino cualquier tendencia a una desviación sistemática de la frecuencia del klistrón con respecto a la frecuencia de resonancia de la cavidad. El klistrón debe refrigerarse para disipar el calor producido durante su funcionamiento.

3.2.3. El puente de guías de onda y la cavidad resonante

Con el objeto de evitar el inconveniente del método de transmisión discutido al comienzo de esta sección, de medir una variación pequeña de una magnitud grande, se puede utilizar un dispositivo de guías de onda denominado T mágica, ilustrado en la Fig. 3.2. Las microondas que entran por *A* se dividen entre los brazos *B* y *C*. El brazo *B* termina en una cavidad resonante y el *C* en una carga resistiva. En estas condiciones, modificando la impedancia de acoplamiento de la cavidad al brazo *B*, se puede lograr que ambos brazos absorban la misma potencia. Un brazo adicional *D* perpendicular al plano de los otros tres, termina en un cristal detector. Cuando la muestra dentro de la cavidad entra en resonancia, aumenta la absorción en el brazo *B* y el equilibrio se destruye enviando potencia al brazo *D*, que es detectado por el cristal.

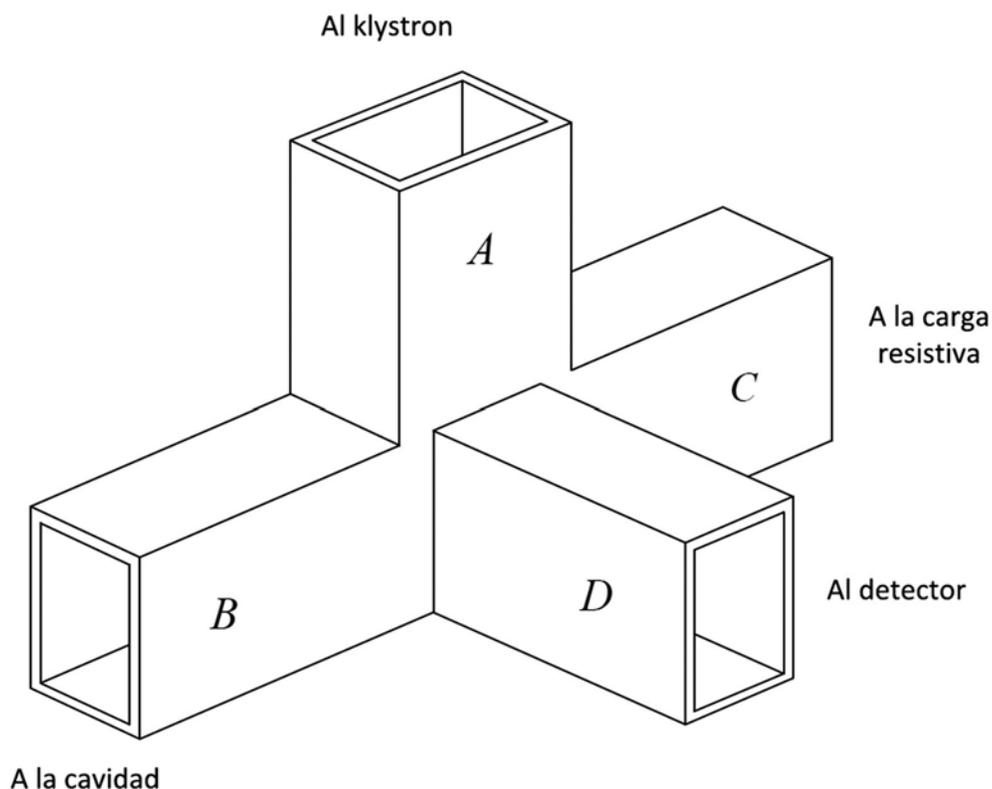


Figura 3.2 T mágica.

En un espectrómetro típico, la T mágica está conectada con el klistrón a través de un aislador y un atenuador. El aislador es un dispositivo de ferrita tal que las microondas sólo pueden circular en un sentido. De esta manera se impide que las ondas reflejadas en el puente vuelvan a entrar en el klistrón produciendo inestabilidades en la oscilación. El atenuador consiste en una pieza de material dieléctrico de superficie conductora que se introduce en la guía de onda y absorbe una fracción variable de la potencia generada por el klistrón.

La cavidad resonante puede ser rectangular o cilíndrica. Las Figs. 3.3 y 3.4 muestran una cavidad rectangular típica, con las líneas de fuerza de los campos eléctrico y magnético (de las microondas estacionarias) indicadas. El agujero circular llamado iris permite el acoplamiento de la cavidad a la guía de onda. La impedancia de acoplamiento se modifica introduciendo un material de alta constante dieléctrica perpendicularmente al campo eléctrico o un tornillo metálico paralelamente al mismo. La muestra se introduce a través de la extensión cilíndrica superior de tal modo que su posición coincida con la de máximo campo magnético de la onda estacionaria. En algunas cavidades, la pared opuesta a la del iris tiene hendiduras paralelas al vector eléctrico que permiten iluminar la muestra con radiación ultravioleta para producir fotólisis *in situ*. En la Fig. 3.5 se observa el diagrama esquemático de una cavidad cilíndrica.

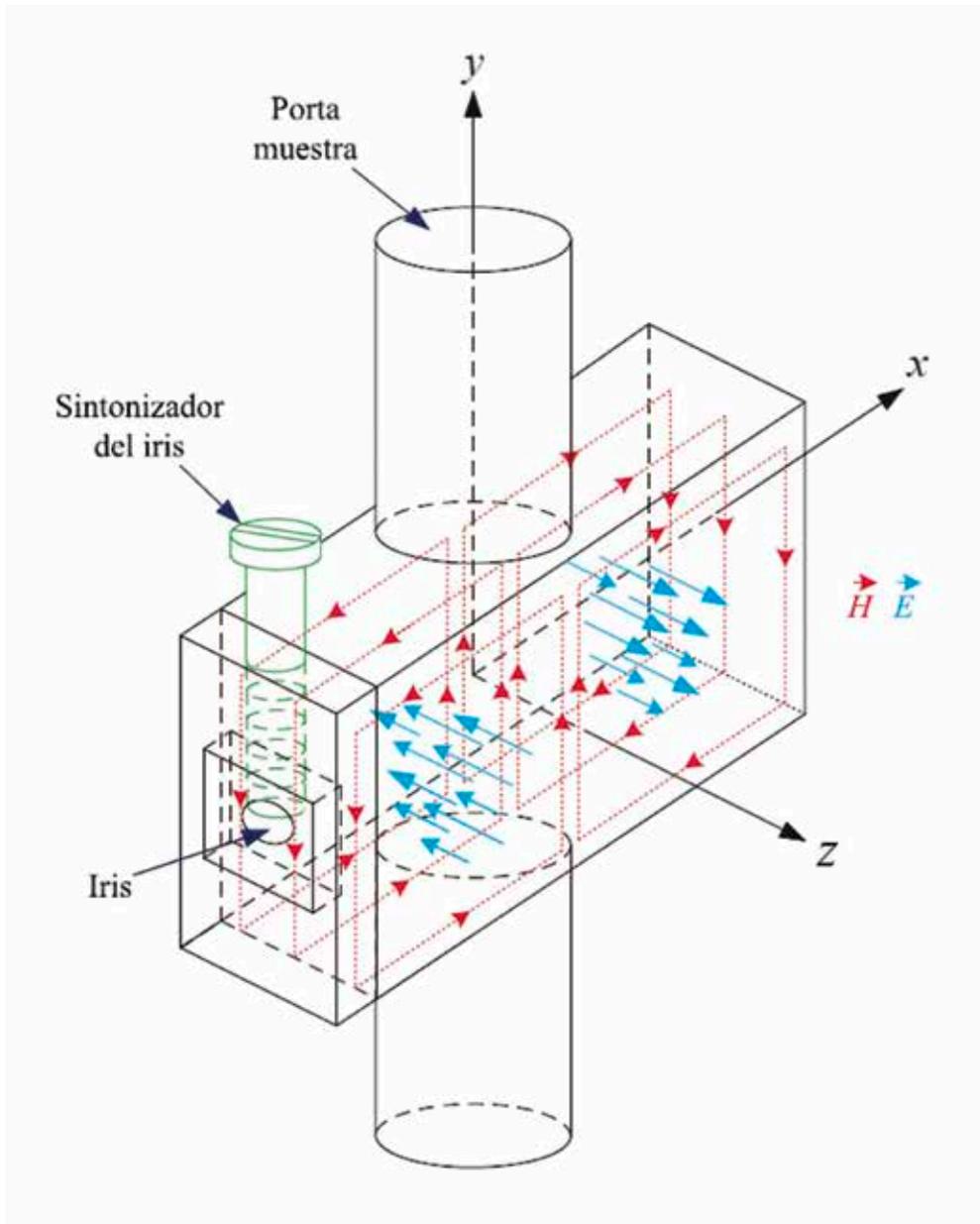


Figura 3.3 Cavidad rectangular de microondas operando en el modo TE₁₀₂.

Las extensiones cilíndricas arriba y debajo de la cavidad evitan las fugas excesivas de radiación de microondas fuera de la cavidad y actúan como guías de posicionamiento para la muestra. La energía de microondas se acopla dentro de la cavidad a través del agujero del iris. Este acoplamiento puede variarse por medio del tornillo del iris.

El campo eléctrico **E** yace en el plano xz y el campo magnético **B**, en el plano xy. Una longitud de media onda en la dirección x corresponde a la distancia más corta entre puntos de igual intensidad de campo, pero de fase opuesta. Si las dimensiones son a (alto), b y d (ancho), respectivamente, se puede decir que a es aproximadamente una longitud de media onda y d es exactamente dos longitudes de media onda, mientras que b (profundidad a lo largo de z) no es crítico, pero debería ser menor que una longitud de media onda.

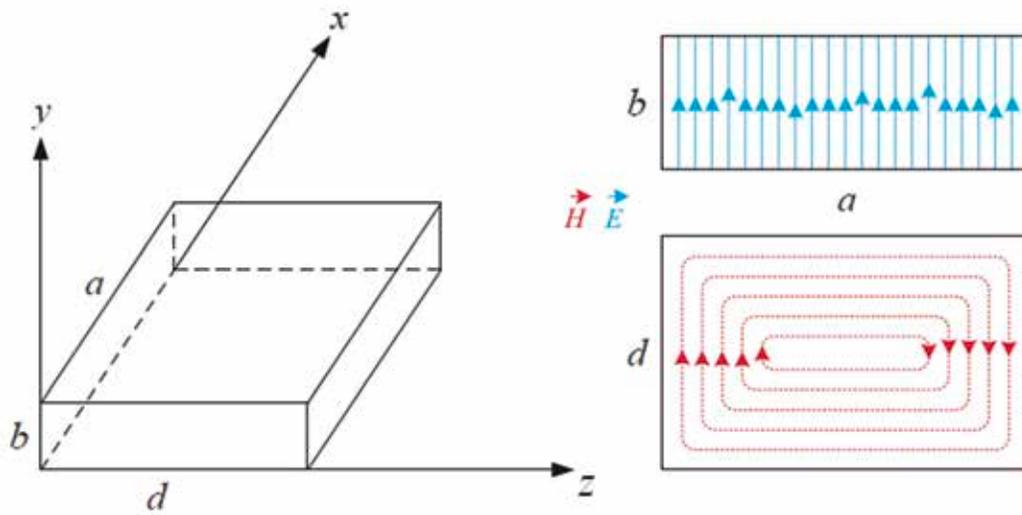


Figura 3.4 (a) Cavidad rectangular y (b) diagrama de campos para el modo TE_{101} . La línea continua representa \mathbf{E} y la discontinua \mathbf{H} .

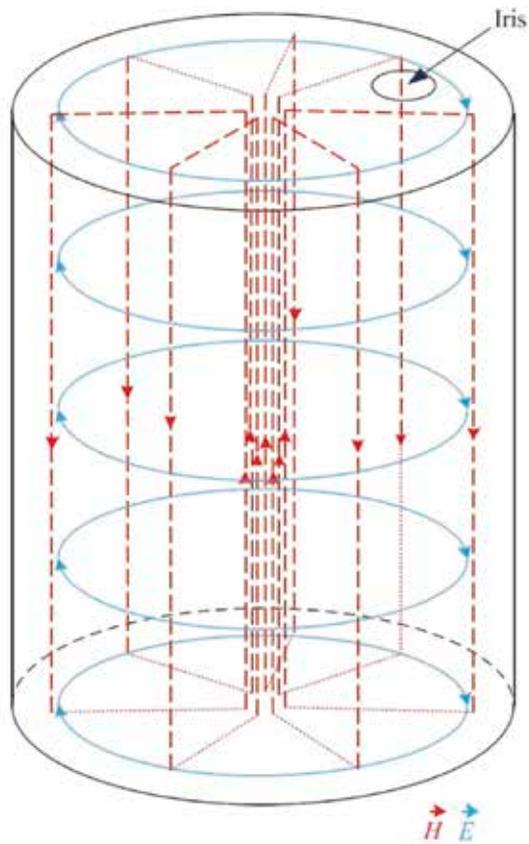


Figura 3.5 Cavidad cilíndrica y diagrama de campos para el modo TE_{011} . El diámetro y la altura del cilindro gobiernan la frecuencia de resonancia.

La eficacia de la cavidad se mide por su valor de Q que se puede imaginar como el número equivalente de veces en que las microondas se reflejan en sus paredes antes de amortiguarse completamente. El valor de Q depende críticamente de la conductividad eléctrica de las paredes interiores y aumenta con ésta, siendo en la práctica de algunos miles.

3.2.4. Detección de la Resonancia

Con el objeto de detectar la absorción por resonancia y de amplificarla logrando la máxima relación de señal a ruido, se utiliza el método de detección coherente. Se modula el campo magnético por lo general con una frecuencia de unos 100 kHz mediante bobinas adicionales, cuyo eje es paralelo al campo magnético estático. La modulación resultante se traduce en una modulación de la absorción de la muestra de la misma frecuencia. Cuando se barre el campo magnético, la absorción crece hasta el valor máximo y luego disminuye, llegando finalmente al valor mínimo en ausencia de resonancia. Como se ilustra en la Fig. 3.6, la modulación de la absorción tiene la fase de la modulación del campo para campos menores que el de resonancia (primera mitad de la curva en la figura) y fase opuesta en el otro caso. Esta modulación aparece en el desequilibrio del puente y es detectada como una oscilación de la corriente rectificadora por el diodo detector. Con el objeto de aprovechar la amplitud máxima de la oscilación, se introduce un pequeño desequilibrio inicial de tal modo que el diodo, en ausencia de resonancia, envíe al equipo detector una corriente continua de algunos microamperes, que se conoce como corriente de polarización. La señal aparece entonces como una ondulación de la corriente de polarización. La señal detectada se amplifica y compara con la modulación del campo mediante un circuito electrónico sensible a la fase de la señal y de la onda de referencia (modulación original). Esta última abre y cierra una compuerta electrónica que está en fase con la señal en la primera mitad de la curva de absorción y en oposición de fase en la segunda. De esta manera, el circuito reconoce el signo de la derivada de la curva de absorción con respecto al campo magnético. La señal que sale de esta unidad es una corriente continua variable que se aproxima a la derivada real de la curva de absorción al disminuir la amplitud de la modulación, como se ve en la Fig. 3.7 y que se puede registrar. Rigurosamente, la curva es siempre aproximada, pues la modulación no se puede reducir mucho sin perder sensibilidad. En el caso contrario, una modulación excesiva distorsiona la curva. Una modulación de 10 al 20 por ciento del ancho de línea es en general apropiada.

Con el objeto de poder observar esta señal en un osciloscopio, se puede barrer el campo con una frecuencia baja de suficiente amplitud que al mismo tiempo hace el barrido horizontal del osciloscopio, cuyo eje vertical registra la intensidad de la señal.

Algunos equipos permiten combinar las dos frecuencias de modulación para registrar la segunda derivada de la absorción con respecto al campo magnético. En este caso, la modulación de baja frecuencia, que es la que extrae la segunda derivada, tiene que tener una frecuencia menor que la anchura de banda del primer detector y, a su vez, éste tiene que operar con una constante de tiempo menor que el período de la segunda modulación.

Completan el equipo las etapas de amplificación variable de la señal, antes de la detección coherente, y circuitos RC a la salida, que determinan la constante de tiempo de la medida, cuyo diagrama simplificado se muestra en la Fig. 3.8.

Con el objeto de sintonizar el equipo se aplica en la conexión de modo (M, en la Fig. 3.8) una modulación de baja frecuencia al reflector del klistrón (usualmente en forma de diente de sierra) y la corriente rectificada por el diodo se envía directamente a la entrada del barrido vertical del osciloscopio, cuyo barrido horizontal está conectado a la modulación aplicada al reflector. De esta manera se ve en la pantalla el modo de oscilación del klistrón para un potencial apropiado del reflector. Una vez obtenido el modo variando el potencial del reflector, se modifica la frecuencia del klistrón con el tornillo de sintonía hasta que aparezca en el modo el pico inverso en el detalle (a) de la Fig. 3.8, que corresponde a la absorción de la cavidad cuando su frecuencia de resonancia está contenida en la banda del modo. La profundidad del pico se hace máxima ajustando la impedancia de acoplamiento de la cavidad y se introduce una pequeña corriente de polarización por las razones explicadas anteriormente (Ver Fig. 3.6).

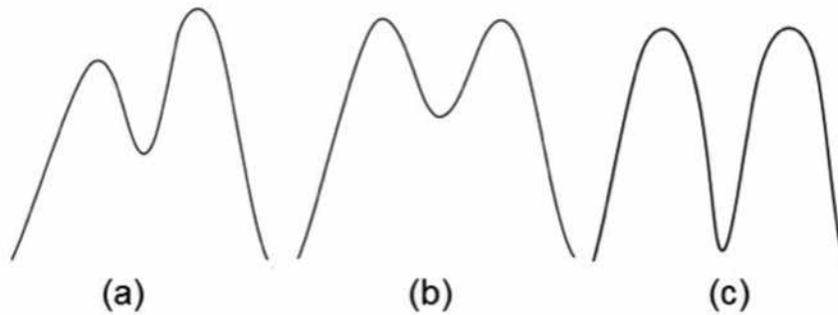


Figura 3.6 Forma del modo principal de oscilación del klistrón vista en el osciloscopio cuando se hace un barrido en frecuencias. a) La frecuencia de resonancia de la cavidad está corrida respecto del centro del modo. b) Ambas frecuencias coinciden, pero las impedancias entre la cavidad y el resto del puente son diferentes. c) Cavidad perfectamente acoplada.

Al pasar a la conexión de señal (S en la Fig. 3.8), se conecta el klistrón al control automático de frecuencia y se procede a observar el espectro. El detalle a la derecha de la Fig. 3.7 muestra la primera derivada de la absorción en la pantalla del osciloscopio.

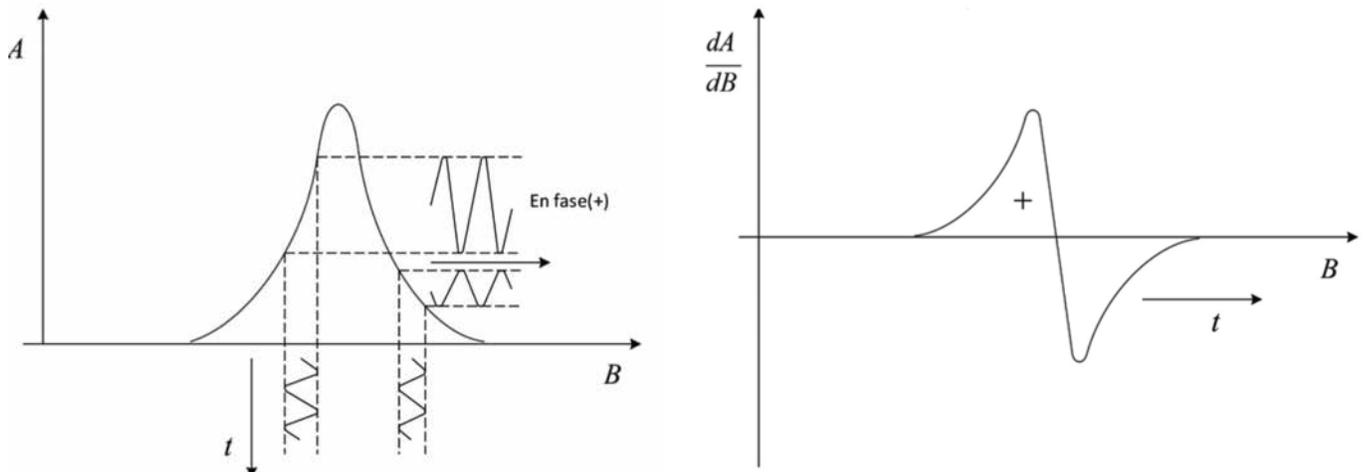


Figura 3.7 Generación de la derivada de la absorción en la detección coherente.

3.3 El Espectrómetro E-104A

Los espectrómetros RPE de la marca Varian línea E, se usan para el análisis e identificación de moléculas desconocidas, radicales libres, radicales dobles y estados donde se pueda excitar un electrón no apareado. También se emplean para el estudio de las características de las bandas de conducción y electrones atrapados en metales y semiconductores, centros de color, cinética química, tasas de intercambio de electrones, estructuras moleculares, funciones de onda de electrones desapareados y campos electrostáticos de iones de elementos de transición.

El espectrómetro RPE mencionado está conformado por una consola electrónica para el operador, un puente de microondas, una cavidad con posibilidad de insertar en ella una muestra, con conexión a una guía de ondas, una mesa de soporte, un magneto y la fuente de alimentación para el magneto. El sistema es completamente de estado sólido en diseño, con la excepción del tubo del klistrón réflex en el puente de microondas y el tubo de rayos catódicos del osciloscopio.

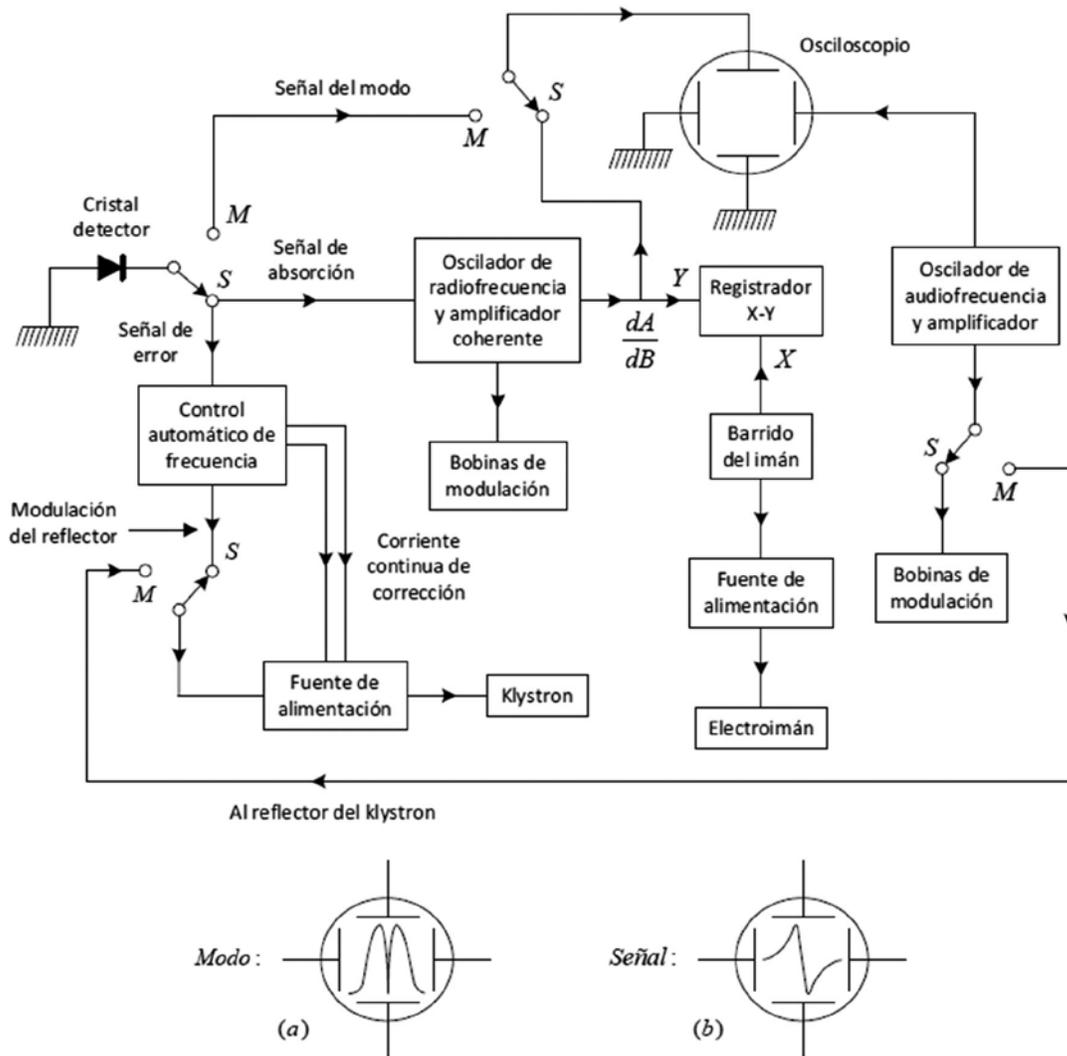


Figura 3.8 Diagrama esquemático de la electrónica de un equipo de detección homodina de Resonancia Paramagnética Electrónica.

La consola electrónica contiene los siguientes módulos:

- El controlador de campo magnético E-203B, el cual suministra control directo y regulación del campo en el entrehierro del magneto.
- El módulo de alta frecuencia E-207, el cual genera frecuencias de modulación de campo magnético de 25, 50 y 100 KHz.
- El osciloscopio E-200A, que permite visualizar las señales RPE y el patrón del modo del klistrón para sintonización del espectrómetro.
- El registrador E-080A, cuya función es representar gráficamente en papel el espectro RPE como función del campo magnético.

El puente de microondas E-102 suministra una potencia controlada de microondas de 9,5 GHz a la cavidad y detecta las señales RPE. El diseño del brazo de referencia de absorción permite la operación a niveles de potencia de microondas de hasta 1 μ W. El puente de microondas original es el modelo E-100B.

La cavidad para el estudio de muestras E-231 es una cavidad electromagnética rectangular multipropósito con 11 mm de acceso para la celda portadora de muestras. La cavidad está diseñada para permitir campos de modulación de hasta 40 gauss *p-p* sobre la muestra.

El electromagneto de 4 pulgadas, enfriado por agua, con capacidad de producir una intensidad de campo máxima que supera los 6 kG, tiene cubiertas especiales para los polos, que proporcionan una holgura en el entrehierro de 1,2 pulgadas (30 mm).

La fuente de poder suministra la potencia DC al magneto y un circuito interruptor de potencia provee protección en caso de que el flujo de agua de refrigeración se interrumpa.

Más adelante, en el Capítulo 4, se presenta una descripción detallada de los controles e indicadores de cada uno de los módulos del espectrómetro E-104A con el puente de microondas E-102.

3.3.1. Descripción funcional

La relación funcional entre las unidades del espectrómetro RPE E-104A se muestra en las Figs. 3.8 y 3.9. La muestra RPE colocada en la cavidad se irradia con la energía de microondas proveniente del klistrón. El campo magnético sobre la muestra se modula con el auxilio del módulo de alta frecuencia. Durante el barrido del campo magnético, la intensidad del mismo alcanzará un valor necesario para inducir la Resonancia Paramagnética Electrónica en la muestra, en cuyo momento ocurre un cambio en la cantidad de energía de microondas absorbida por ella. Esto a su vez causa un cambio en la energía de microondas reflejada desde la cavidad. La energía de microondas reflejada, modulada a la frecuencia de modulación de campo, es dirigida al cristal detector por un circulador localizado en el puente. Después de la detección en el cristal, la señal modulada resultante que contiene la información RPE, se amplifica y se aplica a la sección del receptor de la unidad de modulación apropiada. La señal amplificada es detectada en fase para obtener el espectro que aparece como una deflexión del eje Y en el registrador. El potenciómetro de barrido del campo está alineado mecánicamente para calibrar al eje X del registrador en gauss (Varian-I, págs.1-3, Varian-II, págs.1-3).

3.4 Análisis de los parámetros experimentales

En esta sección se describen los efectos de algunas variaciones en los parámetros manejables con el equipo, sobre los espectros de diferentes muestras.

3.4.1. Amplitud de las señales RPE

La relación de señal/ruido es crucial en espectroscopia RPE. Muchos esfuerzos se han orientado a la reducción del ruido. Sin embargo, esta sección es concerniente a la otra mitad del problema, a saber: ¿qué puede hacerse para aumentar la señal a través de una selección óptima de la frecuencia de microondas, la geometría de la muestra y el modo resonante?

Históricamente se desarrolló un sistema de clasificación de muestras analizables mediante la RPE, como un comienzo al tratamiento general del problema, el cual mostraremos aquí. Luego, se discutirá el problema de la frecuencia de microondas óptima para cada clase de muestras y, finalmente, se compararán los resultados, observando los distintos modos resonantes.

3.4.2. Clasificación de las muestras analizables mediante la RPE

El primer asunto que debe tenerse en cuenta para la clasificación de una muestra analizable mediante RPE es si ésta puede saturarse con la potencia de microondas disponible o no. Esto puede refinarse introduciendo la idea de “potencia útil disponible”, la cual es aquella potencia de microondas incidente donde el ruido aportado por la fuente se iguala al ruido del cristal detector. A potencias superiores la señal puede seguir aumentando, pero la relación de señal a ruido no mejorará. Como un punto de referencia, en el espectrómetro *E-Line Century Series*, empleando una modulación de campo de alta frecuencia en la configuración RPE de absorción, el ruido de la fuente de microondas se vuelve limitante a valores de potencia mayores que 200 *mW* cuando se usa la cavidad estándar E-231 (modo rectangular TE_{102}), pero puede llegar a ser limitante a valores de potencia tan bajos como 100 *mW* cuando se usa la cavidad E-233 de *Q* superior (modo cilíndrico TE_{011}). No obstante, cuando el mismo sistema se usa en la configuración RPE de dispersión, el ruido de la fuente de microondas se vuelve limitante a niveles de potencia sustancialmente menores que 20 *mW*, aún con la cavidad E-231. Para algún espectrómetro y configuración de espectrómetro dados, existirán muestras que pueden ser saturadas y muestras que no pueden ser saturadas con la potencia de microondas útil disponible. Sin embargo, la clasificación de una muestra en particular en este sentido no será única. Dependerá de la distribución de las fuentes de ruido en el sistema y del modo de operación en el que se emplea el espectrómetro, así como también la *Q* y la geometría de la cavidad de muestra. En los espectrómetros actuales, en los cuales no se usa el klistrón como fuente de microondas, sino un diodo Gunn, las potencias son muy pequeñas, del orden de 2 *mW*, y dependiendo de los tipos de cavidad usados, la saturación será muy rara a temperatura ambiente.

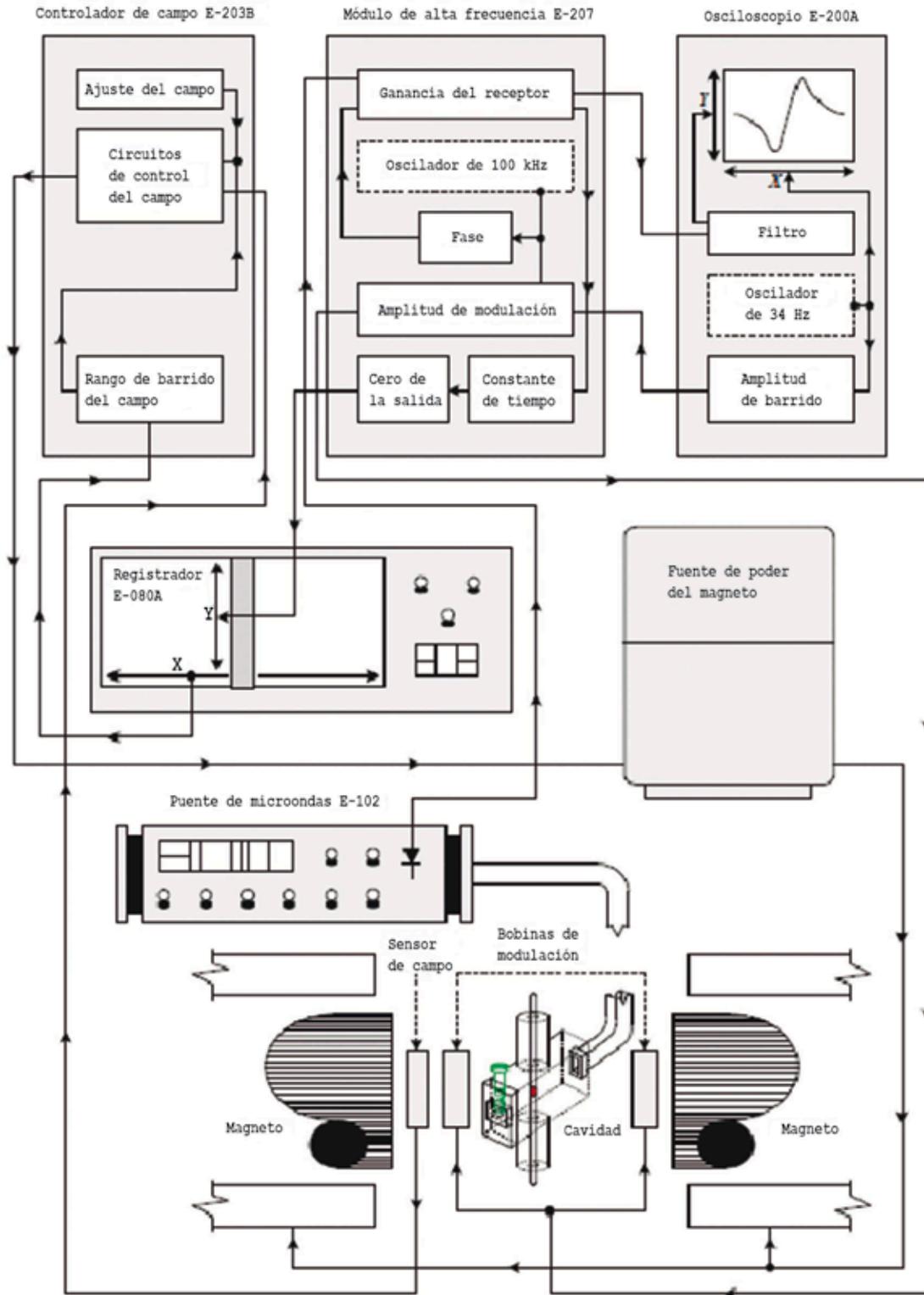


Figura 3.9 Espectrómetro RPE E-104A con el puente de microondas E-102.

El segundo problema que se debe considerar es si la muestra está limitada en tamaño por alguna razón externa o no. Quizás sea costoso o puede que sea difícil preparar muestras de gran tamaño. Puede estar limitada en una sola dimensión, como sería el caso del estudio de películas delgadas, o de centros paramagnéticos ópticamente excitados. La muestra acotada en tamaño disminuye la altura de la señal mediante la reducción del factor de llenado η :

$$\eta = \frac{\int_{V_s} H_1^2 \sin^2(\phi) dV_s}{\int_{V_s} H_1^2 dV_s} \quad (3.1)$$

donde (ϕ) es el ángulo entre el campo magnético estático de polarización y el campo magnético de RF, H_1 . El factor de llenado indica la fracción de energía del campo de microondas de la cavidad que se concentra sobre la muestra.

En términos de valores medios:

$$\eta = \frac{V_s \langle H_1^2 \sin^2(\phi) \rangle_{V_s}}{V_s \langle H_1^2 \rangle_{V_s}} \quad (3.2)$$

donde V_s es el volumen de la muestra y V_c es el volumen de la cavidad.

Por ejemplo, en una cavidad rectangular operando en el modo TE_{101} el factor de llenado es:

$$\eta = \frac{V_s}{V_c} \frac{4}{1 + \left(\frac{d}{a}\right)^2} \quad (3.3)$$

donde d es la longitud de la cavidad y a es el ancho a lo largo del cual el campo eléctrico de la onda E cambia.

El tercer y último problema concierne a si la muestra presenta una pérdida dieléctrica significativa. En general, mientras mayor sea la cantidad de muestra, menor será el factor de calidad y mayor el factor de llenado. Existe una cantidad óptima de muestra y ésta va a depender de la geometría disponible.

Dado este análisis, se pueden distinguir ocho clases de muestras. En el siguiente Tabla 3.1 se ofrecen ejemplos ilustrativos de cada tipo:

Tabla 3.1 Muestras con diferentes características				
Clase	Saturable	Ilimitada	Pérdida dieléctrica	Ejemplos
1	Sí	Sí	Sí	Muchos sistemas de interés biológico.
2	Sí	Sí	No	Defectos paramagnéticos en diamantes.
3	Sí	No	Sí	Radicales con estructura hiperfina bien resuelta, obtenidos disolviendo moléculas aromáticas en H_2SO_4 concentrado.
4	Sí	No	No	Centros de color en haluros alcalinos.
5	No	Sí	Sí	Muchos sistemas de interés biológico.
6	No	Sí	No	Estados de triplete fotoexcitados en monocristales de naftaleno en durenó.
7	No	No	Sí	Solución acuosa de Mn^{2+} o Co^{2+} .
8	No	No	No	Soluciones de DPPH en benceno.

Tabla 3.1: Ocho clases de muestras, con ejemplos de cada tipo.

3.4.3. Amplitud de modulación

La amplitud de modulación de campo empleada en un experimento dado, se debe seleccionar de tal manera que sea compatible con el ancho de línea de las señales RPE obtenidas en el espectro que debe analizarse. Si la amplitud de modulación del campo es mucho menor que el ancho de las líneas espectrales, la forma global de las líneas se registrará con precisión, pero la amplitud de la señal será menor. Por otro lado, si se usa una amplitud de modulación del orden o mayor que el ancho de la línea, entonces ésta se distorsionará en forma, además de sufrir una notoria disminución de amplitud. La Fig. 3.10 ilustra la amplitud espectral registrada y la forma de la línea obtenida a diferentes amplitudes de modulación, en la unidad de modulación de alta frecuencia E-207. Se debe tener en cuenta que en los niveles de modulación sustancialmente menores que el ancho de línea espectral, la amplitud de la señal registrada es directamente proporcional al nivel de modulación empleada. En teoría la señal más grande será obtenida usando una amplitud de modulación igual a $\sqrt{3}\alpha$, donde α es el ancho de línea RPE pico a pico de la primera derivada.

3.4.4. Potencia de microondas

Una señal RPE no saturada se incrementará en amplitud directamente en proporción a la raíz cuadrada de la potencia de microondas incidente sobre la muestra. De esta manera, la altura del espectro RPE se incrementará por un factor de 10 cuando el control POWER de microondas incrementa el nivel de potencia por un factor de 100 (siempre y cuando no ocurra saturación de potencia de microondas).

Sin embargo, los espectros RPE de la mayoría de las muestras revelan evidencia de saturación a niveles de potencia de microondas menores que 200 *mW*, cuando son observadas con el sistema

espectrómetro estándar de Línea E Century Series. Esto es, a medida que se incrementa el ajuste del control POWER de microondas, puede alcanzarse un nivel de potencia en el cual la amplitud de la señal comienza a aumentar a un ritmo significativamente menor que aquella proporción a la raíz cuadrada de la potencia de microondas. El ritmo de incremento puede reducirse hasta cero o la amplitud de la señal puede incluso disminuir (líneas RPE homogéneas) a medida que se incrementa aún más la potencia de microondas (ver Fig. 3.11).

En el modo de operación de absorción, el ruido del espectrómetro es independiente o solo ligeramente dependiente del ajuste POWER de microondas.

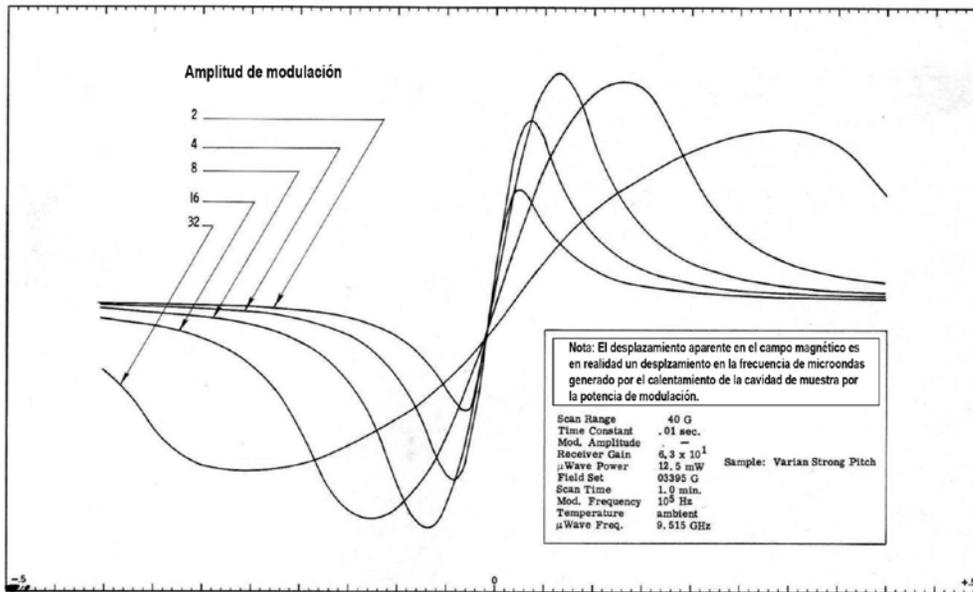


Figura 3.10 Amplitud de la señal vs. amplitud de modulación.

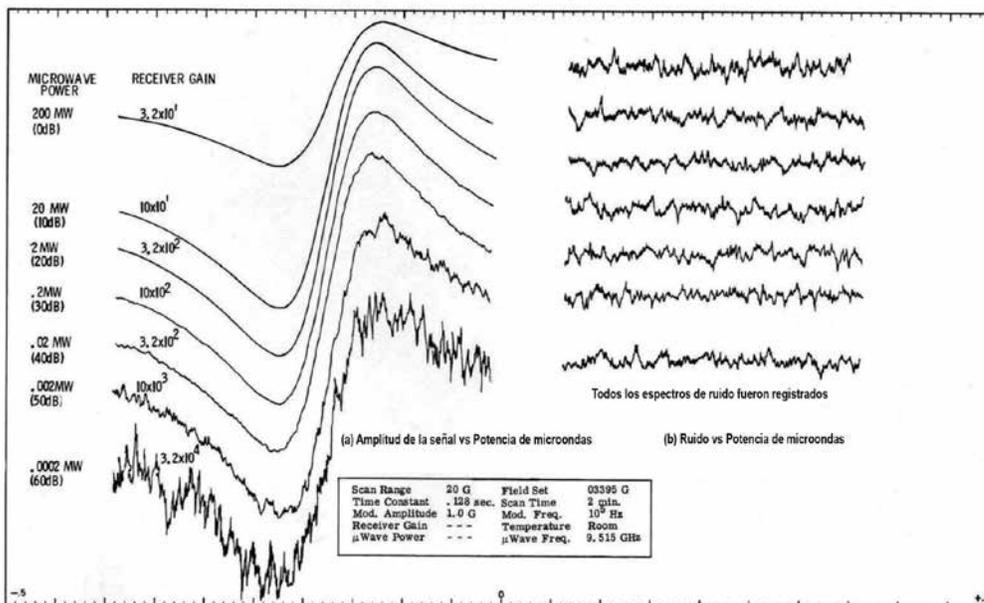


Figura 3.11 Señal de absorción y ruido vs. potencia de microondas

3.4.5. Ganancia

La amplitud del espectro observado es proporcional al ajuste de ganancia del receptor usado para registrar el espectro. El control GAIN de ganancia del equipo debería ser ajustado para que el espectro observado sea de tamaño manejable. Para muestras que tienen proporciones de señal a ruido razonables, los ajustes de GAIN iniciales son seleccionados más fácilmente, observando el espectro RPE en la pantalla del osciloscopio. Sin embargo, las señales que tienen proporciones de señal a ruido pobres son difíciles de observar en el osciloscopio, aun cuando el ruido es fuertemente filtrado (es decir, el control FILTER del módulo del osciloscopio E-200B se mueve completamente en la dirección CW, hasta la posición D). Este es un resultado para la visualización en el osciloscopio, que es generada por barridos de campo bastante rápidos, de 30 *mseg* de duración; de ahí en adelante, solo es posible un filtro muy suave en la entrada del osciloscopio. De esta manera, para muestras con proporciones bajas de señal a ruido, los ajustes del control GAIN son más fácilmente seleccionados observando el espectro RPE en el registrador E-080A.

El módulo de alta frecuencia E-207 tiene una ganancia total AC (a 100 *KHz* o 25 *KHz*) de aproximadamente 50 000. Por su parte, el preamplificador en el puente de microondas posee una ganancia fija de 100. De este modo, el sistema espectrómetro tiene una ganancia total AC de aproximadamente 5 000 000 y en la posición de ganancia normal, el módulo de alta frecuencia reporta una ganancia DC que sigue al detector sensible a la Fase (PSD) de 1,37 (incluyendo la pérdida de conversión de 0,318 en la PSD). Esta ganancia DC se incrementa por un factor de 10 cuando el ajuste del interruptor de ganancia HF se coloca en la posición X10.

De esta forma, la máxima ganancia (AC más DC) del espectrómetro a través del módulo E-207 es de 67,1 millones. Sin embargo, los controles del panel frontal del módulo E-207 han sido etiquetados en términos de ganancia relativa, por ejemplo, la lectura del dial en el ajuste de ganancia máximo indica:

$$10 \times 10 K(\times 10) = 10^6 \quad (3.4)$$

mientras que la lectura del dial en el ajuste de ganancia mínimo es:

$$1,25 \times 1(\text{NORMAL}) = 1,25 \quad (3.5)$$

por eso, las lecturas del dial no indican realmente la verdadera ganancia del espectrómetro, pero si indican exactamente la ganancia relativa durante todo el rango de ajuste de ganancia de:

$$800\ 000 = 10^6 \div 1,25 \quad (3.6)$$

es decir, que el rango total de variación de la ganancia del espectrómetro es 800 000 :1,25.

El ajuste de ganancia normal se usa cuando la señal o los niveles de ruido son bajos; es decir, la lectura del medidor RECEIVER LEVEL está por debajo de la escala media y se consigue una línea base muy estable. El ajuste GAIN X 10 se emplea (y el ajuste de ganancia grueso reducido por un factor correspondiente de 10) cuando las señales o el ruido provocan lo contrario; eso significa que

la lectura del medidor RECEIVER LEVEL se incremente por encima de la escala media, en cualquier momento, durante el registro de los espectros. El ajuste GAIN X 10 también se usa para “expandir” la salida del PSD en experimentos donde los cambios de fase muy pequeños, generados por los controles de ganancia AC, sean problemáticos.

3.4.6. Constante de tiempo

Si la señal RPE es muy grande, los ajustes del control RECEIVER GAIN están en el rango bajo de amplificación, requiriéndose un filtrado mínimo del ruido del espectro. Pero si la señal RPE es pequeña, se necesitarán rangos mayores en el RECEIVER GAIN para amplificar la señal lo suficiente como para hacerla legible en el gráfico del registrador. Sin embargo, el ruido de fondo que es inherente a todos los espectrómetros es también igualmente amplificado, por consiguiente, se necesitan ajustes a mayores valores del TIME CONSTANT del filtro, para reducir el ruido amplificado a un nivel aceptable. De hecho, el ajuste del TIME CONSTANT necesario para mantener la amplitud del ruido a un nivel constante es nominalmente proporcional al cuadrado del ajuste del RECEIVER GAIN. Esto es, si el RECEIVER GAIN se incrementa por un factor de 10, el TIME CONSTANT debe ser incrementado por un factor de 100 para mantener una amplitud de ruido constante (ver Fig. 3.12).

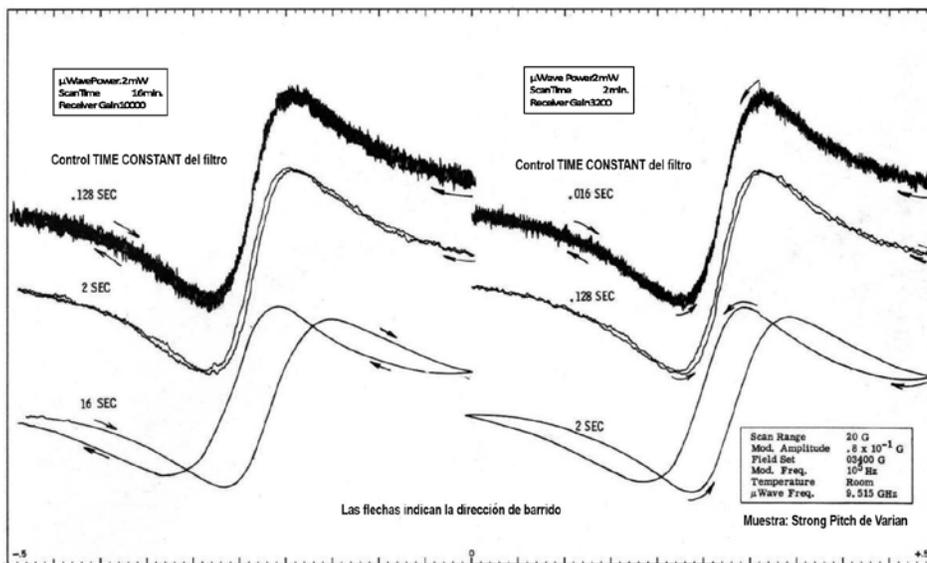


Figura 3.12 Señales de absorción-ruido vs. ajustes del control TIME CONSTANT (módulo de alta frecuencia E-207).

3.4.7. Tiempo de barrido

Si la señal RPE es tan intensa que sólo se necesitan ajustes muy bajos de RECEIVER GAIN y TIME CONSTANT para su observación, el espectro puede ser barrido a una velocidad limitada únicamente por la velocidad a la que el eje vertical del registrador puede dibujar. Pero si el espectro debe ser filtrado, el tiempo durante el cual se observa el espectro debe aumentarse en proporción directa al ajuste empleado en el control TIME CONSTANT, para que la señal RPE pueda pasar a través de ese

filtro sin una distorsión excesiva. Si el ajuste de TIME CONSTANT se incrementa por un factor de 10, el tiempo de barrido (SCAN TIME) debe incrementarse también por un factor de 10 para mantener el mismo nivel de distorsión de la señal.

La distorsión de la primera derivada de la señal de absorción se manifiesta de las siguientes tres maneras: (a) El punto de cruce por cero se desplaza en la dirección del barrido, (b) la forma de la línea se vuelve asimétrica y (c) la amplitud total de la señal se reduce (ver Fig. 3.13a). El tamaño del espectro puede ser suficientemente restablecido, incrementando el tiempo de barrido. Sin embargo, los otros dos efectos pueden ser medidos cuantitativamente y corregidos barriendo el espectro dos veces, una vez en cada dirección (ver Fig. 3.13b). Se debe considerar que el centro de la línea del tiempo (punto de cruce cero de la presentación de la primera derivada) es exactamente a mitad del camino entre los puntos de cruce cero registrados, mientras se escanea a la derecha (campo en ascenso) y a la izquierda (campo en descenso). Una regla práctica que se aplica en la mayoría de los casos es barrer a través de la línea ESR en un tiempo que es igual a 10 veces la constante de tiempo seleccionada. Esto sólo transmite ligera distorsión de la señal registrada. Si el rango de barrido es 10 gauss, el ancho de línea es 1 gauss y la constante de tiempo es 3 seg, se desearía barrer la línea de 1 gauss en:

$$10 \times 3 = 30 \text{ seg} \quad (3.7)$$

De este modo, si el rango de barrido total es 10 gauss, el tiempo de barrido sería 300 seg o alrededor de 4 min. La Fig. 3.13 ilustra la distorsión generada por el filtro excesivo para un filtro de primer orden (módulo de baja frecuencia) y para uno de segundo orden (módulo de alta frecuencia), Varian-I.

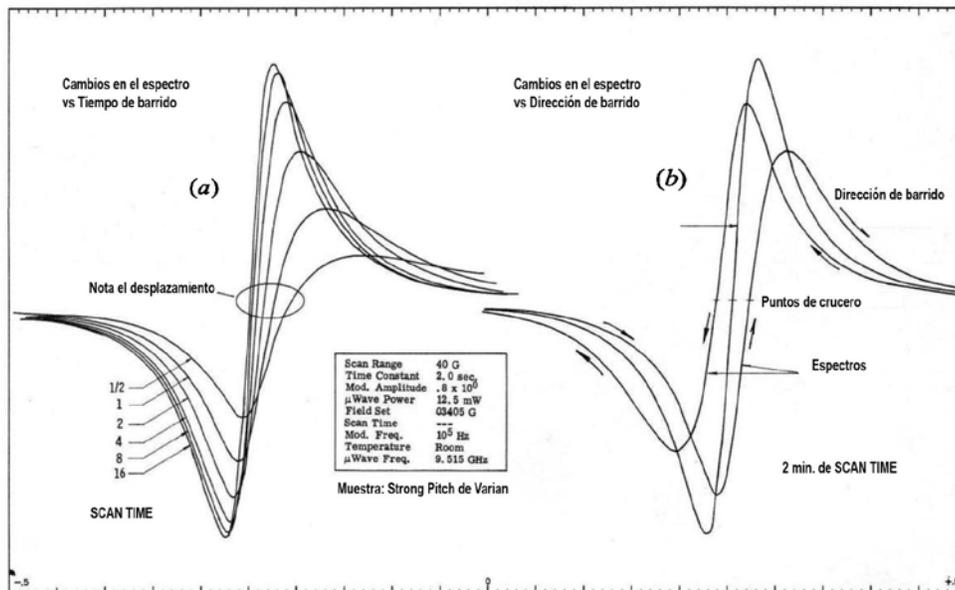


Figura 3.13 Cambios en la señal de absorción vs. barrido.

Capítulo 4

Descripción del sistema espectrómetro E-104A. Controles e indicadores

En esta sección se describe en detalle cada uno de los controles e indicadores de la consola electrónica y del puente de microondas. Es de acotar que el puente de microondas original E-100B fue sustituido por el puente de microondas E-102. Los controles e indicadores que se detallan son:

- Consola del operador
- Módulo controlador de campo E-203B
- Módulo de alta frecuencia E-207
- Módulo del osciloscopio E-200A
- Panel de control del registrador E-080A
- Puente de microondas E-102

4.1 Consola del Operador

POWER ON-OFF

Este es el interruptor de palanca de la fuente de alimentación que se localiza del lado izquierdo de la consola del equipo, con el cual se controla la potencia AC del sistema. Si la fuente de alimentación de la consola se sobrecarga accidentalmente, los circuitos de protección internos apagarán el circuito de control de potencia. Para restablecer el funcionamiento normal, se debe poner el puente de microondas en STANDBY, eliminar la causa de la sobrecarga y colocar el interruptor POWER en la posición OFF. Después de 5 segundos, se puede pasar de nuevo el interruptor POWER a la posición ON.

4.2 Módulo controlador de campo E-203B

En la Fig. 4.1 se muestra el módulo controlador de campo E-203B, en la que se aprecian cada uno de sus interruptores y medidores, descritos a continuación.

FIELD SET

Está compuesto por cuatro interruptores rotativos de multiposición y un potenciómetro vernier interpolativo que fijan el campo magnético deseado, el cual es leído directamente en gauss. Los cuatro interruptores seleccionan valores desde 0 hasta 2X.XXX gauss (donde el número romano X representa algún valor entre cero y nueve). El control de menor valor (LSC) es un potenciómetro continuamente ajustable con un rango de 0 a 11 gauss. Así, el rango total de ajuste del campo de los controles de FIELD SET es de 0 hasta 29 999,9 gauss.

El control del menor valor de FIELD SET está determinado por el ajuste de las secciones fina y gruesa de un potenciómetro dual. La activación del control a través de los 271 grados iniciales del recorrido afecta el ajuste de solo la sección fina del potenciómetro, la cual tiene un rango de ajuste efectivo de 0,55 gauss. Mientras que la activación continuada de este control a lo largo de unos 286 grados adicionales afecta el ajuste de la sección gruesa del potenciómetro dentro de un rango de 11 gauss. De esta manera, la rotación completa del control a través de los 557 grados modifica el FIELD SET en 11,55 Gauss.

El ajuste grueso del potenciómetro no se ve afectado, siempre y cuando se mueva el control dentro del rango fino del potenciómetro. En este modo, el control tiene una resolución de ajuste muy alta. Pero cuando se mueve el control por el límite en sentido horario o antihorario de la sección fina del potenciómetro, el ajuste de la sección gruesa se moverá en sentido horario o antihorario, respectivamente. El dial del control del dígito menos significativo se mueve sólo con la sección gruesa del potenciómetro. Por lo tanto, existe normalmente unos 0,55 gauss de ambigüedad en la lectura mostrada en el dial, a menos que el control se mueva en una secuencia que mantenga el ajuste de la sección fina en su límite en sentido antihorario. La mayor resolución de la sección fina del potenciómetro es normalmente mucho más importante que la ambigüedad que introducen los controles de FIELD SET. Sin embargo, en experimentos donde la reproducibilidad del campo es de suma importancia, el ajuste de la sección fina puede bloquearse en el límite en sentido antihorario apretando uno de los tornillos de ajuste del dial para bloquear los ejes concéntricos de las dos secciones del potenciómetro. Así, las dos secciones se moverán juntas al mover la perilla del control.

La rotación hacia el extremo en sentido antihorario del interruptor de mayor valor apaga la fuente de poder del magneto.

MAGNET CURRENT

Este medidor indica la corriente que pasa por el magneto, en términos proporcionales al valor de la corriente emitida por la fuente de poder del mismo.

SCAN RANGE

Este control fija el ancho del campo magnético que deba ser barrido. El barrido es simétrico alrededor del valor central indicado por los controles de FIELD SET; 50% por debajo del rango indicado (lado izquierdo del gráfico del registrador o voltaje negativo de control de barrido externo) y 50% por encima (lado derecho del gráfico del registrador o voltaje positivo de control de barrido externo). Los controles de ajuste fino y grueso de SCAN RANGE pueden ajustarse en cualquiera de los 36 rangos de barrido indicados (de 0 a 20 kG). Para una máxima reproducibilidad se recomienda no usar el ajuste X20 del control de ajuste fino de SCAN RANGE (su objetivo es proporcionar un rango de barrido de 20 kG para sistemas con magnetos más grandes).

SCAN SOURCE

En la posición INT de este control el barrido se genera en el registrador E-080A por un potenciómetro acoplado al mecanismo de accionamiento del eje X (carro de pluma). En la posición EXT el barrido se genera por un voltaje entre -10 y +10 V aplicado al conector J514 (conector BNC) en la parte trasera del módulo E-203B.

Alternativamente, si el pin KK del conector DAT IN/OUT (J007), en la parte posterior de la consola del operador, es puesto a tierra, el control del barrido será transferido a los pines LL y JJ de J007, independientemente del ajuste del control SCAN SOURCE del panel frontal. Advertencia: No exceder los 10 V en los conectores J514 y J007.

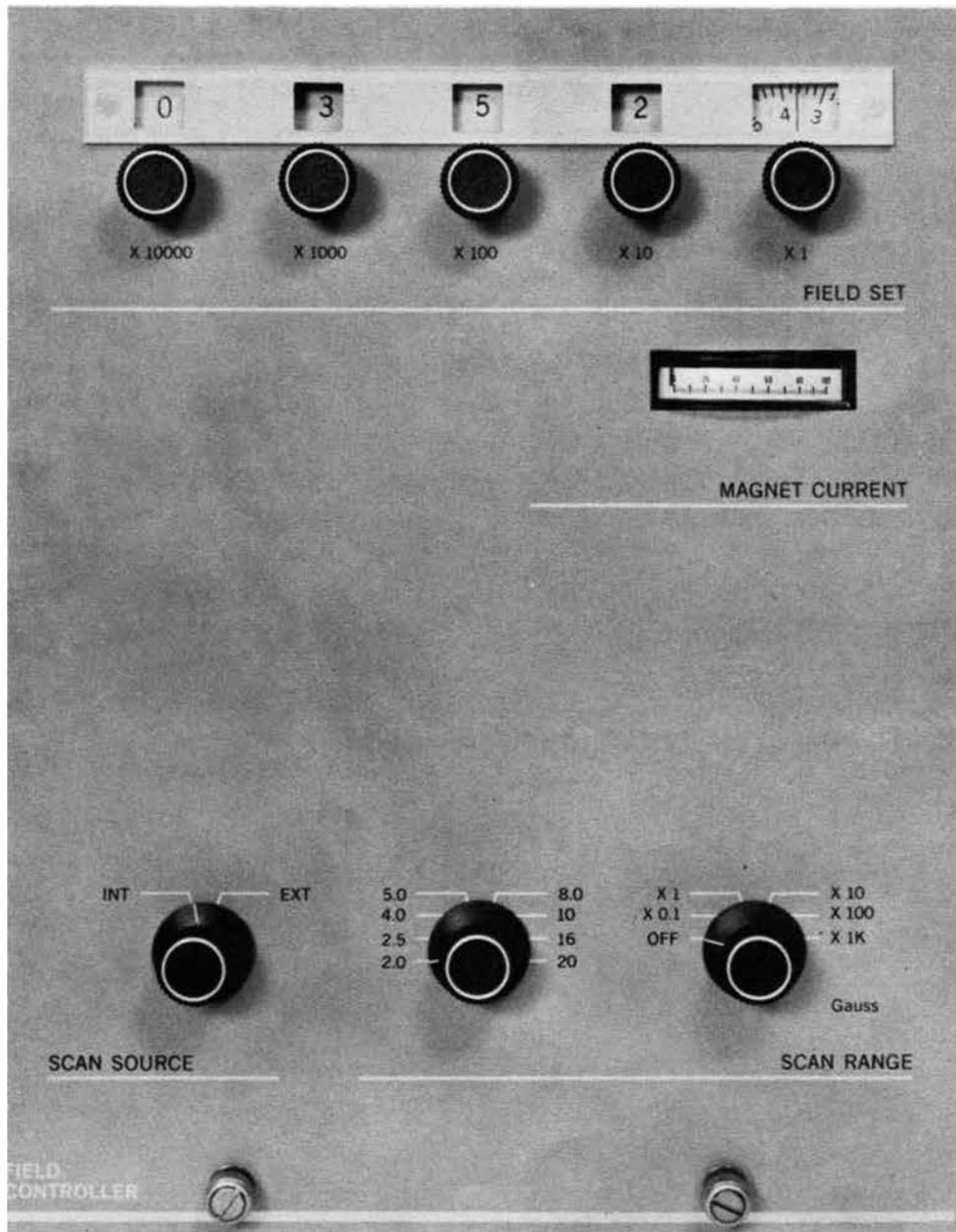


Figura 4.1 Módulo controlador de campo E-203B.

4.3 Módulo de alta frecuencia E-207

En la Fig. 4.2 se puede apreciar el módulo de alta frecuencia E-207 con cada uno de sus controles, los cuales se describen a continuación.

RECEIVER LEVEL (1)

Este medidor indica la señal y/o el nivel de ruido en la salida del amplificador sintonizado AC (entrada al detector sensible a la fase).

GAIN (2)

Este control incluye dos fases: Ganancia AC y Ganancia DC.

Ganancia AC

Son dos interruptores rotativos multiplicadores de multiposición, fino (izquierda) y grueso (derecha), que controlan la ganancia total del amplificador AC de 100 kHz o 25 kHz.

Se debe multiplicar el ajuste de un interruptor por el ajuste del otro para obtener el factor de ganancia AC. Por ejemplo, si los ajustes de ganancia son 2,5 (fino) y 103 (grueso), se obtiene una ganancia total AC de $2,5 \times 103$.

Ganancia DC

Este es un interruptor de palanca de dos posiciones (NORM y X10), que permite incrementar la señal DC hacia el registrador por un factor de 10. El cambio en el nivel de la señal no se indica en el medidor RECEIVER LEVEL.

FUNCTION (3)

Este control es un interruptor rotativo de tres posiciones que permite al operador detectar el primer armónico de las señales RPE a frecuencias de modulación (y detección) de 25 kHz y 100 kHz y el segundo armónico a una frecuencia de modulación de 50 kHz (detección a 100 kHz).

PHASE (4)

El control PHASE es un interruptor de palanca de cuatro posiciones con el cual el operador puede desplazar la fase de la señal de referencia de modulación (al detector sensible a la fase) en pasos de 90° (0°, 90°, 180° y 270°).

El potenciómetro de diez vueltas localizado debajo del interruptor PHASE proporciona un control de desplazamiento de fase continuo de aproximadamente 100°. El desplazamiento de fase total se obtiene sumando la posición del interruptor de palanca con la posición del potenciómetro.

Por ejemplo, si el interruptor de palanca está en la posición de 90° y el potenciómetro indica 21°, el corrimiento de fase total será 111°.

INV (5)

Este control luminoso se enciende cuando una señal externa es aplicada a través del conector J-307 (ubicado en la parte posterior del módulo). La condición de encendido indica que la fase de la señal de referencia de modulación ha sido invertida (es decir, ha sido desplazada 180° con respecto a la fase indicada en los ajustes del panel de control).

MODULATION (6)

Estos interruptores rotativos multiplicadores de multiposición, fino (izquierda) y grueso (derecha), controlan la amplitud de modulación de la señal de alta frecuencia en las bobinas de modulación de la cavidad.

Se debe multiplicar el ajuste de un interruptor por el ajuste del otro para obtener la amplitud de modulación en gauss *pico-pico*. Por ejemplo, si los ajustes de modulación son 1,25 (fino) y 0,1 (grueso) se obtiene una amplitud de 125 *mG p-p*.

LIMIT (6a)

Este control luminoso se enciende cuando el amplificador de modulación está sobrecargado. En este caso, la amplitud de modulación está sin calibrar y la modulación hacia las bobinas de la cavidad se distorsiona en la forma de una onda sinusoidal.

OUTPUT ZERO (7)

Mediante este interruptor es posible desplazar el nivel DC de la señal de salida al registrador para ajustar la línea base vertical (Y) del registrador en el gráfico. El control es un potenciómetro no lineal de 10 vueltas.

TIME CONSTANT (8)

Este es un interruptor rotativo de multiposición que activa un filtro RC de segundo orden que controla el tiempo de respuesta de la señal RPE en el registrador para minimizar el ruido.

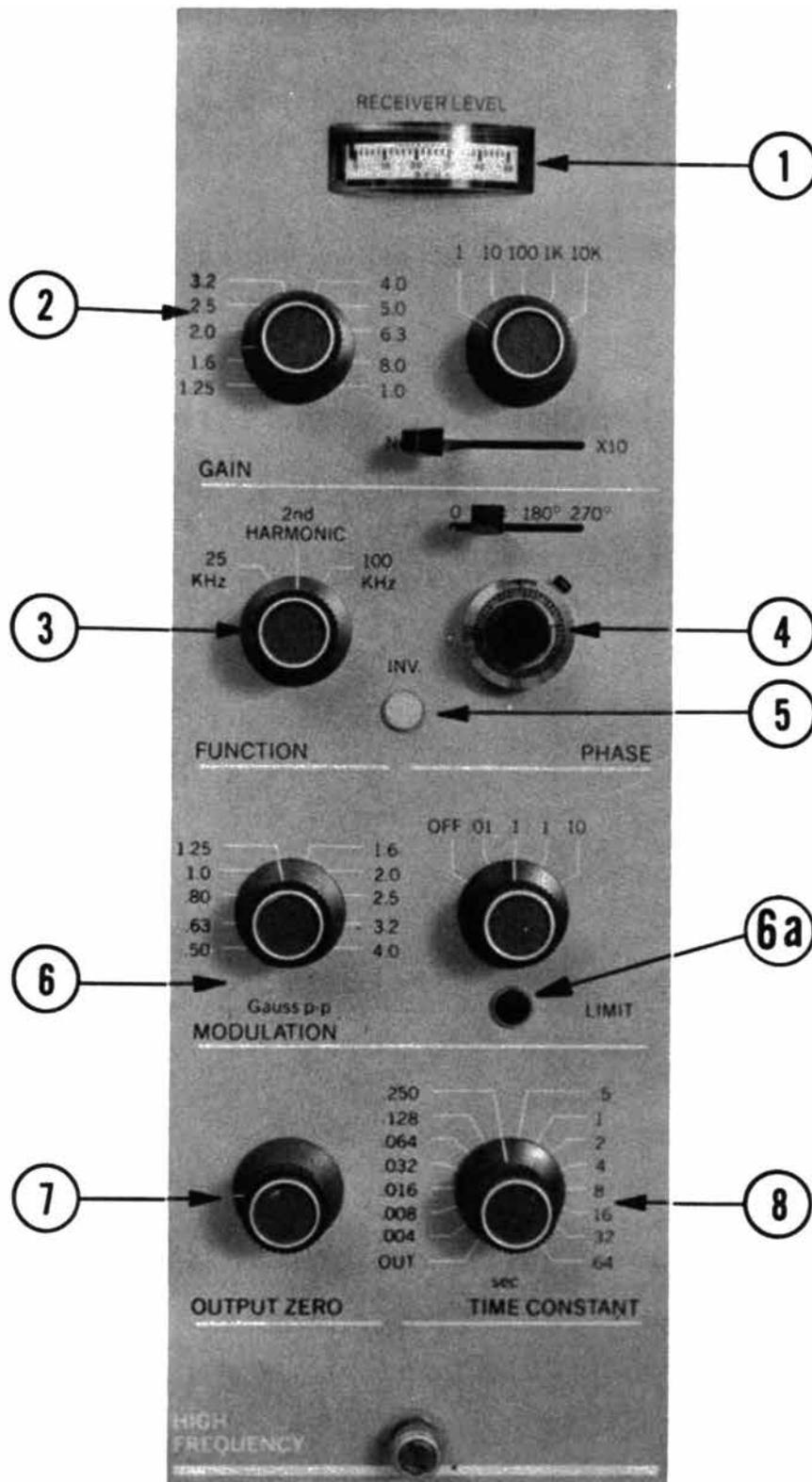


Figura 4.2 Módulo de alta frecuencia E-207. En el texto de la presente sección, se explican los usos de los controles indicados con los números fuera de la figura.

4.4 Módulo del osciloscopio E-200A

En la Fig. 4.3 se presenta el módulo del osciloscopio E-200A y sus interruptores.

FILTER (1)

Este interruptor proporciona un filtro ajustable para reducir el nivel de ruido en la pantalla del osciloscopio.

FIELD SWEEP (2)

Mediante este interruptor se puede manipular la amplitud del barrido de 34 Hz de modulación de la cavidad, que permite la visualización de la señal RPE en la pantalla del osciloscopio.

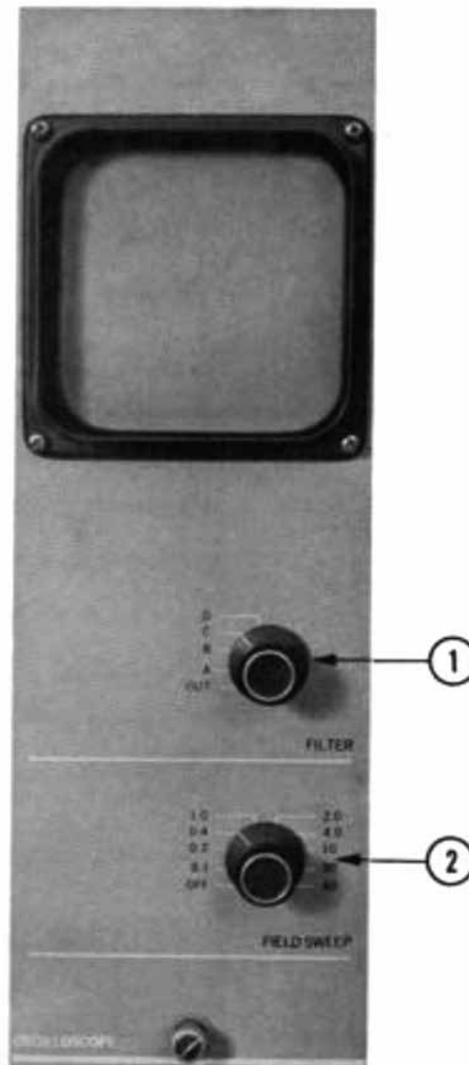


Figura 4.3 Módulo del osciloscopio E-200A. En el texto de la presente sección, se explican los usos de los controles indicados con los números fuera de la figura.

4.5 Panel de control del registrador E-080A

En la Fig. 4.4 se muestra el panel de control del registrador E-080A, el cual incluye los interruptores señalados a continuación.

RECORDER ON-OFF (1)

Este interruptor desactiva el eje Y del registrador en la posición OFF.

SCAN MODE (2)

Este es un interruptor que controla el modo de operación para barridos simples (SINGLE) o automáticamente repetitivos (REPEAT).

PENMODE (3)

Este interruptor ofrece tres posiciones a seleccionar; a saber: Auto, Down y Up.

AUTO

Mediante esta posición el interruptor automáticamente baja la pluma al papel al comienzo de un barrido normal (NORMAL) y la levanta al final del mismo.

DOWN

En esta posición se puede bajar la pluma al papel para comenzar a graficar.

UP

Esta posición permite levantar la pluma del papel en el que se está haciendo el gráfico.

SCAN TIME (4)

Este es un interruptor selector que fija el tiempo de barrido total desde 0,5 hasta 16 minutos o desde 0,5 hasta 16 horas (cada posición sucesiva duplica el valor de la precedente).

SCAN (5)

Al presionar los botones identificados con flechas $\Leftarrow \Rightarrow$ se inicia el barrido hacia la izquierda o hacia la derecha a una velocidad normal (NORMAL) o rápido (FAST). El botón central detiene el barrido y el señalizador luminoso indica cuando un barrido normal está en progreso (útil durante barridos muy lentos).

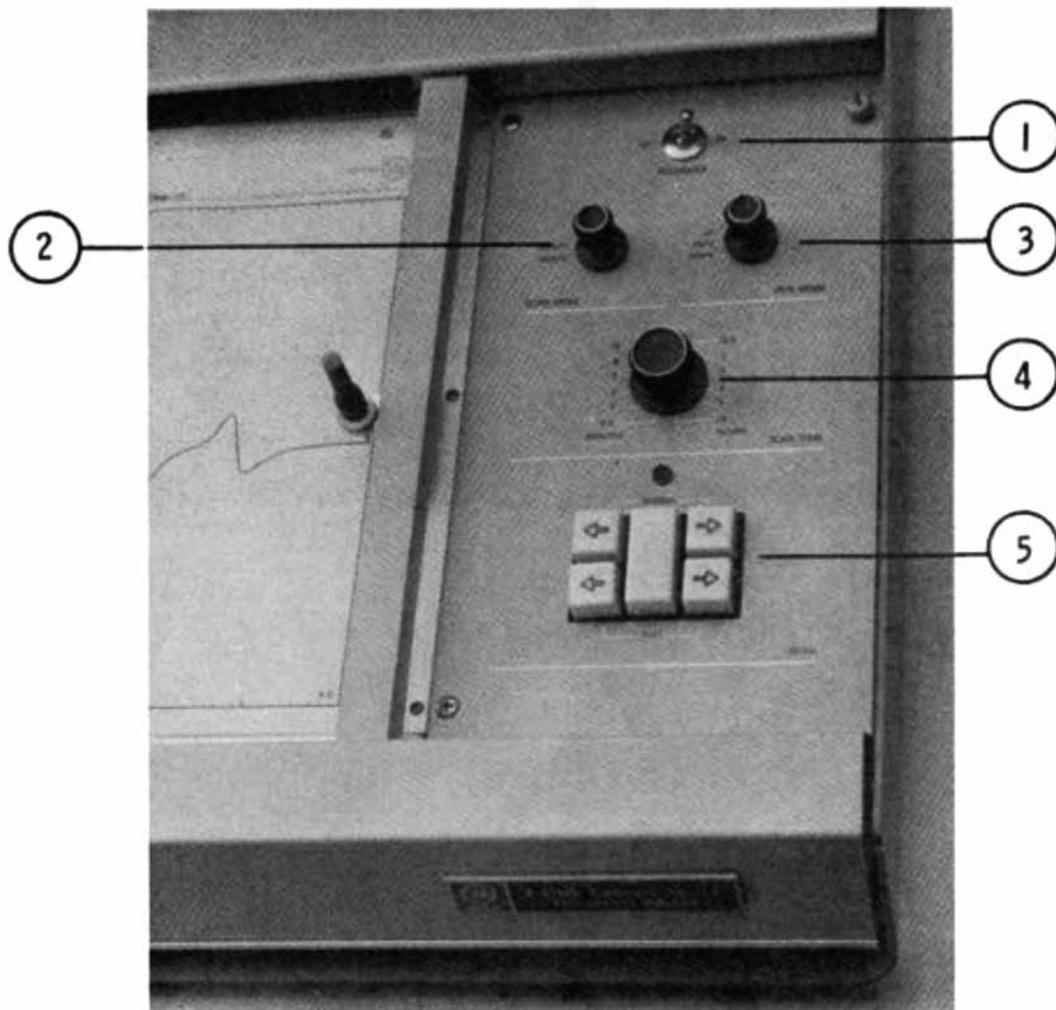


Figura 4.4 Panel de control del registrador E-080A. En el texto de la presente sección, se detallan los usos de los controles indicados con los números fuera de la figura.

NOTA: Es de aclarar que actualmente el registrador descrito solo se usa en raras ocasiones para mover el brazo de la pluma y hacer un barrido de campo manual. Todas sus funciones se han cambiado a un sistema digital, como se explicará en el próximo capítulo.

4.6 Puente de microondas E-102

En la Fig. 4.5 se presenta el puente de microondas E-102 con cada uno de sus controles, los cuales se detallan a continuación.

MODE (1)

Este es un interruptor rotativo de multiposición, el cual selecciona el modo de operación: **STBY**

En el modo “standby” o STBY no hay voltaje sobre el haz de electrones en el klistrón. Si se deja en esta posición por más de 30 minutos, el filamento también se apaga para preservar la vida del klistrón.

TUNE

En este modo, el klistrón está totalmente encendido, pero los circuitos AFC (Control Automático de Frecuencia) y nivelador de potencia están deshabilitados. Un barrido en voltaje, de gran amplitud, se sobrepone al voltaje del reflector del klistrón, de tal manera que la frecuencia de salida del mismo varía sobre todo el modo. Esto le permite sintonizarse a la frecuencia de la cavidad donde se coloca la muestra. Por otra parte, el operador, observando el patrón de barrido del modo en el osciloscopio de la consola del espectrómetro, puede ajustar la frecuencia del klistrón a la frecuencia de resonancia de la cavidad.

OPER

En este modo “operate” (OPER) el puente está listo para registrar un espectro. Los circuitos AFC y nivelador de potencia se encuentran habilitados, y se elimina el voltaje de barrido del reflector del klistrón.

Nota: Cuando el interruptor MODE es activado para pasar entre las posiciones TUNE y OPER, la circuitería de protección del diodo detector se activa temporalmente, reduciendo la potencia de salida del puente de microondas. Esto evita daños en el diodo detector al manipular el interruptor MODE.

KLYSTRON ON (2)

Este es un indicador luminoso que se enciende cuando está presente el voltaje de alimentación para el haz del klistrón. Al encender el sistema inicialmente habrá un retraso de 30 segundos cuando se pasa el interruptor MODE desde STBY hasta TUNE u OPER, para permitir que el filamento del klistrón alcance la temperatura de funcionamiento. Este retraso volverá a ocurrir si el interruptor MODE se deja en STBY por más de 30 minutos.

FREQUENCY (control) (3)

Mediante este control se fija mecánicamente la frecuencia de salida del klistrón. Este control se ajusta para que la frecuencia de salida del klistrón coincida con la de resonancia de la cavidad de muestra. Este ajuste se hace inicialmente en el modo TUNE, para luego corregirse, si es necesario, en el modo OPER.

FREQUENCY (dial) (4)

Este control indica la frecuencia (en GHz), a la cual está sintonizado el puente. Para mayor precisión, el control FREQUENCY se debe ajustar a fin de obtener una lectura a media escala en el medidor AFC OUT, antes de leer el dial FREQUENCY.

POWER (5)

Este control ajusta la salida de potencia de microondas del puente. La atenuación de potencia se indica en dB y mW o μ W en el dial. La máxima potencia calibrada de 200 mW y 0 dB de atenuación se obtiene con una rotación completa del control en sentido horario.

(μ W – mW):

La salida de potencia del puente se reduce unos 30 dB adicionales en la posición μ W. Al hacer esto, la escala de potencia se lee en μ W y la lectura de la escala en dB se incrementa en 30. La posición de operación normal es mW.

LEVELED –UNCALIB (6)

Este es un interruptor de palanca de dos posiciones (LEVELED y UNCALIB), el cual permite seleccionar la salida deseada de potencia de microondas.

LEVELED:

Esta posición permite al circuito nivelador de potencia regular automáticamente la salida de potencia de microondas al nivel indicado por la escala calibrada en mW en el dial de POWER.

UNCALIB

La posición uncalibrated (sin calibrar) del interruptor incrementa la salida de potencia de microondas al máximo disponible desde el sistema (normalmente alrededor del doble de lo indicado en la lectura del dial de potencia). El incremento obtenido en la potencia de microondas en la condición UNCALIB puede estimarse, a groso modo, observando el incremento de la lectura del medidor DET CURR. La potencia de microondas se lee desde la escala de dB.

El indicador luminoso se enciende cuando la salida de microondas del puente no está calibrada, principalmente cuando el control LEVELED-UNCALIB se encuentra en la posición UNCALIB o cuando la circuitería de protección del diodo detector se ha activado. Este indicador sólo está habilitado en la posición OPER del interruptor MODE.

AFC (7)

Este es un interruptor rotativo de cuatro posiciones (OFF, SLOW, NORM y FAST) con el cual se puede seleccionar la condición del Control Automático de Frecuencia (AFC). El AFC sintoniza automáticamente la frecuencia de salida del klistrón, para acoplarse a la frecuencia de resonancia de la cavidad.

OFF

Se usa principalmente para la operación a niveles de potencia por debajo del cual operaría el AFC.

SLOW

En esta posición el AFC está habilitado pero la respuesta del circuito se hace más lenta. Se usa para la operación en la configuración de dispersión a frecuencias de operación por debajo de 100 kHz, o para la operación con cavidades de muestra de Q alta.

NORM

Es la posición de operación normal del puente. Este es el ajuste usual del control AFC.

FAST

En esta posición el tiempo de respuesta del circuito AFC es el más rápido. Se usa para minimizar el ruido cuando el AFC es bruscamente activado por desplazamientos rápidos y erráticos de la frecuencia de operación de la cavidad contentiva de alguna muestra, como por ejemplo, aquellos generados por burbujeo de nitrógeno líquido en sistemas de termo tipo "coldfinger".

AFC MODULATION (8)

Este control fija la amplitud del nivel de modulación AFC de 70 kHz que se aplica al reflector del klistrón. Normalmente, se ajusta para optimizar la ganancia del circuito AFC que se indica por el ruido mínimo del sistema, al nivel de potencia de 200 mW. El control de amplitud de modulación AFC se ajusta en el valor máximo que mantiene un mínimo en el ruido del sistema como se observa en el registrador y/o en el osciloscopio.

AF COUT (9)

Este medidor indica el voltaje de corrección suministrado al klistrón por el circuito AFC. La lectura del medidor normalmente debe ser puesta a escala media mediante el ajuste del control FREQUENCY. La precisión del dial de FREQUENCY es máxima cuando se ha tenido cuidado de asegurar que la lectura del medidor AF COUT es cero al momento de leer el dial de frecuencia.

DET CURR (10)

Este medidor de "corriente en el detector" indica la cantidad de potencia de microondas del brazo de referencia y de la cavidad desacoplada que se usa para polarizar el diodo detector. Al ajustar el acoplador del iris de la cavidad, tal que cuando el atenuador de potencia de microondas se recorra a través de su rango completo y no ocurra deflexión del medidor DET CURR, se dice que la cavidad está críticamente acoplada.

ON – OFF (11)

Este interruptor presenta dos posiciones (ON y OFF).

OFF

Cuando se coloca el interruptor de control del brazo de referencia en la posición OFF, se elimina la microonda que va desde el brazo de referencia hacia el detector de las mismas. Esa potencia de polarización del diodo detector debe suministrarse entonces por medio de las microondas reflejadas desde la cavidad mediante un ligero desacoplamiento de la misma.

ON

Al poner el control en la posición ON, se conduce la microonda desde el brazo de referencia hasta el detector, el cual se enciende para polarizar el diodo detector en su punto de operación óptimo. La cavidad con muestra se debe acoplar cuidadosamente para minimizar la cantidad de microonda reflejada.

PHASE (12)

Este control ajusta la fase de la microonda del brazo de referencia que va al diodo detector. El control se ajusta inicialmente en el modo TUNE del interruptor MODE para obtener un *deep* simétrico de la cavidad, en el patrón de modo del klistrón mostrado en el osciloscopio (Ver Fig. 4.6). Los ajustes finales se hacen en el modo OPER a la potencia en donde el control puede reajustarse ligeramente para maximizar la lectura del medidor DET CURR.

REF POWER (13)

Este control permite el ajuste, con un destornillador, de la potencia de microondas suministrada al detector de microondas a través del montaje del brazo de referencia, en un rango de aproximadamente 3 dB.

Nota: En la Fig. 4.5 los controles indicados con los números 14 y 15 no forman parte de la versión del puente de microondas E-102 descrito en este texto. Por otro lado, los controles indicados con los números 16 y 17 son iguales a los controles en 12 y 13.

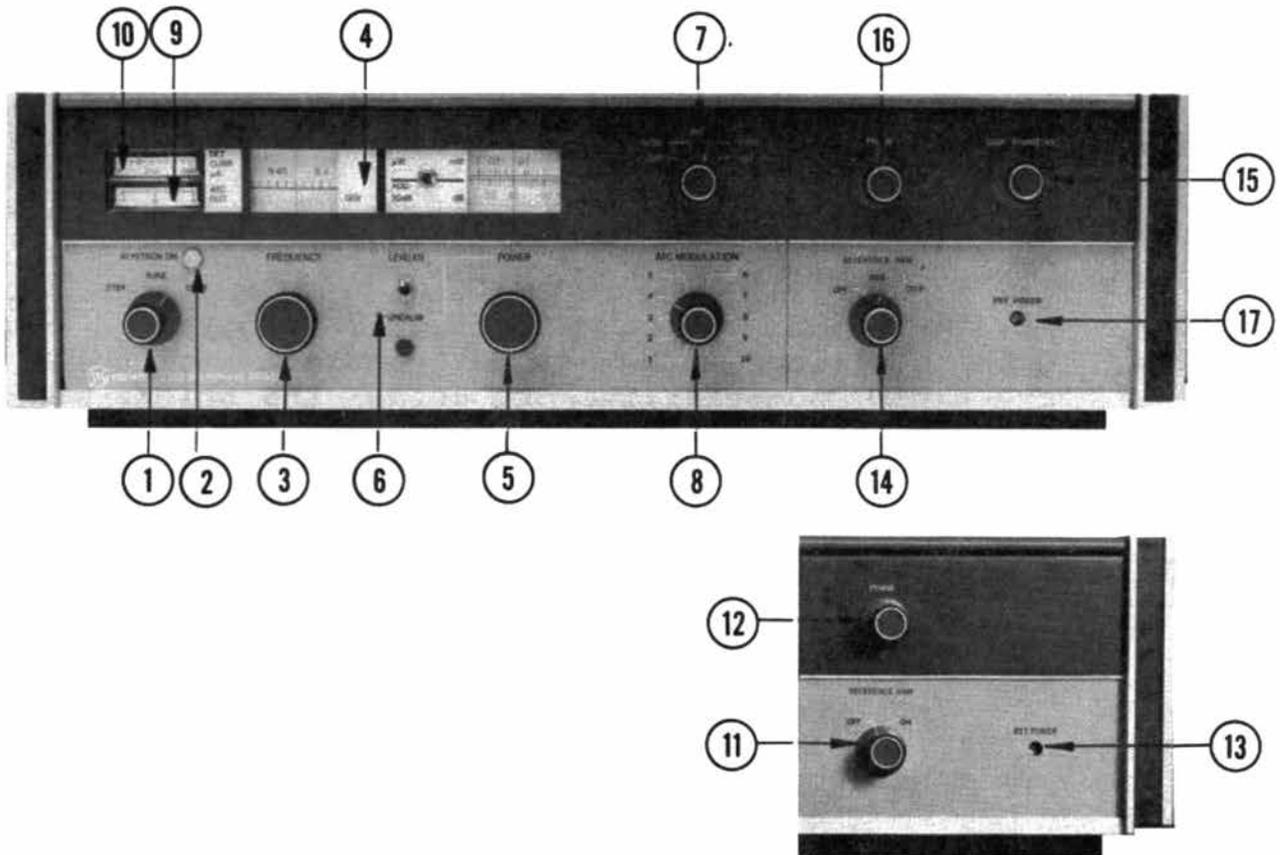


Figura 4.5 Puente de microondas E-102. En el texto de la presente sección, se explican los usos de los controles indicados con los números fuera de la figura.

4.7 Operación básica del espectrómetro

Esta sección describe la operación básica del espectrómetro en un experimento en el que se observa el primer armónico de la componente de absorción del espectro RPE, empleando niveles medios de potencia de microondas (entre $0,001 \text{ mW}$ y 200 mW) y 100 kHz de modulación de campo.

La mayoría de los experimentos RPE se realizan en este modo de operación y, de forma particular, todos los espectros mostrados en este texto, se obtuvieron empleando las instrucciones básicas de operación.

4.8 Ajuste inicial de los controles

El ajuste inicial de los controles para el modo de operación básico del espectrómetro E-104A se muestra en el Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Ajustes previos del espectrómetro E-104A para el modo de operación básico		
Módulo	Control	Ajuste
Puente de microondas	MODE	STBY
	FREQUENCY	9,52 GHz
	LEVELED –UNCALIB	LEVELED
	μ W – mW	mW
	POWER	0,2 mW
	AFC MODULATION	5 -7
	AFC	NORMAL
	REFERENCE ARM	OFF (para ser activado después)
	PHASE	(a mitad de rango)
Módulo controlador de campo	FIELD SET	03400 gauss
	SCAN SOURCE	EXT
	SCAN RANGE	4,0×100 gauss
Módulo de alta frecuencia	GAIN	1,25×100
	FUNCTION	100kHz
	PHASE	(a mitad de rango)
	MODULATION	0,80×10 gauss p-p
	OUTPUT ZERO	(a mitad de rango)
	TIME CONSTANT	0,250 seg
Módulo del osciloscopio	FILTER	OUT
	FIELDSWEEP	40

Tabla 4.1: Ajustes previos del espectrómetro E-104A para el modo de operación básico.

4.9 Sintonización de la cavidad resonante

Los siguientes pasos describen la operación del puente y la cavidad cuando se observa la señal RPE de absorción. La potencia de referencia del detector la suministra el montaje del brazo de referencia ABSORPTION-DISPERSION. Este es el método normal de operación.

1. Colocar el interruptor MODE en la posición TUNE.

Nota: Si se pasa el interruptor MODE de STANDBY a TUNE inmediatamente después de haber encendido el espectrómetro, la luz de KLYSTRON ON puede parpadear momentáneamente, y habrá un retraso de alrededor de 30 segundos antes de que la luz indicadora se encienda definitivamente. Este retraso permitirá al filamento del klistrón alcanzar la temperatura de operación antes de aplicar el alto voltaje.

Advertencia: Cuando el interruptor MODE se pasa a la posición TUNE, la atenuación de potencia de microondas debe estar en 30 dB o más (0,2 mW o menos) para asegurar que el detector de microondas nunca sufra daños debido a niveles excesivos de potencia incidente. Los circuitos de seguridad incorporados en el puente están diseñados para proteger al detector de microondas de niveles excesivos de potencia en todos los modos de operación. Sin embargo, se recomienda emplear técnicas de operación prudentes para tener una mayor seguridad de que el detector nunca estará expuesto a niveles dañinos de potencia de microondas. Éstos están por encima de 20 mW. El medidor AFC OUT debe estabilizarse en el centro de la escala; si es necesario, se reajusta cuidadosamente el control FREQUENCY para fijar la lectura del medidor AFC OUT en la posición a media escala.

2. Observar el patrón del modo del klistrón en la pantalla del osciloscopio.
3. Girar el control FREQUENCY hasta que el *deep* de resonancia de la cavidad aparezca en el modo del klistrón y esté centrado en la pantalla del osciloscopio.
4. Ajustar el iris de la cavidad hasta que el extremo inferior del *deep* se acerque a la línea de base del patrón del modo.
5. Encender el interruptor REFERENCE ARM.
6. Girar el control REFERENCE ARM PHASE para obtener un patrón simétrico del modo en el osciloscopio.



Figura 4.6 Izquierda: Patrón de modo del klistrón observado en la pantalla del módulo del osciloscopio E-200A, después de la calibración del puente de microondas E-102. Se observa el “deep” de la cavidad rectangular E-231 sin muestra, centrado en el modo de oscilación del klistrón, lo cual indica una sintonización óptima del puente a la frecuencia de resonancia de la cavidad.

Derecha: Frecuencia de resonancia a la que se sintoniza la cavidad vacía E-231. La lectura se obtiene con un frecuencímetro 5342A de Hewlett-Packard conectado a J1205 (conector BNC) en la parte trasera del puente de microondas.

Nota: El circuito de protección del detector de microondas reduce momentáneamente la potencia de microondas cuando se mueve el interruptor MODE desde la posición TUNE a la posición OPER. De este modo, pasarán unos pocos segundos antes de que la potencia de microondas llegue a establecerse en su nivel de operación. La luz UNCALIB se encenderá durante este intervalo.

7. Apagar el interruptor REFERENCE ARM y colocar el interruptor MODE en la posición OPER.
8. El medidor AF COUT debe estabilizarse en el centro de la escala. Si es necesario, se reajusta ligeramente el control FREQUENCY para fijar la lectura del medidor AFC OUT en dicha posición.

Nota: Si el medidor AFC OUT se sale de escala o no responde a los ajustes del control FREQUENCY, entonces el AFC no se “enganchó” a la frecuencia de la cavidad en los pasos 2, 3 y 4. El control FREQUENCY no se ajustó con suficiente precisión antes de que el interruptor MODE se colocara en la posición OPER. Para corregir esta situación, se debe colocar el interruptor AFC en OFF y reajustar el control FREQUENCY a fin de centrar el deep de la cavidad en el modo principal del klistrón y para minimizar la desviación del medidor DET CURR simultáneamente. Luego, pasar el interruptor del control AFC a la posición NORM y verificar que la lectura del medidor AFC OUT siga al ajuste del control FREQUENCY cuando se cambia ligeramente. Finalmente, se ajusta con precisión el control FREQUENCY para centrar la lectura del medidor.

Si fue necesario un ajuste importante del control FREQUENCY, o si se presentan otras dificultades al tratar de alcanzar el “enganche” del sistema AFC, la operación futura podría facilitarse retornando a la posición TUNE del interruptor MODE y notando la posición correcta del *deep* de la cavidad en la pantalla del osciloscopio. En operaciones posteriores de afinación, ajustar el *deep* de la cavidad en la posición observada anteriormente antes de pasar el interruptor a la posición OPER.

Una vez establecido que el circuito AFC se ha “enganchado” y el control FREQUENCY ha sido fijado para obtener un cero (media escala) en la lectura del medidor AF COUT, pasar el interruptor REFERENCE ARM a la posición ON.

Nota: La lectura del medidor DET CURR bajo estas condiciones (es decir, el REFERENCE ARM en ON y la potencia en 30 Db aproximadamente) debería estar casi en el centro de la escala.

9. Ajustar el tornillo del IRIS COUPLER para fijar la lectura del medidor DET CURR exactamente en la posición de media escala.
10. Incrementar lentamente el control POWER hasta 200 *mW*, mientras se ajusta simultáneamente el tornillo del IRIS COUPLER de la cavidad para mantener al DET CURR a media escala.

El objetivo de este ajuste es acoplar la cavidad de muestra a la impedancia de la guía de ondas.

11. Disminuir lentamente el control POWER hasta la potencia de trabajo deseada, ajustando simultáneamente el tornillo del IRIS COUPLER a fin de mantener al DET CURR a media escala.

Normalmente se ejecutan todos estos pasos para poder obtener un espectro de RPE de alguna muestra bajo estudio, que previamente se ha colocado en una celda de cuarzo que se introduce en el centro de la cavidad (Varian-I, págs.1-17 y Varian-II, págs.1-22).

Capítulo 5

Programa Graphic EPR

Para poder mostrar los espectros obtenidos, manejarlos y calcular algunos datos relevantes a partir de ellos, se ha desarrollado un paquete computacional que puede hacerlo, editando y dejándolos listos para su impresión o almacenamiento. En este capítulo, mostraremos como se usa, sin entrar en los detalles de su desarrollo. Esto último se puede encontrar de forma explícita en la monografía: “Reconstrucción y Automatización de un Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica”, Da Silva.

5.1 Interfaz gráfica

En la Fig. 5.1 se muestra la interfaz gráfica del programa Graphic EPR y se especifican los componentes de la aplicación. La página de impresión que el programa genera en formato PDF se muestra en la Fig. 5.2.

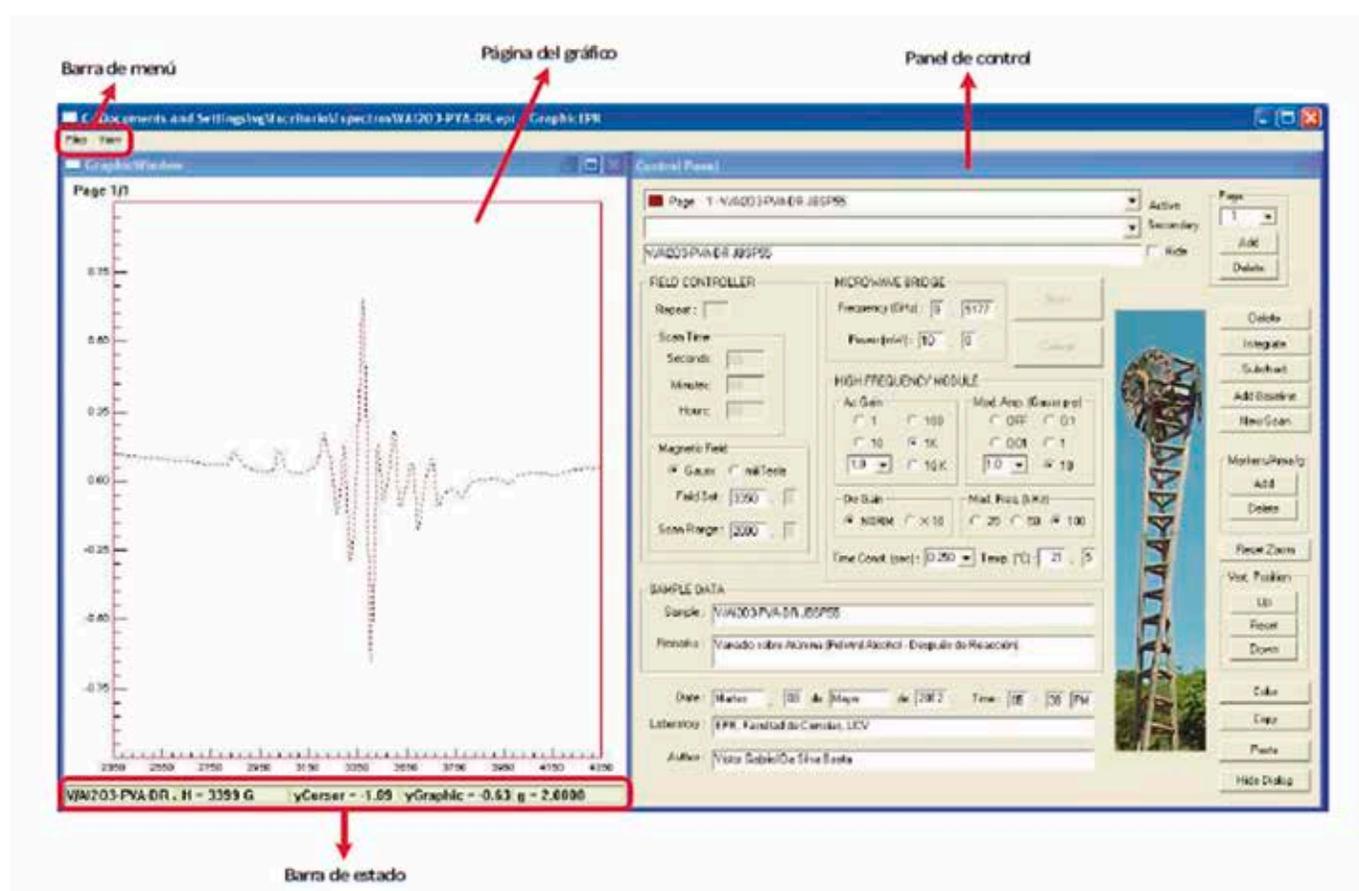


Figura 5.1 Componentes de la aplicación Graphic EPR. En la Fig. 5.3 se puede ver con detalle el panel de control (parte derecha)

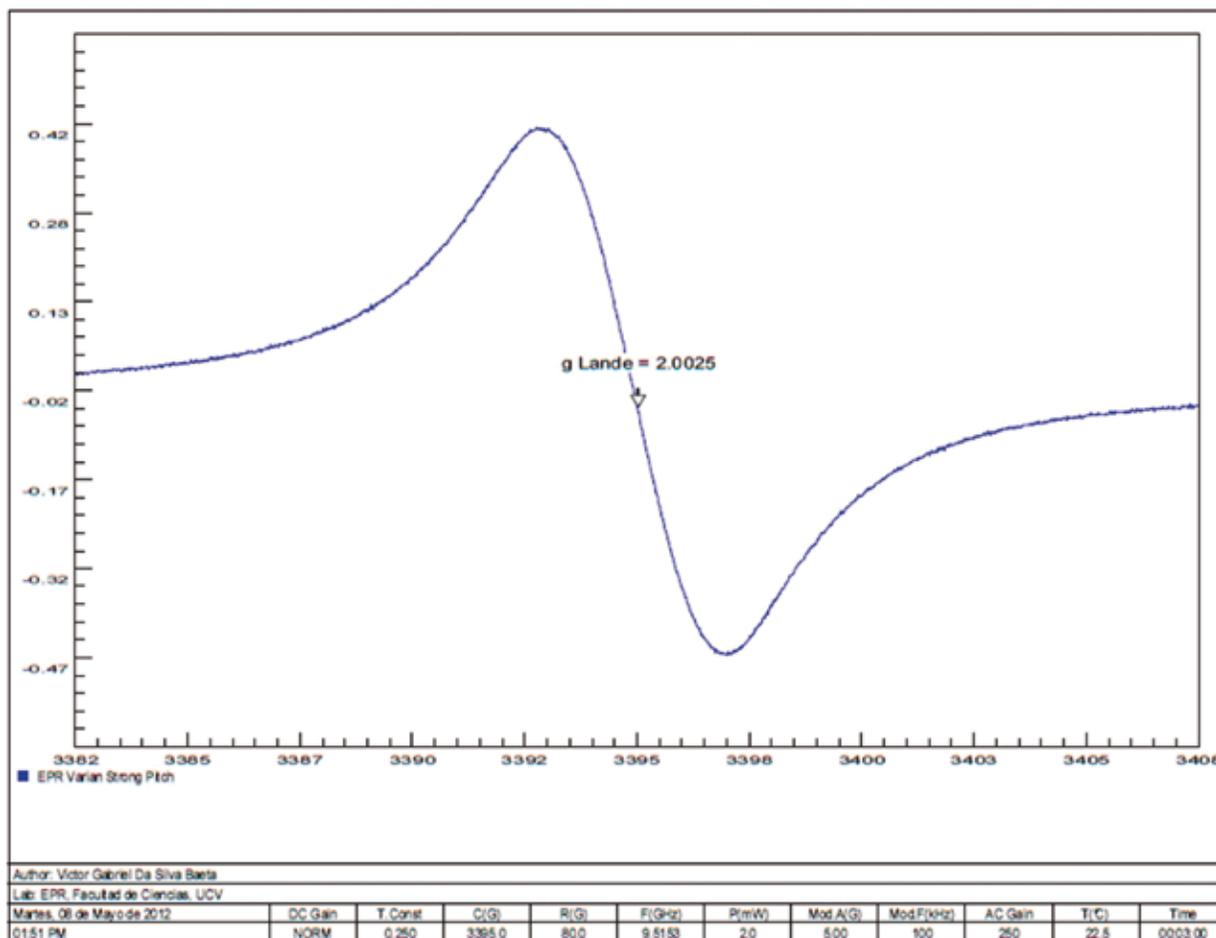


Figura 5.2 Página de impresión del programa Graphic EPR en formato PDF. El espectro corresponde a la muestra “Strong Pitch” (Dextrosa calcinada sobre un soporte de KCl) de Varian. El programa calcula automáticamente el factor giromagnético g del electrón según la posición del mouse, y el usuario podrá indicarlo en la página, si así lo desea, mediante la función Markers/Area/g del panel de control.

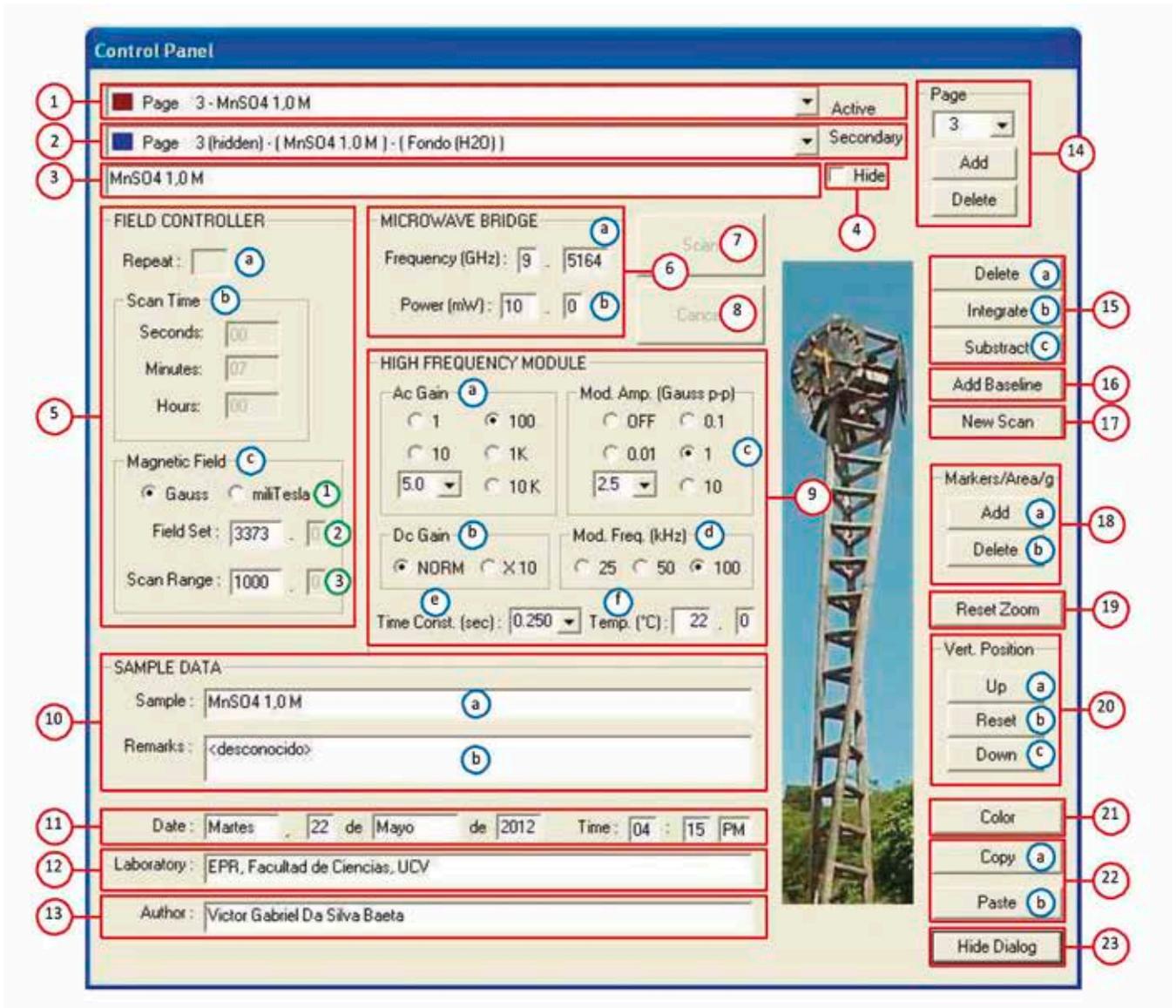


Figura 5.3 Componentes del panel de control de la aplicación Graphic EPR.

A continuación se describen cada una de las partes del panel de control, según la Fig. 5.3:

1. **ACTIVE** (espectro activo)

Permite al usuario seleccionar el espectro sobre el cual se realizarán posteriores operaciones, como borrar, integrar, restar, etc. En la página de graficación, el espectro activo se presenta como una curva punteada.

2. **SECONDARY** (espectro “sustraendo”)

Este campo se utiliza únicamente en una operación de resta y permite al usuario seleccionar el espectro que va a ser restado (punto a punto) del espectro activo.

3. **NAME** (nombre del espectro)

En este campo el usuario puede introducir el nombre de cada espectro y este nuevo nombre se actualizará automáticamente en los campos *Active* y *Secondary*.

El nombre por defecto es *Graph1*, *Graph2*, etc.

4. **HIDE** (ocultar espectro)

Activando esta opción, se puede ocultar un espectro particular de cualquier página de gráfico, permitiendo al usuario organizar todos los espectros en las distintas páginas de la manera más conveniente, antes de generar el formato de impresión.

5. **FIELD CONTROLLER** (módulo controlador de campo E-203B)

Este módulo contiene los datos relacionados con el barrido del campo magnético:

a) **Repeat** (barridos simples o repetidos)

En esta casilla es posible controlar el modo de operación para barridos simples o repetidos (automáticamente repetitivos). Si se requieren barridos repetidos, el usuario debe introducir un número entre 2 y 99.

Por defecto siempre se realizan barridos simples.

b) **Scan Time** (tiempo total de barrido)

Esta casilla permite al usuario especificar el tiempo total de barrido en horas, minutos y segundos. El barrido más corto por defecto es de 30 seg que corresponde a un barrido de exploración.

c) **Magnetic Field** (valor central y rango de barrido del campo magnético)

c 1) **Field Units** (unidades de campo magnético)

Se presentan dos botones mediante los cuales el usuario puede seleccionar la unidad de medida del campo magnético: *Gauss* o *miliTesla*. La unidad del campo magnético por defecto es el *gauss*.

c 2) **Field Set** (valor central del campo magnético)

En esta casilla se escribe el valor del campo magnético central indicado en los controles de FIELD SET del módulo controlador de campo E-203B.

Si el campo magnético se expresa en gauss, se deberá introducir un número entre 1 y 31111, pero si se expresa en miliTesla, el valor permitido estará comprendido entre 0,1 y 3111,1.

c 3) **Scan Range** (rango de barrido del campo magnético)

En esta casilla se escribe el valor de la mitad del ancho del campo magnético indicado en los controles de SCAN RANGE en el módulo controlador de campo E-203B. El programa utiliza este valor para generar la escala del eje horizontal del gráfico en la página de gráfico (ver Figs. 5.1 y 5.2). La escala es simétrica alrededor del valor central indicado en la casilla de *Field Set*; 50% del rango por debajo (lado izquierdo del gráfico o voltaje negativo de control del barrido externo) y 50% por encima (lado derecho del gráfico o voltaje positivo de control del barrido externo).

Si la unidad del campo magnético es el gauss, se deberá introducir un número entre 1 y 20 000, pero si la unidad de medida es el miliTesla, el número estará comprendido entre 0,1 y 2000,0.

6. **MICROWAVE BRIDGE** (puente de microondas E-102)

6 a) **Frequency** (frecuencia de microondas)

Esta sección incluye dos casillas que permiten al usuario especificar la frecuencia en *GigaHertz*, a la que opera el puente de microondas E-102 y con una precisión de cuatro decimales. El programa utiliza este valor para calcular el factor giromagnético (*g*) del electrón con cuatro decimales de precisión.

Una vez calibrado el puente de microondas E-102, se pasa el interruptor MODE a la posición OPER y se mide la frecuencia de operación directamente del conector BNC-J1205 en la parte trasera del puente de microondas, con el frecuencímetro 534A de Hewlett-Packard (ver el diagrama de interconexiones de la Fig. 3.9).

El programa permite introducir valores entre 8,8100 y 9,6000 *GHz*.

6 b) **Power** (potencia de microondas)

Esta sección presenta dos casillas en las cuales el usuario puede indicar con un decimal de precisión, la potencia a la que opera el puente de microondas E-102. La unidad de medida es el *miliWatt*. El valor se lee directamente del dial de POWER (*mW*) del puente.

El programa permite introducir valores entre 0,1 y 200,0 *mW*.

7. **SCAN** (comenzar el barrido)

Este es el botón que da inicio al barrido. Normalmente se encuentra deshabilitado. Para habilitarlo se presiona primero el botón *New Scan* y para iniciar el barrido se debe escribir primero en los campos *Field Set* y *Scan Range* los valores acordes con los ajustes del módulo controlador de campo E-203B, y luego se presiona *Scan*.

8. **CANCEL** (detener el barrido)

Presionando este botón el usuario puede cancelar el barrido en curso en cualquier momento.

9. **HIGH FREQUENCY MODULE** (módulo de alta frecuencia E-207)

a) **AC Gain** (ganancia AC de la señal RPE)

Presionando el cuadrado que despliega una lista (control fino, abajo, a la izquierda) y los botones multiplicadores (ajuste grueso), se puede seleccionar el ajuste de ganancia total del amplificador AC, indicado en el módulo de alta frecuencia E-207 a través de los interruptores rotativos de GAIN (Fig. 4.2, N° 2).

b) **DC Gain** (ganancia DC de la señal RPE)

Mediante unos botones multiplicadores, se puede indicar si la componente DC de la señal RPE fue incrementada por un factor de 10 en el módulo de alta frecuencia E-207 a través del interruptor de palanca de GAIN (Fig. 4.2, N° 2).

c) **Mod. Amp.** (Amplitud de modulación del campo magnético)

Oprimiendo un botón cuadrado desplegable, abajo a la izquierda (ajuste fino) y los botones multiplicadores (ajuste grueso), se puede seleccionar el ajuste de amplitud de modulación gauss $p-p$, indicado en el módulo de alta frecuencia E-207 mediante los interruptores rotativos de MODULATION (Fig. 4.2, N° 6).

d) **Mod. Freq.** (Frecuencia de modulación del campo magnético)

Mediante tres botones virtuales, se puede seleccionar la frecuencia de modulación y de detección en *kHz* del primer y segundo armónicos de la señal RPE, indicada en el módulo de alta frecuencia E-207 mediante el interruptor rotativo de FUNCTION (Fig. 4.2, N° 3).

e) **Time Const** (Constante de tiempo del filtro de la señal RPE)

Incluye un botón cuadrado desplegable que permite seleccionar la constante de tiempo, expresada en segundos, del filtro RC de segundo orden que minimiza el ruido de la señal RPE. De esa manera queda registrado en los datos que guarda el programa. Independientemente, esto se lleva a cabo en el módulo de alta frecuencia E-207 mediante el interruptor rotativo de TIME CONSTANT (Fig. 4.2, N° 8).

f) **Temp.** (Temperatura)

Presenta dos casillas en las que el usuario introduce con una cifra decimal, la temperatura en °C a la que opera el espectrómetro.

10. **SAMPLE DATA** (datos sobre la muestra)

a) **Sample** (nombre de la muestra) Especifica el nombre de la muestra.

b) **Remarks** (comentarios)

En esta casilla el usuario puede escribir comentarios sobre la muestra en estudio. El programa también permite escribir comentarios por cada espectro.

11. **DATE AND TIME SETTINGS** (fecha y hora del espectro)

El programa fija automáticamente la fecha (*Date*) y la hora (*Time*) de cada barrido realizado, que previamente se ha escrito en la hoja de datos de inicio.

12. **LABORATORY** (nombre del laboratorio)

En esta casilla el usuario especifica el lugar en donde se está registrando el espectro.

13. **AUTHOR** (nombre del autor)

Es la casilla en donde el usuario puede registrar el nombre del operador del espectrómetro RPE.

14. **PAGE** (añadir ó quitar páginas)

Mediante los botones *Add* y *Delete* el usuario puede añadir o quitar páginas al proyecto a conveniencia. Adicionalmente, las páginas añadidas se muestran en una lista, lo que permite seleccionar a voluntad cualquiera de ellas.

15. **OPERACIONES CON RELACIÓN A LOS ESPECTROS**

a) **Delete** (borrar espectros)

Este botón permite al usuario borrar un espectro no deseado. La operación sólo se aplica sobre la curva seleccionada como espectro activo.

b) **Integrate** (integrar espectros)

Presionando este botón el usuario puede integrar la curva seleccionada en la lista de espectro activo. La curva resultante se muestra en la misma página del espectro que fue integrado, y el nombre por defecto aparece automáticamente en las listas *Active* y *Secondary* con la siguiente forma:

Trace a, Integral (nombre); donde nombre puede tener las siguientes formas por defecto y a, b, ... son letras consecutivas generadas por el programa:

Nombre = *Graphx*, si se trata de la integral de un espectro.

Nombre = *Traceb. (Graphx) – (Graphy)*, si se trata de la integral de una resta de espectros.

Nombre = *Trace b. (Graphx) – (Trace b. Baseline (Graphy))*, si se trata de la integral de una resta en donde el sustraendo es una línea de base.

c) **Substract** (restar espectros)

Mediante este botón el usuario puede realizar restas entre espectros. Para realizar correctamente una resta se debe seleccionar al espectro minuendo como activo y al espectro sustraendo como secundario, entonces: *espectro minuendo – espectro sustraendo = espectro diferencia*.

El resultado de la resta se muestra como un espectro en la misma página y el nombre por defecto aparece automáticamente en las listas *Active* y *Secondary* con la siguiente forma:

Traza a. (nombre1)–(nombre2), donde *nombre 1* y *nombre 2* pueden adoptar las siguientes formas por defecto:

nombre 1 = Graphx y *nombre 2 = Graphy*, si se trata de la resta entre dos espectros (*Graphy* puede ser, por ejemplo, el espectro de fondo del porta muestras vacío).

Nombre 1 = *Graphx* y nombre 2 = *Trace b. Baseline (Graphy)*, si se trata de la resta entre un espectro y una línea de base.

donde *a, b* son números consecutivos asignados por el programa.

16. **ADD BASELINE** (corrección de línea de base)

Haciendo uso de una ventana de diálogo “modal” el usuario puede seleccionar entre dos métodos de creación de línea de base:

Multi-línea

La línea de base es una línea poligonal (segmentos de recta).

Trazador cúbico

La línea se construye mediante arcos de parábola (polinomios de hasta grado tres).

17. **NEW SCAN** (realizar un nuevo barrido)

Este botón permite habilitar los campos relacionados con el tiempo y el número de barridos, donde el botón *Scan* da inicio al barrido.

18. **MARKERS/AREA/g** (agregar etiquetas, área bajo la curva y factor g de Landé)

Mediante una ventana de diálogo “no modal”, el usuario puede indicar en la página del gráfico (y de impresión) mediante una pequeña leyenda, el factor giromagnético (g) y el área bajo la curva del espectro seleccionado en la lista *Active*.

Adicionalmente, la ventana de diálogo también permite al usuario escribir otras etiquetas que se mostrarán luego en la página del gráfico (y de impresión), pudiendo agregar flechas si conviene. Este campo se utiliza para escribir comentarios sobre el espectro o para indicar otros parámetros relacionados con el barrido.

a) **Add**

Para tener acceso a la ventana de diálogo, el usuario debe presionar el botón *Add* y a continuación el programa dibujará sobre la página del gráfico una pequeña flecha que se mueve con el mouse, luego debe colocar la flecha sobre un punto o una región de interés del espectro de trabajo y hacer clic sobre el botón izquierdo del mouse. El programa calculará el factor g de Landé y lo mostrará con una precisión de cuatro decimales sobre uno de los botones de la ventana de diálogo, de manera que al presionar sobre el botón, escribirá este valor en la página del gráfico justo encima de la flecha. En el caso del área, al presionar sobre el botón correspondiente, el usuario podrá seleccionar dos puntos del espectro, para que el programa calcule mediante una integral definida el área bajo la curva entre esos dos puntos. Este valor se mostrará en la página del gráfico con una aproximación de hasta seis decimales.

Para finalizar la colocación de etiquetas el usuario debe hacer clic sobre el botón derecho del mouse.

b) **Delete**

Este botón permite al usuario borrar etiquetas no deseadas de la página del gráfico, para lo cual debe presionar sobre el botón *Delete*, luego posicionar el mouse sobre la etiqueta que desea eliminar y hacer clic sobre el botón izquierdo del *mouse*. Cuando el puntero del mouse esté exactamente sobre la etiqueta, la misma se tornará de color verde.

19. **RESET ZOOM** (cancelar el zoom activo)

Con este botón se cancela el zoom activo para regresar al modo de visualización inicial en el que se observa toda la gráfica.

20. **VERT. POSITION** (posición vertical de la gráfica)

a) **Up**

Este botón desplaza toda la gráfica hacia arriba.

b) **Reset**

Con este botón se devuelve la gráfica a su posición vertical inicial.

c) **Down**

Mediante este botón se desplaza toda la gráfica hacia abajo.

21. **COLOR** (color del espectro activo)

Utiliza la paleta de colores de *Windows* para seleccionar el color del espectro activo.

22. **OPCIONES DE EDICIÓN**

a) **Copy** (copiar)

Con este botón es posible generar una tabla de valores en formato de texto que se guarda en el portapapeles de *Windows*, de manera que los datos se encuentren disponibles para ser utilizados en aplicaciones como *Graphic EPR*, *Excel* y *Matlab*.

b) **Paste** (pegar)

Al presionar este botón se toman los datos que se encuentran en el portapapeles de *Windows* y genera una gráfica a partir de ellos. Los datos deben ser compatibles con el formato de lectura de *Graphic EPR*, de lo contrario se mostrará un mensaje de error.

23. **HIDE DIALOG** (ocultar el panel de control)

Este botón se emplea para que aparezca nuevamente el panel de control al hacer doble clic en cualquier parte de la página del gráfico, o seleccionar la opción directamente de *View* en la barra de menú.

5.2 Prueba del espectrómetro E-104A y del programa Graphic EPR

A continuación se muestran una serie de espectros obtenidos con el espectrómetro E-104A y con el programa diseñado, con el fin de mostrar el correcto funcionamiento de ambos.

Primero se establecen comparaciones entre los espectros obtenidos con un espectrómetro moderno y con el espectrómetro E-104A automatizado con el programa Graphic EPR. Después se muestra que a partir de una operación entre espectros se pueden eliminar de forma satisfactoria las interferencias debidas a impurezas en las paredes de la cavidad y en el portamuestras. Finalmente, mediante comparaciones entre los espectros obtenidos de una misma muestra a distintas concentraciones, se prueban los límites en la resolución del instrumento.

En la Fig. 5.4 se observa de forma clara la coincidencia (en cuanto a forma) entre los espectros, los cuales fueron obtenidos con un espectrómetro moderno marca Bruker y el espectrómetro E-104A con el programa incorporado. Es importante recordar que la tecnología del espectrómetro E-104A es de los años 70. En la Fig. 5.5, se puede apreciar que los espectros son parecidos. Las pequeñas diferencias son debidas a la evolución de la muestra en el tiempo que estuvo almacenada. Con el espectrómetro E-104A y el programa diseñado se logró obtener 6 líneas adicionales en la Fig. 5.6, que no se lograron resolver con el espectrómetro de comparación. Nuevamente, en la Fig. 5.7 la diferencia entre los espectros se debe a la evolución de la muestra, ya que la misma estuvo almacenada durante un año. En todos los casos la relación entre la señal y el ruido es mejor en el espectrómetro E-104A.

Las Figs. 5.8 y 5.9 son la prueba de que se puede tomar un espectro de fondo (espectro del portamuestras vacío) y restárselo al espectro de la muestra para obtener una línea de base pura, sin las interferencias debidas a las impurezas que siempre están presentes, ya sea en la cavidad o en el material del porta muestras, si éste último no es de cuarzo. En todas las muestras se logró una línea de base pura casi horizontal, con excepción de la muestra $[Co(TMEDA)2TPQX](PF6)3$ de la Fig. 5.9, en donde se requiere la aplicación de alguno de los métodos de corrección de línea de base para obtener una línea de base pura.

En las Figs. 5.10 y 5.11 se puede apreciar una relación de señal a ruido alta para las distintas concentraciones de $MnSO_4$. El límite del instrumento en cuanto a resolución se alcanza para una concentración de 5×10^{-5} Molar y con una ganancia de 250 000. Para concentraciones menores o ganancias mayores el ruido es excesivo. El límite en la resolución del espectrómetro reconstruido es del mismo orden que el límite según las especificaciones del fabricante.

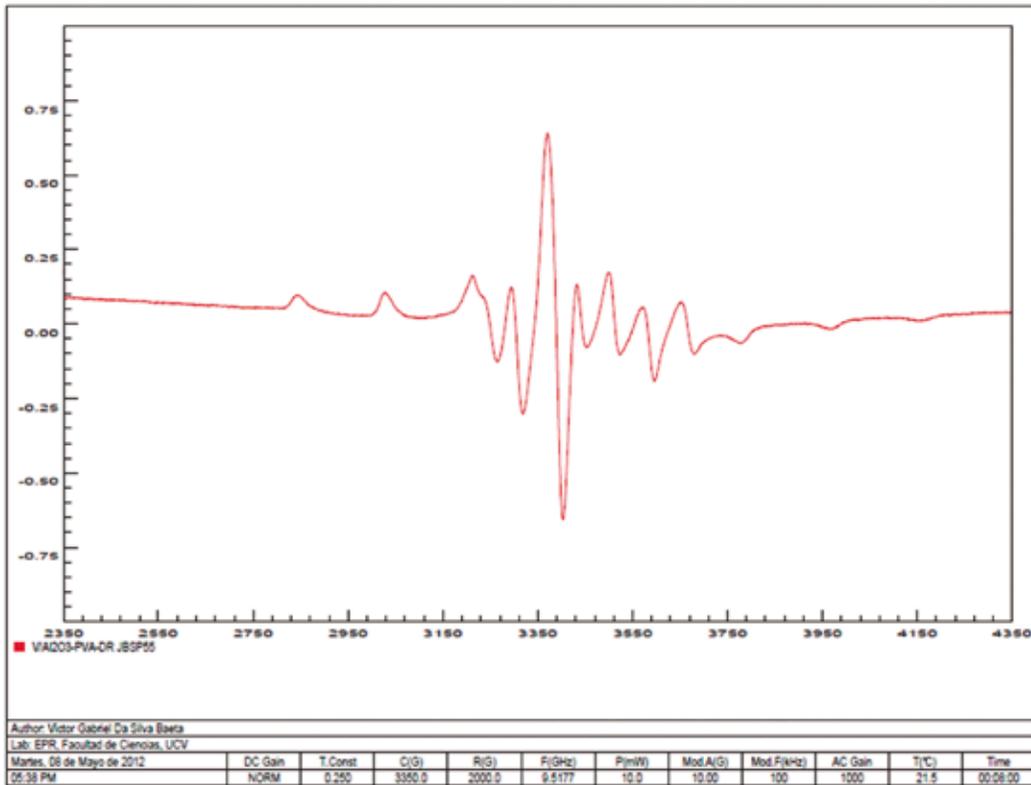
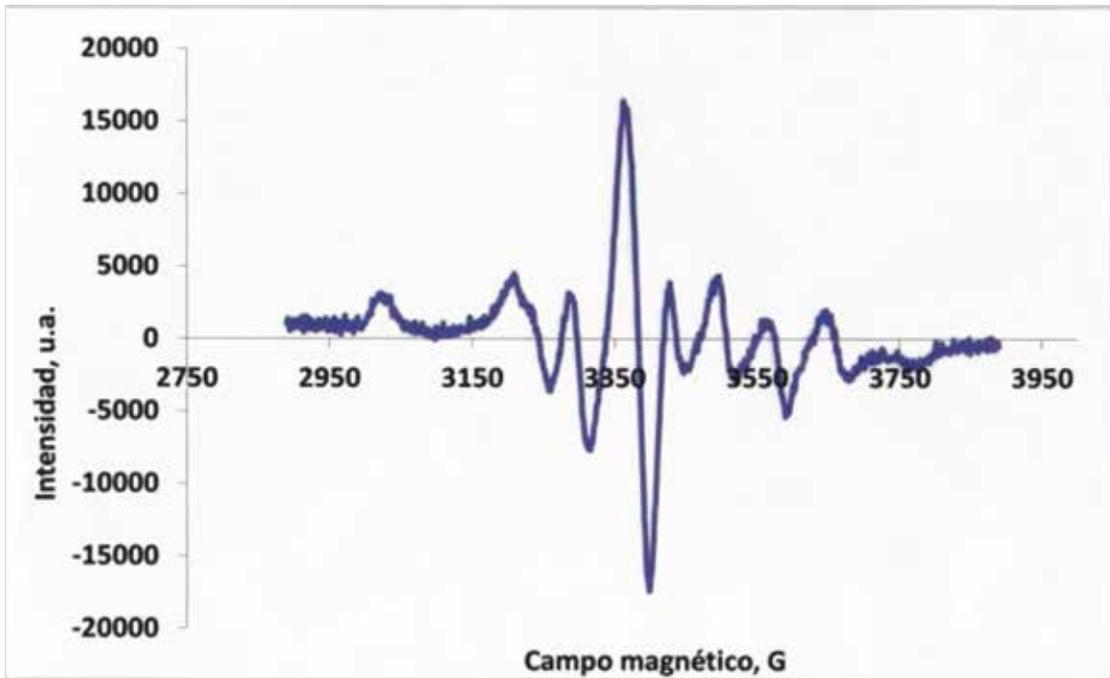


Figura 5.4 Espectro RPE de vanadio sobre alúmina en solución de polivinil alcohol, después de reaccionar (JBSP55). En la parte superior se muestra el espectro obtenido en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) (con un espectrómetro RPE moderno y en la parte inferior, el espectro obtenido con el espectrómetro RPE de Varian, línea E, modelo E-104A, que fue actualizado, y utilizando el programa diseñado, Graphic EPR.

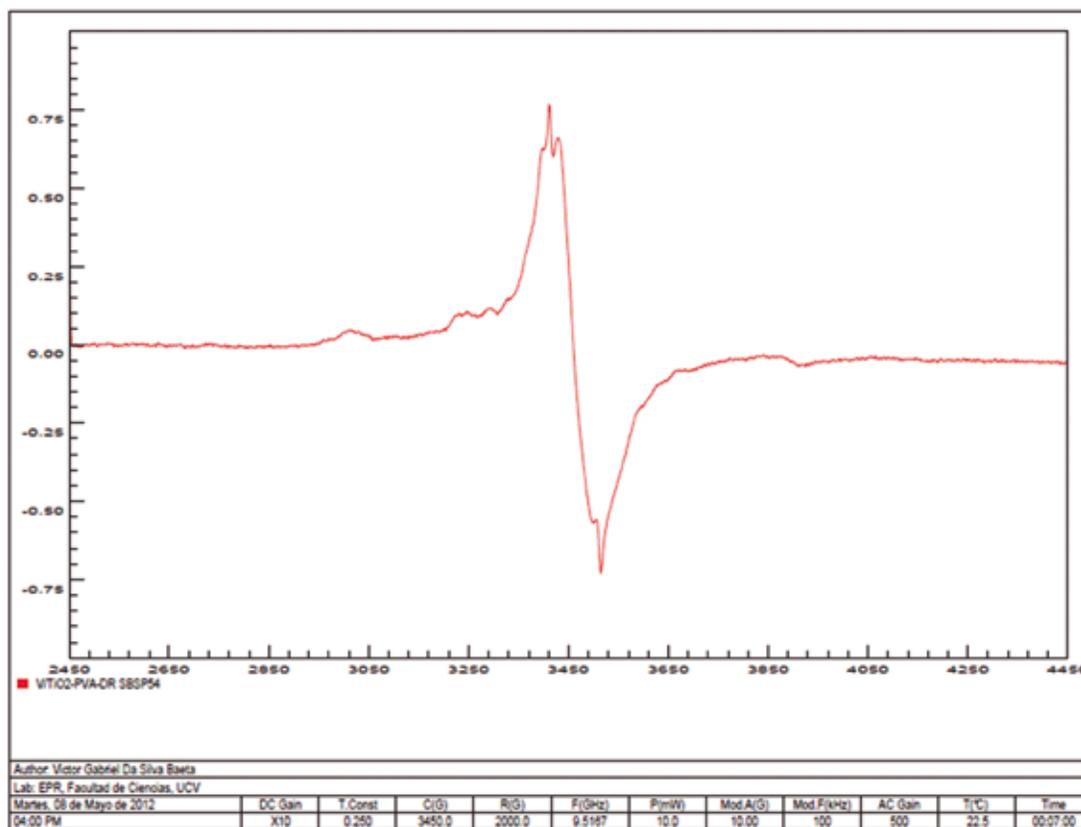
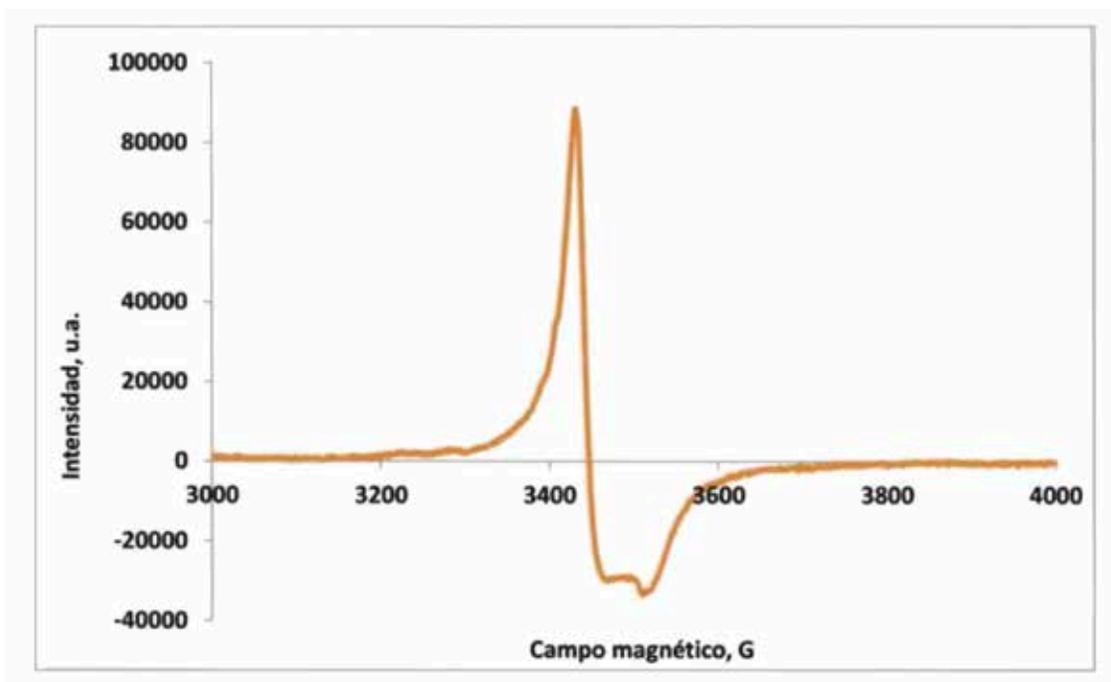


Figura 5.5 Espectro RPE de vanadio sobre dióxido de titanio en solución de polivinil alcohol, después de reaccionar (SBSP54). En la parte superior se muestra el espectro obtenido en el IVIC y en la parte inferior, el espectro obtenido con el espectrómetro, reconstruido y utilizando el programa Graphic EPR

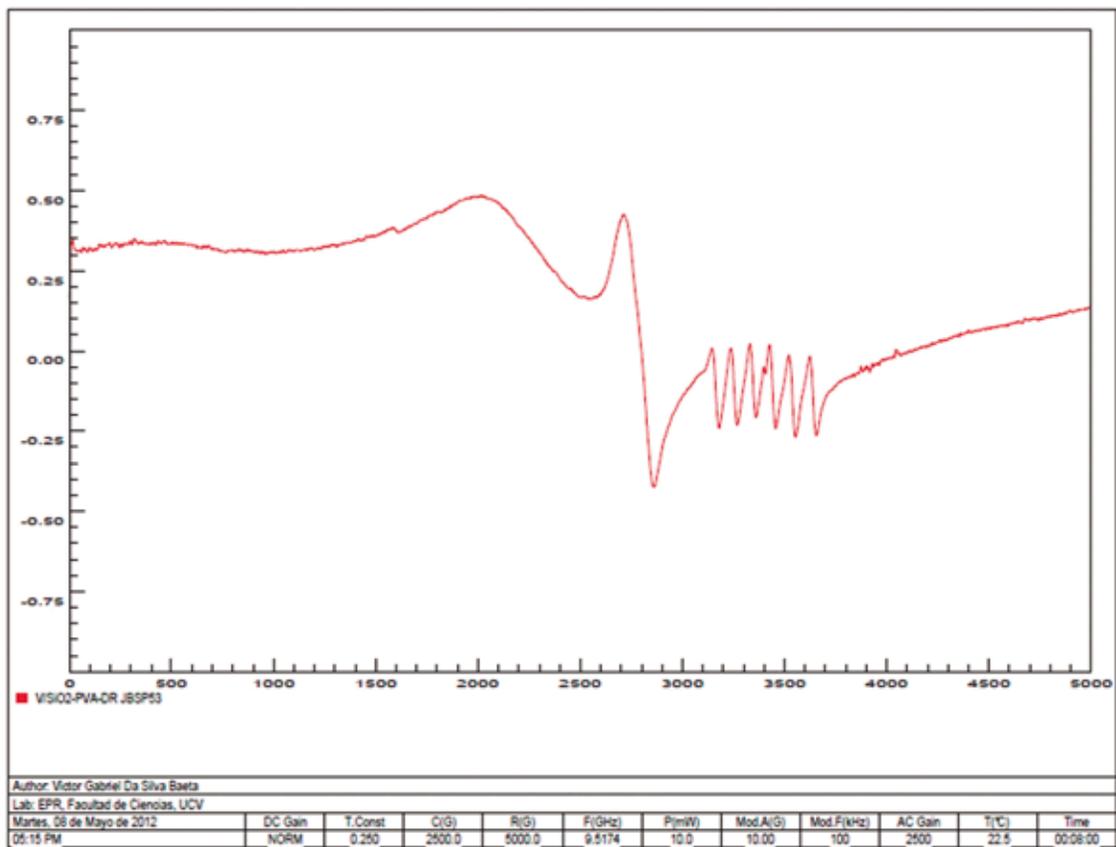
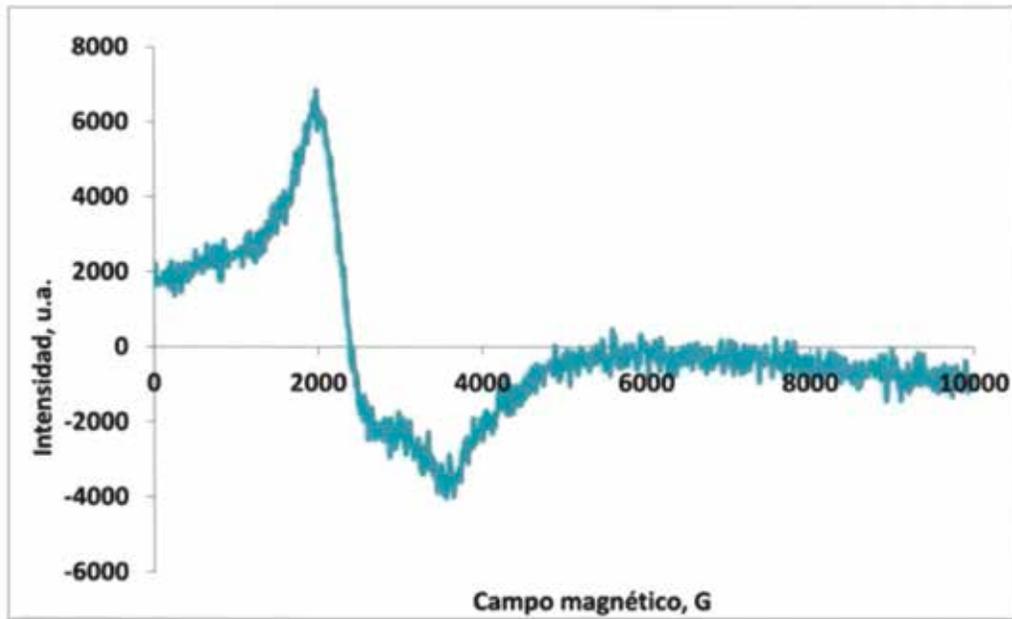


Figura 5.6 Espectro RPE de vanadio sobre sílica en solución de polivinil alcohol, después de reaccionar (JBSP53).

En la parte superior se muestra el espectro obtenido en el IVIC y en la parte inferior, el espectro obtenido con el espectrómetro, reconstruido y utilizando el programa Graphic EPR. Las diferentes formas entre ellos son debidas a la evolución química con el tiempo, entre una y otra, luego de un año de almacenamiento.

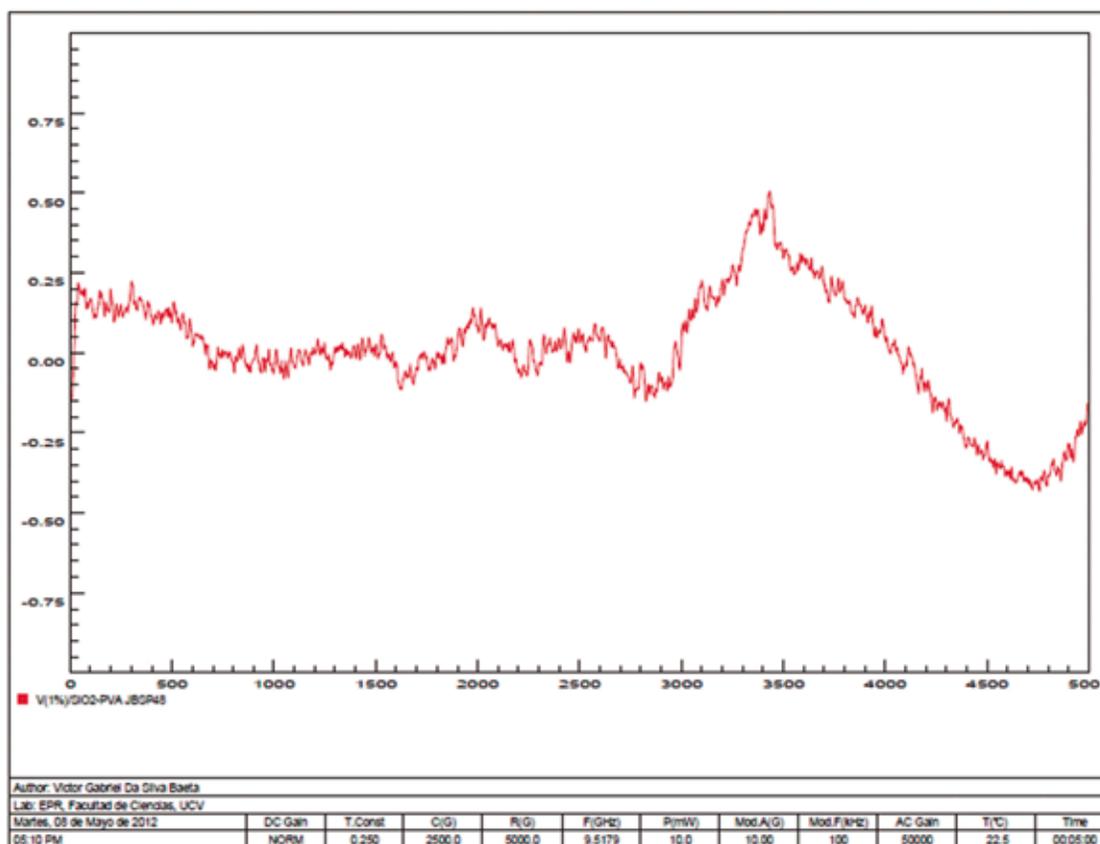
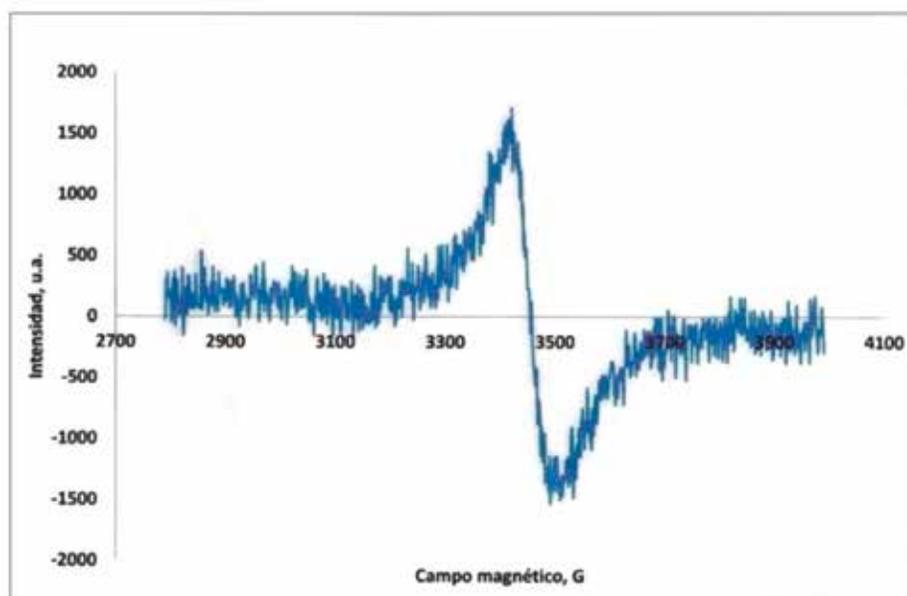


Figura 5.7 Espectro RPE de vanadio (1%) sobre sílica en solución de polivinil alcohol (JBS48). En la parte superior se muestra el espectro obtenido en el IVIC y en la parte inferior, el espectro obtenido con el espectrómetro reconstruido y utilizando el programa Graphic EPR.

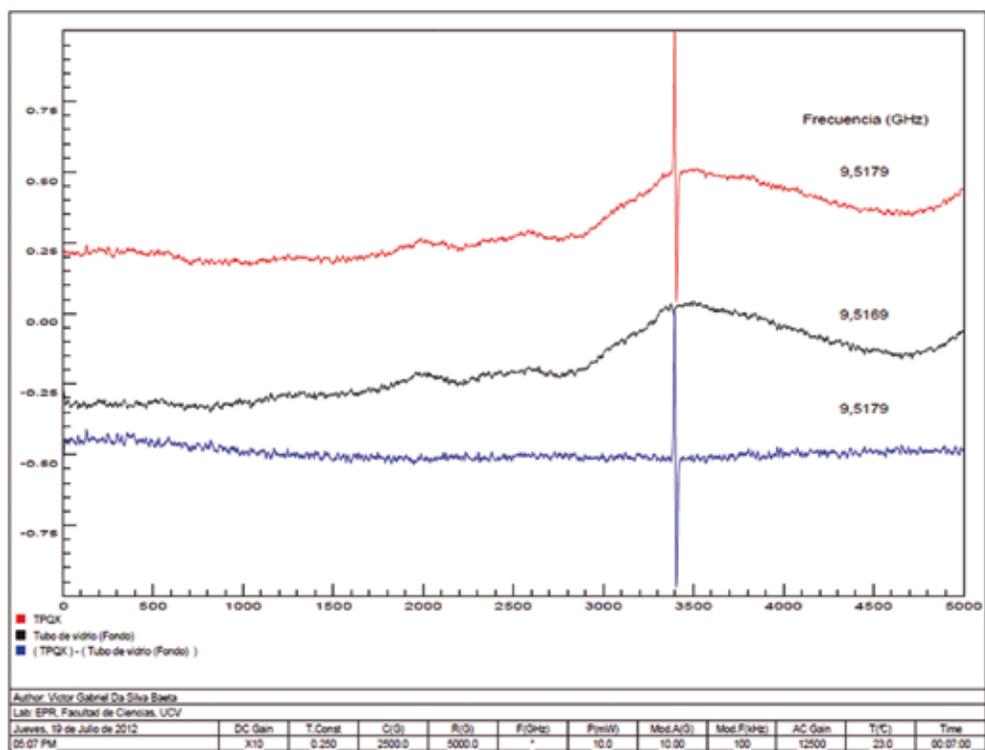
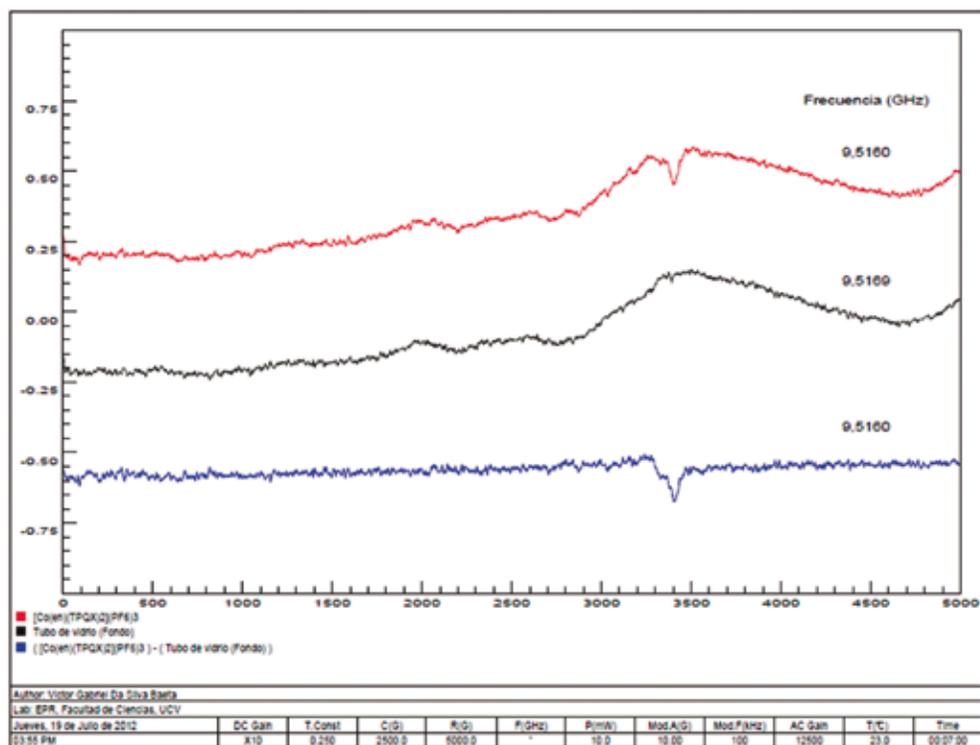


Figura 5.8 Espectros RPE de $[Co(en)(TPQX)_2](PF_6)_3$ y $TPQX$, con sus respectivos espectros de fondo (tubo de vidrio vacío) y las restas de ambos.

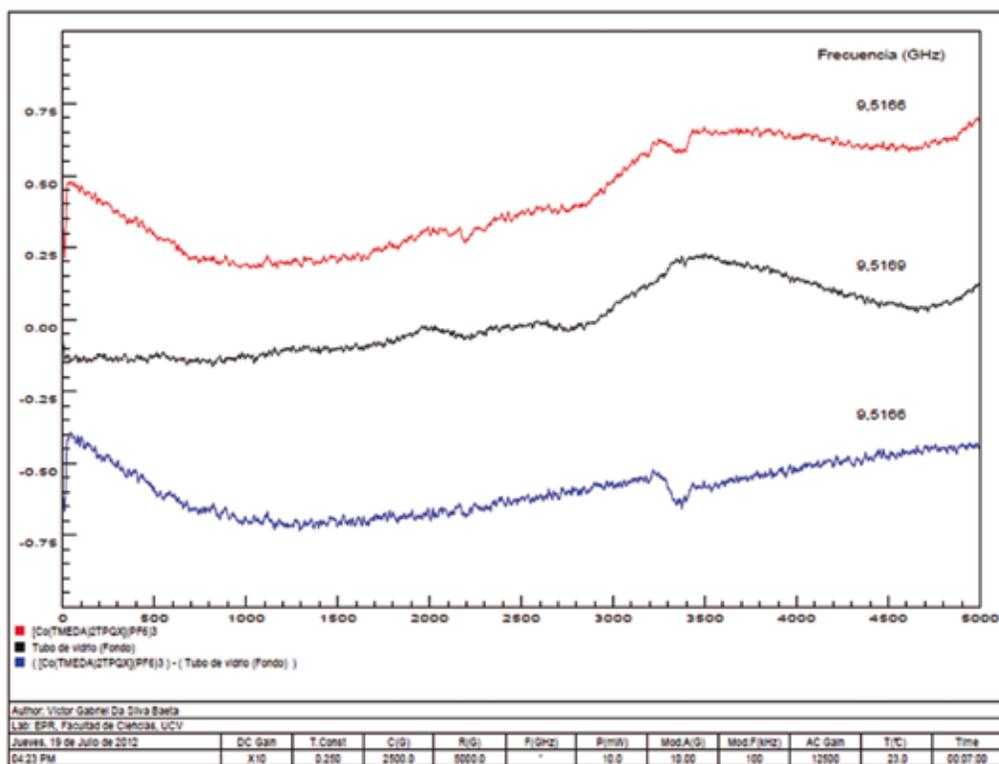
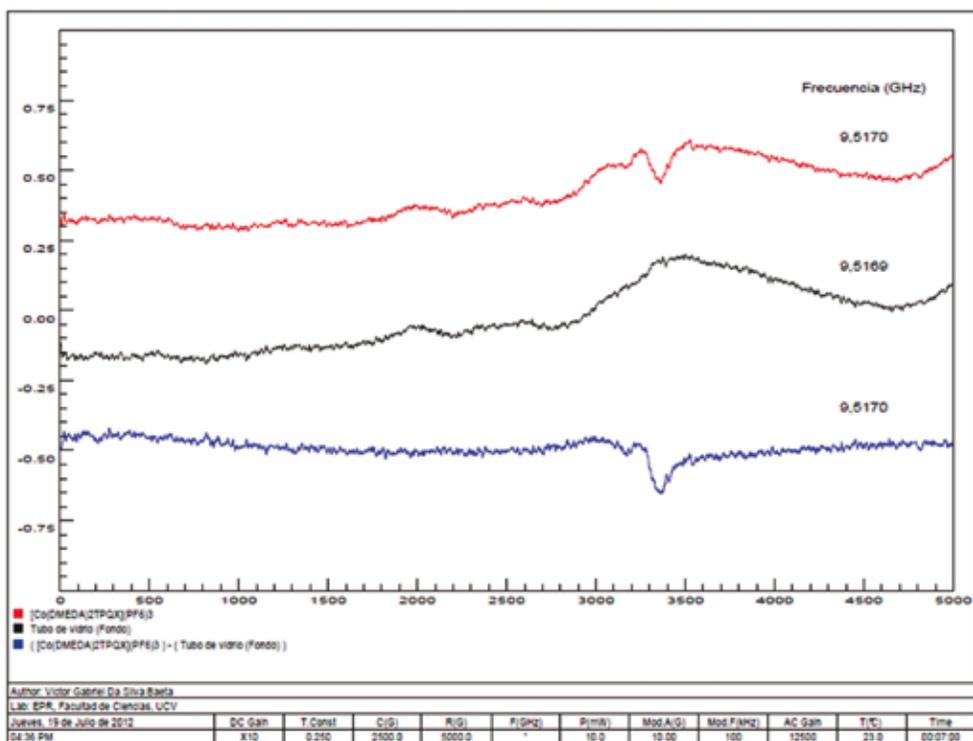


Figura 5.9 Espectros RPE de $[Co(DMEDA)2TPQX](PF_6)_3$ y $[Co(TMEDA)2TPQX](PF_6)_3$, con sus respectivos espectros de fondo (tubo de vidrio vacío) y las restas de ambos.

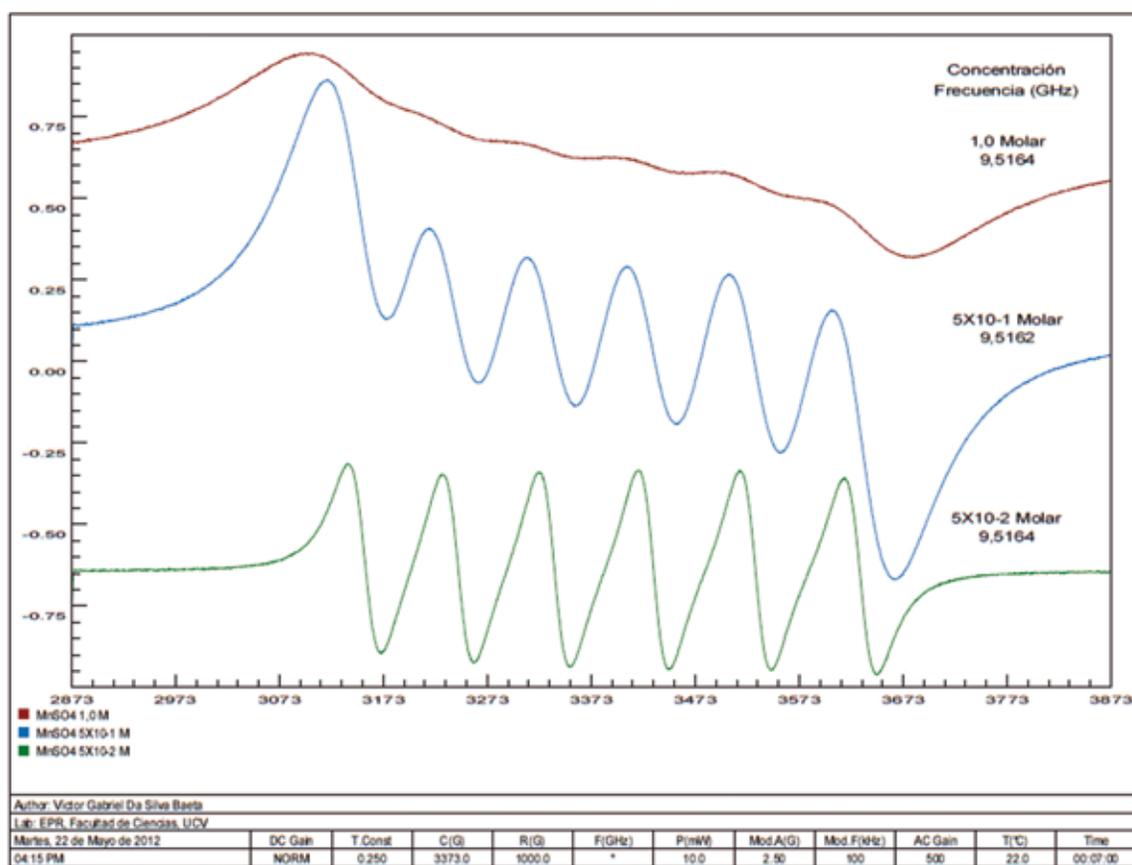


Figura 5.10 Espectros RPE de MnSO_4 para las concentraciones 1,0 5×10^{-1} y 5×10^{-2} molar.

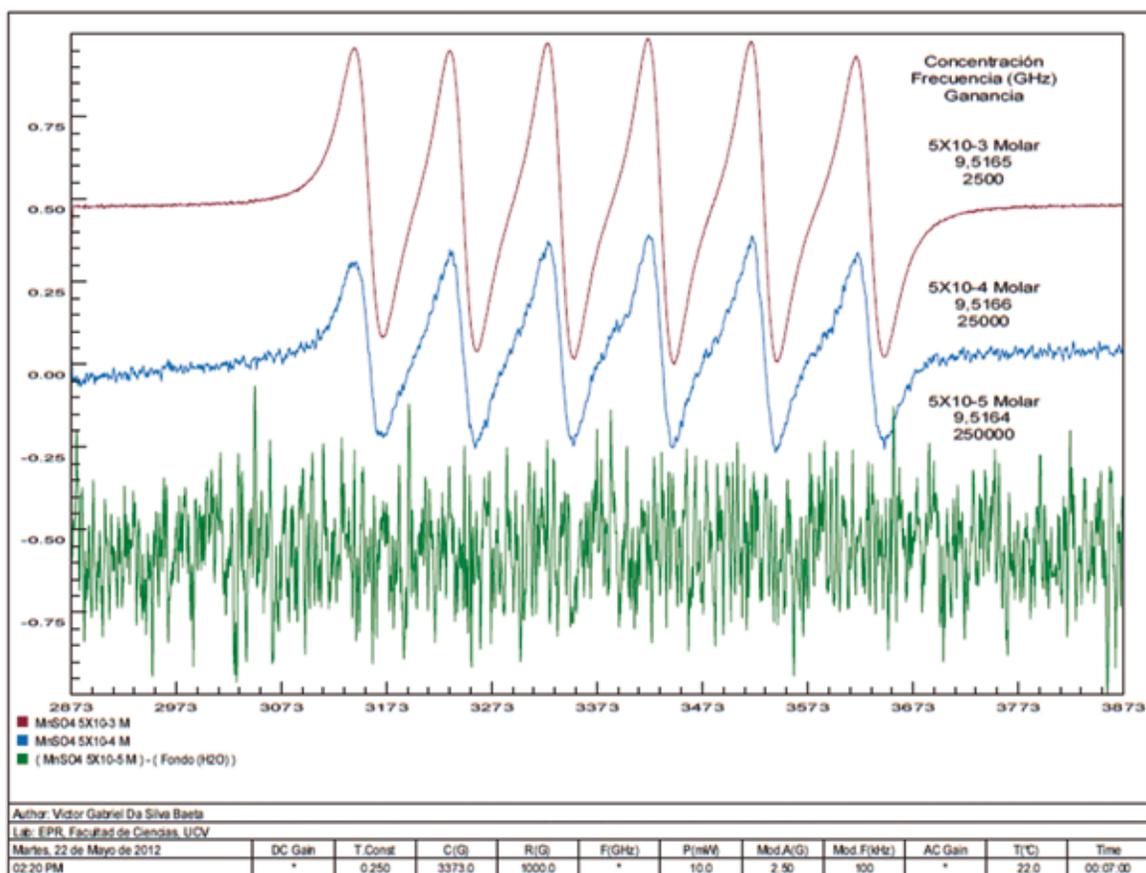


Figura 5.11 Espectros RPE de MnSO₄ para las concentraciones 5 X 10⁻³, 5 X 10⁻⁴ y 5 X 10⁻⁵ molar.

Bibliografía

- Burden, Richard L., Faires, J. Douglas (1996). *Análisis Numérico*, 2° edición, Grupo Editorial Iberoamérica.
- Cohen, Claude-Tannoudji; Diu, Bernard; Laloë Franck (1977). *Quantum Mechanics*, Volumen 1, John Wiley & Sons.
- Cohen, Claude-Tannoudji; Diu Bernard; Laloë, Franck (1977). *Quantum Mechanics*, Volumen 2, John Wiley & Sons.
- Da Silva, Víctor. "Reconstrucción y Automatización de un Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica". Trabajo especial de grado para la Licenciatura en Física (Julio 2013). Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- Eisberg, Robert; Resnick, R. (1978). *Física Cuántica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*, Editorial Limusa, México.
- McMillan, Juan A. (1975). "Paramagnetismo Electrónico", Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Departamento de Asuntos Científicos, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía N° 14, Washington.
- Microsoft Corporation, "Microsoft Platform Software Development Kit" (Abril, 1998).
- National Instruments-I, "Lab-PC User Manual", número de parte 320502B-01 (Junio, 1996).
- National Instruments-II. "NI-DAQ Function Reference Manual for PC Compatibles", versión 6.6 (Agosto, 1999).
- National Instruments-III. "NI-DAQ User Manual for PC Compatibles", versión 6.9.1 (Febrero, 2001).
- Poole Charles P. Jr. (1983). *Electron Spin Resonance*, 2° edición, John Wiley & Sons.
- Varian I. "E-LINE CENTURY SERIES EPR Spectrometer System Operator's Manual", publicaciones 87-125-107, 87-125-207 y 87-125-307 (1975)
- Varian II. "E-LINE CENTURY SERIES EPR Spectrometer System Model E-104A", publicaciones 87-125-108 y 87-125-208 (1975).
- Zambrano, G.; Alfredo, E. "Sistema Integrado de Adquisición de datos en RPE para la Simulación de Espectros y el Ajuste de Parámetros", Trabajo de grado de Maestría en Física, Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (Octubre 2003).

