

Lucrarea nr 4.

Rezonanță electronică de spin (RES)

Scopurile lucrării:

1. înțelegerea analizei spectrelor RES ale radicalilor liberi
2. interpretarea spectrului RES a sării de potasiu a anionului bifenil

Noțiuni teoretice

Ramura spectroscopiei în care sisteme moleculare paramagnetice absorb radiații de microunde poartă denumirea de “Rezonanță Paramagnetică Electronică”(RPE), “Rezonanță Electronică de Spin” (RES) sau “Rezonanță Magnetică Electronică”(RME). Aceste denumiri sunt echivalente și pur și simplu accentuează diferite aspecte ale aceluiași fenomen care cere prezența în proba supusă studiului unui moment cinetic. Acest moment cinetic poate fi de spin și datorat electronilor neîmperecheați ai atomilor și moleculelor sistemelor studiate sau orbital corespunzător orbitalilor p, d sau f ai atomilor în stare gazoasă sau făcând parte din molecule diferite. Formal, RPE este denumirea cea mai generală, deoarece unele sisteme pot fi paramagnetice fără a avea spini electronici neîmperecheați.

Sisteme tipice care pot fi studiate prin RES sunt:

1. *Radicali liberi* în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Prin radical liber se înțelege o moleculă care are un electron neîmperecheat.
2. *Defecte punctuale* (imperfecțiuni localizate în cristale). Cele mai cunoscute defecte din această clasă sunt centrii F din cristale și sticle și presupun prezența unui electron și a unei vacanțe ionice. De asemenea, absența unui electron (echivalent cu o "vacanță pozitivă") poate conduce la un comportament paramagnetic.
3. *Biradicali*. Aceștia sunt molecule ce conțin doi electroni neîmperecheați, suficient de depărtați unul de altul, astfel încât interacțiunea lor să fie foarte slabă.
4. *Sisteme cu stare fundamentală de triplet*, având doi electroni neîmperecheați interacționând puternic. Câteva dintre aceste sisteme moleculare sunt stabile dar cele mai multe se obțin prin excitări termice sau optice.
5. *Sisteme cu trei sau mai mulți electroni neîmperecheați*.
6. *Cei mai mulți ioni ai metalelor tranziționale și ai pământurilor rare*.
7. *Sisteme cu electroni de conducție* (metale și semiconductori).

Electronii neîmperecheați pot apărea în pături electronice incomplete, cum ar fi orbitalii d ai ionilor metalelor tranziționale, sau în orbitalii moleculari superiori ai moleculelor paramagnetice (radicali).

Electronul în câmp magnetic

Electronul are un moment cinetic de spin cu valoarea numerică $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$, unde $S = 1/2$ este numărul cuantic cinetic de spin. Momentului cinetic de spin S îi corespunde un moment magnetic de spin μ_e orientat în sens opus datorită sarcinii electrice negative a electronului.

Interacțiunea momentului magnetic de spin al electronului cu câmpul magnetic B_0 este descrisă de Hamiltonianul Zeeman electronic:

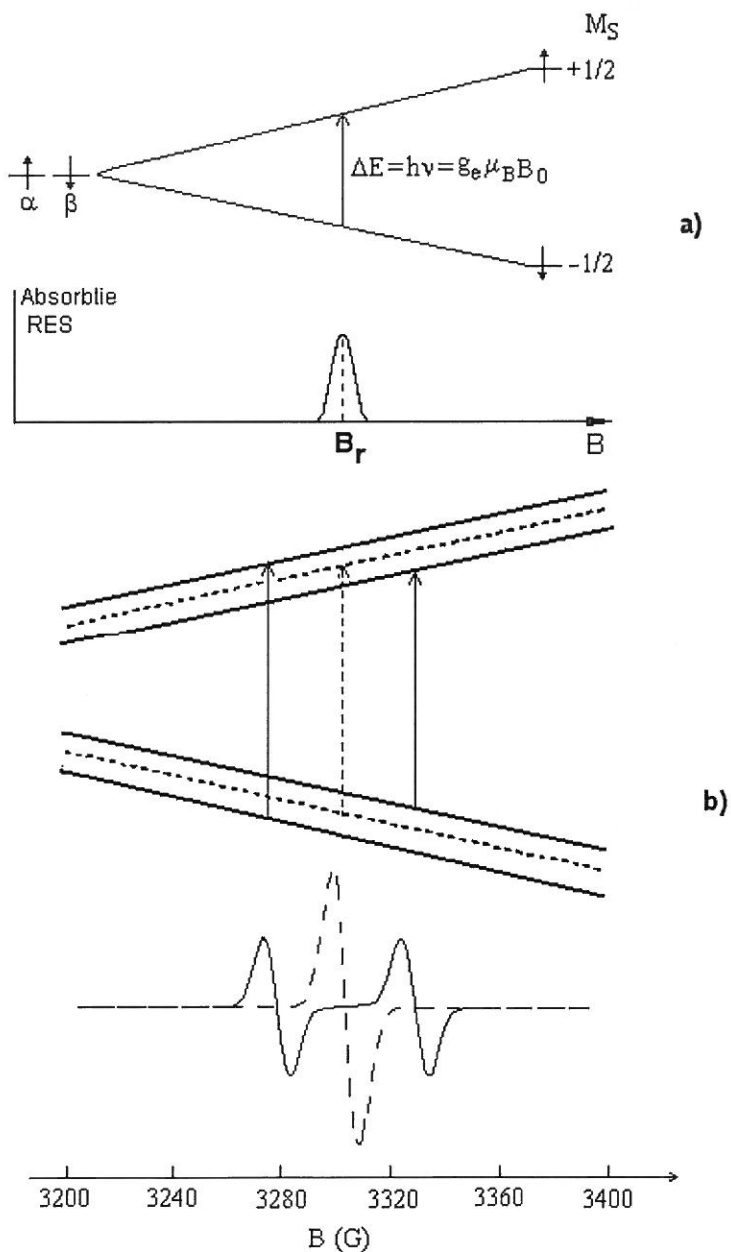


Fig.1. a) Diagrama nivelurilor energetice pentru un electron liber aflat în câmp magnetic static b) Diagrama nivelurilor energetice și spectrul RES pentru un paramagnet cu $S=1/2$ și $I=1/2$. Liniile întrerupte corespund absenței interacțiunii hiperfine ($I=0$)

$$\mathbf{H} = -\boldsymbol{\mu}_e \mathbf{B}_0$$

Considerând că direcția câmpului static \mathbf{B}_0 este aleasă prin convenție ca axă Oz, Hamiltonianul Zeeman devine:

$$\mathbf{H} = -\mu_z \mathbf{B}_0 = g_e \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S}_z$$

unde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ este magnetonul Bohr electronic. În câmp magnetic static \mathbf{B}_0 starea

electronică fundamentală se despică în $2S+1$ nivele Zeeman caracterizate de numărul cuantic magnetic de spin M_S ($M_S = -S, -S+1, \dots, S$). Separarea acestor nivele depinde de tăria câmpului magnetic aplicat. Pentru electronul liber, M_S poate lua valorile $\pm 1/2$ și caracterizează cele două stări Zeeman ale electronului, $|\alpha\rangle$ respectiv $|\beta\rangle$. Starea de spin α are momentul magnetic antiparalel cu câmpul \mathbf{B}_0 .

În prezența unei radiații de microunde cu frecvența ν , electronul poate trece din starea α în starea β dacă este îndeplinită condiția de rezonanță:

$$h\nu = g_e \mu_B B_0$$

Dacă electronul neîmperecheat interacționează, prin momentul său magnetic, cu momentul magnetic de spin al unui nucleu din probă, se produce o desplicare a fiecărui nivel Zeeman în $2I+1$ subnivele. Această interacțiune se numește interacțiune hiperfină. Tranzițiile între subnivelele Zeeman rezultate se supun regulilor de selecție: $M_S=0$ și $M_I=0$ (vezi Fig.2.b).

Absorbția de rezonanță pentru un ansamblu de spini

Populațiile la echilibru termic corespunzătoare stărilor de spin α și β sunt descrise de o distribuție de tip Boltzman:

$$N_\alpha^0 / N_\beta^0 = \exp(-\Delta E / kT)$$

unde ΔE este diferența energetică între cele două stări de spin, iar kT este energia termică.

Prin aplicarea unei radiații de microunde are loc o absorbție de energie și populațiile își vor modifica valorile de echilibru (N_α, N_β). Deoarece probabilitățile de tranziție pentru absorbție și emisie stimulată sunt egale ($P_\beta = P_\alpha = P$), aceste modificări pot fi scrise astfel:

$$\frac{dN_\beta}{dt} = P(N_\alpha - N_\beta) = -Pn$$

unde $n = N_\beta - N_\alpha$ este diferența dintre populațiile celor două stări.

Populațiile stărilor $|\alpha\rangle$ și $|\beta\rangle$ se exprimă în funcție de numărul total de spini $N = N_\beta + N_\alpha$ astfel:

$$N_\beta = \frac{1}{2}(N + n)$$

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N - n)$$

Deoarece N este constant, variația temporală a diferenței de populație a celor două stări este descrisă de ecuația:

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn$$

care are soluția:

$$n = n^0 \exp(-2Pt)$$

unde $n^0 = N_\alpha^0 - N_\beta^0$ este diferența populațiilor la echilibru termic. Se așteaptă astfel ca diferența de populație să scadă la zero după un timp suficient de lung. Dacă câmpul magnetic de microunde are o amplitudine suficient de mare și este la frecvența de rezonanță, cele două nivele energetice au populații aproximativ egale și absorbția de microunde scade aproape la zero, fiind îndeplinită așa numita condiție de saturație. Acest fenomen de saturație formează baza anumitor tehnici RES.

Magnetizarea totală pentru un ansamblu de spini este suma momentelor magnetice individuale $\mathbf{M} = \sum \mu_e$. Datorită faptului că momentele individuale precesează în jurul câmpului magnetic, componenta perpendiculară (transversală) M_\perp este egală cu zero. Componenta magnetizării paralelă cu câmpul magnetic, M_z , depinde de diferența $N_\beta - N_\alpha$ dintre populațiile celor două stări de spin:

$$M_z = (N_\beta - N_\alpha)\mu_z$$

Factorul giromagnetic g

Pentru un electron liber, valoarea factorului giromagnetic este $g_e = 2.0023$. În sistemele chimice, electronii neîmperecheați ocupă un orbital care poate fi localizat pe un singur atom sau poate fi delocalizat pe o întreagă moleculă sau pe un radical. Pentru radicalii liberi, g rămâne apropiat de valoarea electronului liber. În celelalte cazuri, trebuie luate în considerare contribuțiile la momentul magnetic al electronului date de mișcarea orbitală. Valoarea lui g poate fi diferită de 2.0, mai rar scade mult sub această valoare, dar poate ajunge la 9.0 sau mai mult. Contribuții orbitale se produc, de obicei, pentru sistemele conținând ioni metalici tranziționali și sunt similare cu acelea observate în măsurătorile de momente magnetice.

Fiecare orbital atomic are asociat un moment cinetic orbital, caracterizat de numărul cuantic magnetic orbital m_l . Momentul cinetic orbital total al unui atom este legat de numărul cuantic orbital L , care este calculat prin însumarea valorilor m_l pentru toți electronii. Similar, spinul total al sistemului este $S = n/2$, unde n este numărul de electroni neîmperecheați. Pentru un atom izolat, momentul cinetic total este caracterizat de numărul cuantic J , care ia valori în intervalul $L+S$ și $|L-S|$. Valoarea factorului giromagnetic g depinde de numerele cuantice J , L și S astfel:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Această formulă este valabilă în cazul în care există o influență foarte mică sau chiar neglijabilă a atomilor vecini asupra momentelor electronilor neîmperecheați, de exemplu pentru atomii liberi, în stare gazoasă sau pentru compușii lantanidelor. În ultimul caz, electronii 4f sunt puternic ecranați de ceilalți electroni prezenți. Pentru elementele 3d și 5f, comportamentul electronilor este influențat de atomii de ligand vecini prezenți în complex. Pentru elementele 3d contribuția orbitală este considerabil redusă sau chiar lipsește, momentele magnetice fiind determinate doar de momentul cinetic de spin electronic. Există totuși și contribuții orbitale reziduale care sunt datorate configurațiilor electronice și stereochemice și depind de tipul orbitalilor ocupați de electronii neîmperecheați. Într-un complex există o desplicare suplimentară a nivelelor energetice cauzată de câmpul cristalin al atomilor de ligand. Toate aceste contribuții afectează valoarea lui g , care poate diferi mai mult sau mai puțin de valoarea factorului giromagnetic al electronului liber.

Analiza spectrelor RES ale unor radicali liberi

1. Să analizăm structura spectrului RES din figura următoare:

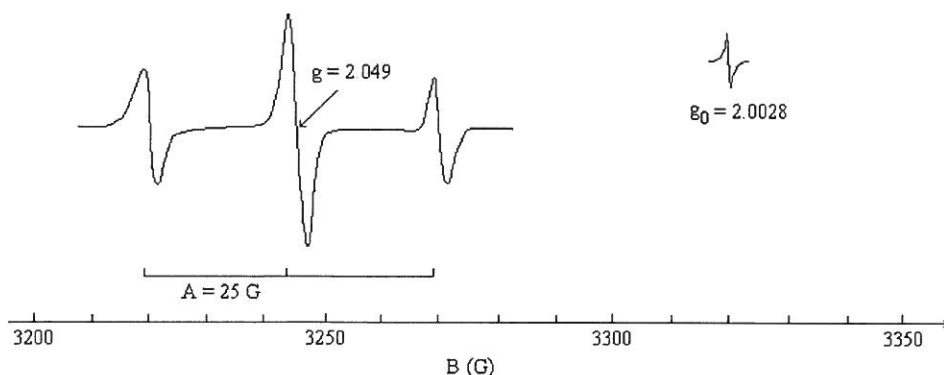


Fig. 2. Estimarea factorului giromagnetic g și a constantei hiperfine A a unui compus când câmpul magnetic este marcat cu un radical cu g_0 cunoscut

În spectru există $N = 3$ linii de structură hiperfină cu raportul intensităților 1:2:1. Dacă electronul neîmperecheat ar interacționa cu un singur nucleu ar trebui ca liniile de rezonanță să aibă aceeași intensitate. Deoarece linia centrală este dublul liniilor laterale rezultă că este o suprapunere de două semnale hiperfine și deci electronul interacționează cu mai multe nuclee ($n > 1$). Deoarece nici o linie de structură hiperfină nu se desplică datorită interacțiunii hiperfine a electronului cu un alt nucleu, rezultă că nucleele sunt echivalente. Relația dintre numărul de linii de structură hiperfină N și numărul de nuclee echivalente n este:

$$N = 2nI + 1,$$

unde I este numărul cuantic de spin pentru fiecare din cele n nuclee echivalente. Deoarece $N = 3 \Rightarrow nI = 1$ și deoarece $I \geq 1/2 \Rightarrow n \leq 2$.

Rezultă că spectrul corespunde interacțiunii unui electron neîmperecheat cu două nuclee echivalente cu $I = 1/2$.

Hamiltonianul de spin al acestui sistem este:

$$\mathbf{H} = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + A_1 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_1 + A_2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (1)$$

în care tensorul g este izotrop, S este momentul cinetic de spin al electronului, I_1 și I_2 sunt momentele cinetice de spin nucleare ale celor două nuclee echivalente, $A_1 = A_2 = A$ sunt constantele de structură hiperfină. Datorită echivalenței celor două nuclee, Hamiltonianul se mai poate scrie:

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + AS \cdot (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) \quad (2)$$

Aplicând acest Hamiltonian asupra stărilor proprii $|M_S M_{I_1} M_{I_2}\rangle$ se obțin nivelele energetice:

$$W(M_S, M_{I_1}, M_{I_2}) = W(M_S, M_I) = g\mu_B B M_S + A M_S M_I \quad (3)$$

unde $M_S = \pm 1/2$, $M_I = M_{I_1} + M_{I_2}$, $M_{I_1} = -I_1, \dots, +I_1 = -1/2, +1/2$, $M_{I_2} = -I_2, \dots, +I_2 = -1/2, +1/2$. Valorile posibile ale lui M_I și modul de obținere al acestora sunt prezentate în tabelul următor:

M_I	M_{I_1}	M_{I_2}	Degenerare
-1	-1/2	-1/2	(1) ↓↓
0	-1/2	1/2	(2) ↓↑
	+1/2	-1/2	↑↓
1	+1/2	+1/2	(1) ↑↑

Se observă că starea cu $M_I = 0$ este dublu degenerată.

Regulile de selecție pentru tranzițiile RES sunt: $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$. Deci tranziția RES ($M_S = -1/2$, $M_I = 0$) \rightarrow ($M_S = +1/2$, $M_I = 0$) va avea intensitate dublă față de tranzițiile ($M_S = -1/2$, $M_I = -1$) \rightarrow ($M_S = +1/2$, $M_I = -1$) și ($M_S = -1/2$, $M_I = +1$) \rightarrow ($M_S = +1/2$, $M_I = +1$), după cum se observă de fapt din spectru.

Condițiile de rezonanță pentru cele 3 tranziții RES sunt:

$$h\nu = W(M_S = +1/2, M_I = +1) - W(M_S = -1/2, M_I = +1) = g\mu_B B_1 + A \quad (4)$$

$$h\nu = W(M_S = +1/2, M_I = 0) - W(M_S = -1/2, M_I = 0) = g\mu_B B \quad (5) \quad \text{Din}$$

$$h\nu = W(M_S = +1/2, M_I = -1) - W(M_S = -1/2, M_I = -1) = g\mu_B B_{-1} - A \quad (6)$$

condițiile de rezonanță pentru DPPH și pentru linia centrală a spectrului studiat se poate determina valoarea factorului giromagnetic g :

$$h\nu = g_0 \mu_B B_0 = g \mu_B B \Rightarrow g = g_0 \frac{B_0}{B} \quad (7)$$

$$B_0 = 3320 \text{ G}, B = 3245 \text{ G} \Rightarrow g = 2.0491$$

Valoarea lui A se determină ca distanța dintre două linii de rezonanță consecutive: $A = B_1 - B$ sau $A = B - B_{-1}$ sau $A = (B_1 - B_{-1})/2 \Rightarrow A = 25 \text{ G}$. Adeseori A se determină practic ca distanța dintre maximele de rezonanță consecutive și nu între punctele de inflexiune ale liniilor RES, care corespund câmpurilor de rezonanță după cum se poate observa în Fig.5R.

2. In cele ce urmează vom face o interpretare a spectrului RES pentru un radical având trei protoni, doi dintre ei fiind echivalenți, care au constantele de structură hiperfină a_1 (pentru protonul unic), respectiv a_2 (pentru cei doi protoni echivalenți), în cazurile următoare: (a) $a_1 < a_2$; (b) $a_1 = 2a_2$; (c) $a_1 = a_2$; (d) $a_1 > 2a_2$.

Spectrele RES ale radicalului sunt prezentate în figura de mai jos, pentru diferite relații între constantele de structură hiperfină.

(a) In cazul în care $a_1 < a_2$, spectrul conține un triplet de dubleți. Liniile tripletului, datorate celor doi protoni echivalenți au intensitățile relative 1:2:1, iar cele ale dubleților, datorate structurii hiperfine a protonului neechivalent au intensități egale. Intensitățile relative ale liniilor din spectru sunt: 1:1:2:2:1:1.

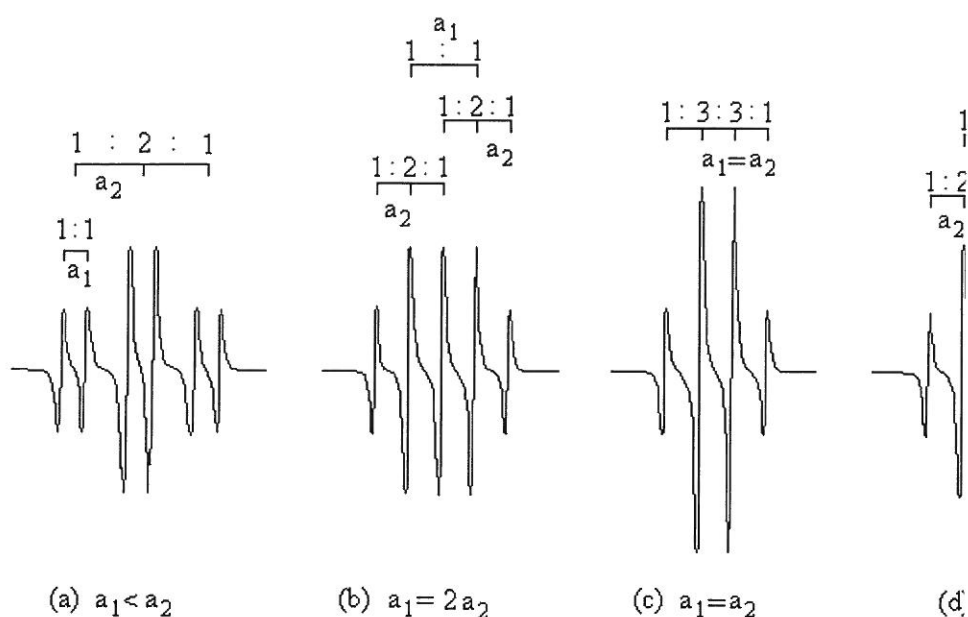


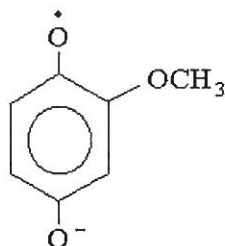
Fig. 3. Spectrele RES ale unui radical având trei atomi de hidrogen: unul are constanta de structură hiperfină a_1 , iar ceilalți doi atomi echivalenți au constanta de structură hiperfină a_2

(b) In cazul în care $a_1 = 2a_2$, spectrul conține un dublet de linii datorat interacțiunii hiperfine a electronului neîmperecheat cu protonul neechivalent, fiecare linie a dubletului fiind despicate în tripletul datorat interacțiunii hiperfine cu cele două nuclee de hidrogen. Datorită legăturii între a_1 și a_2 rezultă că liniile extreme ale celor doi tripleți se suprapun astfel încât spectrul RES va conține 5 linii de intensități relative 1:2:2:2:1.

(c) Situația $a_1 = a_2$ este echivalentă cu cea a interacțiunii electronului neîmperecheat cu $n_H = 3$ protoni echivalenți, deci spectrul conține $2n_H I_H + 1 = 4$ linii de intensități relative 1:3:3:1.

(d) In cazul în care $a_1 > 2a_2$, spectru conține un dublet de tripleți, intensitățile relative ale liniilor fiind: 1:2:1:1:2:1.

3. In cele ce urmează vom face o interpretare a spectrului RES al radicalului 2-metoxi-1,4-benzosemichinonă.



Formula structurală a radicalului 2-metoxi-1,4-benzosemichinonă

Structura hiperfină a spectrelor RES ale radicalilor liberi este deseori complexă, constând dintr-un număr destul de mare de linii.

Tranzițiile RES posibile sunt date de condiția de rezonanță:

$$h\nu = g\mu_B B + a'M_I \quad (1)$$

unde g este factorul giromagnetic, μ_B magnetonul Bohr electronic, B câmpul magnetic principal, a' constanta de structură hiperfină exprimată în J, M_I numărul cuantic magnetic nuclear, iar $h\nu$ este energia de microunde.

Pentru o valoare fixată a frecvenței câmpului de microunde, cele $2I+1$ linii de structură hiperfină datorate interacțiunii electronului neîmperecheat cu un nucleu de spin I sunt echidistante, de intensități egale și se obțin la câmpurile de rezonanță:

$$B(M_I) = B_0 - aM_I \quad (2)$$

unde $B_0 = \frac{h\nu}{g\mu_B}$ este câmpul de rezonanță în absența interacțiunii hiperfine, iar $a[G] = a'/g\mu_B$.

Nucleele identice aflate în medii chimice identice în interiorul unui radical sunt numite nuclee echivalente și prezintă aceleași despărțiri hiperfine. Un radical care conține n nuclee echivalente de spin I produce un spectru RES ale cărui linii apar la câmpurile de rezonanță:

$$B(M_I^1, M_I^2, \dots, M_I^n) = B_0 - a \sum_{j=1}^n M_I^j = B_0 - aM_I \quad (3)$$

Deoarece fiecare număr cuantic magnetic $M_I^j = -I, -I+1, \dots, +I$ ia $2I+1$ valori, vor exista $(2I+1)^n$ seturi diferite $(M_I^1, M_I^2, \dots, M_I^n)$, fiecare specificând o tranziție în spectrul RES. Totuși din membrul drept al ecuației (3) se obțin doar $2nI+1$ câmpuri de rezonanță diferite (linii RES distincte) deoarece unele linii sunt degenerate. Această degenerare este cu atât mai mare cu cât $|M_I|$ este mai mic, astfel încât intensitățile liniilor centrale ale spectrelor sunt mai mari decât cele ale liniilor exterioare. Pentru nucleele cu spin $I = 1/2$, intensitățile relative ale liniilor sunt date de coeficienții dezvoltării binomiale de ordin n , pentru nuclee cu spin $I=1$ de coeficienții dezvoltării trinomiale și așa mai departe (vezi Anexa).

Acest rezultat poate fi generalizat pentru un radical care conține r grupuri de nuclee echivalente. Dacă grupul i conține n_i nuclee echivalente cu spinul I_i și constanta de despărțire hiperfină a_i

$$\text{atunci numărul maxim al liniilor spectrului este: } N = \prod_{i=1}^r (2n_i I_i + 1) \quad (4)$$

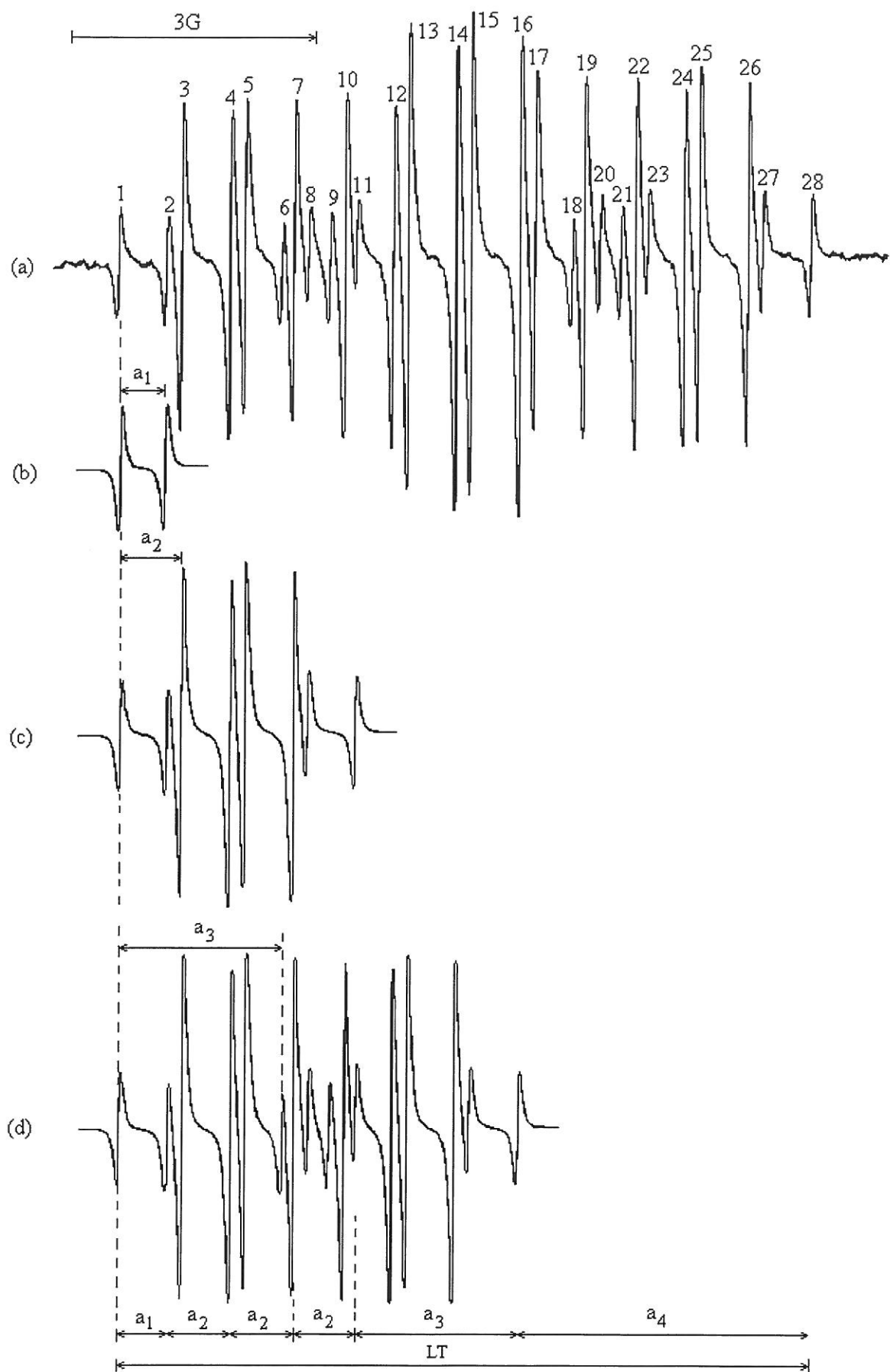


Fig. 4. Spectrul RES al radicalului 2-metoxi-1,4-benzosemichinonă

Aceste linii apar la câmpurile de rezonanță :

$$B(m_I^{i,j}) = B_0 - \sum_{i=1}^r a_i \sum_{j=1}^{n_i} m_I^{i,j} \quad (5)$$

unde j numerotează nucleele din grup, $M_I^{i,j} = -I_i, -I_i + 1, \dots, +I_i$.

Numărul tranzițiilor individuale este:

$$D = \prod_{i=1}^r (2I_i + 1)^{n_i} \quad (6)$$

Datorită echivalenței nucleelor, o serie de tranziții RES apar la același câmp de rezonanță ceea ce determină suprapunerea liniilor corespunzătoare în spectru. Acest lucru se și observă de altfel comparând valorile N și D. Prin suprapunerea liniilor degenerate, intensitățile lor se însumează, ceea ce duce la posibilitatea exprimării lui D în funcție de intensitățile relative ale liniilor din spectru:

$$D = \sum_{k=1}^N \frac{h(k)}{h(1)} \quad (7)$$

Prin h(k) s-a notat intensitatea liniei k din spectru.

Separarea dintre liniile extreme, numită lărgime totală a spectrului (LT) (Fig.4.1R) poate fi exprimată pe baza ecuației (5):

$$LT = 2 \sum_{i=1}^r n_i I_i a_i \quad (8)$$

Atribuirea constantelor de despicare hiperfină unor anumite nuclee ale unui radical necesită o mare atenție. Din experiența generală, densitatea de electron neîmperecheat descrește cu distanța de la nucleul radicalului. Astfel constantele hiperfine mai mari, care depind de densitatea de electroni neîmperecheați la nucleu, sunt atribuite în general protonilor α . Atribuirea constantelor de despicare ale protonilor inelului aromatic dintr-un radical benzosemichinonic necesită în mod frecvent compararea datelor pentru o familie de radicali obținuți dintr-o structură de bază prin substituție. Cele mai directe atribuiri ale constantelor de despicare se obțin prin substituții ale hidrogenului cu deuteriu în anumite locuri, lucru care afectează doar constantele de despicare corespunzătoare atomilor substituți. Luând în considerare spinul și momentul magnetic de spin al deuteriului, constanta hiperfină a_H pentru protonii inelului aromatic poate fi exprimată astfel [1-3]:

$$a_H = 1,44(LT_H - LT_D) \quad (9)$$

unde LT_H și LT_D sunt lărgimile totale ale spectrelor radicalului total protonat și respectiv monodeuterat. Toți ceilalți substituenți, în afara deuteriului, produc modificări ale distribuției de electroni neîmperecheați în radical și deci duc și la modificarea constantelor de cuplaj ale protonilor aromatici.

Pentru interpretarea corectă a spectrelor radicalilor liberi trebuie avute în vedere câteva reguli utile:

1. Poziția liniilor într-un spectru trebuie să fie simetrică față de un punct central. O eventuală asimetrie poate fi cauzată de suprapunerea a două spectre cu doi factori g diferiți. Dacă despicările hiperfine sunt mari, atunci asimetria poziției liniilor poate fi cauzată de

despicările de ordin doi. Variația lărgimii liniilor de-a lungul spectrului pot fi cauzate de o viteză scăzută de reorientare a radicalului, acest lucru putând duce de asemenea la o asimetrie aparentă a spectrului.

2. Un spectru care nu are nici o linie centrală intensă indică prezența unui număr impar de nuclee echivalente cu spin 1/2. Totuși, existența unei linii centrale nu exclude interacțiunea cu electronul neîmperecheat a unui număr impar de nuclee.

3. Pentru nuclee cu $I=1/2$, suma constantelor de despicare hiperfină (în valoare absolută) pentru toate nucleele ($\sum_i n_i a_i$, unde n_i este numărul de nuclee cu constanta de despicare

hiperfină a_i) trebuie să fie egală cu separarea (în G) dintre liniile exterioare (care pot fi foarte slabe sau chiar neobservabile în spectru).

4. Diagrama de linii ("stick plot") (dacă este corectă) trebuie să coincidă cu poziția experimentală a liniilor, în special în extremitățile spectrului. Dacă lărgimile tuturor liniilor sunt egale și acestea se suprapun foarte puțin, amplitudinea relativă a acestora trebuie să corespundă degenerării lor. Dacă lărgimile liniilor sunt neegale sau dacă acestea sunt puternic suprapuse, atunci este necesară o simulare a spectrului.

5. Distanța dintre două linii cele mai laterale reprezintă întotdeauna cea mai mică constantă de cuplaj.

6. Numărul total al nivelelor energetice din sistem pentru o anumită valoare a lui M_S este D (ec.6), iar numărul maxim posibil de linii (când despicările de ordin doi nu sunt rezolvate) este N (ec. 4).

7. Poziția tuturor liniilor din spectru este dată de ecuația (5) în care $B_0 = h\nu_0/g\mu_B$ este câmpul central de rezonanță.

8. În cazul unui spectru cu rezoluție scăzută sau cu un număr mare de linii este necesară simularea spectrului pe baza constantelor de cuplaj și a lărgimilor de linie presupuse. De asemenea, o astfel de simulare este necesară atunci când sunt prezente mai multe constante de cuplaj sau în cazul suprapunerii spectrelor provenite de la mai mulți radicali.

9. Constanta de despicare cea mai mică este egală cu separarea liniilor extreme 2 și 1 (Fig.4.1R) (sau a liniilor N și $N-1$). Dacă $h(1) \approx h(2)$ atunci cea mai mică constantă de despicare corespunde unui singur proton și în acest caz a doua constantă de despicare în ordine crescătoare este egală cu $B(3)-B(1)$. Dacă între intensitățile liniilor există relația $h(2) \approx 2h(1)$ sau $h(2) \approx 3h(1)$ atunci cea mai mică constantă de despicare corespunde la 2 respectiv la 3 protoni echivalenți. Această regulă se aplică numai pentru nuclee cu $I = 1/2$.

10. Dacă trebuie determinate și alte constante de despicare a_r , atunci acestea se obțin din:

$$a_r = \frac{1}{2n_r I_r} (LT - 2 \sum_{i=1}^{r-1} n_i I_i a_i) \quad (10)$$

Revenind la problemă, numărul total de protoni P este determinat cu ecuația (6) care pentru $I=1/2$ devine: $D = 2^P$ sau cu ecuația (7):

$$2 \sum_{k=1}^{28} h(k)/(h(1) + h(28)) = 2^P$$

din care se obține $2^P \approx 62$ sau $P = 6$.

Pe baza regulii (9), $a_1 = B(2) - B(1) = 0.602$ G. În plus, deoarece $h(1) \approx h(2)$, se obține $a_2 = B(3) - B(1) = 0.788$ G. Deoarece $h(3) \approx 3h(1)$ înseamnă că trebuie căutat un model de spectru cu raportul intensităților 1:3:3:1. Această substructură este dată de liniile 1, 3, 5, 8 indicând prezența a 3 protoni echivalenți cu constanta de desplicare a_2 . Această constantă de cuplaj va corespunde protonilor grupului metil al radicalului. Spectrul de 8 linii (Fig.4.1bR) compus din $a_1(1H)$ și $a_2(3H)$ poate fi suprapus peste liniile 1, 5, 7, 8 și 11 din Fig.4.1aR astfel încât prima linie neluată în considerare în spectrul (a) este linia a șasea. Dar $B(6) - B(1) = a_3 = 2.029$ G (Fig.4.1cR) și deoarece $h(6) \approx h(1)$ înseamnă că constantei de desplicare a_3 îi este asociat un singur proton. Constanta de desplicare a celui de-al șaselea proton rămâne să fie determinată pe baza regulii (10).

$$a_4 = LT - (a_1 + 3a_2 + a_3) = 3.601 \text{ G}$$

unde $LT = B(28) - B(1)$.

În Fig. 6 este prezentat spectrul RES simulat al radicalului 2-Methoxy-1,4-benzosemichinonă. Pentru simulare au fost folosite constantele de cuplaj hiperfin deduse din spectrul experimental.

Observație:

În acord cu ecuația (4) spectrul ar trebui să conțină 32 linii în loc de 28. Totuși o reconstrucție a spectrului pe baza ecuației (5) arată o suprapunere accidentală a liniilor în centrul spectrului astfel încât fiecare din liniile de la 13 la 16 va conține câte 2 componente de intensități 1 respectiv 3.

În practică, pentru înlăturarea dubiilor asupra atribuirii corecte a structurii hiperfine a unui spectru mai pot fi avute în vedere următoarele posibilități de analiză:

1. În principiu, deuterarea selectivă poate ajuta la identificarea radicalilor liberi organici. Totuși, în anumite cazuri, după iradierea unei probe deuterate poate avea loc un schimb de protoni sau deuteroni cu matricea gazdă. În astfel de cazuri, acest procedeu al deuterării poate conduce la identificarea greșită a radicalilor.
2. Dacă într-o probă iradiată există simultan mai mulți radicali, în general ei se comportă diferit la iradierea cu putere ridicată de microunde astfel încât în anumite condiții spectrele corespunzătoare anumitor specii pot fi anulate sau cel puțin reduse în intensitate.
3. O altă tehnică folosită pentru atribuirea spectrelor provenite de la mai multe specii paramagnetice prezente simultan într-o anumită probă constă în înregistrarea spectrelor la o frecvență mai mare (de exemplu 35 GHz). La o astfel de frecvență există o separare mai mare a spectrelor care provin de la specii diferite. În acest caz există însă inconvenientul că tranzițiile "interzise", care au o intensitate scăzută în banda X, pot avea o intensitate mult mai mare la frecvențe ridicate și astfel pot masca unele linii importante ale spectrului.

4. Problemă de rezolvat

Interpretați spectrul RES din figura de mai jos; stabiliți numărul și echivalența nucleelor cu care interacționează electronul neîmperecheat din radical și calculați valorile constantelor de cuplaj hiperfin.

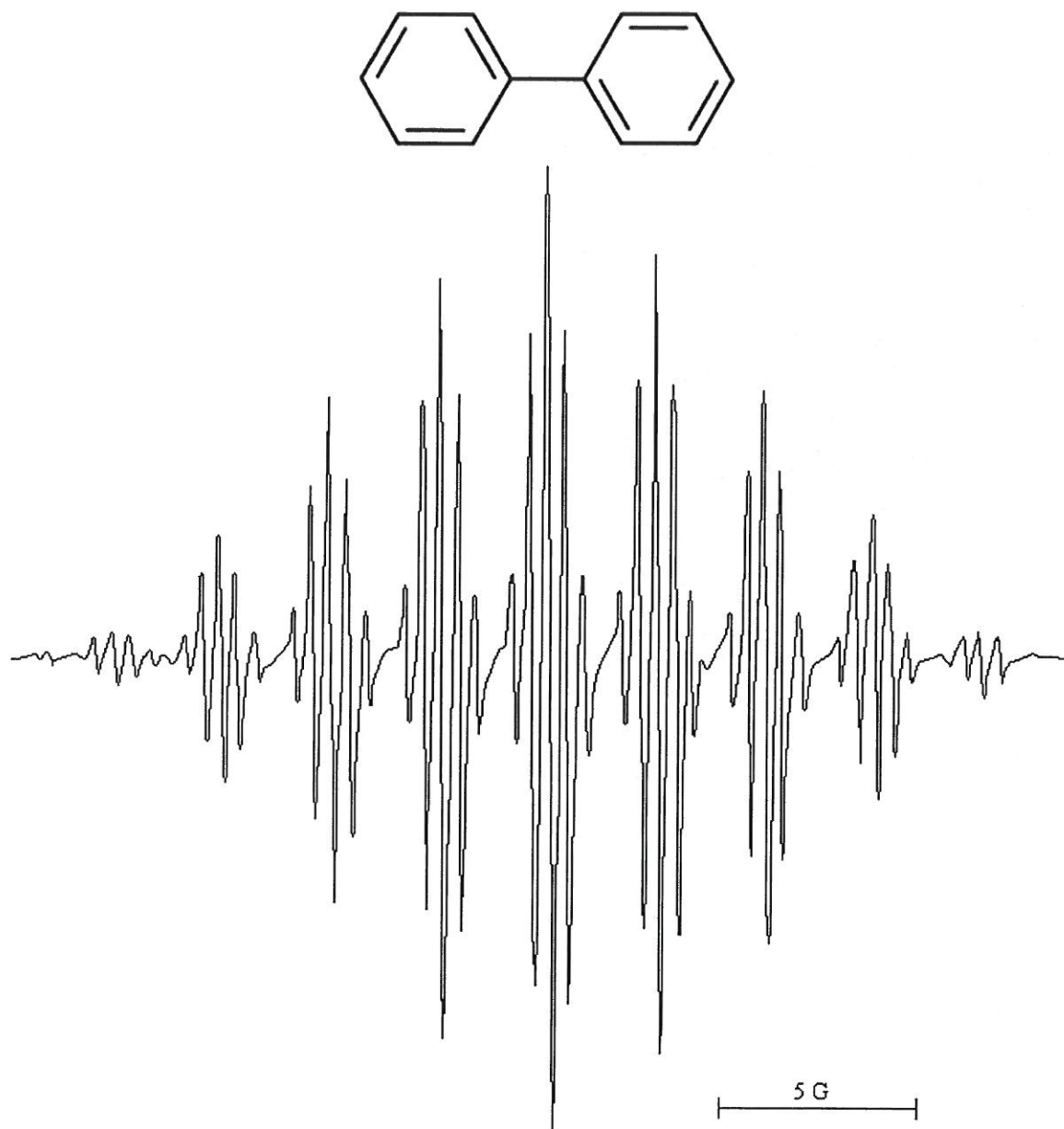


Fig. 5. Spectrul RES al sării de potasiu a anionului bifenil

Se pornește de la valorile calculate în lucrarea Calculul proprietăților moleculare. Pentru conversie $10 \text{ G} = 1 \text{ mT}$.

http://joule.qfa.uam.es/epr/tutorial_uk/8_1_10Biphenyl_anion_radica.html

<http://www.eprsimulator.org/isotropic.html>



Fig. 6. Spectrul RES simulat al radicalului 2-Methoxy-1,4-benzosemichinonă

Bibliografie

1. L.David, C.Crăciun, V.Chiș, O.Cozar, *Rezonanță Electronica de Spin - Probleme* - Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 2000
2. L.David, O.Cozar, C.Crăciun, V.Chiș, *Rezonanță Electronica de Spin - Principii, Metode, Aplicații*, Presa Universitară Clujană, Cluj-Napoca, 2001
3. <http://phys.ubbcluj.ro/atomica/vchis/lab/lab.htm>

ANEXA

Coeficienții dezvoltărilor binomiale, trinomiale și tetranomiale, reprezentând intensitățile relative ale liniilor RES datorate unor grupuri de n nuclee echivalente cu spin $I=1/2$, $I=1$ și respectiv $I=3/2$.

n	Intensitățile relative	N* D†
I = 1/2 :		
0	1	1 1
1	1 1	2 2
2	1 2 1	3 4
3	1 3 3 1	4 8
4	1 4 6 4 1	5 16
5	1 5 10 10 5 1	6 32
6	1 6 15 20 15 6 1	7 64
7	1 7 21 35 35 21 7 1	8 128
8	1 8 28 56 70 56 28 8 1	9 256
9	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1	10 512
I = 1 :		
1	1 1 1	3 3
2	1 2 3 2 1	5 9
3	1 3 6 7 6 3 1	7 27
4	1 4 10 16 19 16 10 4 1	9 81
5	1 5 15 30 45 51 45 30 15 5 1	11 243
6	1 6 21 50 90 126 141 126 90 50 21 6 1	13 729
I = 3/2 :		
1	1 1 1 1	4 4
2	1 2 3 4 3 2 1	7 16
3	1 3 6 10 12 12 10 6 3 1	10 64
4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1	13 256

* $N = 2nI + 1$: numărul de linii hiperfine în spectrul RES

† $D = (2I + 1)^n$: numărul tranzițiilor RES posibile între nivelele hiperfine

