

Simulación del espectro de RMN de tres núcleos de espín 1/2 acoplados*

Juan Carlos Paniagua

Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona
(práctica de *Experimentació avançada en química física*)

Abril de 2003 (revisado en noviembre de 2008)

Índice general

1. Introducción	2
2. Fundamento teórico	2
2.1. Un solo protón	2
2.2. Varios protones acoplados	4
2.2.1. Transiciones permitidas	7
2.2.2. Espectro simulado	8
3. Programa	9
4. Aplicaciones	10
5. Referencias	15

*Este documento está sujeto a una licencia Creative Commons de tipo Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (by-nc-sa) (véase <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>)



1. Introducción

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta esencial para la determinación de estructuras moleculares. Su importancia ha sido reconocida en diversas ocasiones por la Real Academia de Ciencias Sueca, concediendo el premio Nobel de física de 1952 a Felix Bloch y Eduard Purcell por el descubrimiento del fenómeno en que se basa la técnica, los de química de 1991 y 2002, respectivamente, a Richard Ernst por el desarrollo de las técnicas multidimensionales y a Kurt Wüthrich por su aplicación al estudio de macromoléculas biológicas, y el de medicina de 2003 a Paul Lauterbur y Peter Mansfield por la aplicación de la técnica a la obtención de imágenes.

La RMN se basa en irradiar mediante radiofrecuencias una muestra sometida a un campo magnético estático y registrar la respuesta de la muestra, la cual es debida a transiciones inducidas por la radiación entre niveles energéticos que corresponden a distintas orientaciones de los momentos magnéticos de espín de los núcleos respecto del campo estático.

En muestras fluidas (líquidas o gaseosas) el único tipo de interacción o *acoplamiento* entre núcleos que se manifiesta en los espectros de RMN es el *escalar* o *indirecto*, el cual decae rápidamente con el número de enlaces que separa los núcleos y suele ser despreciable si este número es mayor que tres. Esto hace que, normalmente, sólo se observen acoplamientos relativamente fuertes en conjuntos formados por un número pequeño de núcleos. El objetivo de esta práctica es confeccionar un programa que resuelva la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para hallar las funciones de onda y las energías de los estados estacionarios de espín de tres protones acoplados, calcule la probabilidad de las transiciones permitidas entre dichos estados y genere la información necesaria para representar el correspondiente espectro simulado mediante un programa gráfico¹. El programa se utilizará para estudiar cómo varía la forma del espectro en función de los valores que tomen los desplazamientos químicos, las constantes de acoplamiento entre los núcleos y la frecuencia de la radiación aplicada a la muestra.

2. Fundamento teórico

2.1. Un solo protón

La energía clásica de interacción de un protón (número cuántico de espín: $I = 1/2$) de una molécula con un campo magnético de intensidad \vec{B}_0 dirigido según la dirección del eje z es

$$H = -\vec{B}_0(1 - \sigma) \cdot \vec{\mu} = -\vec{B}_0(1 - \sigma) \cdot \gamma \vec{I} = -B_0(1 - \sigma)\gamma I_z$$

donde \vec{I} es el momento angular de espín del protón, γ es su *razón giromagnética* ($26,7522 \times 10^7 T^{-1} s^{-1}$) y σ es su *constante de apantallamiento*, que depende de la posición que ocupe en la molécula. El hamiltoniano de espín del protón es

$$\hat{H} = -B_0(1 - \sigma)\gamma \hat{I}_z$$

y su ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\phi = E\phi$$

¹La idea de este programa ha sido tomada de la referencia 1.

tiene dos soluciones, que corresponden a los dos valores que puede tomar I_z ($\pm\hbar/2$), y se designan mediante las letras $\alpha \equiv \phi_{1/2}$ y $\beta \equiv \phi_{-1/2}$:

$$\begin{aligned}\widehat{I}_z\alpha &= \frac{\hbar}{2}\alpha & \widehat{I}_z\beta &= -\frac{\hbar}{2}\beta \\ \widehat{H}\alpha &= \left(-B_0(1-\sigma)\gamma\frac{\hbar}{2}\right)\alpha & \Rightarrow & E_\alpha = -B_0(1-\sigma)\gamma\frac{\hbar}{2} \\ \widehat{H}\beta &= \left(B_0(1-\sigma)\gamma\frac{\hbar}{2}\right)\beta & \Rightarrow & E_\beta = B_0(1-\sigma)\gamma\frac{\hbar}{2}\end{aligned}\quad (1)$$

Irradiando el sistema mediante radiación de frecuencia:

$$\nu = \frac{E_\beta - E_\alpha}{h} = \frac{B_0(1-\sigma)\gamma}{2\pi} \quad (\text{frecuencia de resonancia de un núcleo apantallado}) \quad (2)$$

y campo magnético \vec{B}_1 perpendicular a \vec{B}_0 pueden inducirse transiciones entre los dos niveles, ya que éstas están permitidas por dipolo magnético. En efecto, si tomamos el eje x según la dirección de \vec{B}_1 , las reglas de selección pertinentes vendrán determinadas por la integral $\langle\beta|\widehat{\mu}_x|\alpha\rangle = \gamma\langle\beta|\widehat{I}_x|\alpha\rangle$. Para calcular esta integral conviene expresar \widehat{I}_x en función de los *operadores escalera ascendente* (\widehat{I}_+) y *descendente* (\widehat{I}_-), que se definen como:

$$\widehat{I}_\pm \equiv \widehat{I}_x \pm i\widehat{I}_y$$

y actúan del siguiente modo:²

$$\widehat{I}_+\alpha = 0 \quad \widehat{I}_+\beta = \hbar\alpha \quad (3)$$

$$\widehat{I}_-\alpha = \hbar\beta \quad \widehat{I}_-\beta = 0 \quad (4)$$

$$\langle\beta|\widehat{\mu}_x|\alpha\rangle = \gamma\langle\beta|\widehat{I}_x|\alpha\rangle = \gamma\left\langle\beta\left|\frac{\widehat{I}_+ + \widehat{I}_-}{2}\right|\alpha\right\rangle = \frac{\gamma}{2}(\langle\beta|0\rangle + \langle\beta|\beta\rangle) = \frac{\gamma}{2} \neq 0$$

Las constantes de apantallamiento toman valores muy pequeños (del orden de 10^{-6} – 10^{-5} para los protones), y suelen tabularse sus valores relativos al de una sustancia de referencia multiplicados por -10^6 (los *desplazamientos químicos*):

$$\delta \equiv (\sigma_{ref} - \sigma) \times 10^6$$

Estos se pueden interpretar también como frecuencias de resonancia relativas:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \quad (5)$$

ya que, siendo $\sigma_{ref} \ll 1$,

$$\delta = \frac{B_0(1-\sigma)\gamma - B_0(1-\sigma_{ref})\gamma}{B_0(1-\sigma_{ref})\gamma} \times 10^6 = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \times 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) \times 10^6$$

²Para cualquier momento angular \vec{J} , los operadores escalera arriba/abajo se definen como $\widehat{J}_\pm = \widehat{J}_x \pm i\widehat{J}_y$ y, al aplicarlos sobre una función propia de \widehat{J}^2 y \widehat{J}_z producen otra función propia de estos operadores con el mismo valor propio de \widehat{J}^2 y valor propio de \widehat{J}_z superior/inferior en \hbar ; es decir, número cuántico M_J superior/inferior en una unidad. Si se aplica \widehat{J}_+ a la función de máximo M_J o \widehat{J}_- a la de mínimo M_J se obtiene la función idénticamente nula (0).

2.2. Varios protones acoplados

Si la molécula tiene varios protones acoplados, el hamiltoniano de espín de éstos contendrá, además de los términos que representan la interacción de cada espín nuclear con el campo externo, los asociados a la interacción entre dichos espines. El acoplamiento escalar entre dos núcleos, A y B , conduce a un término de la forma $(h/\hbar^2)J_{AB}\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B$, de modo que el hamiltoniano de un sistema de tres protones acoplados (sistema ABC) será:

$$\begin{aligned} \widehat{H} = & -B_0(1 - \sigma_A)\gamma\widehat{I}_{zA} - B_0(1 - \sigma_B)\gamma\widehat{I}_{zB} - B_0(1 - \sigma_C)\gamma\widehat{I}_{zC} \\ & + (h/\hbar^2)J_{AB}\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B + (h/\hbar^2)J_{AC}\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_C + (h/\hbar^2)J_{BC}\widehat{I}_B \cdot \widehat{I}_C \end{aligned}$$

En adelante *expresaremos todas las energías en unidades de frecuencia*; dicho de otro modo, la notación \widehat{H} representará, en realidad, el operador \widehat{H}/h y sus valores propios E_i representarán E_i/h . Dividiendo la ecuación anterior por h para pasar a unidades de frecuencia, e introduciendo la frecuencia de resonancia de cada núcleo en ausencia de acoplamientos (ec. (2)) adopta la forma:

$$\widehat{H} = -\nu_A \frac{\widehat{I}_{zA}}{\hbar} - \nu_B \frac{\widehat{I}_{zB}}{\hbar} - \nu_C \frac{\widehat{I}_{zC}}{\hbar} + J_{AB} \frac{\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B}{\hbar^2} + J_{AC} \frac{\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_C}{\hbar^2} + J_{BC} \frac{\widehat{I}_B \cdot \widehat{I}_C}{\hbar^2} \quad (6)$$

En ausencia de acoplamiento ($J_{AB} = J_{AC} = J_{BC} = 0$) este hamiltoniano sería separable en tres términos dependientes de coordenadas de espín diferentes (A, B y C), y sus funciones propias podrían tomarse como productos de funciones propias de cada término; por ejemplo:

$$\left[-\nu_A \frac{\widehat{I}_{zA}}{\hbar} - \nu_B \frac{\widehat{I}_{zB}}{\hbar} - \nu_C \frac{\widehat{I}_{zC}}{\hbar} \right] \alpha\alpha\alpha = \left(-\frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_B}{2} - \frac{\nu_C}{2} \right) \alpha\alpha\alpha$$

donde

$$\alpha\alpha\alpha \equiv \alpha(A)\alpha(B)\alpha(C)$$

Como cada sumando de este operador tiene 2 funciones propias (α y β), la suma de los tres tendrá $2^3 = 8$ funciones propias:

$$\begin{aligned} \alpha\alpha\alpha & \equiv \Phi_1, & \alpha\alpha\beta & \equiv \Phi_2, & \alpha\beta\alpha & \equiv \Phi_3, & \beta\alpha\alpha & \equiv \Phi_4, \\ \alpha\beta\beta & \equiv \Phi_5, & \beta\alpha\beta & \equiv \Phi_6, & \beta\beta\alpha & \equiv \Phi_7, & \beta\beta\beta & \equiv \Phi_8 \end{aligned} \quad (7)$$

que constituirán una base ortonormal del espacio de funciones de espín del sistema. Esta base permite expresar la ecuación de valores propios del hamiltoniano con acoplamientos (ec. (6)):

$$\widehat{H}\Psi_i(A, B, C) = E_i\Psi_i(A, B, C) \quad i = 1, \dots, 8$$

en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{18} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{81} & \dots & H_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \dots \\ c_{8i} \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \dots \\ c_{8i} \end{pmatrix} \quad i = 1, \dots, 8 \quad (8)$$

con

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^8 c_{ri}\Phi_r \quad i = 1, \dots, 8$$

Agrupando las matrices columna de los distintos vectores propios en una matriz (**C**) cuadrada y los valores propios en una matriz (**E**) diagonal podemos agrupar las 8 ecs. (8) en una sola ecuación matricial:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{18} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{81} & \dots & H_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{18} \\ \dots & \dots & \dots \\ c_{81} & \dots & c_{88} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{18} \\ \dots & \dots & \dots \\ c_{81} & \dots & c_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & E_8 \end{pmatrix}$$

La matriz que diagonaliza una matriz real simétrica es ortogonal ($C^{-1} = C^t$), de modo que, multiplicando la ecuación anterior por la izquierda por C^t , obtenemos:

$$C^t H C = E$$

El cálculo de los elementos de la matriz **H** se facilita mucho expresando los términos de acoplamiento en función de operadores escalera

$$\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B = \widehat{I}_{x_A} \widehat{I}_{x_B} + \widehat{I}_{y_A} \widehat{I}_{y_B} + \widehat{I}_{z_A} \widehat{I}_{z_B} = \frac{1}{2} \left(\widehat{I}_{+A} \widehat{I}_{-B} + \widehat{I}_{-A} \widehat{I}_{+B} \right) + \widehat{I}_{z_A} \widehat{I}_{z_B}$$

Así, para los diagonales (véanse las ecs. (1), (3) y (4)):

$$\begin{aligned} H_{11} &= \left\langle \Phi_1 \left| \widehat{H} \right| \Phi_1 \right\rangle = \left\langle \alpha\alpha\alpha \left| \left(-\nu_A \frac{\widehat{I}_{z_A}}{\hbar} - \nu_B \frac{\widehat{I}_{z_B}}{\hbar} - \nu_C \frac{\widehat{I}_{z_C}}{\hbar} \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + J_{AB} \frac{\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B}{\hbar^2} + J_{AC} \frac{\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_C}{\hbar^2} + J_{BC} \frac{\widehat{I}_B \cdot \widehat{I}_C}{\hbar^2} \right) \alpha\alpha\alpha \right\rangle \\ &= -\frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_B}{2} - \frac{\nu_C}{2} + \frac{J_{AB}}{4} + \frac{J_{AC}}{4} + \frac{J_{BC}}{4} \\ H_{22} &= \left\langle \alpha\alpha\beta \left| \widehat{H} \right| \alpha\alpha\beta \right\rangle = -\frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_B}{2} + \frac{\nu_C}{2} + \frac{J_{AB}}{4} - \frac{J_{AC}}{4} - \frac{J_{BC}}{4} \\ H_{33} &= \left\langle \alpha\beta\alpha \left| \widehat{H} \right| \alpha\beta\alpha \right\rangle = -\frac{\nu_A}{2} + \frac{\nu_B}{2} - \frac{\nu_C}{2} - \frac{J_{AB}}{4} + \frac{J_{AC}}{4} - \frac{J_{BC}}{4} \\ H_{44} &= \left\langle \beta\alpha\alpha \left| \widehat{H} \right| \beta\alpha\alpha \right\rangle = +\frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_B}{2} - \frac{\nu_C}{2} - \frac{J_{AB}}{4} - \frac{J_{AC}}{4} + \frac{J_{BC}}{4} \\ H_{55} &= \left\langle \alpha\beta\beta \left| \widehat{H} \right| \alpha\beta\beta \right\rangle = -\frac{\nu_A}{2} + \frac{\nu_B}{2} + \frac{\nu_C}{2} - \frac{J_{AB}}{4} - \frac{J_{AC}}{4} + \frac{J_{BC}}{4} \\ H_{66} &= \left\langle \beta\alpha\beta \left| \widehat{H} \right| \beta\alpha\beta \right\rangle = +\frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_B}{2} + \frac{\nu_C}{2} - \frac{J_{AB}}{4} + \frac{J_{AC}}{4} - \frac{J_{BC}}{4} \\ H_{77} &= \left\langle \beta\beta\alpha \left| \widehat{H} \right| \beta\beta\alpha \right\rangle = +\frac{\nu_A}{2} + \frac{\nu_B}{2} - \frac{\nu_C}{2} + \frac{J_{AB}}{4} - \frac{J_{AC}}{4} - \frac{J_{BC}}{4} \\ H_{88} &= \left\langle \beta\beta\beta \left| \widehat{H} \right| \beta\beta\beta \right\rangle = +\frac{\nu_A}{2} + \frac{\nu_B}{2} + \frac{\nu_C}{2} + \frac{J_{AB}}{4} + \frac{J_{AC}}{4} + \frac{J_{BC}}{4} \end{aligned} \quad (9)$$

Entre los elementos no diagonales los únicos no nulos son los que conectan funciones con el mismo espín total (igual $F_z \equiv I_{z_A} + I_{z_B} + I_{z_C}$):

$$\begin{aligned}
H_{23} &= \langle \alpha\alpha\beta | \hat{H} | \alpha\beta\alpha \rangle = \frac{J_{BC}}{2} = H_{32} \\
H_{24} &= \langle \alpha\alpha\beta | \hat{H} | \beta\alpha\alpha \rangle = \frac{J_{AC}}{2} = H_{42} \\
H_{34} &= \langle \alpha\beta\alpha | \hat{H} | \beta\alpha\alpha \rangle = \frac{J_{AB}}{2} = H_{43} \\
H_{56} &= \langle \alpha\beta\beta | \hat{H} | \beta\alpha\beta \rangle = \frac{J_{AB}}{2} = H_{65} \\
H_{57} &= \langle \alpha\beta\beta | \hat{H} | \beta\beta\alpha \rangle = \frac{J_{AC}}{2} = H_{75} \\
H_{67} &= \langle \beta\alpha\beta | \hat{H} | \beta\beta\alpha \rangle = \frac{J_{BC}}{2} = H_{76}
\end{aligned} \tag{10}$$

Los valores de las frecuencias de resonancia se suelen referir a un origen centrado en ν_{ref} , lo cual permite expresarlos en función de los desplazamientos químicos (ec. (5)):

$$\Omega = \nu - \nu_{ref} = \delta \times 10^{-6} \times \nu_{ref}$$

Por ejemplo, en un espectrómetro de 200 MHz ($\nu_{ref} \approx 200$ MHz), la frecuencia de resonancia (relativa) de un protón con $\delta = 5$ será de

$$\Omega = 5 \times 10^{-6} \times 200 \text{ MHz} = 5 \times 10^{-6} \times 200 \times 10^6 \text{ Hz} = 1000 \text{ Hz}$$

de modo que multiplicando δ por ν_{ref} expresada en MHz se obtiene directamente Ω expresada en Hz, que es la unidad en la que suelen expresarse las constantes de acoplamiento:

$$\Omega/\text{Hz} = \delta (\nu_{ref}/\text{MHz}) \tag{11}$$

Las frecuencias ν_A, ν_B, ν_C que aparecen en los elementos diagonales de la matriz \mathbf{H} (ec. (9)) se tomarán también relativas a ν_{ref} ; es decir, se substituirán por Ω_A, Ω_B y Ω_C (en adelante omitiremos el calificativo ‘relativas’). Esto introduce un desplazamiento de los valores propios E_1, \dots, E_8 que hace que la frecuencia de cada transición $\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i$, calculada como diferencia entre valores propios E_i y E_j , esté referida también a ν_{ref} :³

$$\Omega_{j \leftrightarrow i} = \nu_{j \leftrightarrow i} - \nu_{ref} = E_j - E_i \quad (E_j > E_i) \tag{12}$$

Los únicos elementos no nulos de la matriz del hamiltoniano son los de 4 bloques diagonales de 1×1 , 3×3 , 3×3 y 1×1 que corresponden a funciones de base con valores $3/2, 1/2, -1/2$ y $-3/2$ de $F_z/\hbar \equiv M_F$. Es fácil comprobar que esto hace que cada función propia de \hat{H} sea combinación lineal de funciones de base de un sólo bloque, de modo que habrá una función propia con $M_F = \hbar/2$, tres con $M_F = 1/2$, tres con $M_F = -1/2$ y una

³La comprobación de esta afirmación no es trivial. Al restar ν_{ref} a las frecuencias ν_A, ν_B y ν_C del hamiltoniano (6) se está sumando $\nu_{ref}\hat{F}_z/\hbar$ a este operador, lo cual implica sumar $\nu_{ref}F_z/\hbar = \nu_{ref}M_F$ a cada elemento diagonal H_{rr} de \mathbf{H} y a cada valor propio E_i . Por otra parte, la regla de selección (14) sólo permite absorciones con $(M_F)_j - (M_F)_i = -1$ (si $\gamma > 0$, en cuyo caso la energía aumenta al disminuir M_F), cuya frecuencia será $\nu_{j \leftrightarrow i} = E_j - \nu_{ref}(M_F)_j - [E_i - \nu_{ref}(M_F)_i] = E_j - E_i + \nu_{ref}$. Para las emisiones puede aplicarse un razonamiento análogo.

con $M_F = -3/2$. Por lo tanto, la matriz \mathbf{C} tendrá, salvo reordenaciones de las columnas, la siguiente estructura:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_{22} & c_{23} & c_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_{32} & c_{33} & c_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_{42} & c_{43} & c_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & c_{56} & c_{57} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{65} & c_{66} & c_{67} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{75} & c_{76} & c_{77} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

2.2.1. Transiciones permitidas

Las transiciones permitidas por dipolo magnético serán aquéllas para las que no se anule la integral (véase la nota al pie de la pág. 3):

$$\langle \Psi_j | (\widehat{\mu}_{x_A} + \widehat{\mu}_{x_B} + \widehat{\mu}_{x_C}) \Psi_i \rangle = \gamma \langle \Psi_j | \widehat{F}_x \Psi_i \rangle = \gamma \left\langle \Psi_j \left| \frac{\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-}{2} \Psi_i \right. \right\rangle \quad (13)$$

lo cual exige que los valores de M_F para Ψ_i y Ψ_j difieran en una unidad:

$$\Delta M_F = \pm 1 \quad (14)$$

es decir, estarán permitidas las transiciones entre el estado con $M_F = 3/2$ y cada uno de los tres estados con $M_F = 1/2$ (3 transiciones) entre éstos y los estados con $M_F = -1/2$ (9 transiciones) y entre éstos y el estado con $M_F = -3/2$ (3 transiciones).

La intensidad de la transición es aproximadamente proporcional a la probabilidad de la misma, la cual, a su vez, es proporcional al cuadrado del módulo del producto escalar (13):

$$\begin{aligned} \text{intensidad}(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) &\propto \left| \langle \Psi_j | (\widehat{\mu}_{x_A} + \widehat{\mu}_{x_B} + \widehat{\mu}_{x_C}) \Psi_i \rangle \right|^2 \\ &= \left| \gamma \left\langle \sum_{r=1}^8 c_{rj} \Phi_r \left| \frac{\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-}{2} \sum_{s=1}^8 c_{si} \Phi_s \right. \right\rangle \right|^2 \\ &= \frac{\gamma^2}{4} \left| \sum_{r=1}^8 \sum_{s=1}^8 c_{rj}^* c_{si} \langle \Phi_r | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) \Phi_s \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (15)$$

Expresando \widehat{F}_\pm en función de los operadores de espín de cada núcleo:

$$\langle \Phi_r | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) \Phi_s \rangle = \langle \Phi_r | (\widehat{I}_{+A} + \widehat{I}_{+B} + \widehat{I}_{+C} + \widehat{I}_{-A} + \widehat{I}_{-B} + \widehat{I}_{-C}) \Phi_s \rangle$$

se aprecia que el producto escalar $\langle \Phi_r | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) \Phi_s \rangle$ se anulará a no ser que Φ_r y Φ_s difieran sólo en la orientación de uno de los espines, en cuyo caso dicho producto toma el valor \hbar ; por ejemplo,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) \Phi_2 \rangle &= \langle \alpha\alpha\alpha | (\widehat{I}_{+A} + \widehat{I}_{+B} + \widehat{I}_{+C} + \widehat{I}_{-A} + \widehat{I}_{-B} + \widehat{I}_{-C}) \alpha\alpha\beta \rangle \\ &= \langle \alpha\alpha\alpha | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | \hbar \alpha\alpha\alpha \rangle \\ &\quad + \langle \alpha\alpha\alpha | \hbar \beta\alpha\beta \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | \hbar \alpha\beta\beta \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | 0 \rangle \\ &= \hbar \langle \alpha\alpha\alpha | \alpha\alpha\alpha \rangle = \hbar \end{aligned} \quad (16)$$

En cambio:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_2 | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) \Phi_7 \rangle &= \langle \alpha\alpha\beta | (\widehat{I}_{+A} + \widehat{I}_{+B} + \widehat{I}_{+C} + \widehat{I}_{-A} + \widehat{I}_{-B} + \widehat{I}_{-C}) \beta\beta\alpha \rangle \\
&= \langle \alpha\alpha\beta | \hbar \alpha\beta\alpha \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | \hbar \beta\alpha\beta \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | 0 \rangle \\
&\quad + \langle \alpha\alpha\beta | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | \hbar \beta\beta\beta \rangle \\
&= 0
\end{aligned} \tag{17}$$

Como los valores de M_F para Ψ_i y Ψ_j han de diferir en una unidad, y las funciones de onda de estos estados han de ser combinaciones lineales de funciones de base con el mismo M_F , las únicas parejas de funciones Φ_r y Φ_s con coeficientes no nulos en los sumatorios de la ec. (15) serán aquellas que difieran en una unidad de ese número cuántico. De éstas parejas, las que difieren en la orientación de un solo espín contribuirán con \hbar a los sumatorios (véase, por ejemplo, la ec. (16)), y las que difieren en la orientación de los tres espines no contribuirán (véase, por ejemplo, la ec. (17)). A la vista de las definiciones (7) es fácil ver que estas últimas son las que corresponden a índices r y s cuya suma es 9, de modo que, teniendo en cuenta que los coeficientes pueden tomarse reales,

$$intensidad(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) \propto |\langle \Psi_j | (\widehat{\mu}_{x_A} + \widehat{\mu}_{x_B} + \widehat{\mu}_{x_C}) \Psi_i \rangle|^2 = cte \times \left| \sum_r^8 \sum_{s \neq 9-r}^8 c_{rj} c_{si} \right|^2 \tag{18}$$

donde cte es una constante que depende de ciertas características del espectrómetro y de la muestra, pero no de la transición considerada.

2.2.2. Espectro simulado

Con las intensidades y frecuencias (ec. (12)) de cada transición podemos representar el espectro simulado. Cada línea —que identificaremos mediante un índice k — tiene un perfil Lorentziano:

$$f_k(\Omega) = \frac{a^2 f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})}{(\Omega - \Omega_{j \leftrightarrow i})^2 + a^2} \tag{19}$$

donde a es la semianchura de la curva —valor de $\Omega - \Omega_{j \leftrightarrow i}$ para el que $f_k(\Omega)$ es igual a la mitad de su valor máximo, que es $f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})$ —. La intensidad de la línea es proporcional al área bajo la curva $f_k(\Omega)$ correspondiente:

$$intensidad(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) \propto \int_0^\infty \frac{a^2 f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})}{(\Omega - \Omega_{j \leftrightarrow i})^2 + a^2} d\Omega \approx \int_{-\infty}^\infty \frac{a^2 f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})}{(\Omega - \Omega_{j \leftrightarrow i})^2 + a^2} d\Omega$$

Esta integral se puede resolver haciendo el cambio $\Omega - \Omega_{j \leftrightarrow i} = ax$ y teniendo en cuenta que $\int dx/(x^2 + 1) = \arctan x$:

$$intensidad(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) \propto \int_{-\infty}^\infty \frac{f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i}) dx}{x^2 + 1} \frac{1}{a} = \frac{f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})}{a} [\arctan x]_{-\infty}^\infty = \frac{f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})}{a} \pi$$

Si suponemos que la anchura a es igual para las 15 líneas, sus intensidades serán proporcionales a sus alturas ($f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})$) y, de acuerdo con la ec. (18),

$$f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i}) \propto \left| \sum_r^8 \sum_{s \neq 9-r}^8 c_{rj} c_{si} \right|^2 \tag{20}$$

Como el aspecto del espectro no cambia si multiplicamos todas las intensidades por un mismo factor podemos tomar la constante de proporcionalidad igual a la unidad. El perfil del espectro simulado se obtendrá sumando las curvas $f_k(\Omega)$ correspondientes a las 15 transiciones permitidas:

$$F(\Omega) = \sum_{k=1}^{15} f_k(\Omega) \quad (21)$$

Para representar este perfil construiremos una tabla con los valores de $F(\Omega)$ para un número suficientemente grande de valores de Ω en un intervalo de frecuencias que contenga las $\Omega_{j \leftrightarrow i}$ de las 15 transiciones y exportaremos estos datos a una aplicación gráfica.

3. Programa

El programa para simular espectros de RMN de sistemas de tres protones acoplados (ABC) deberá constar de los pasos siguientes:

1. Lectura de los desplazamientos químicos de cada núcleo (δ_A , δ_B y δ_C), de las constantes de acoplamiento en Hz (J_{AB} , J_{AB} y J_{BC}) y de la frecuencia del espectrómetro en MHz ($\nu_{esp} \approx \nu_{ref}$).
2. Construcción de la matriz del hamiltoniano (ecs. (9) y (10) con Ω 's en lugar de ν 's, véase la ec. (11)) y diagonalización de la misma. Comprueba el resultado de la diagonalización con los datos que se indican en el punto 1 de las aplicaciones.
3. Determinación del valor de M_F que corresponde a cada estado estacionario: para cada vector propio Ψ_i se busca el primer coeficiente no nulo ($|c_{ri}| > 0,01$, por ejemplo); si éste corresponde a la primera función de base ($\Phi_r = \Phi_1 = \alpha\alpha\alpha$), para la cual $M_F = 3/2$, éste será el valor M_F de para Ψ_i (ya que ha de ser una combinación lineal de funciones propias de \widehat{F}_z con el mismo valor propio); si el coeficiente corresponde a alguna de las funciones $\Phi_2 = \alpha\alpha\beta$, $\Phi_3 = \alpha\beta\alpha$ o $\Phi_4 = \beta\alpha\alpha$ el valor de M_F que corresponde a Ψ_i será 1/2, etc. Como las operaciones entre números reales pueden tener cierta imprecisión, es mejor trabajar con $2M_F$ y guardar estos valores en un vector de 8 componentes enteras.
4. Ordenación de los valores propios (energías) y de los vectores propios correspondientes (estados estacionarios) en orden decreciente de valores de M_F .
5. Escritura de los vectores propios, sus valores propios, y los valores correspondientes de M_F (o de $2M_F$).
6. Cálculo de las frecuencias en Hz (ec. (12)), desplazamientos químicos (ec. (11)) e intensidades (ec. (18)) de las transiciones con $\Delta M_F = (M_F)_j - (M_F)_i = -1$, y escritura de una tabla que incluya estos datos junto con los estados implicados en cada transición. Comprueba los resultados con los datos que se indican en el punto 1 de las aplicaciones.
7. Lectura de la anchura (a) de la curva lorentziana que representará cada línea (la supondremos igual para todas ellas) y del número de puntos (np) en los que calcularemos el perfil del espectro $F(\Omega)$ o $F(\delta)$. Cálculo de Ω_n , δ_n y $F(\Omega_n)$ (ecs. (21),

(19) y (20)) en np puntos equiespaciados de un intervalo de frecuencias ($\Delta\Omega$) que incluya todas las transiciones, dejando un margen de, por ejemplo, $50a$ por debajo de la frecuencia más pequeña y otros $50a$ por encima de la mayor, y escritura de una tabla con estas np ternas de valores en un fichero.

8. Importación de la tabla de valores construida en el punto anterior desde una aplicación gráfica (gnuplot, OpenOffice, Excel, etc.) y representación del perfil del espectro en escalas de frecuencias ($F(\Omega)$) y de desplazamientos químicos ($F(\delta)$). Este último debería ser análogo al de la fig. 2. Para utilizar la aplicación gnuplot has de arrancarla desde una terminal de texto i ejecutar la instrucción `gnuplot`. De este modo se entra en el entorno gnuplot, en el que puedes utilizar las instrucciones siguientes:

- `plot "fichero.datos" using 1:2 with lines` (para representar la columna 2 del fichero "fichero.datos" frente a la 1 uniendo los puntos mediante líneas)
- `p "fichero.datos" u 1:2 w l` (versión abreviada de la instrucción anterior)
- `p "fichero1.datos" u 1:2 w l, "fichero2.datos" u 1:2 w l` (para superponer las gráficas de 2 ficheros)
- `set xrange [7.25:4.5]` (para establecer los límites del eje horizontal y su orientación)
- `set title "Espectro del cianoeteno a 60 MHz"` (para asignar un nombre al gráfico)
- `replot` (para redibujar el gráfico)
- `set term png` (para, junto con las dos instrucciones siguientes, guardar el gráfico en el fichero "grafico.png" en formato png)
- `set output "grafico.png"`
- `replot`
- `quit` (para salir de la aplicación gnuplot)

4. Aplicaciones

Elabora un informe que incluya el programa fuente y las respuestas de las cuestiones que se plantean a continuación.

1. Utiliza los datos siguientes para comprobar que el programa funciona correctamente: $\delta_A = 5,73$; $\delta_B = 6,20$; $\delta_C = 6,07$; $J_{AB} = 17,9$ Hz; $J_{AC} = 11,8$ Hz; $J_{BC} = 0,9$ Hz; $\nu_{ref} = 60$ MHz; $a = 0,2$ Hz; número de puntos = 4000. Corresponden a la molécula cianoeteno, representada en la figura 1

y han sido tomados de unas tablas de parámetros espectroscópicos (referencia 2,

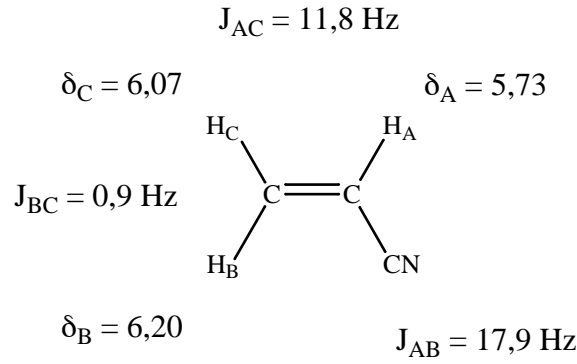


Figura 1: Constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos protónicos del cianoe-teno (datos tomados de la referencia 2).

pág. 171). La matriz a diagonalizar es:

$$\begin{pmatrix}
 -532,35 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -174,5 & 0,45 & 5,9 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0,45 & -169,75 & 8,95 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 5,9 & 8,95 & -203,4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 189,0 & 8,95 & 5,9 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 8,95 & 166,25 & 0,45 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 5,9 & 0,45 & 177,1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 547,65
 \end{pmatrix}$$

y sus valores propios son:

$$\begin{array}{cccc}
 -532,3500 & -206,6170 & -174,0353 & -166,9977 \\
 162,9768 & 175,3328 & 194,0404 & 547,6500
 \end{array}$$

Las frecuencias relativas en Hz y las intensidades de las líneas que debes obtener son:

$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	$f(\Omega_{j \leftrightarrow i})$	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	$f(\Omega_{j \leftrightarrow i})$	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	$f(\Omega_{j \leftrightarrow i})$
400,657	0,01050	368,076	0,67516	349,368	0,34677
384,673	0,48967	365,352	2,14231	342,331	0,47807
381,950	0,38684	361,038	2,61298	337,012	0,52820
372,317	0,21169	358,315	0,55013	329,975	0,05126
369,594	0,91021	353,610	2,29864	325,733	0,30756

y el espectro simulado, en una escala de desplazamientos químicos, ha de tener el aspecto indicado en la figura 2.

2. A campos suficientemente elevados las constantes de acoplamiento son pequeñas frente a las diferencias entre las frecuencias de resonancia que presentarían los núcleos si no estuvieran acoplados (véanse las ecs. (2) i (5)):

$$|J_{AB}| \ll |\nu_A - \nu_B| = |\Omega_A - \Omega_B| = |\delta_A - \delta_B| \times 10^{-6} \times \nu_{ref}$$

es decir (véase la ec. (11)),

$$|J_{AB}| / \text{Hz} \ll |\delta_A - \delta_B| \nu_{ref} / \text{MHz} \quad (22)$$

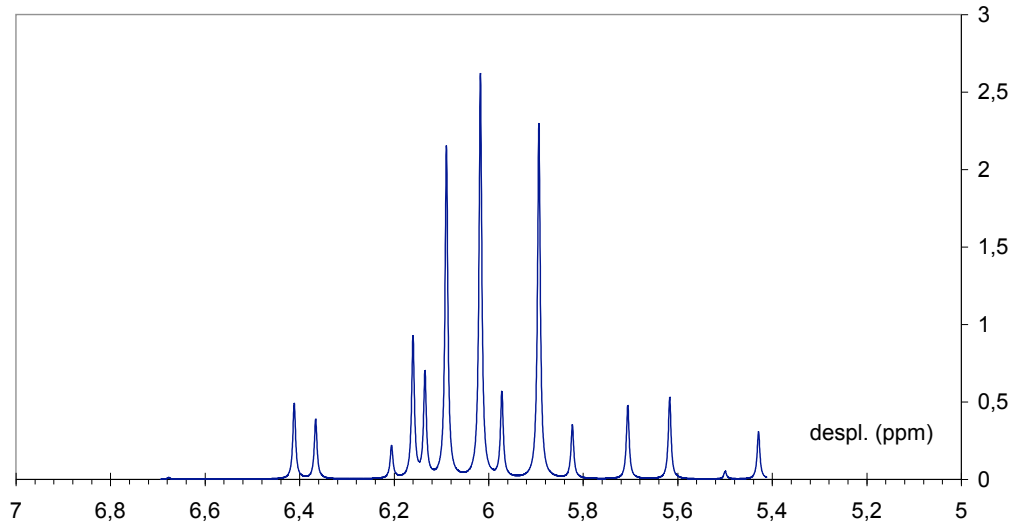


Figura 2: Espectro simulado de RMN de protón del cianoeteno a 60 MHz.

Decimos entonces que el acoplamiento es débil y que el espectro es de *primer orden*⁴. En tal caso cada núcleo (en general, cada conjunto de núcleos químicamente equivalentes) produce un multiplete centrado en la frecuencia de la señal que produciría si no estuviera acoplado y con desdoblamientos determinados por sus constantes de acoplamiento, lo cual facilita mucho la asignación del multiplete. Calcula las diferencias entre las frecuencias de resonancia de los protones del cianoeteno (en ausencia de acoplamientos) para un espectrómetro de 60 MHz y comprueba que son comparables a las constantes de acoplamiento (sistema *ABC*). Observa que en el espectro correspondiente (representado en una escala de desplazamientos químicos) no se aprecia relación alguna entre las posiciones de las líneas y los desplazamientos químicos de cada núcleo, lo cual hace que la asignación de las líneas no sea factible sin un programa de simulación como el que has confeccionado.

3. Comprueba mediante la ec. (22) que, para un espectrómetro de 200 MHz, las constantes de acoplamiento entre los protones del cianoeteno son bastante menores que las correspondientes diferencias entre frecuencias de resonancia. Simula el espectro de la molécula para dicho espectrómetro y representalo en una escala de frecuencias relativas a ν_{ref} . Asigna las líneas del espectro teniendo en cuenta los valores de Ω_A , Ω_B , Ω_C , J_{AB} , J_{AC} y J_{BC} . Para ello es conveniente prescindir, en una primera aproximación, del acoplamiento entre *B* y *C*, que es el más pequeño, y considerar el desdoblamiento que producirá el acoplamiento entre *A* y *B* (que es el más grande) y, a continuación, el debido al acoplamiento entre *A* y *C*. Por último, incluye el efecto del acoplamiento entre *B* y *C*.
4. A la vista de los coeficientes de los vectores propios implicados en cada transición,

⁴Este tipo de espectro se llama de primer orden porque puede obtenerse con precisión mediante las energías de primer orden y las funciones de orden cero de un tratamiento perubacional: el hamiltoniano no perturbado contendría sólo los términos de interacción de cada espín con el campo estático y, como es separable, sus funciones propias son las funciones de base $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\beta$, etc. Los términos de acoplamiento entre espines constituirían la perturbación. Es fácil comprobar que esta resolución aproximada del problema es equivalente a la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger de un hamiltoniano aproximado en el que los términos de acoplamiento se han tomado de la forma: $J_{AB}\widehat{I}_{z_A}\widehat{I}_{z_B}/\hbar^2$.

comprueba, para el espectro de 200 MHz, que cada vector propio coincide aproximadamente con una de las funciones de base, lo cual permite asociar cada transición al cambio de estado de espín de uno de los protones. Haz una tabla indicando, junto a la frecuencia de cada transición, el valor de I_z para cada núcleo en los estados inicial y final. Resta las frecuencias de las líneas que corresponden al cambio $\beta \leftarrow \alpha$ del núcleo A cuando el B y el C están en α ($\Omega_{\beta\alpha\alpha\leftarrow\alpha\alpha\alpha}$) y cuando el B está en α y el C en β ($\Omega_{\beta\alpha\beta\leftarrow\alpha\alpha\beta}$). Comprueba que la diferencia entre ambas frecuencias es aproximadamente igual a J_{AC} y justifica este resultado teniendo en cuenta el esquema de niveles que se obtiene para el caso de dos núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente (figura 3).

5. Calcula y representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro del cianógeno obtenido con un espectrómetro de 800 MHz. Comprueba que la asignación de los multipletes a partir de los desplazamientos químicos es aun más sencilla que en el espectro de 200 MHz, ya que los multipletes asociados a los núcleos B y C aparecen mejor diferenciados (el acoplamiento entre B y C es ahora casi imperceptible).
6. Simula y representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro de tres núcleos de espín 1/2 con $\delta_A = \delta_B = \delta_C = 3$ y $J_{AB} = J_{AC} = J_{BC} = 20$ (tres núcleos *químicamente equivalentes* acoplados entre ellos; sistema A_3) obtenido con un espectrómetro de 400 MHz. Interpreta la disposición de sus líneas.
7. Simula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres protones con $\delta_A = 2$, $\delta_B = 2,1$, $\delta_C = 4$, $J_{AB} = 15$ Hz y $J_{AC} = J_{BC} = 0$ obtenido con un espectrómetro de 200 MHz (dos núcleos acoplados —sistema AB— y un tercero no acoplado con ellos). ¿Puede considerarse débil el acoplamiento entre A y B ? Interpreta la disposición de las líneas del espectro. Observa cómo se modifica el espectro anterior cuando la constante de acoplamiento entre A y C es pequeña pero no nula (sistema ABX). Observa el efecto “tejado” en la intensidad de las líneas de cada multiplete.
8. Simula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres protones con $\delta_A = 1$, $\delta_B = 3$, $\delta_C = 2$, $J_{AB} = 5$, $J_{BC} = 15$ y $J_{AC} = 0$ obtenido con un espectrómetro de 200 MHz (A acoplado débilmente con B y éste acoplado débilmente con C ; sistema AMX). Interpreta la disposición de sus líneas.
9. Simula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres núcleos de ^{13}C con $\delta_A = \delta_B = 75$, $\delta_C = 110$, $J_{AB} = 50$ Hz y $J_{AC} = J_{BC} = 35$ Hz obtenido con un espectrómetro de 200 MHz (dos núcleos *magnéticamente equivalentes* acoplados con un tercero; sistema A_2B o A_2X). Ten en cuenta que debes calcular la frecuencia del espectrómetro para el ^{13}C utilizando la ec. (2) (puedes despreciar el apantallamiento) y las razones giromagnéticas del protón y del ^{13}C , que son $267,522 \times 10^6$ rad s $^{-1}$ T $^{-1}$ y $67,283 \times 10^6$ rad s $^{-1}$ T $^{-1}$, respectivamente. ¿Puede considerarse débil el acoplamiento de A y B con C ? Interpreta la disposición de las líneas del espectro.
10. Simula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres núcleos de ^{13}C con $\delta_A = \delta_B = 75$, $\delta_C = 110$, $J_{AB} = 50$ Hz, $J_{AC} = 35$, $J_{BC} = 90$ Hz obtenido con un espectrómetro de 200 MHz (dos núcleos *químicamente equivalentes* —por

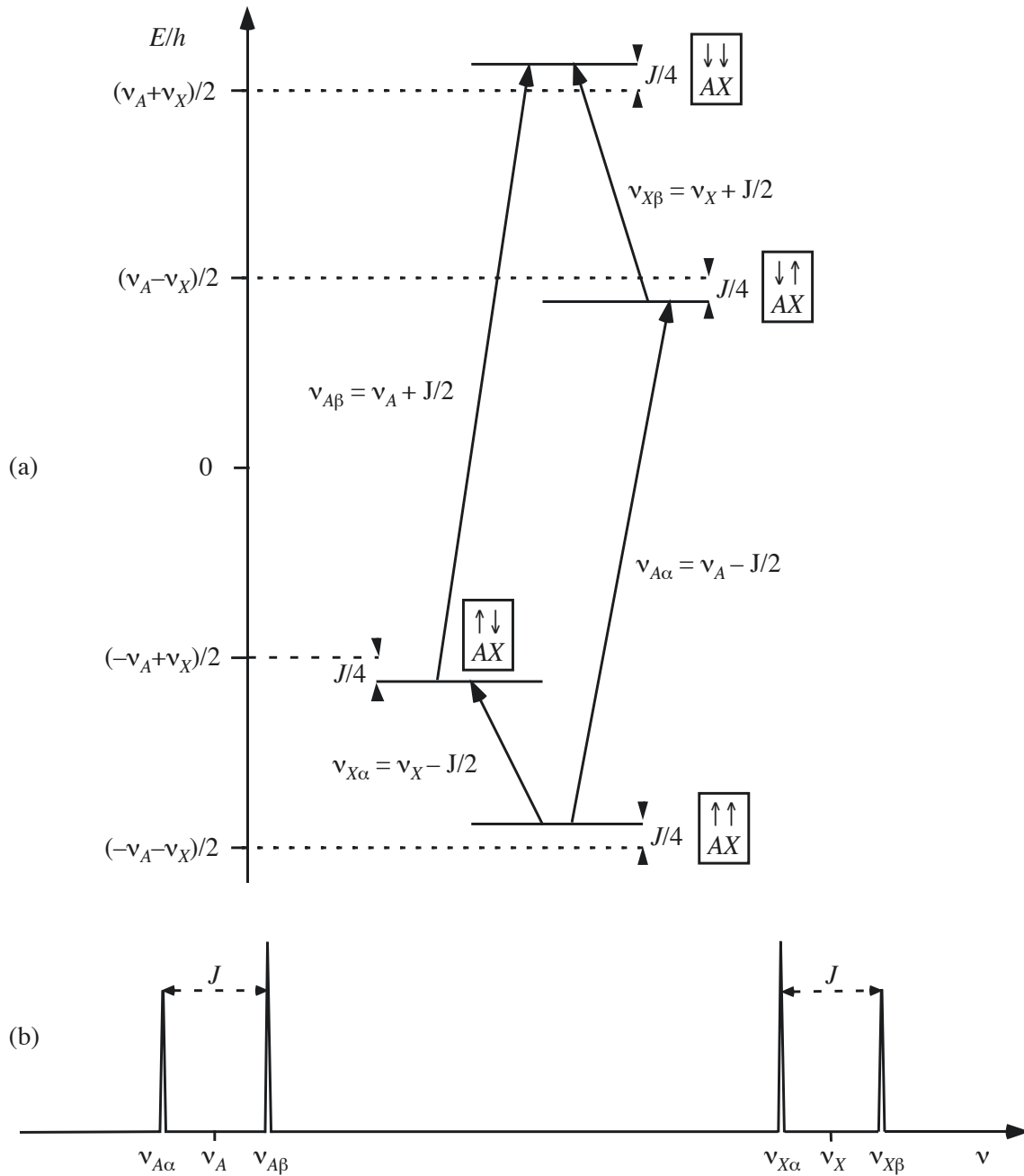


Figura 3: Esquema de niveles (a) y espectro de RMN (b) de dos núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente (tomado de la referencia 3).

degeneración accidental de sus desplazamientos químicos— pero no magnéticamente equivalentes, acoplados débilmente con un tercero; sistema $AA'X$). Puede que tengas que ampliar el espectro para apreciar la complicación que ha aparecido en relación al espectro de la cuestión anterior.

5. Referencias

1. Johnson, K. F. *Numerical methods in chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1980.
2. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C., Herrera, A.; Martínez, R. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Barcelona: Springer, 2001.
3. Paniagua, J. C.; Alemany, P. *Química quàntica*. Barcelona: Llibres de l'Índex, 1999-2003.

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a todos los alumnos que, con sus críticas constructivas, han ayudado a clarificar el redactado de este gui3n, y a V3ctor por indicarme las instrucciones b3sicas del gnuplot.