

Investigación

Aplicación de un modelo para la interpretación de espectros de resonancia paramagnética electrónica de sistemas octaédricos de Cr(III)

Alejandro Solano Peralta y Martha E. Sosa Torres*

División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04510. Tel. (5) 622-38-08, Fax 5616-20-10; Correo electrónico: mest@servidor.unam.mx

Recibido el 6 de marzo del 2000; aceptado el 23 de junio del 2000

Dedicado a la memoria del Dr. Jacobo Gómez Lara

Resumen. En este trabajo se presenta un modelo para la interpretación de espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de espín, $S = 3/2$ en ausencia de interacción hiperfina. El modelo involucra la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano de espín, los campos resonantes y su variación angular con un código de color para asignar el valor de la probabilidad de transición la cual se calculó utilizando la regla de oro de Fermi. Además, se encontró que transiciones prohibidas (por las reglas de selección dipolar magnéticas) no son nulas bajo las condiciones de este cálculo. El método es aplicado a espectros de RPE de: $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(\text{acetona})]$, $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(4\text{-cianopiridina})]$ y a *trans*-RSSR-[Cr(*cyclam*)Cl₂]NO₃.

Palabras clave: Interpretación, resonancia paramagnética electrónica, regla de oro de Fermi, Cromo (III).

Introducción

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica muy similar conceptualmente a la muy familiar resonancia magnética nuclear (RMN), ambas basadas en la interacción de radiación electromagnética con momentos magnéticos de la materia, en el caso de RPE el momento magnético surge de electrones desapareados, motivo por el cual esta técnica se utiliza principalmente en la detección y caracterización de sustancias, compuestos y/o materiales que tengan centros paramagnéticos tales como radicales libres [1], complejos de coordinación de metales de transición [2,3], compuestos de lantánidos [4] y centros de color entre otros.

La RPE da una descripción del ambiente magnético local que sienten los electrones en tales sistemas paramagnéticos. Además, permite conocer los niveles energéticos que guardan cada uno de los orbitales moleculares al ser influenciados por el campo ligante del compuesto.

Desde el descubrimiento del fenómeno de RPE por Zavoisky [5] en 1945, éste se empezó a aplicar a sistemas paramagnéticos de metales de transición como Fe(III), Mn(II), Cu(II), etc., principalmente en forma de sales, permitiendo el desarrollo de la teoría; inmediatamente después le siguió Bleaney [6]

Abstract. In this work we present a model for interpreting electron paramagnetic resonance spectra for spin, $S = 3/2$ without hyperfine interaction. The model includes the matrix diagonalisation of the spin Hamiltonian, the resonant fields and their angular variation, besides it includes a color code in order to assign the value of the transition probability which was calculated making use of the Fermi's golden rule. It was found that the forbidden transitions (by the magnetic dipolar selection rules) were not negligible under the conditions of this calculation. The method is applied to EPR spectra of: coordination compounds: $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(\text{acetone})]$, $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(4\text{-cyanopyridin})]$ and *trans*-RSSR-[Cr(*cyclam*)Cl₂]NO₃.

Key Words: Interpretation, electron paramagnetic resonance, Fermi's golden rule, Cr (III).

y Abragam [7] con sus contribuciones, entre otros [8]. Así, el desarrollo teórico actual es considerable, aunque la gran mayoría de estas soluciones teóricas usan métodos aproximados para interpretar los espectros bajo estudio. La forma teórica para interpretar dichos espectros es mediante el cálculo de las energías, funciones propias y probabilidades de transiciones dadas en el Hamiltoniano de espín. Tales soluciones se obtienen típicamente mediante el uso de teoría de perturbaciones a segundo, tercero u orden mayor [9], de tal manera que éstas reflejan el orden de aproximación usado [10].

Un factor relevante en RPE ha sido la probabilidad de transición para cada señal, que al suponer válidas únicamente las reglas de selección dipolar magnética: $\Delta M_S = \pm 1$ y $\Delta M_I = 0$, los valores de la probabilidad de transición frecuentemente no se reportan. Sin embargo no todas las transiciones observadas experimentalmente provienen de dichas reglas, así estos sistemas han demandado un análisis de las probabilidades de transición más completo, sobre todo las transiciones "prohibidas" que pueden aparecer y para las cuales es posible calcularlas numéricamente siguiendo la regla de oro de Fermi [11].

Una línea de investigación en nuestro grupo de trabajo es la concerniente al estudio de compuestos de coordinación octaédricos de cromo(III) [12] y sus propiedades magnéticas.

Como es sabido, la interpretación de los espectros de RPE en este tipo de compuestos no es trivial. En el intento de entender el comportamiento magnético de nuestros compuestos, el presente trabajo muestra la aplicación de un modelo matemático que permite calcular el Hamiltoniano de espín, para sistemas $S = 3/2$ en forma más precisa por diagonalización matricial dado que las transiciones observadas no todas provienen de la regla de selección dipolar magnética. Los resultados se presentan en forma gráfica, se discuten y se aplican a espectros de RPE de los compuestos octaédricos: $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(\text{acetona})]$ y $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(\text{4-cianopiridina})]$ donde TPP es *meso*-tetrafenilporfinato [2]-, registrado en disoluciones congeladas de acetona-tolueno, y el *trans*-RSSR- $[\text{Cr}(\text{ciclamo})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ disuelto en una matriz diamagnética e isoestructural de Co(III)[12] y en donde *ciclamo* es el ligante macrocíclico 1,4,8,11-tetraazaciclo-tetradecano.

Teoría

La interacción observada en RPE surge de la alineación del momento magnético electrónico relativo a un campo magnético externo (B), similar al alineamiento que sufre un imán en un campo magnético [13]. La energía E del sistema está dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1)$$

donde \vec{B} es el vector campo magnético y $\vec{\mu}$ es el vector momento magnético en la dirección del campo. Al tratar con iones de transición que poseen no solamente momentos magnéticos sino también espín electrónico, ambos $\vec{\mu}$ y S son considerados operadores cuánticos y están relacionados por:

$$\vec{\mu} = -g \cdot \beta \cdot \vec{S} \quad (2)$$

donde β es el magnetón de Bohr y g es el factor de desdoblamiento electrónico. En contraste con el caso de la mayoría de los núcleos donde la relación giromagnética γ , la razón del momento angular al momento magnético, es negativa. Para los casos más simples, tales como los radicales libres y átomos de hidrógeno atrapados, g es cercano al valor del electrón libre de 2.0023 y casi isotrópico. La anisotropía, dependencia del valor con respecto a la orientación, es una característica de los espectros de RPE de los iones de metales de transición como se verá después. La energía potencial del dipolo en el campo magnético ahora es:

$$\hat{H} = g \cdot \beta \cdot \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (3)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano, excepto que en RPE usualmente se le conoce como Hamiltoniano de espín dado que únicamente considera términos de espín y representa las interacciones que existen en los sistemas que contienen electrones despareados y generalmente esta interacción Zeeman electrónica es la más importante en RPE.

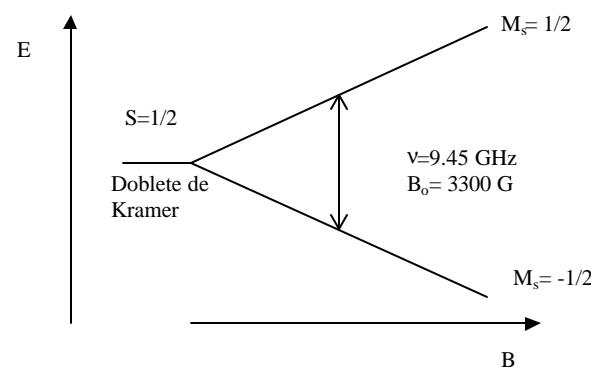
Para un sistema de dos niveles, por ejemplo, uno donde el espín electrónico es $S = 1/2$, las energías obtenidas como solución de (3) son:

$$E_{\pm} = \pm 1/2 g \beta B \quad (4)$$

Una transición ocurre cuando se cumple la condición de resonancia:

$$E_+ - E_- = h\nu = g \beta B_0 \quad (5)$$

en la cual h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la onda electromagnética de trabajo. Como se muestra en la siguiente figura:



La absorción resonante se explica a continuación. A partir de la teoría de probabilidad de transición en mecánica cuántica, el cociente de una transición, en el caso de las transiciones inducidas ($\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$) y ($-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$), se puede calcular. Es el mismo para ambas y requiere que la muestra se coloque en un campo magnético B , a ángulos rectos al campo de las microondas, B_1 . Las transiciones que dan lugar al espectro de RPE son de naturaleza dipolar magnética y la regla de selección para el número cuántico magnético, M_s , que tiene los valores permitidos: $S, S-1, \dots, -S$, es:

$$\Delta M_s = \pm 1 \quad (6)$$

Los términos en el Hamiltoniano de espín que describen la interacción Zeeman electrónica son los mismos que para un paramagneto simple, $S = 1/2$. Sin embargo, cuando existe más de un electrón desapareado surgen otras propiedades, como en el caso de los metales de transición. Estas propiedades dan lugar a contribuciones orbitales y efectos de campo cero. El acoplamiento espín-órbita también da lugar a grandes desdoblamientos de campo cero por el mezclado del estado basal con estados excitados. Así pues, se requiere de términos adicionales en el Hamiltoniano de espín capaces de describir el desdoblamiento de campo cero. Esto puede hacerse involucrando un término de acoplamiento mutuo entre los vectores de espín, esto es, interacciones espín-espín (nota: en el sentido de que ésta es una interacción espín-espín en un solo centro, no con-

fundir con la interacción espín-espín de centros metálicos diferentes, que da lugar al intercambio magnético). Esta interacción mutua espín- espín está descrita por:

$$\hat{H}_{dec} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E[(S_x^2 - S_y^2)] \quad (7)$$

donde S , S_x , S_y , S_z son el espín electrónico (escalar) y las componentes del momento de espín sobre los ejes magnéticos del sistema respectivamente, D y E son los parámetros de distorsión axial y rómbica respectivamente. Dada la relación del parámetro D con el eje magnético z , D permite predecir distorsiones a lo largo de dicho eje z con respecto al plano xy , por lo que también se le conoce como parámetro de distorsión tetragonal. En tanto el parámetro E , conocido también como parámetro de distorsión trigonal, mide diferencias en el acoplamiento espín-órbita entre los ejes x y y . Ambos parámetros miden la simetría inferior a cúbica [14].

Otra interacción es la llamada interacción hiperfina y ésta se presenta cuando existe un espín nuclear diferente de cero el cual interacciona con el espín electrónico: $\vec{I} \cdot \vec{S}$. Sin embargo, en el caso particular de Cr(III) a pesar de tener un isótopo (^{53}Cr) con espín, $I = 3/2$ y una abundancia natural de 9.5 %, normalmente no se observa la contribución hiperfina, por lo que en el Hamiltoniano de espín no se considera.

En el caso particular de Cr(III) el parámetro g , en la mayoría de los casos, se encuentra en el intervalo de 1.97-1.99, casi isotrópico. La anisotropía es aproximadamente 0.01, aunado a que las señales en los espectros de RPE en polvos para este tipo de compuestos son de anchos de línea mayores a 50 G, hace difícil la determinación precisa de los valores de g en sus distintas orientaciones, a pesar de ello, se considera esta anisotropía en el Hamiltoniano de espín. De esta forma, sistemas de Cr (III) se representan satisfactoriamente por el siguiente Hamiltoniano de espín [15]:

$$\hat{H} = g_{ll} \cdot \mathbf{b} \cdot S_z B_z + g_{\perp} \cdot \mathbf{b} (S_x B_x + S_y B_y) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E[(S_x^2 - S_y^2)] \quad (8)$$

Parte experimental

Síntesis de *trans*-[Cr(*ciclam*)Cl₂]NO₃, este compuesto fue sintetizado de acuerdo a la técnica reportada por Sosa y colaboradores [12a]. Posteriormente se diluyó magnéticamente (3 % w/w) en una matriz diamagnética e isoestructural de Co(III). La pureza diamagnética de la matriz se comprobó previamente por RPE.

Medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica. Las mediciones de los espectros de RPE se llevan a cabo en un espectrómetro JEOL JES serie SX, con dispositivo de temperatura variable y medidor de campo RMN ES-CE 50, El equipo fue utilizando con una frecuencia de operación de 9.24 GHz (banda X), la frecuencia de modulación fue de 100KHz y una constante de tiempo de 0.3 s. Se registraron espectros a diferentes orientaciones mostrando que la muestra estaba como un polvo.

Descripción del modelo matemático

El procedimiento es el estándar de la mecánica cuántica en forma matricial, para el caso de espín $S = 3/2$ se representan a los operadores S_x , S_y y S_z , con matrices columna 4×1 , se forma el producto externo en cada sumando para llegar a una matriz Hamiltoniana de 4×4 . Se procede a la diagonalización completa o por bloques de H y así es planteado el problema de valores propios y/o energías y se procede a la evaluación del determinante $[H - E] = 0$ para obtener las energías del sistema. Posteriormente se obtienen las funciones propias del sistema. El Hamiltoniano de espín anterior puede resolverse en forma analítica o numérica, pero la primera puede llevar a expresiones no analíticas de las energías para cuando todos los términos contribuyen.

En este trabajo usamos el procedimiento numérico reportado por Basurto [16] utilizando el Hamiltoniano de espín correspondiente, ecuación 8. Los cálculos se realizaron mediante el programa MATLAB corrido en una computadora Pentium a 200 MHz y 16 MB de memoria RAM. Las transiciones RPE posibles se buscaron mediante la comparación numérica de la diferencia de energía entre cada dos niveles de energía continuos, o no, considerando una energía de excitación de 0.31 cm⁻¹ (9.45 GHz, banda X en RPE). Todas las posibilidades se exploraron sin importar el cambio en la multiplicidad de espín.

Las probabilidades de transición (P) se calcularon numéricamente siguiendo la regla de oro de Fermi expresada en la ecuación siguiente:

$$P(i, f) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | \hat{H}_x | \Psi_i \rangle|^2 \delta(v_{fi} - hv) \quad (9)$$

en donde \hat{H}_x representa a los elementos de matriz con componente en x en el Hamiltoniano de espín a considerar en la ecuación 8. En la ecuación 9, δ es la delta de Kronecker que se refiere a la forma de la línea, v_{fi} es la ΔE entre los estados de espín inicial, i , y final, f , en tanto que hv es la energía de las microondas utilizadas.

Todos estos cálculos se repitieron para un conjunto amplio de valores de desdoblamiento a campo cero (campo cero a partir de aquí) que representa situaciones de interés para nuestro estudio.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de resolver el Hamiltoniano de espín de la ecuación 8, se representan en forma gráfica, así en la fig. 1a se muestra el desdoblamiento de los niveles electrónicos por efecto Zeeman en ausencia de desdoblamiento a campo cero para sistemas de espín $S = 3/2$ cuando se tiene B paralelo al eje magnético z , ahí se puede observar que tres transiciones son permitidas por las reglas de selección dipolar magnéticas, todas en un mismo valor de campo magnético (B). Cuando existe campo cero (Fig. 1b) siguiendo las mismas reglas de selección, las tres transiciones son observadas a diferentes valores de B y su posición depende del valor del parámetro D .

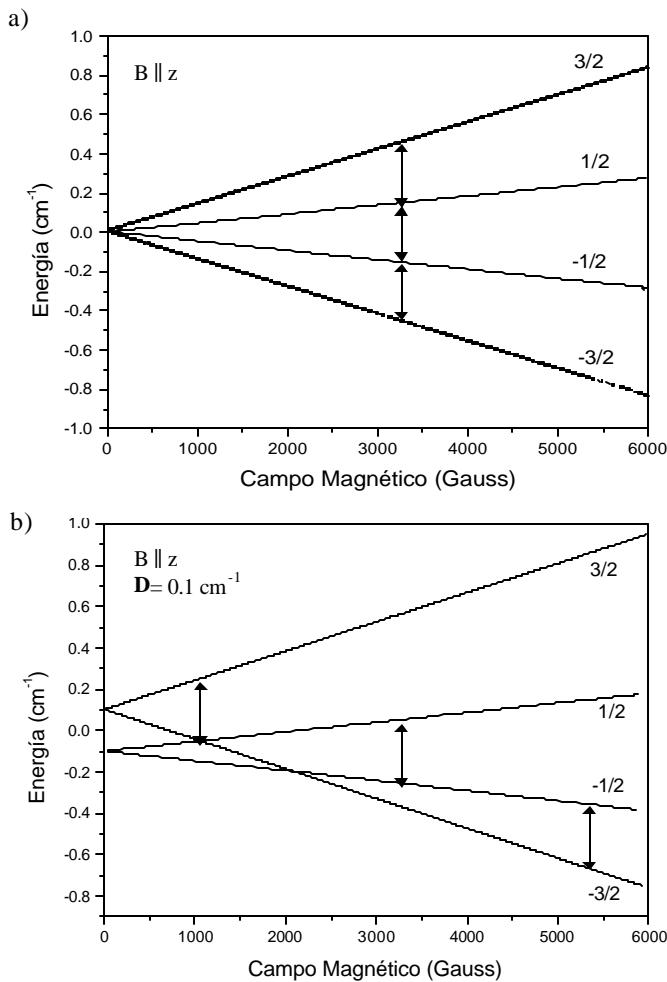


Fig. 1. Desdoblamiento de los niveles energéticos y transición dipolar magnética por a) efecto Zeeman y b) desdoblamiento a campo cero de un sistema de espín $S = 3/2$ en un campo magnético (\mathbf{B}) externo.

La Fig. 2 muestra el resultado del cálculo de la posición de todas las transiciones en principio posibles para campos magnéticos aplicados a lo largo del eje magnético z , desde cero hasta 6000 G y en función del valor del parámetro axial de campo cero \mathbf{D} , con el parámetro rómbico $\mathbf{E} = 0$. Este tipo de gráfica es común en RPE, sin embargo en nuestros resultados se ha adicionado color con el fin de poder apreciar la probabilidad de cada transición, tanto los colores como el intervalo de valores se escogieron de una manera arbitraria. Así, puntos de color rojo corresponden a una transición completamente prohibida ($P \leq 0.01$) incrementando gradualmente la probabilidad de transición al pasar al amarillo ($0.01 < P \leq 0.09$), verde ($0.09 < P \leq 0.29$), azul claro ($0.29 < P \leq 0.75$) hasta llegar al llegar al color azul rey, el cual indica una transición altamente probable ($0.75 < P$).

La Fig. 2 muestra en este caso, que las transiciones **d** y **f** son funciones lineales de \mathbf{D} a excepción de la transición central **e** que permanece constante dentro del grupo de señales con $\Delta M_s = \pm 1$, esto significa que no es afectada por el parámetro \mathbf{D} de campo cero, dado que únicamente refleja el desdoblamiento

Zeeman, como es observado en la figura 1b y es precisamente esta transición la que da el valor del parámetro g .

Nótese que todas las transiciones emergen del eje de campo magnético cuando $\mathbf{D} = 0$, en grupos de 1, 2 y 3 transiciones (con $\Delta M_s = \pm 3, \pm 2$ y ± 1 respectivamente) en posición de campo magnético (relativo a la que presenta un electrón libre B_0) como múltiplos $B_0/\Delta M_s$ y que cumplen con la condición de resonancia dada por la ecuación 5.

En la misma Fig. 2 (caso de no rombicidad, $\mathbf{E} = 0$) consideramos de manera arbitraria tres bandas en el eje de \mathbf{D} , como inferior ($0 \leq \mathbf{D} \leq 0.05 \text{ cm}^{-1}$), media ($0.05 < \mathbf{D} \leq 0.2 \text{ cm}^{-1}$) y alta ($0.2 < \mathbf{D}$). En la banda inferior \mathbf{D}_i encontramos las tres transiciones permitidas ($\Delta M_s = \pm 1$) siendo las conocidas $-3/2 \leftrightarrow -1/2, -1/2 \leftrightarrow 1/2$ y $1/2 \leftrightarrow 3/2$, denotadas en la figura como **d**, **e** y **f** respectivamente y las transiciones prohibidas por las reglas de selección dipolar magnética ($\Delta M_s = \pm 3$ y ± 2 , **a**, **b** y **c** en la misma figura). Podríamos decir que la banda \mathbf{D}_i se encuentra en el límite de interacción Zeeman, $g\beta B \gg \mathbf{D}$, por lo que Zeeman es la principal interacción del Hamiltoniano de espín y la solución son los bien conocidos niveles de espín para los cuales las transiciones permitidas son justamente las que se observan. Para la banda superior \mathbf{D}_a , el espectro de RPE se caracteriza por tres transiciones permitidas, una a campo alto ($B > 6000$ G, por extrapolación de la transición **f** en la Fig. 2), la transición central estacionaria y otra más en campo cercano a 1000 G, en este intervalo Zeeman es de magnitud similar a campo cero, por lo que no es válida la aproximación usando teoría de perturbaciones, en este caso solo soluciones sin ninguna aproximación son necesarias.

En la banda media \mathbf{D}_m , dos transiciones, una transición permitida, **d** y una prohibida, **b**, que interceptan al eje vertical ($\mathbf{D} = 0.155 \text{ cm}^{-1} = h\nu/2$) cuando $B = 0$, estas transiciones a campo magnético externo cero corresponden a las transiciones resonantes $3/2 \leftrightarrow -1/2$ y $-3/2 \leftrightarrow 1/2$, las cuales se encuentran bien documentadas en la literatura y se conocen como transiciones a campo cero entre dobletes de Kramer [15].

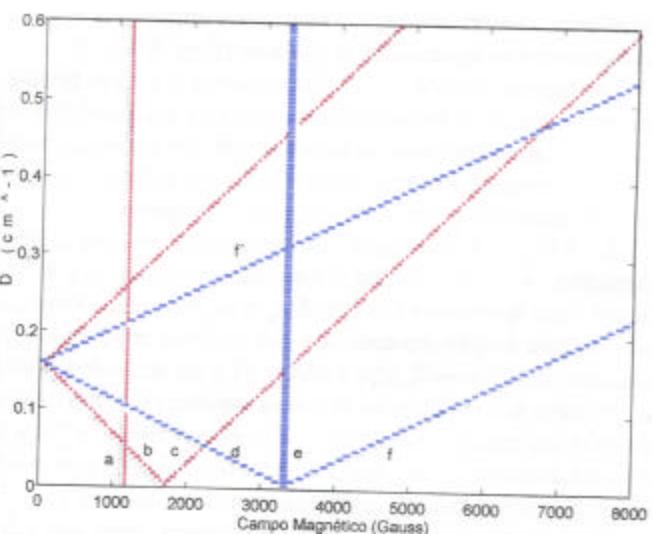


Fig. 2. Posición de las líneas de resonancia en función del parámetro \mathbf{D} con $\mathbf{E} = 0$ a $\theta = 0$.

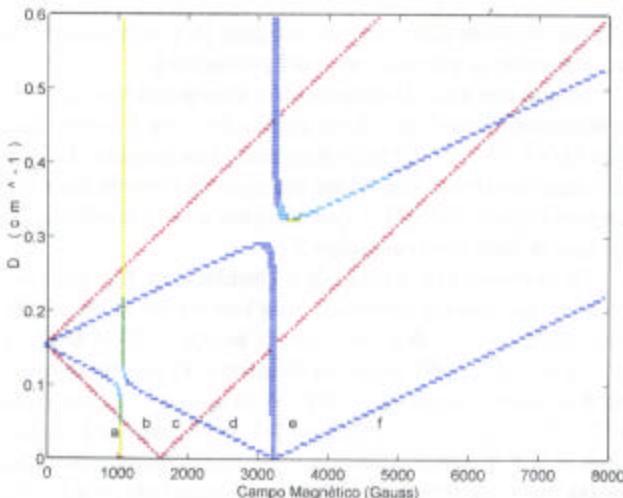


Fig. 3. Posición de las líneas de resonancia en función del parámetro D con $E = 0.01 D$ a $\theta = 0^\circ$.

Cuando los cálculos se realizaron considerando el parámetro rombico distinto de cero e igual a una centésima de D , $E = 0.01D$, Fig. 3, los cambios en las probabilidades de transiciones y en la posición de las transiciones resultantes son drásticos sobre todo en las transiciones con $\Delta M_s = \pm 1$ y ± 3 , como puede observarse en la figura, donde se muestra la posición de todas las transiciones posibles con la misma nomenclatura, parámetros de cálculo y bandas D_i , D_m y D_a .

En estos sistemas rombicos puede observarse que la transición estacionaria **e** se mantiene constante en la banda de D_i , sin embargo en las bandas D_m y D_a se observa un cambio, en estos casos forman lo que en la literatura se conoce como transiciones cerradas [17] o “looping transitions” tales transiciones no son continuas en todo el intervalo de D y/o campo magnético sino que constituyen curvas cerradas, por lo que existen dos valores de campo magnético resonantes para la misma transición, estas transiciones también son posibles observarlas cuando se maneja la variación angular de las transiciones como se apreciará mas adelante (Figs. 5, 6 y 7).

Las transiciones $\Delta M_s = \pm 2$ (transiciones **b** y **c**) se mantienen prohibidas y la transición permitida **f** es independiente de E pero lineal con respecto al parámetro D . En la banda media a campos magnéticos muy cercanos a cero solo la solución general puede dar información correcta y completa.

En la Fig. 4, se muestra el resultado cuando se tiene el campo magnético B perpendicular al eje magnético z , $B \perp z$, y $E = 0$. En este caso las transiciones con $\Delta M_s = \pm 2$ presentan probabilidad diferente de cero teniendo su valor máximo en campos cercanos a cero y $D \approx \hbar v/2$, ahora $\Delta M_s = \pm 1$ y ± 3 son nulos, y esto se mantiene aún en sistemas de menor simetría ($E = D/3$). Cabe observar que exceptuando las transiciones con $\Delta M_s = \pm 1$, **d** y **f**, todas las demás se dirigen hacia el valor de $D \approx \hbar v/2$, este resultado está de acuerdo con lo publicado en la literatura [11,17].

Estos resultados son de gran importancia, pues nos indican que cuando el campo cero es puramente axial ($E = 0$) y de magnitud cercana a $D = 0.15$ ($\approx \hbar v/2$), es posible encontrar

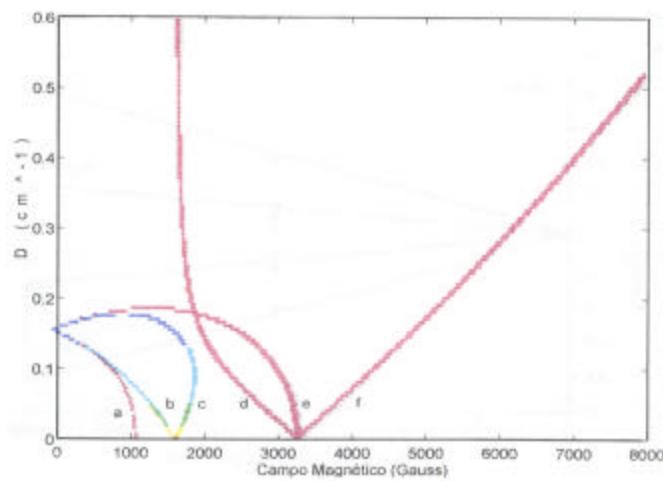
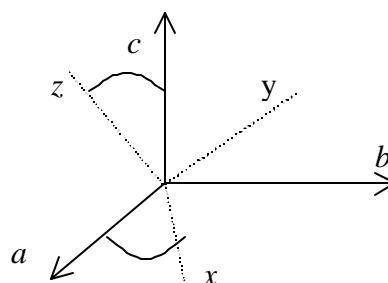


Fig. 4. Posición de las líneas de resonancia en función del parámetro D con $E = 0$ a $\theta = 90^\circ$

transiciones con $\Delta M_s = \pm 2$ generadas en el plano xy . En sistemas de menor simetría, un mayor número de señales es esperado, dado que como se mencionó anteriormente el parámetro de campo cero E mezcla el estado basal con niveles excitados, principalmente con transiciones $\Delta M_s = \pm 3$, las cuales se observan principalmente en $B \approx 1100$ G y la cual cambia su probabilidad conforme varía D así el campo cero va disminuyendo en simetría desplazándose hacia un valor de máxima rombiedad ($E = D/3$) es posible encontrar que la región de campo medio ($2000 < B < 4000$ G) sea una zona “ limpia” de transiciones permitidas en RPE y en la cual solo a valores pequeños de D ($D < 0.2$) es posible encontrar señales en esta zona.

Verificación y aplicación del modelo empleado

Para la aplicación del modelo, una buena aproximación en química es considerar a los ejes magnéticos, tanto del tensor g como de los parámetros de desdoblamiento a campo cero, D y E , que coincidan entre sí y a su vez con los ejes moleculares. Esto es necesario porque los ejes magnéticos x , y y z no siempre coinciden con los ejes de la molécula: a , b y c . Por ello, el suponer que los ejes magnéticos coinciden con los ejes de la molécula permite que variaciones en los parámetros espectroscópicos sean efecto de la fuerza de los ligantes en esas direcciones:



Es necesario mencionar que el procedimiento está hecho para monocristal, en el cual los ejes magnéticos de los centros paramagnéticos están alineados en una misma orientación. En una muestra policristalina, sin embargo, los cristalitos están orientados en una forma aleatoria. En este caso tampoco hay una orientación preferida dado que la respuesta observada es el promedio de todos los centros paramagnéticos en todas las orientaciones posibles. De esta manera es posible aplicar este modelo a sistemas en polvos e inferir cualitativamente la posición e intensidad de cada una de las señales presentes en los espectros de RPE.

Cuando el campo magnético no está orientado en forma paralela o perpendicular a los ejes magnéticos se requiere calcular las probabilidades para cada transición con la dependencia angular de cada uno de los parámetros involucrados [9] de acuerdo a las ecuaciones 10 y 11:

$$E(\pm 3/2) = \pm(3/2) g \beta B \cos \theta + (\mathbf{D}/2)(3 \cos^2 \theta - 1) + \dots \quad (10)$$

$$E(\pm 1/2) = \pm(1/2) g \beta B \cos \theta - (\mathbf{D}/2)(3 \cos^2 \theta - 1) + \dots \quad (11)$$

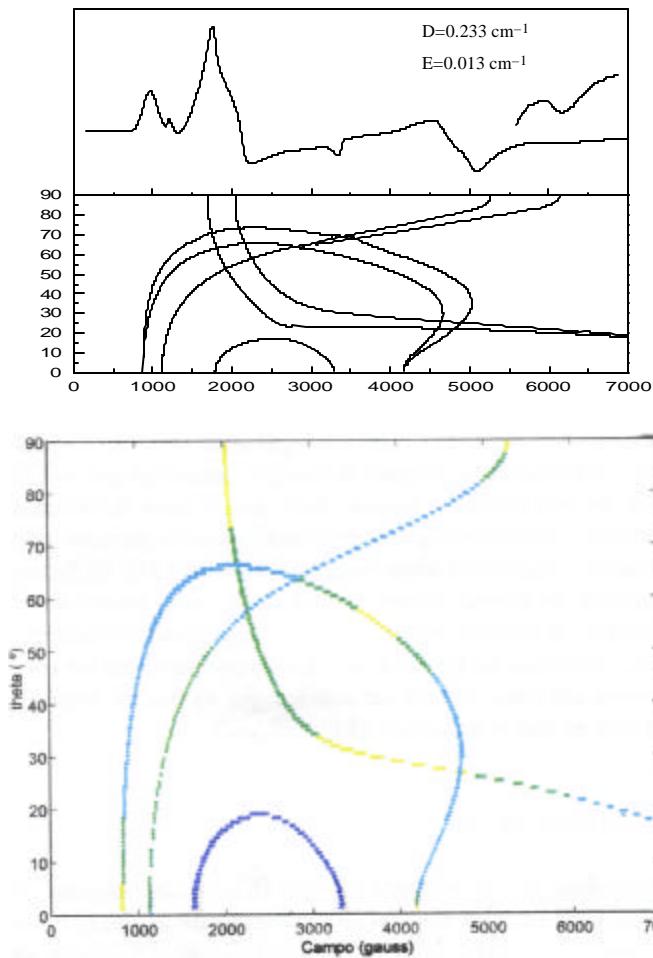


Fig. 5. Espectro RPE en banda X (arriba) y diagrama de posición de las líneas de resonancia en función del ángulo θ para $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}$ (acetona)] en solución congelada (20% de acetona en tolueno a 78 K) reportado por Summerville [18] (en medio) y obtenido en este trabajo (abajo).

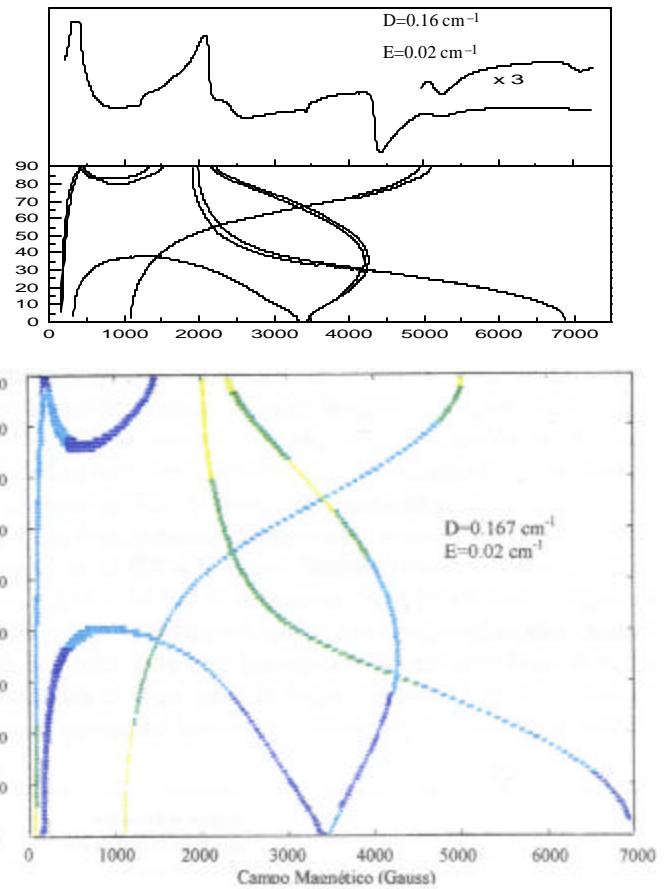


Fig. 6. Espectro de RPE en banda X (arriba) y diagrama de posición de las líneas de resonancia en función del ángulo θ para $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(4\text{-Cianopiridina})]$ en solución congelada (≈ 0.1 M en tolueno) reportado por Summerville [18] (en medio) y obtenido en este trabajo (abajo).

donde θ es el ángulo formado por el vector campo magnético, \vec{B} , y el eje magnético z los resultados están representados en las Figs. 5 y 6. Allí se puede observar como varía la posición de las líneas de resonancia al variar el ángulo θ . Estos resultados se han cotejado con diagramas presentados en la literatura, uno de estas figuras está reportada por Summerville [18], la cual corresponde al espectro RPE en solución congelada de $[\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(\text{acetona})]$, donde TPP es *meso*-tetrafenilporfina $^{2-}$. Se puede observar una buena correspondencia del diagrama reportado con el obtenido mediante nuestro cálculo. Así ahora explicando el espectro de RPE de la Fig. 5 podemos apreciar que la señal de la primera derivada a campo de 800 G corresponde a una transición con $\Delta M_s = \pm 2$ cuya intensidad está dada por la contribución en un amplio intervalo del ángulo θ . Posteriormente la línea de resonancia en 800 G se une con la línea ($\Delta M_s = \pm 2$) proveniente de 4100 G, la cual explica la señal ancha en el campo $B = 4700$ G del espectro. La pequeña señal experimental en 1100 G se explica mediante una transición $\Delta M_s = \pm 3$ (que también está de acuerdo con los resultados mostrados en la gráfica 3 a ángulos $\theta = 0$).

Esta misma transición a 1100 G a ángulos cercanos a 90° (plano

xy) explica el pozo en la señal con máximo en $B = 4100$ G. La transición central, **e**, sin embargo, no es fácilmente detectable en el espectro a pesar de su alta probabilidad, debido a que es muy corto el intervalo de θ en la cual contribuye. Esa misma línea resonante se une con la transición **d** para formar una transición “cerrada” que en el extremo de $B=1800$ G se suma a las transiciones en la misma posición y así se explica la señal en la misma región, más intensa del espectro.

Los resultados de nuestro modelo se cotejaron con el caso reportado en la literatura [18]: ($\text{Cr}(\text{TPP})\text{Cl}(4\text{-Cianopiridina})$), en la Fig. 6, se presentan el espectro RPE en banda X y el diagrama de posición de las líneas resonantes en función del ángulo θ , de manera análoga al caso anterior se explica el espectro experimental a partir de las líneas resonantes y sus probabilidades. Una característica importante, de la cual ya hablamos antes, es la línea resonante que aparece a campo más alto, $B = 6800$ G y es la que se relaciona directamente con el valor de **D**. La señal en campo cercano a cero, $B < 500$ G, se asigna a contribuciones dadas por transiciones $\Delta M_s = \pm 1$ y $\Delta M_s = \pm 2$, en este caso, cabe señalar que a ángulos cercanos a 90° , contrario al caso anterior, se encuentran una gran cantidad de transiciones y esto es debido a que el valor de **D** se encuentra cercano a $h\nu/2$ donde es posible encontrar transiciones con

$\Delta M_s = \pm 2$ de alta probabilidad, tal y como lo muestra la Fig. 4 en donde hay transiciones en el plano *xy*. De esta manera el hombro en $B = 1500$ y la señal en $B = 200$ G tienen una contribución importante de transiciones con $\Delta M_s = \pm 2$ en el plano *xy*. Esta asignación de señales está de acuerdo con nomenclatura propuesta en el artículo clásico de Pedersen [19].

En la Fig. 7 se presenta el espectro de RPE en polvos para el *trans*-RSSR-[Cr(cyclam)Cl₂]NO₃ disuelto en el análogo diamagnético de Co(III) al 3 % en peso, ambos obtenidos en nuestro laboratorio [12]. La línea resonante en $B = 7830$ G ajusta a un valor del parámetro **D** = 0.207 cm⁻¹ y justifica la señal experimental en la misma posición. Esta y la línea resonante en 500 G, corresponden a la transición **f** a ángulos cercanos a cero. Así la señal a 500 y 7830 G se justifican. La señal en 1140 G la cual se asigna a la componente en *z* de la transición con $\Delta M_s = \pm 3$, ya que existe la línea resonante de alta probabilidad en esa región. Esta señal ha ganado intensidad debido a que el parámetro **E** es diferente de cero, esto también se refleja en la señal a $B = 5130$ G la cual se explica con línea resonante **a** (ángulos cercanos a 90° o sea en el plano *xy*). La señal en 6250 G se explica debido a contribuciones de líneas resonantes provenientes de ángulos cercanos al eje *y*. La señal más ancha, con un punto de inflexión en 2450 G se explica mediante una transición en *y*, además de la contribución de la transición **f** a ángulos cercanos a $\theta = 45^\circ$, de igual forma el hombro con máximo en $B=2000$ G se ha asignado como la componente en *x* de la misma transición **f**.

En campo central, $3000 < B < 5000$ G, no se observa una transición correspondiente a la transición central **e**, $1/2 \leftrightarrow -1/2$, la cual asigna el valor de *g*, esto es atribuible al breve intervalo de valores de *teta* en la cual aparecen en esa posición.

En conclusión podemos mencionar que el modelo presentado, en secuencia de gráficas a color, permite determinar los parámetros de campo cero **D** y **E** de un espectro de resonancia paramagnética electrónica, para sistemas de espín *S* = 3/2 en un ambiente octaédrico. También explica las señales que aparecen en un intervalo amplio de campo magnético que se obtienen en este tipo de sistemas. Dado que se parte de la teoría general, es posible extraer estas gráficas a frecuencias altas y campos magnéticos altos utilizados en RPE [20]. El incluir un código de colores como representación de la probabilidad de transición permite entender, de manera al menos cualitativa, la intensidad de las señales y las transiciones que las constituyen, así como identificar señales que es posible explicar con base en transiciones con $\Delta M_s = \pm 2$ y ± 3 .

Agradecimientos

Se agradece al Dr. Eduardo Muñoz Picone del Instituto de Física, UNAM, y al Dr. Rafael Zamorano de la ESFM, IPN por los comentarios y discusión del trabajo. También se agradece el apoyo de la DGAPA-UNAM (proyecto IN213794 y IN107597) y a CONACYT (proyecto 4292-E). A la M. en C. Virginia Gómez Vidales del Instituto de Química de la UNAM, por la obtención de los espectros de RPE.

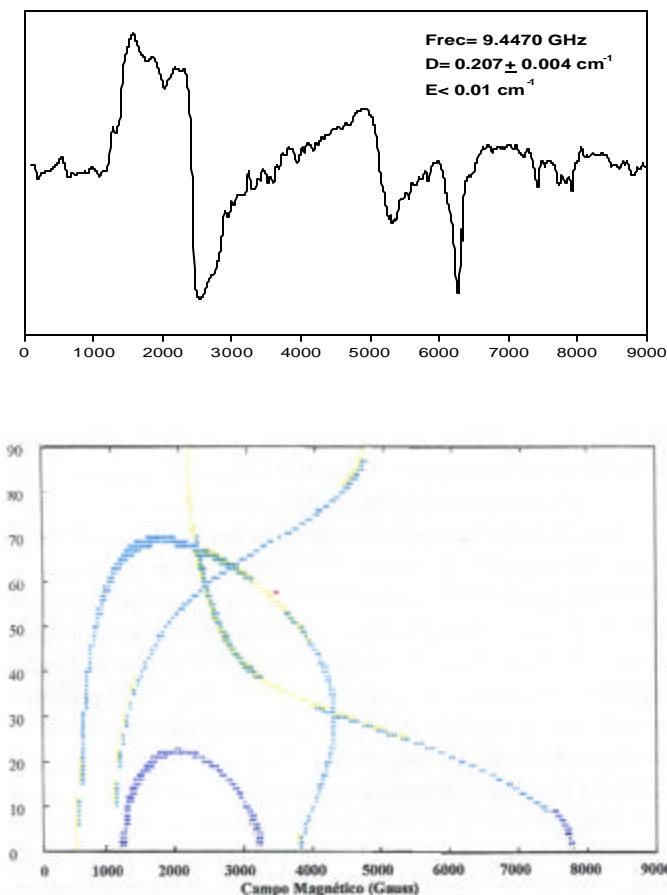


Fig. 7. Espectro de RPE en banda X (arriba) y Diagrama de posición de las líneas de resonancia en función del ángulo θ para *trans*-[Cr(cyclam)Cl₂]NO₃ disuelto en *trans*-[Co(cyclam)Cl₂]NO₃.

Referencias

1. García-Montalvo, V.; Sosa-Torres, M. E.; Zamorano-Ulloa, R. *Molec. Phys. Rep.* **1994**, 5, 170-174.
2. Abragam, A.; Bleaney, B. "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford Sci. Pub., London, **1970**.
3. Sosa-Torres, M. E.; Zamorano-Ulloa, R.; Gleason, R.; Muñoz-Picone, E. *Molec. Phys. Rep.* **1994**, 5, 261-264.
4. a) Ramírez, F. M. "Noveles Compuestos de Lantanidos con Ligantes Macroscólicos" Tesis Doctoral, FQ-UNAM, México, **1996**; b) Ramírez, F. M., Sosa-Torres, M. E.; Castro, M.; Basurto-Uribe, E.; Zamorano-Ulloa, R.; Del Río, F. *J. Coord. Chem.*, **1997**, 41, 303; c) Ramírez, F. M., Sosa-Torres, M. E.; Escudero, R.; Padilla, J.; Ascencio, J. A. *J. Coord. Chem.*, **2000**, 50, 1; d) Bunzli, J. C.; Chopin, G. H. "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science", Elsevier, Amsterdam, **1989**.
5. Zavoiski, E. *J. Phys. USSR*, **1945**, 9, 221.
6. Bleaney, B.; Ingram, D. J. E. *Proc. Phys. Soc.* **1950**, 63, 408; b) Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. Phys. Soc.* **1952**, 65, 667.
7. Abragam, A.; Pryce, M. H. L. *Proc. Phys. Soc.* **1950**, 63, 409.
8. Commoner; Kohl; Townsend *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.)* **1956**, 42, 710.
9. a) Pilbrow, J. R. "Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance", Oxford Sci. Pub., **1990**; b) Weltner Jr., W., "Magnetic Atoms and Molecules", Dover, **1983**.
10. Mabbs, F. E.; Collison, D. "Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds" (Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
11. Graybeal, J. D. "Molecular Spectroscopy", Mc Graw-Hill, **1988**.
12. a) Flores-Vélez, L. M.; Sosa-Rivedeneira, J.; Sosa-Torres, M. E.; Rosales-Hoz, M. J.; Toscano, R. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 3243-3247; b) Sosa-Torres, M.E.; Zamorano-Ulloa, R.; Gleason V.R.; Muñoz-Picone, E., V Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica y XIII Congreso Mexicano de Química Inorgánica, Saltillo, Coah., México, **1995**; c) Sosa-Torres, M. E.; Toscano, R. A. *Acta Crys.* **1997**, C53, 1585.
13. Cabe señalar que en espectroscopía RPE convencional se trabaja a frecuencia constante en contraste con RMN donde se hace un "barrido" de frecuencia a campo magnético constante y lo que se observa es la primera derivada de la absorción.
14. Drago, R. S. "Physical Methods in Chemistry" (Saunders Golden Sunburst Series), Saunders, **1990**.
15. a) McGarvey, B. R. *Transition Metal Chem.* **1966**, 3, 89; b) O'Connor, C. J. *Prog Inorg. Chem.* **1982**, 29, 203.
16. Basurto, E. "Simulación de Espectros RPE de Compuestos Lantánidos", Tesis Maestría, ESFM-IPN, México, **1995**.
17. Misra, S. K.; Visolopoulos, V. *J. Phys. C: Solid State Physics* **1980**, 13, 1083.
18. Summerville, D. A.; Jones, R. D.; Hoffman, B. M.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8195-8202.
19. a) Pedersen, E.; Toftlund, H. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1603-1612; b) Hempel, J.C.; Morgan, L.O.; Lewis, W. B. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2064-2072.
20. Solano-Peralta, A.; Sosa-Torres, M.E.; Beltrán-López V. por enviarse para publicación.