

Capítulo 14. La interacción con los campos eléctricos y magnéticos

14.1. Las propiedades como derivadas

14.2. Los efectos del campo eléctrico

14.2.1. El átomo hidrogenoide en un campo eléctrico uniforme

14.2.2. El efecto Stark en una molécula lineal

14.3. Las interacciones magnéticas

14.3.1. El efecto Zeeman

14.3.2. La interacción del campo magnético con el espín nuclear

14.3.2.1. Ejemplo. Un sistema con dos núcleos

14.3.3. La interacción entre los espines nucleares

14.3.3.1. Ejemplo. Dos núcleos equivalentes

14.3.3.2. Ejemplo. Dos núcleos equivalentes con un vecino distinto

14.3.4. La resonancia del espín electrónico

14.3.4.1. Ejemplo. Un radical libre que sólo tiene un núcleo con

espín $I = \frac{1}{2}$

14.3.4.2. Ejemplo. Un radical libre con dos núcleos con espín,

$I_1 = \frac{1}{2}$ e $I_2 = 1$

14. La interacción con los campos eléctricos y magnéticos

La interacción entre átomos y moléculas proviene de los campos generados por sus electrones y núcleos. Por esta razón es importante entender la respuesta de los sistemas electrónicos ante la presencia de las fuerzas eléctricas y magnéticas. Por otro lado, las técnicas espectroscópicas involucran la interacción de las especies químicas con el campo electromagnético de la radiación y, en algunos casos, también con un campo externo adicional.

En este capítulo se presentan algunos ejemplos de este tipo de interacciones y sus efectos en las propiedades del sistema. También se trata el fenómeno de la resonancia magnética, tanto en los núcleos como en los electrones.

14.1. Las propiedades como derivadas

Algunas propiedades de los átomos y las moléculas representan la respuesta del sistema ante el cambio en los campos externos. Por ejemplo, la constante de fuerza de una molécula diatómica es la segunda derivada de la superficie de energía potencial,

$$k = \left. \frac{d^2W}{dr^2} \right|_{r=r_{\min}}. \quad (14.1)$$

La constante de fuerza se puede usar para representar a la superficie de energía potencial por una aproximación armónica,

$$W(r) \approx W_0 + \frac{1}{2}kr^2. \quad (14.2)$$

Al aplicar un campo eléctrico uniforme, \vec{E} , la energía depende de la intensidad del campo,

$$W(\vec{E}) = W_0 - \vec{\mu}_d \cdot \vec{E} + \frac{1}{2}\vec{E} \cdot \tilde{\alpha} \cdot \vec{E} + \dots, \quad (14.3)$$

en donde $\vec{\mu}_d$ es el momento dipolar, $\tilde{\alpha}$ es la polarizabilidad, etc. Estas propiedades están asociadas con derivadas de la energía,

$$\vec{\mu}_d \equiv - \left. \frac{dW}{d\vec{E}} \right|_{\vec{E}=0}, \quad \tilde{\alpha} \equiv \left. \frac{d^2W}{d\vec{E}d\vec{E}} \right|_{\vec{E}=0}, \quad (14.4)$$

etc. En forma similar, se define la susceptibilidad magnética,

$$\tilde{\chi} \equiv \left. \frac{d^2 W}{d\vec{\mathbf{B}} d\vec{\mathbf{B}}} \right|_{\vec{\mathbf{B}}=0}, \quad (14.5)$$

en donde $\vec{\mathbf{B}}$ es un campo magnético uniforme. La respuesta ante los campos oscilatorios depende de la frecuencia de oscilación, por lo tanto las propiedades dependen de dicha frecuencia, por ejemplo, $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(\omega)$.

14.2. Los efectos del campo eléctrico

La energía de interacción de una carga puntual, Q , localizada en la posición \vec{r} , con un campo eléctrico está dada por

$$E_{\text{int}} = Q\phi(\vec{r}), \quad (14.6)$$

en donde ϕ es el potencial eléctrico, que está relacionado con el campo por $\vec{\mathbf{E}} = -\nabla\phi$. Por lo tanto, el hamiltoniano de interacción con el campo eléctrico tiene la forma

$$\hat{H}_E = \sum_{i=1}^N -e\phi(\vec{r}_i) + \sum_{A=1}^M Z_A e\phi(\vec{R}_A). \quad (14.7)$$

Al resolver la ecuación de valores propios del hamiltoniano $\hat{H}_0 + \hat{H}_E$, las soluciones dependen de la intensidad del campo, por lo que la funciones de respuesta al campo se pueden aproximar usando el método de diferencias finitas,

$$\begin{aligned} \mu_x &\approx -\frac{\Delta W}{\Delta \mathbf{E}_x} = -\frac{W(\mathbf{E}_x = \varepsilon) - W(\mathbf{E}_x = 0)}{\varepsilon - 0}, \\ \alpha_{xx} &\approx \frac{\Delta^2 W}{\Delta \mathbf{E}_x \Delta \mathbf{E}_x} = \frac{W(\mathbf{E}_x = \varepsilon) - 2W(\mathbf{E}_x = 0) + W(\mathbf{E}_x = -\varepsilon)}{2\varepsilon}, \end{aligned} \quad (14.8)$$

etc.

La polarizabilidad permite calcular el momento dipolar inducido por el campo eléctrico,

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = -\tilde{\alpha}\vec{\mathbf{E}}. \quad (14.9)$$

Esta propiedad es muy importante para las moléculas que no presentan un dipolo permanente, ya que permite evaluar la respuesta al campo mediante la energía de polarización,

$$E_{pol} \equiv \frac{1}{2} \vec{\mathbf{E}} \tilde{\alpha} \vec{\mathbf{E}} = -\frac{1}{2} \vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mu}_{ind}. \quad (14.10)$$

14.2.1. El átomo hidrogenoide en un campo eléctrico uniforme

Para un campo eléctrico uniforme en la dirección del eje z , $\vec{\mathbf{E}} = E\vec{\mathbf{k}}$, el potencial eléctrico toma la forma

$$\phi = -Er_3. \quad (14.11)$$

Así, el hamiltoniano de interacción de un átomo de hidrógeno con este campo queda expresado como

$$\hat{H}_E = eE\hat{r}_3 - eZE\hat{R}_3. \quad (14.13)$$

Dado que la función del centro de masa es una onda plana, el promedio de \hat{R}_3 es cero, por lo que a la interacción con el campo eléctrico sólo contribuye la parte electrónica. Usando la teoría de perturbaciones y tomando como hamiltoniano de referencia al hamiltoniano hidrogenoide, se tiene que,

$$\hat{H}_0 = \hat{H}^{(hidro)}, \quad |\Psi^{(0)}\rangle = |nlm\rangle, \quad E_{nlm}^{(0)} = E_n^{(hidro)}, \quad \hat{H}' = eE\hat{r}_3 = eEr \cos\theta. \quad (14.14)$$

Dado que sólo el estado $1s$ no es degenerado, entonces

$$w_{100}^{(1)} = \langle 100 | \hat{H}' | 100 \rangle = eE \int_0^\infty R_{10}(r)^2 r^3 dr \langle 00 | \cos\theta | 00 \rangle = 0. \quad (14.15)$$

Por lo tanto, no hay un efecto lineal en el campo. Usando la identidad

$$\cos\theta |lm\rangle = A_{lm} |l+1, m\rangle + B_{lm} |l-1, m\rangle, \quad (14.15)$$

con

$$A_{lm}^2 = \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}, \quad B_{lm} = A_{l-1, m}, \quad (14.16)$$

y definiendo

$$C_{n'l',nl} \equiv \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr, \quad (14.17)$$

se tiene que la matriz del hamiltoniano de interacción toma la forma

$$\begin{aligned} \langle n'l'm' | \hat{H}' | nlm \rangle &= e\mathbf{E} \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \langle l'm' | \cos\theta | lm \rangle \\ &= e\mathbf{E} C_{n'l',nl} \left[A_{lm} \langle l'm' | l+1, m \rangle + B_{lm} \langle l'm' | l-1, m \rangle \right]. \\ &= e\mathbf{E} C_{n'l',nl} \left[A_{lm} \delta_{l',l+1} \delta_{m',m} + A_{l-1,m} \delta_{l',l-1} \delta_{m',m} \right] \\ &= e\mathbf{E} C_{n'l',nl} \left[A_{lm} \delta_{l',l+1} + A_{l-1,m} \delta_{l',l-1} \right] \delta_{m',m} \end{aligned} \quad (14.18)$$

Así, a segundo orden,

$$w_{100}^{(2)} = \sum_{nlm \neq 100} \frac{|\langle nlm | \hat{H}' | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n} = -\frac{2(e\mathbf{E})^2}{3\epsilon_0 Z^2} \sum_{n \neq 1} \frac{\langle R_{n1} | r | R_{10} \rangle^2}{1 - 1/n^2}. \quad (14.19)$$

Por lo tanto, el estado 1s no tiene momento dipolar, aunque la polarizabilidad es distinta de cero,

$$\alpha_{zz} = -\frac{4e^2}{3\epsilon_0 Z^2} \sum_{n \neq 1} \frac{\langle R_{n1} | r | R_{10} \rangle^2}{1 - 1/n^2}. \quad (14.20)$$

Para $n > 1$, los estados son degenerados y la matriz de perturbación sólo mezcla estados con $m' = m$ y $l' - l = \pm 1$. Por ejemplo, para $n = 2$,

$$\begin{aligned} \tilde{H}' &= \begin{bmatrix} H'_{200,200} & H'_{200,210} & 0 & 0 \\ H'_{210,200} & H'_{210,210} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{211,211} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H'_{21-1,21-1} \end{bmatrix} \\ &= e\mathbf{E} C_{20,21} A_{00} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = e\mathbf{E} C_{20,21} A_{00} \tilde{M} \end{aligned} \quad (14.21)$$

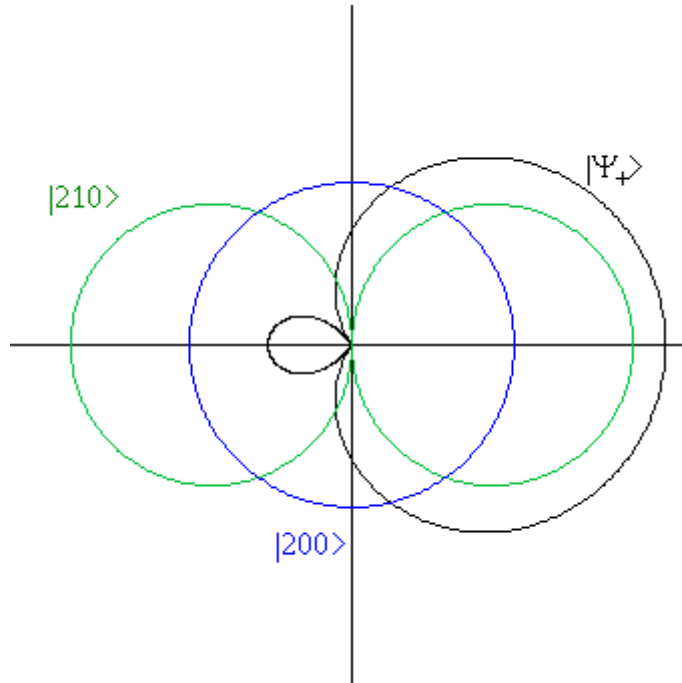


Figura 14.1. La parte angular de la función $|\Psi_+\rangle$.

A primer orden, se debe resolver el sistema lineal

$$\tilde{M}\vec{C}^{(0)} = x\vec{C}^{(0)}, \quad w^{(1)} = xe\mathbf{E}C_{20,21}A_{00}. \quad (14.22)$$

En donde x es solución de

$$0 = \det(\tilde{M} - x\tilde{I}) = \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -x \end{vmatrix} = (x^2 - 1)x^2, \quad (14.23)$$

por lo tanto $x = 1, -1, 0, 0$. Entonces, las combinaciones de $|211\rangle$ y $|21-1\rangle$ no presentan efecto a primer orden. Por otro lado, para $x = \pm 1$, los coeficientes de la función de orden cero satisfacen

$$\begin{aligned} -xc_{200} + c_{210} &= 0 \\ c_{200} - xc_{210} &= 0' \end{aligned} \quad (14.24)$$

y una de las ecuaciones es dependiente. Tomando sólo la primera, se tiene que

$$c_{210} = x a_1, \quad a_1 \equiv c_{200}, \quad |\Psi^{(0)}\rangle = a_1 (|200\rangle + x|210\rangle). \quad (14.25)$$

Por lo tanto, las dos funciones con corrección a primer orden distinta de cero son

$$\begin{aligned} |\Psi_{2+}^{(0)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle), & w_{2+}^{(1)} &= e\mathbf{E}C_{20,21}A_{00}, \\ |\Psi_{2-}^{(0)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle), & w_{2-}^{(1)} &= -e\mathbf{E}C_{20,21}A_{00}. \end{aligned} \quad (14.26)$$

La parte angular de una de estas funciones se muestra en la Figura 14.1. El efecto del campo eléctrico en los orbitales hidrogenoides se presenta en la Figura 14.2.

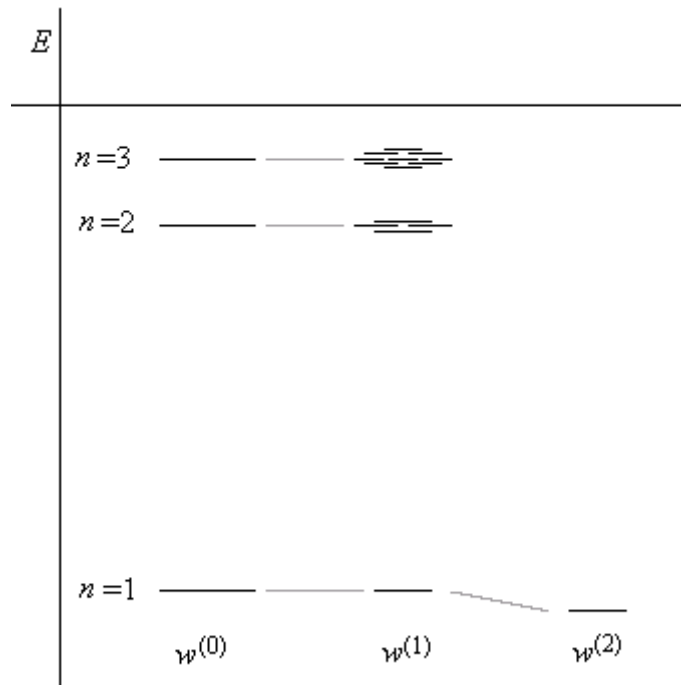


Figura 14.2. Los niveles hidrogenoides en un campo eléctrico uniforme.

14.2.2. El efecto Stark en una molécula lineal

Una molécula lineal con momento dipolar permanente ($\vec{\mu}_d \neq 0$) interactúa con un campo eléctrico, modificando sus niveles rotacionales y su espectro. A este fenómeno se le denomina efecto Stark.

Considere un campo eléctrico uniforme, en la dirección del eje z , $\vec{\mathbf{E}} = \mathbf{E}\bar{k}$. El hamiltoniano de interacción con el campo tiene la forma

$$\hat{H}_E = -\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mu}_d = -\mathbf{E}\mu_d \cos\theta, \quad (14.27)$$

en donde θ es el ángulo que forman el campo eléctrico y el eje molecular. El hamiltoniano de referencia corresponde al hamiltoniano del rotor rígido,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad E_{JM}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad |\Psi_{JM}^{(0)}\rangle = |JM\rangle = Y_{JM}(\theta, \phi). \quad (14.28)$$

Los elementos de la matriz de perturbación se pueden evaluar directamente,

$$\begin{aligned} H'_{J'M', JM} &\equiv \langle J'M' | \hat{H}' | JM \rangle = -\mathbf{E}\mu_d \langle J'M' | \cos\theta | JM \rangle \\ &= -\mathbf{E}\mu_d (A_{JM} \delta_{J', J+1} + A_{J-1, M} \delta_{J', J-1}) \delta_{M', M}, \end{aligned} \quad (14.29)$$

en donde

$$A_{JM}^2 = \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)}. \quad (14.30)$$

Así, a primer orden no hay efecto en el estado no degenerado ($J=0$), ni en los estados degenerados ($J>0$),

$$H'_{JM, JM} = -\mathbf{E}\mu_d (A_{JM} \delta_{J, J+1} + A_{J-1, M} \delta_{J, J-1}) = 0. \quad (14.31)$$

Para $J=0$, a segundo orden,

$$w_{00}^{(2)} = - \sum_{JM \neq 00} \frac{|H'_{JM, 00}|^2}{E_J - E_0} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_d I}{\hbar^2} \mathbf{E} \right)^2, \quad (14.32)$$

por lo que

$$W_{00} \approx E_0 + w_{00}^{(2)} = -\frac{\hbar^2}{3I} \left(\frac{\mu_d I}{\hbar^2} \mathbf{E} \right)^2. \quad (14.33)$$

Cuando $J>0$, los estados con el mismo valor de J son $2J+1$ veces degenerados. Para calcular la corrección a segundo orden en la energía es necesario conocer los coeficientes de primer orden, como se ve en la ecuación (10.25),

$$0 = a_{JM, JM'}^{(0)} w_{JM}^{(2)} + a_{JM, JM'}^{(1)} w_{JM}^{(1)} - \sum_{J''M''} a_{JM, J''M''}^{(1)} H'_{JM', J''M''}, \quad (14.34)$$

o bien,

$$a_{JM, JM'}^{(0)} w_{JM}^{(2)} = -\mathbf{E} \mu_d \left(a_{JM, J-1M'}^{(1)} A_{J-1, M'} + a_{JM, J+1M'}^{(1)} A_{J+1, M'} \right). \quad (14.35)$$

Los coeficientes de primer orden también se calculan con la ecuación (10.25),

$$a_{JM, J'M'}^{(1)} = \frac{\sum_{J''M''} a_{JM, J''M''}^{(0)} H'_{J'M', J''M''}}{E_J - E_{J'}} = \mathbf{E} \frac{\mu_d I}{\hbar^2} \left(\frac{A_{JM'} \delta_{J', J+1}}{J+1} - \frac{A_{J-1, M'} \delta_{J', J-1}}{J} \right) a_{JM, J'M'}^{(0)}, \quad (14.36)$$

y, al sustituir en la ecuación (14.35), se tiene

$$a_{JM, JM'}^{(0)} w_{JM}^{(2)} = \frac{\mathbf{E}^2 \mu_d^2 I a_{JM, JM'}^{(0)} J(J+1) - 3M'^2}{\hbar^2 J(J+1)(2J-1)(2J+3)} = \frac{\mathbf{E}^2 \mu_d^2 I}{\hbar^2 (2J-1)(2J+3)} \left(1 - \frac{3M'^2}{J(J+1)} \right) a_{JM, JM'}^{(0)}. \quad (14.37)$$

Entonces, para $a_{JM, JM}^{(0)} \neq 0$, la corrección a segundo orden resulta ser

$$w_{JM}^{(2)} = \frac{\mathbf{E}^2 \mu_d^2 I}{\hbar^2 (2J-1)(2J+3)} \left(1 - \frac{3M^2}{J(J+1)} \right), \quad (14.38)$$

por lo tanto,

$$W_{JM} \approx \frac{\hbar^2}{2I} \left[J(J+1) + \mathbf{E}^2 \frac{2\mu_d^2 I^2}{\hbar^4 (2J-1)(2J+3)} \left(1 - \frac{3M^2}{J(J+1)} \right) \right]. \quad (14.39)$$

En este caso, las transiciones permitidas están dadas por la regla de selección $\Delta J = 1$ y $\Delta M = 0$. Por lo tanto, el campo genera un corrimiento y un desdoblamiento del espectro, Figura 14.3.

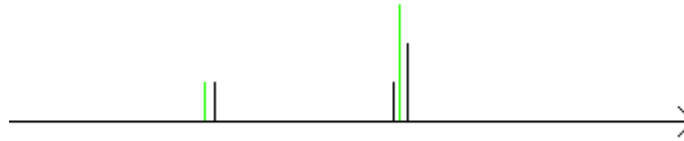


Figura 14.3. Las líneas espectrales de un rotor rígido en presencia de un campo eléctrico uniforme (negro) y sin campo (verde)

Una representación del efecto del campo sobre los estados se muestra en la Figura 14.4. El efecto del campo sobre las líneas espectrales dependen del cuadrado del momento dipolar, por lo que con esta espectroscopía sólo es posible determinar su magnitud.

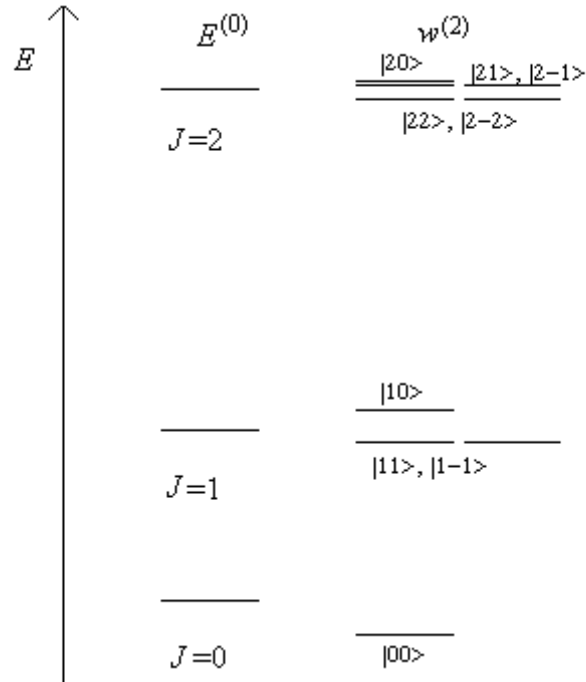


Figura 14.4. Los estados de un rotor rígido en presencia de un campo eléctrico uniforme.

14.3. Las interacciones magnéticas

14.3.1. El efecto Zeeman

Al aplicar un campo magnético uniforme en la dirección del eje z , el hamiltoniano de interacción entre un dipolo magnético y el campo tiene la forma

$$\hat{H}_B = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B}, \quad (14.40)$$

en donde el momento magnético depende del momento angular del sistema, por ejemplo

$$\vec{\mu}_m = \begin{cases} -g_L \mu_B \hat{L} / \hbar, & g_L = 1: & \text{momento angular espacial} \\ -g_S \mu_B \hat{S} / \hbar, & g_S \approx 2: & \text{momento angular de espín} \\ g_I \mu_n \hat{I} / \hbar, & g_I: & \text{momento angular de espín nuclear} \end{cases}, \quad (14.41)$$

en donde μ_n es el magnetón de Bohr del protón. Por ejemplo, cuando $S=0$ y $L \neq 0$,

$$\langle H_B \rangle = \mathbf{B} \mu_B M_L. \quad (14.42)$$

El átomo de berilio en su estado basal está representado por el término espectroscópico 1S_0 , mientras que el estado excitado $1s^2 2s^1 2p^1$ tiene $L=1$, $S=0,1$ y $J=1,0,1,2$, por lo tanto le corresponden los términos 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 y 1P_1 , Figura 14.5. Como la regla de selección en los átomos es $\Delta S=0$, $\Delta L=\pm 1$ y $\Delta J=\pm 1$, entonces se observa la transición $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$. La presencia del campo magnético separa a las tres componentes ($L=1$) del estado final (1P_1), con un espaciado uniforme, pero el estado inicial (1S_0) permanece sin cambio. Por lo tanto, el campo magnético permite resolver las tres transiciones asociadas con la línea espectral, generando tres líneas uniformemente espaciadas, con separación $\mu_B \mathbf{B}$.

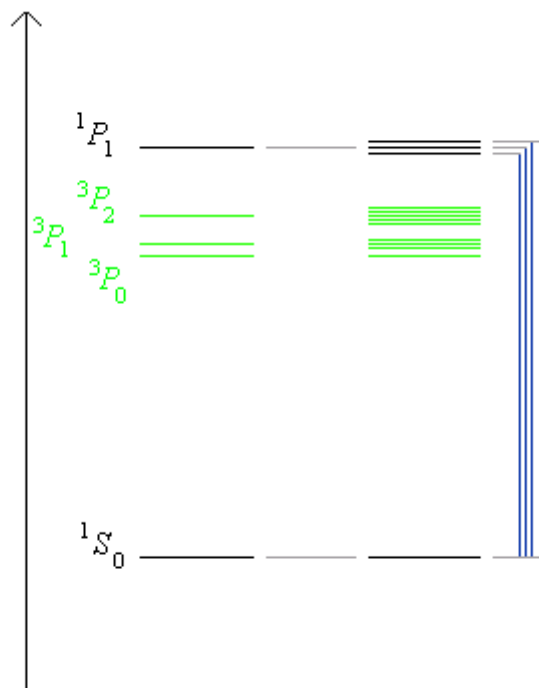


Figura 14.5. El efecto del campo magnético en algunos estados del átomo de berilo.

Cuando $S \neq 0$, se tiene un momento magnético total, debido al acoplamiento de los momentos angulares orbital y de espín,

$$\bar{\mu}_m = -g_j \mu_B \frac{\hat{J}}{\hbar}. \quad (14.43)$$

La energía de interacción de los estados de la base acoplada queda en la forma

$$\langle JLSM_J | \hat{H}_B | JLSM_J \rangle = g_j \mu_B \mathbf{B} M_J, \quad (14.44)$$

en donde la constante g_j se denomina el factor g de Landé y está dado por

$$g_j = 1 + (g_s - 1) \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (14.45)$$

Con esta expresión es posible calcular el efecto del campo sobre cada estado de los multipletes. Observe que cada multiplete tiene una separación distinta, ya que depende de los tres número cuánticos de momento angular.

La rotación de una molécula sin momento angular electrónico total también da origen a un momento magnético, por lo que los estados rotacionales interactúan con el campo en la forma

$$\langle H_B \rangle = \mathbf{B} g_{mol} \mu_B M_J. \quad (14.46)$$

Sin embargo, para estos casos, la constante g molecular normalmente presenta valores muy pequeños.

Aunque el efecto Zeeman queda descrito a primer orden, es curioso que el efecto Stark, que tiene efectos de segundo orden, produce efectos más fuertes.

14.3.2. La interacción del campo magnético con el espín nuclear

Tanto el protón como el neutrón tiene espín $I = \frac{1}{2}$. Por lo que en el núcleo se produce un acoplamiento de los momentos angulares de espín. En forma similar al caso de los electrones en un átomo, también se tiene estados nucleares que dan origen a la estructura nuclear. En la mayoría de los casos, el núcleo se encuentra en el estado basal, ya que las energías de excitación son muy grandes.

El momento magnético asociado al espín nuclear es proporcional al momento angular de espín, pero la constante g es distinta para cada núcleo. Así,

$$\vec{\mu}_{m,A} = g_{I,A} \mu_n \frac{\hat{I}}{\hbar}. \quad (14.47)$$

La interacción de un núcleo con un campo magnético está dada por el hamiltoniano

$$\hat{H}_{IB} = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{\mathbf{B}}. \quad (14.48)$$

Cuando hay varios núcleos, se tiene que

$$\hat{H}_{IB} = -\sum_A \vec{\mu}_{m,A} \cdot \vec{\mathbf{B}}, \quad (14.49)$$

mientras que la presencia de los electrones genera una respuesta al campo tratando de minimizarlo, por lo que los núcleos sienten un campo apantallado,

$$\hat{H}_{IB} = -\sum_A \vec{\mu}_{m,A} (\tilde{I} - \tilde{\sigma}) \vec{\mathbf{B}}, \quad (14.50)$$

en donde $\tilde{\sigma}$ es el tensor de apantallamiento magnético debido a los electrones,

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (14.51)$$

Normalmente se usa una aproximación isotrópica del tensor de apantallamiento,

$$\tilde{\sigma}^{iso} \equiv \begin{pmatrix} \sigma^{iso} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma^{iso} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^{iso} \end{pmatrix} = \sigma^{iso} \tilde{I}, \quad (14.52)$$

en donde

$$\sigma^{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}). \quad (14.53)$$

Dentro de esta aproximación, el hamiltoniano de interacción toma la forma

$$\hat{H}_{IB} \approx -\sum_A (1 - \sigma_A^{iso}) \vec{\mu}_{m,A} \cdot \vec{\mathbf{B}} = -\sum_A (1 - \sigma_A^{iso}) g_{I,A} \mu_n \frac{\hat{I}_A}{\hbar} \cdot \vec{\mathbf{B}}, \quad (14.54)$$

y para un campo en dirección del eje z , $\vec{\mathbf{B}} = B \vec{k}$,

$$\hat{H}_{IB} \approx -\sum_A (1 - \sigma_A^{iso}) g_{I,A} \mu_n \mathbf{B} \hat{I}_{A3} / \hbar, \quad (14.55)$$

Adicionalmente, el tensor $\tilde{\sigma}$ se puede escribir en términos de la aproximación isotrópica,

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} &= \tilde{\sigma}^{iso} + (\tilde{\sigma} - \tilde{\sigma}^{iso}) \\ &= \sigma^{iso} \tilde{I} - \begin{pmatrix} \frac{1}{3}(2\sigma_{11} - \sigma_{22} - \sigma_{33}) & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \frac{1}{3}(2\sigma_{22} - \sigma_{11} - \sigma_{33}) & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \frac{1}{3}(2\sigma_{33} - \sigma_{11} - \sigma_{22}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (14.56)$$

Considere como ejemplo el caso de varios núcleos, cada uno caracterizado por su espín, $\{I_A\}$. El hamiltoniano de interacción con el campo magnético, en la aproximación isotrópica, puede escribirse como

$$\hat{H}_{IB} = -\sum_A (1 - \sigma_A) \frac{\alpha_A}{\hbar} \mathbf{B} \hat{I}_{A3}, \quad (14.57)$$

en donde las constantes $\alpha_A = g_{I,A} \mu_n$ son características de cada núcleo. En la base desacoplada, la energía de interacción tiene la forma

$$\begin{aligned} E_{m_1 m_2 \dots} &= \langle m_1 m_2 \dots | \hat{H}_{IB} | m_1 m_2 \dots \rangle = -\sum_A (1 - \sigma_A) \frac{\alpha_A}{\hbar} \mathbf{B} \langle m_1 m_2 \dots | \hat{I}_{A3} | m_1 m_2 \dots \rangle \\ &= -\sum_A (1 - \sigma_A) \frac{\alpha_A}{\hbar} \mathbf{B} \langle m_1 m_2 \dots | \hbar m_A | m_1 m_2 \dots \rangle = -\sum_A (1 - \sigma_A) \alpha_A m_A \mathbf{B} \end{aligned} \quad (14.58)$$

14.3.2.1. Ejemplo. Un sistema con dos núcleos

Para el caso con $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$ y con $\alpha_1 < \alpha_2$, hay cuatro estados de la base desacoplada y sus energías son

$$\begin{aligned} E_{-1/2, -1/2} &= \frac{1}{2} \mathbf{B} \left[(1 - \sigma_1) \alpha_1 + (1 - \sigma_2) \alpha_2 \right] \\ E_{1/2, -1/2} &= \frac{1}{2} \mathbf{B} \left[-(1 - \sigma_1) \alpha_1 + (1 - \sigma_2) \alpha_2 \right] \\ E_{-1/2, 1/2} &= \frac{1}{2} \mathbf{B} \left[(1 - \sigma_1) \alpha_1 - (1 - \sigma_2) \alpha_2 \right] \\ E_{1/2, 1/2} &= \frac{1}{2} \mathbf{B} \left[-(1 - \sigma_1) \alpha_1 - (1 - \sigma_2) \alpha_2 \right] \end{aligned} \quad (14.59)$$

La Figura 14.6 muestra los estados de este sistema. En este caso, la regla de selección es

$\Delta m_i = \pm 1$, $\Delta m_{j \neq i} = 0$, por lo que se presentan cuatro transiciones,

$$\begin{aligned} E_{m_1-1, m_2} - E_{m_1, m_2} &= \mathbf{B}(1 - \sigma_1)\alpha_1 \\ E_{m_1, m_2-1} - E_{m_1, m_2} &= \mathbf{B}(1 - \sigma_2)\alpha_2' \end{aligned} \quad (14.60)$$

dos con el primer valor, para $m_2 = \pm \frac{1}{2}$, y dos con el segundo valor, donde $m_1 = \pm \frac{1}{2}$.

Cuando las constantes α_A son muy diferentes, las dos transiciones aparecen en zonas muy alejadas.

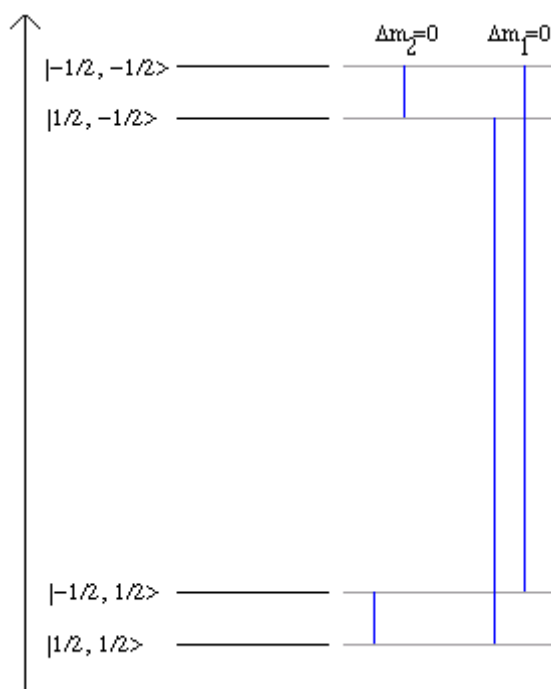


Figura 14.6. Los estados de la base nuclear desacoplada y sus transiciones.

Tradicionalmente, en la espectroscopía RMN una transición se reporta como la diferencia relativa de la energía de transición con respecto a un estándar. Esta diferencia relativa, denominada desplazamiento químico, es adimensional y se expresa en partes por millón (ppm), y se define como

$$\delta \equiv \frac{\Delta E_{ref} - \Delta E}{\Delta E_{ref}} = \frac{\omega_{ref} - \omega}{\omega_{ref}}. \quad (14.61)$$

En la resonancia del hidrógeno (protón), la energía de referencia corresponde al tetrametilsilano (TMS: Me₄Si). Todos los hidrógenos de esta molécula son equivalentes, por lo que sólo hay una señal.

Para la molécula H-F, $\alpha_2 = \alpha_F \gg \alpha_H = \alpha_1$, y sus cuatro transiciones se representan en la Figura 14.6. Estas transiciones generan solamente dos señales muy separadas. Normalmente se requieren de experimentos independientes para observar las transiciones de núcleos distintos ya que las señales aparecen en rangos de energía diferentes.

Si se tienen dos núcleos iguales, $\alpha_1 = \alpha_2$, pero en ambientes diferentes, $\sigma_1 \neq \sigma_2$, las transiciones generan dos señales asociadas con las energías siguientes (Figura 14.7),

$$\begin{aligned} E_{m_1-1, m_2} - E_{m_1, m_2} &= \mathbf{B}(1 - \sigma_1)\alpha \\ E_{m_1, m_2-1} - E_{m_1, m_2} &= \mathbf{B}(1 - \sigma_2)\alpha \end{aligned} \quad (14.62)$$



Figura 14.7. Las señales en RMN de dos núcleos iguales en ambientes diferentes.

14.3.3. La interacción entre los espines nucleares

El hamiltoniano de interacción entre los momentos angulares de espín de dos núcleos tiene la forma

$$\hat{H}_{II} = \frac{J_{12}}{\hbar^2} \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2, \quad (14.63)$$

en donde la constante J_{12} se denomina la constante de acoplamiento y normalmente se determina a partir del espectro experimental, ya que depende del ambiente que rodea a cada núcleo y de su separación.

En el caso de dos núcleos iguales con ambientes diferentes, la energía de interacción entre los núcleos se puede evaluar perturbativamente. Como no hay estados degenerados, la ecuación (10.12) predice que la energía de interacción tiene la forma siguiente,

$$w_{m_1, m_2}^{(1)} = \langle m_1 m_2 | \hat{H}_{II} | m_1 m_2 \rangle = \frac{J_{12}}{\hbar^2} \langle m_1 m_2 | \hat{I}_{13} \hat{I}_{23} + \frac{1}{2} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \frac{1}{2} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} | m_1 m_2 \rangle = J_{12} m_1 m_2. \quad (14.64)$$

Por lo tanto, los estados se estabilizan cuando $m_1 = -m_2$, $w^{(1)} = -\frac{1}{4}J_{12}$, mientras que su energía aumenta si $m_1 = m_2$, $w^{(1)} = \frac{1}{4}J_{12}$. La interacción genera desplazamientos en las líneas espectrales, por lo que ahora ya no hay transiciones con energías iguales. En este caso se puede decir que las señales se separan debido a la interacción. Estos efectos se muestran en la Figura 14.8.

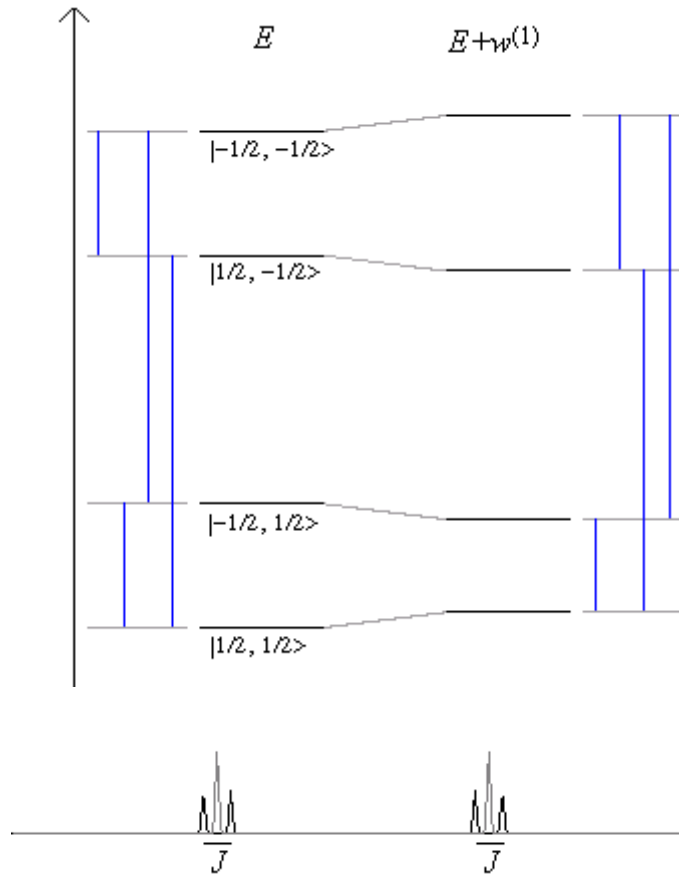


Figura 14.8. El efecto de la interacción entre dos núcleos

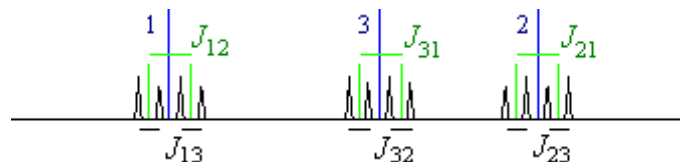


Figura 14.9. Las señales de tres núcleos que interactúan.

Si se tienen tres núcleos iguales, con diferente ambiente cada uno, hay tres grupos de señales, una por cada núcleo. En cada grupo se observan los desdoblamientos debido a las interacciones presentes, Figura 14.9.

14.3.3.1. Ejemplo. Dos núcleos equivalentes

Cuando se tienen dos núcleos equivalentes, $\alpha_1 = \alpha_2$ y $\sigma_1 = \sigma_2$, se presenta una degeneración doble al considerar la interacción con el campo, ecuación (14.59),

$$\begin{aligned} E_{-1/2,-1/2} &= \mathbf{B}(1-\sigma)\alpha \\ E_{1/2,-1/2} &= E_{-1/2,1/2} = 0 \\ E_{1/2,1/2} &= -\mathbf{B}(1-\sigma)\alpha \end{aligned} \quad (14.65)$$

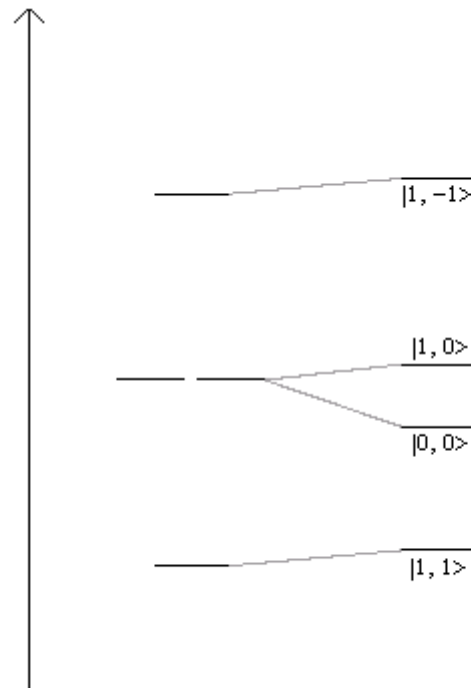


Figura 14.10. El efecto de la interacción en la base acoplada.

Para evaluar el efecto de la interacción entre los núcleos en los estados degenerados,

Sección 10.3, es necesario resolver el problema matricial $\tilde{H}'\vec{c} = w^{(1)}\vec{c}$, en donde $\hat{H}' = \hat{H}_{II}$ y

$$\tilde{H}' = \begin{pmatrix} \langle \frac{-1}{2} \frac{1}{2} | \hat{H}' | \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2} \frac{-1}{2} | \hat{H}' | \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2} \frac{-1}{2} | \hat{H}' | \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2} \frac{-1}{2} | \hat{H}' | \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \rangle \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}. \quad (14.66)$$

De la ecuación de valores propios se obtiene que $w^{(1)} = -\frac{3}{4}J, \frac{1}{4}J$ y las funciones de orden cero son los kets de la base acoplada. La interacción entre los núcleos rompe la degeneración como se observa en la Figura 14.10.

Para este caso, la regla de selección es $\Delta I = 0$ y $\Delta M_I = \pm 1$. Por lo tanto, se observan dos transiciones, $|11\rangle \rightarrow |10\rangle$ y $|10\rangle \rightarrow |1-1\rangle$, con energías idénticas, debido a que los tres estados con espín total $I = 1$ se ven afectados de la misma forma. Así, el espectro muestra sólo una señal, de intensidad doble.

14.3.3.2. Ejemplo. Dos núcleos equivalentes con un vecino distinto

Para este tipo de sistema, el hamiltoniano tiene la forma

$$\hat{H} = \hat{h}_{IB}(1) + \hat{h}_{IB}(2) + \hat{h}_{IB}(3) + \hat{h}_{II}(1,2) + \hat{h}_{II}(1,3) + \hat{h}_{II}(2,3). \quad (14.67)$$

Si se toma el sistema de dos núcleos equivalentes como sistema de referencia, entonces se pueden aprovechar los cálculos previos, así,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{h}_{IB}(1) + \hat{h}_{IB}(2) + \hat{h}_{II}(1,2) = -\alpha(1-\sigma) \frac{\mathbf{B}}{\hbar} (\hat{I}_{13} + \hat{I}_{23}) + \frac{J}{\hbar^2} \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2, \\ \hat{H}' &= \hat{h}_{IB}(3) + \hat{h}_{II}(1,3) + \hat{h}_{II}(2,3) = -\alpha(1-\sigma') \frac{\mathbf{B}}{\hbar} \hat{I}_{33} + \frac{J'}{\hbar^2} (\hat{I}_1 + \hat{I}_2) \cdot \hat{I}_3. \end{aligned} \quad (14.68)$$

Los kets del problema anterior son los kets propios de \hat{H}_0 , por tanto, el producto directo de aquellos kets con los kets del espín del tercer núcleo forman una base desacoplada de los tres núcleos, $|IM_I m_3\rangle$. Con estas funciones, la energía a primer orden tiene la forma

$$\begin{aligned} w_{IM_I m_3}^{(1)} &= \langle IM_I m_3 | \hat{H}' | IM_I m_3 \rangle = -\alpha(1-\sigma') \mathbf{B} m_3 + \frac{J'}{\hbar^2} \langle IM_I m_3 | \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 | IM_I m_3 \rangle \\ &= -\alpha(1-\sigma') \mathbf{B} m_3 + \frac{J'}{\hbar^2} \langle IM_I m_3 | \hat{I}_z \hat{I}_{33} + \frac{1}{2} \hat{I}_{+} \hat{I}_{3-} + \frac{1}{2} \hat{I}_{-} \hat{I}_{3+} | IM_I m_3 \rangle, \quad (14.69) \\ &= -\alpha(1-\sigma') \mathbf{B} m_3 + J' M_I m_3 \end{aligned}$$

en donde $\vec{I} \equiv \vec{I}_1 + \vec{I}_2$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
 E_{IM_3 m_3} &= \langle IM_3 m_3 | \hat{H} | IM_3 m_3 \rangle = \langle IM_3 m_3 | \hat{H}_0 + \hat{H}' | IM_3 m_3 \rangle \\
 &= -\alpha(1-\sigma) \mathbf{B} M_3 + \frac{1}{2} J \left[I(I+1) - \frac{3}{2} \right] - \alpha(1-\sigma') \mathbf{B} m_3 + J' M_3 m_3
 \end{aligned}
 \tag{14.70}$$

La distribución de los estados está en la Figura 14.11.

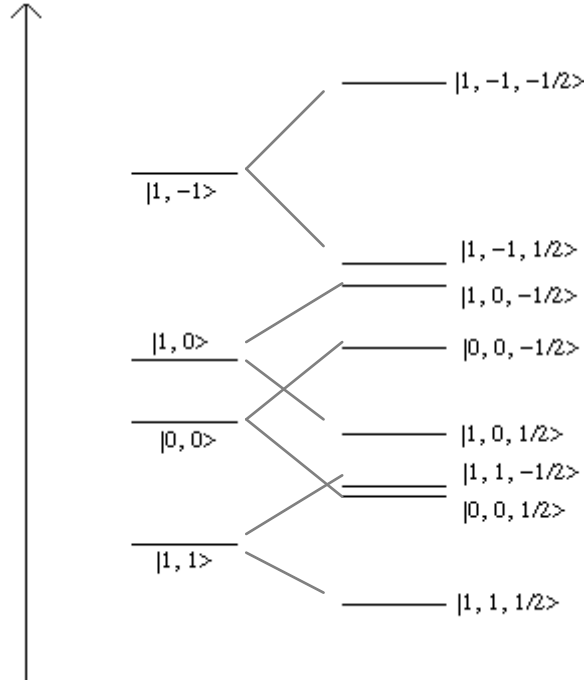


Figura 14.11. Los estados del sistema formado por tres núcleos, dos equivalentes y uno vecino distinto.

Con la regla de selección $\Delta I = 0$, $\Delta M_I = 0$ y $\Delta m_3 = \pm 1$ se tienen las transiciones siguientes,

$$E_{IM_3, -1/2} - E_{IM_3, 1/2} = \alpha(1-\sigma') \mathbf{B} - J' M_3
 \tag{14.71}$$

Para $I = 0, 1$, se obtienen cuatro transiciones, dos de ellas con la misma energía ($M_3 = 0$).

Por lo tanto, el espectro presenta tres señales uniformemente espaciadas y la señal central tiene intensidad doble. Estas señales están asociadas con el desdoblamiento de la línea del tercer núcleo debido a la interacción con sus dos vecinos equivalentes, Figura 14.12.

Por otro lado, para $\Delta I = 0$, $\Delta M_I = \pm 1$ y $\Delta m_3 = 0$, las transiciones permitidas tienen la energía,

$$E_{IM_1-1, m_3} - E_{IM_1, m_3} = \alpha(1-\sigma)\mathbf{B} - J'm_3. \quad (14.72)$$

En este caso, sólo los estados con $I=1$ están involucrados y se observan cuatro transiciones, $M_I=1,0$ y $m_3 = \pm\frac{1}{2}$. Éstas se agrupan en dos señales, cada una asociada con dos transiciones idénticas, Figura 14.13. Este grupo de líneas está asociado con el desdoblamiento de la señal de los dos núcleos equivalentes debido a la interacción con el vecino, ya que el centro del grupo coincide con la señal que presentarían ambos núcleos en ausencia del tercero.



Figura 14.12. Señales de tres núcleos, dos equivalentes y uno vecino distinto.

En general, el grupo de señales de un conjunto de núcleos equivalentes contiene $n+1$ líneas, en donde n es el número de núcleos vecinos.

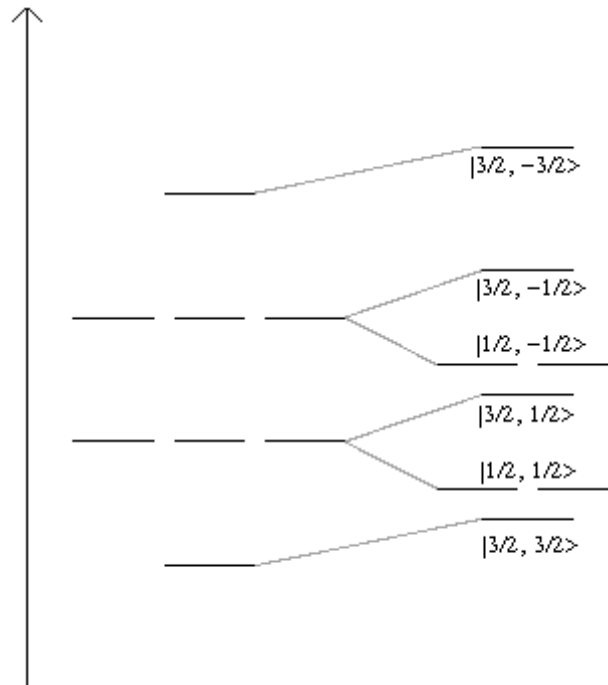


Figura 14.13. Los estados de un sistema de tres núcleos equivalentes sin vecinos.

Para el caso particular en que el tercer núcleo es equivalente a los otros dos, se pueden acoplar los momentos angulares. La energía de estos estados está dada por

$$E_{I'M'_I} = \langle I'M'_I | \hat{H} | I'M'_I \rangle = -\alpha(1-\sigma)\mathbf{B}M'_I + \frac{1}{2}J(I'(I'+1) - \frac{9}{4}). \quad (14.73)$$

La regla de selección, $\Delta I' = 0$ y $\Delta M'_I = \pm 1$, predice cinco transiciones, todas con la misma energía de excitación, Figura 14.13, por lo que sólo hay una señal para los tres núcleos equivalentes. En general, un grupo de núcleos equivalentes sin vecinos produce una señal.

14.3.4. La resonancia del espín electrónico

Una molécula con uno o más espines desapareados ($S \neq 0$) presenta un momento magnético que puede interactuar con un campo. Esta interacción da origen a la espectroscopía de resonancia del espín electrónico (ESR, *Electron Spin Resonance*). En la resonancia magnética nuclear se usan campos muy fuertes, por lo que la interacción del campo con el espín nuclear constituye el efecto dominante. Por otro lado, en la espectroscopía ESR se usan campo menores debido a que la respuesta electrónica es más grande, en este caso, la interacción entre los momentos magnéticos ya no es pequeña. Tradicionalmente se han usado dos modelos para describir la espectroscopía ESR, con campo fuerte y con campo débil. En el primer caso, se toma a la interacción con el campo como el efecto más relevante, mientras que, en el segundo caso, se toma a la interacción entre momentos magnéticos como punto de partida.

El hamiltoniano en presencia del campo magnético incluye la interacción del campo con los momentos angulares y la interacción entre estos momentos angulares,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{IB} + \hat{H}_{II} + \hat{H}_{IS} \\ &= g_S \mu_B \mathbf{B} \frac{\hat{S}_z}{\hbar} - \sum_A g_{I,A} \mu_n (1 - \sigma_A) \mathbf{B} \frac{\hat{I}_{A3}}{\hbar} + \sum_{A>C} J_{AC} \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{I}_C}{\hbar^2} + \sum_A j_A \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{S}}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (14.74)$$

En cada modelo, el sistema de referencia es distinto y la teoría de perturbaciones conduce a expresiones diferentes. Las constantes j_A dependen de la densidad electrónica y normalmente a un valor grande de esta constante se le asocia una gran localización del electrón no apareado (densidad de espín).

En el modelo del campo fuerte, el hamiltoniano de referencia está asociado con la interacción con el campo, así,

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{IB}, \quad \hat{H}' = \hat{H}_{II} + \hat{H}_{IS}, \quad (14.75)$$

y una base desacoplada es la más conveniente, $|M_S m_1 m_2 \dots\rangle$, con

$$M_S = -S, \dots, S, \quad m_A = -I_A, \dots, I_A. \quad (14.76)$$

A primer orden, la energía de estos estados está dada por

$$\begin{aligned} E_{M_S m_1 m_2 \dots} &= \langle M_S m_1 m_2 \dots | \hat{H}_0 + \hat{H}' | M_S m_1 m_2 \dots \rangle \\ &= \mathbf{B} g_S \mu_B M_S - \mathbf{B} \sum_A g_{I,A} \mu_n (1 - \sigma_A) m_A \\ &\quad + \sum_{A>C} \frac{J_{AC}}{\hbar^2} \langle M_S m_1 m_2 \dots | \hat{I}_A \cdot \hat{I}_C | M_S m_1 m_2 \dots \rangle \\ &\quad + \sum_A \frac{j_A}{\hbar^2} \langle M_S m_1 m_2 \dots | \hat{I}_A \cdot \hat{S} | M_S m_1 m_2 \dots \rangle \end{aligned} \quad (14.77)$$

o bien,

$$E_{M_S m_1 m_2 \dots} = \mathbf{B} g_S \mu_B M_S - \mathbf{B} \sum_A g_{I,A} \mu_n (1 - \sigma_A) m_A + \sum_{A>C} J_{AC} m_A m_C + \sum_A j_A m_A M_S. \quad (14.78)$$

En contraste con el caso previo, el modelo del campo débil usa un hamiltoniano de referencia es diferente,

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{II} + \hat{H}_{IS}, \quad \hat{H}' = \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{IB}. \quad (14.78)$$

En general, este caso es mucho más complicado, sin embargo, más adelante se muestra el uso de este modelo en un problema particular.

14.3.4.1. Ejemplo. Un radical libre que tiene sólo un núcleo con espín $I = \frac{1}{2}$

Un radical es una especie con un electrón desapareado, $S = \frac{1}{2}$. La energía de los estados del modelo del campo fuerte tiene la forma

$$E_{M_S m_I} = \mathbf{B} g_S \mu_B M_S - \mathbf{B} g_I \mu_n (1 - \sigma) m_I + j m_I M_S, \quad (14.79)$$

en donde $M_S = \pm \frac{1}{2}$ y $m_I = \pm \frac{1}{2}$. La regla de selección para las transiciones electrónicas,

$\Delta M_S = \pm 1$ y $\Delta m_I = 0$, permite dos excitaciones,

$$E_{1/2, m_I} - E_{-1/2, m_I} = \mathbf{B} g_S \mu_B + j m_I, \quad (14.80)$$

para $m_l = \pm \frac{1}{2}$. Los cuatro estados y las transiciones permitidas están representados en la Figura 14.14. La regla de selección $\Delta m_l = \pm 1$ y $\Delta M_s = 0$ está asociada con dos líneas en el espectro RMN,

$$E_{M_s, -1/2} - E_{M_s, 1/2} = \mathbf{B}g_l\mu_n(1 - \sigma) - jM_s. \quad (14.81)$$

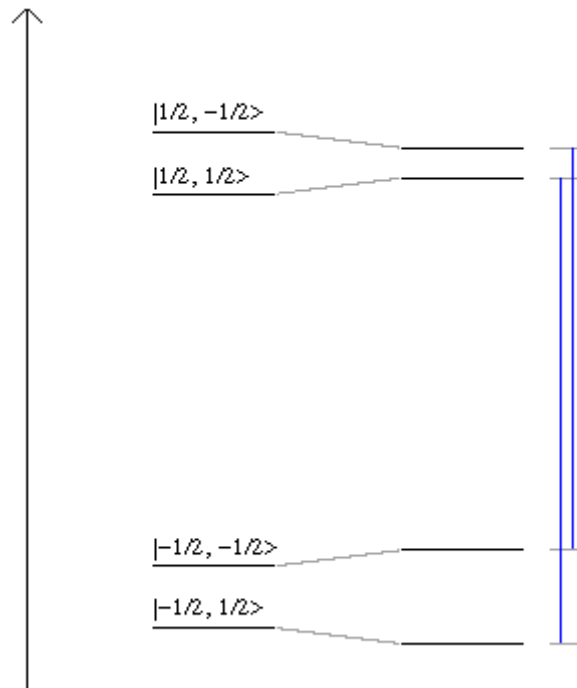


Figura 14.14. Los estados y transiciones electrónicas de un radical con un núcleo activo en el modelo del campo fuerte.

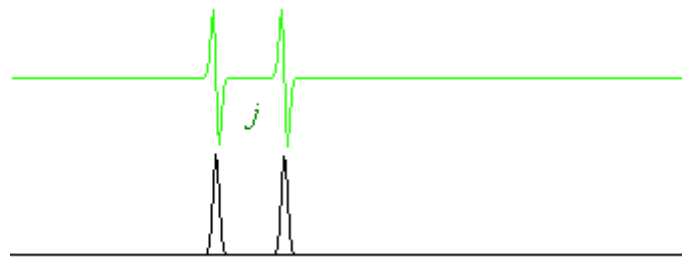


Figura 14.15. El espectro ESR de un radical con un núcleo activo y derivada de la señal (verde).

El espectro ESR para este caso se muestra en la Figura 14.15. Además de las líneas asociadas con las transiciones permitidas aparece la derivada de la señal en color verde. La

derivada permite localizar mejor el centro de cada línea y facilita la determinación de la constante de interacción j .

Este sistema permite que el modelo del campo débil se pueda evaluar con la base acoplada del espín total, $\vec{F} \equiv \vec{S} + \vec{I}$. Con este operador, el hamiltoniano de referencia en esta aproximación toma la forma

$$\hat{H}_0 = j \frac{\hat{I} \cdot \hat{S}}{\hbar^2} = \frac{j}{\hbar^2} \frac{\hat{F}^2 - \hat{I}^2 - \hat{S}^2}{2}. \quad (14.82)$$

Con la base acoplada, la energía de los estados resulta ser

$$E_{FSIM_F}^{(0)} = \frac{1}{2} j \left[F(F+1) - I(I+1) - S(S+1) \right]. \quad (14.83)$$

Como $F = 0, 1$, se tienen cuatro estados, tres de ellos degenerados.

La corrección a primer orden, para $F = 0$, corresponde a

$$w_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{(1)} = \left\langle 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \left| \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{IB} \right| 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right\rangle. \quad (14.84)$$

Este ket de la base acoplada se puede escribir en términos de la base desacoplada,

$$\left| 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right], \quad (14.85)$$

por lo que

$$\begin{aligned} w_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{(1)} &= \frac{1}{2} \left[\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left| \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{IB} \right| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{IB} \right| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{B} \left[\frac{1}{2} g_S \mu_B + \frac{1}{2} g_I \mu_n (1 - \sigma_I) \mu_n - \frac{1}{2} g_S \mu_B - \frac{1}{2} g_I \mu_n (1 - \sigma_I) \mu_n \right] = 0. \end{aligned} \quad (14.86)$$

Así, para campos pequeños, la energía de este estado no depende del campo.

Para $F = 1$, se tienen estados degenerados, por lo que usando la teoría de perturbaciones se obtiene la expresión siguiente,

$$w_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F}^{(1)} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \left[g_S \mu_B - g_I \mu_n (1 - \sigma_I) \right] M_F. \quad (14.87)$$

Así, la energía hasta primer orden toma la forma

$$W_{F\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F} \approx E_{F\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F}^{(0)} + w_{F\frac{1}{2}\frac{1}{2}M_F}^{(1)} = \frac{1}{2} j \left[F(F+1) - \frac{3}{2} \right] + \frac{1}{2} \mathbf{B} \left[g_S \mu_B - g_I \mu_n (1 - \sigma_I) \right] M_F. \quad (14.88)$$

La variación de la energía de los estados como función de la intensidad del campo se muestra a en la figura siguiente. Para un campo débil, la regla de selección es $\Delta F = 0$ y $\Delta M_F = \pm 1$, por lo que se observan dos señales de energía cercana. Estas señales se van modificando conforme se incrementa la intensidad del campo, hasta llegar al límite del campo fuerte, en donde se tienen las dos transiciones descritas previamente..

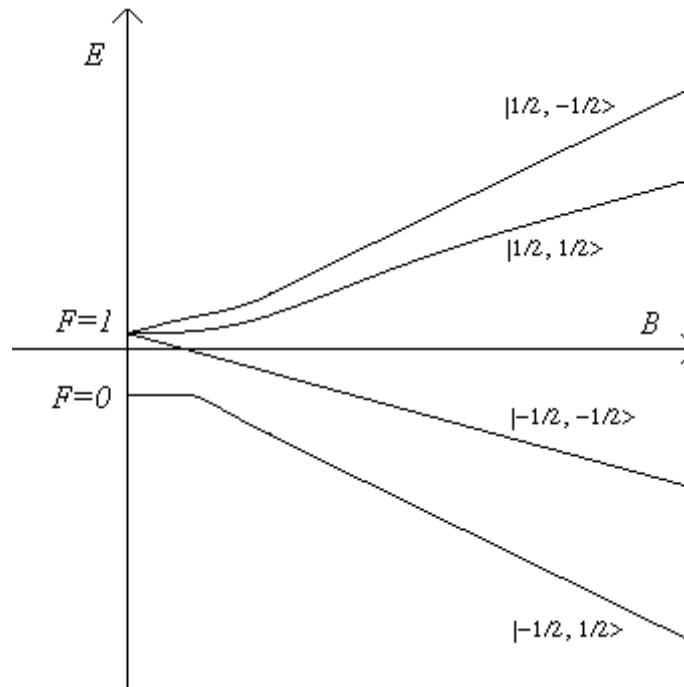


Figura 14.16. La energía de los estados de un radical con un núcleo activo como función de la intensidad del campo.

14.3.4.2. Ejemplo. Un radical libre con dos núcleos con espín, $I_1 = \frac{1}{2}$ e $I_2 = 1$

En el modelo de campo fuerte,

$$E_{M_S, m_1, m_2} = \mathbf{B}g_S \mu_B M_S - \mathbf{B}g_{I_1} \mu_n (1 - \sigma_1) m_1 - \mathbf{B}g_{I_2} \mu_n (1 - \sigma_2) m_2, \quad (14.89)$$

$$+ J_{12} m_1 m_2 + j_1 m_1 M_S + j_2 m_2 M_S$$

en donde $M_S = \pm \frac{1}{2}$, $m_1 = \pm \frac{1}{2}$ y $m_2 = 0, \pm 1$. Las transiciones electrónicas están asociadas con la regla de selección $\Delta M_S = \pm 1$ y $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$, esto es,

$$E_{1/2, m_1, m_2} - E_{-1/2, m_1, m_2} = \mathbf{B}g_S \mu_B + j_1 m_1 + j_2 m_2, \quad (14.90)$$

para $m_1 = \pm\frac{1}{2}$ y $m_2 = 0, \pm 1$. Por lo tanto, se tienen seis transiciones que corresponden a seis señales. Por ejemplo, cuando $j_2 > j_1$, se tiene el espectro que se muestra en la figura siguiente.

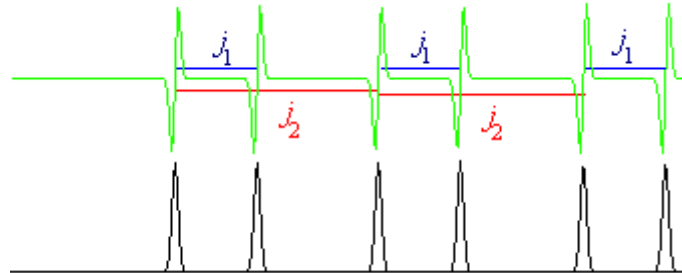


Figura 14.17. El espectro ESR para un radical con dos núcleos con espín.

Estos ejemplos no agotan las posibilidades de los distintos tipos de interacción entre las moléculas y los campos eléctricos y magnéticos, pero muestran el uso de los métodos de la mecánica cuántica para describir los fenómenos que dan origen a algunos tipos de espectroscopía que se utilizan actualmente.