

Práctica computacional

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

Juan Carlos Paniagua

Correo electrónico: jpaniagua@ub.edu

Departament de Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTC-UB)
Universitat de Barcelona



Dos Campus d'Excel·lència Internacional:
B:KC **HUB**



Abril de 2003, revisado en junio de 2011

Índice general

1. Introducción	2
2. Fundamento teórico y elaboración del programa	2
2.1. Espectro de RMN de un solo núcleo	2
2.2. Espectro de RMN de tres núcleos acoplados	4
2.2.1. Funciones de onda y energías de los estados estacionarios	4
2.2.2. Clasificación de las funciones de onda	8
2.2.3. Transiciones permitidas	9
2.2.4. Intensidad de las líneas del espectro	10
2.2.5. Perfil del espectro	11
3. Gnuplot	13
4. Aplicaciones	13
5. Referencias	17

*Este documento está sujeto a la licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (CC BY-NC-SA 3.0 ) que permite copiarlo, distribuirlo, comunicarlo públicamente sin objetivos comerciales y crear obras derivadas distribuidas con esta misma licencia, siempre que se especifique el autor y el nombre de la publicación original (véase <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/>). El documento en formato PDF se encuentra depositado en el Dipòsit Digital de la Universitat de Barcelona, y puede descargarse a través de la página web <http://diposit.ub.edu/dspace/>

1. Introducción

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta esencial para determinar 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 muy pequeño de núcleos.

El objetivo de esta práctica es confeccionar un programa que calcule el espectro de RMN de tres núcleos del mismo tipo (mismo *nucleido*) de espín 1/2 que interactúan entre sí mediante un acoplamiento indirecto. El programa deberá resolver exactamente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo del sistema de espines sometido a un campo magnético estático, con el fin de obtener las energías y funciones de onda de sus estados estacionarios. Después deberá determinar la frecuencia (o el desplazamiento químico) de cada transición permitida por dipolo magnético entre aquellos estados, así como sus probabilidades. A partir de esta información y de la anchura de línea deberá generar la información necesaria para representar el correspondiente espectro simulado mediante una aplicación gráfica¹. 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, y permitirá justificar los patrones de líneas que se obtienen en cada caso.

2. Fundamento teórico y elaboración del programa

2.1. Espectro de RMN de un solo núcleo

Consideremos una muestra cuyas moléculas contienen un núcleo con número cuántico de espín $I = 1/2$. La energía clásica de interacción del espín nuclear 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 $\vec{\mu}$ es el momento magnético de spin del núcleo, \vec{I} es su momento angular de espín, γ es su *razón giromagnética* ($267,522 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ para el protón) y σ es su *constante*

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

de apantallamiento, que depende de la molécula que contiene el núcleo y de la posición que éste ocupe en la molécula. El hamiltoniano de espín del núcleo es

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

y su ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

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

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 $\beta \equiv \phi_{-1/2}$:

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

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 de dipolo magnético $\langle\beta|\widehat{\mu}_x|\alpha\rangle = \gamma\langle\beta|\widehat{I}_x|\alpha\rangle$. 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

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

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

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

El espectro de RMN de la muestra constará, pues, de una sola línea centrada en la frecuencia indicada por la ec. (2).

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).

Los espectrómetros de RMN suelen representarse en una escala de desplazamientos químicos en lugar de utilizar frecuencias. Los desplazamientos químicos son incrementos de frecuencia respecto de un valor de referencia (para el ^1H y el ^{13}C se suele tomar la frecuencia de resonancia del núcleo del mismo tipo en el TMS) divididos por este valor, de modo que se obtiene una magnitud adimensional:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (5)$$

Los desplazamientos químicos también se pueden interpretar, con buen grado de aproximación, como constantes de apantallamiento relativas. En efecto, utilizando la ec. (2) y teniendo en cuenta que $\sigma_{ref} \ll 1$,

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

Los desplazamientos químicos suelen tomar valores del orden de 10^{-6} a 10^{-5} para los protones y hasta 10^{-4} para el ^{13}C , por lo que, en la bibliografía antigua, se aplica un factor de 10^6 en su definición. En el momento de redactar este texto la recomendación de la IUPAC es definirlos mediante la ec. (5), de modo que valores típicos pueden ser $5,2 \times 10^{-6}$ (o 5,2 ppm) para un protón, $94,5 \times 10^{-6}$ (o 94,5 ppm) para un ^{13}C , etc.

2.2. Espectro de RMN de tres núcleos acoplados

2.2.1. Funciones de onda y energías de los estados estacionarios

Si las moléculas de la muestra tienen varios núcleos acoplados, el hamiltoniano de espín de éstos contendrá, además de los términos que representan la interacción de cada espín con el campo externo, los asociados a la interacción entre los tres pares de espines. El acoplamiento escalar entre dos núcleos, A y B , conduce a un término de la forma $(h/\hbar^2)J_{AB}\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B$, donde J_{AB} es un parámetro con unidades de frecuencia (*constante de apantallamiento*) que mide la intensidad del acoplamiento. El hamiltoniano de un sistema de tres núcleos acoplados (sistema ABC) sometido a un campo magnético de intensidad B_0 será, pues:

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

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)) podemos reescribirla en 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 acoplamientos ($J_{AB} = J_{AC} = J_{BC} = 0$) 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:

$$\left[-\nu_A \frac{\widehat{I}_{zA}}{\hbar} - \nu_B \frac{\widehat{I}_{zB}}{\hbar} - \nu_C \frac{\widehat{I}_{zC}}{\hbar} \right] \alpha\alpha\alpha = \left(-\frac{\nu_A}{2} - \frac{\nu_B}{2} - \frac{\nu_C}{2} \right) \alpha\alpha\alpha \quad (7)$$

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:

$$\begin{aligned} \alpha\alpha\alpha &\equiv \Phi_1, & \alpha\alpha\beta &\equiv \Phi_2, & \alpha\beta\alpha &\equiv \Phi_3, & \beta\alpha\alpha &\equiv \Phi_4, \\ \alpha\beta\beta &\equiv \Phi_5, & \beta\alpha\beta &\equiv \Phi_6, & \beta\beta\alpha &\equiv \Phi_7, & \beta\beta\beta &\equiv \Phi_8 \end{aligned} \quad (8)$$

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:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{18} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{81} & \dots & H_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \dots \\ c_{8i} \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \dots \\ c_{8i} \end{pmatrix} \quad i = 1, \dots, 8 \quad (9)$$

donde cada matriz columna (vector propio) contiene los coeficientes que determinan una función propia (estado estacionario):

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} \Phi_1 & \dots & \Phi_8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \dots \\ c_{8i} \end{pmatrix} = \sum_{r=1}^8 c_{ri} \Phi_r \quad i = 1, \dots, 8$$

Agrupando las matrices columna de los distintos vectores propios en una matriz (\mathbf{C}) cuadrada y los valores propios en una matriz (\mathbf{E}) diagonal podemos agrupar las 8 ecs. (9) 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 puede escogerse real y es ortogonal ($\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^t$), de modo que, multiplicando la ecuación anterior por la izquierda por \mathbf{C}^t , obtenemos:

$$\mathbf{C}^t \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E}$$

El cálculo de los elementos de la matriz \mathbf{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} \Phi_1 \right. \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. \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} \alpha\alpha\beta \right. \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} \alpha\beta\alpha \right. \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} \beta\alpha\alpha \right. \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} \alpha\beta\beta \right. \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} \beta\alpha\beta \right. \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} \beta\beta\alpha \right. \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} \beta\beta\beta \right. \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} \tag{10}$$

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

$$\begin{aligned}
H_{23} &= \left\langle \alpha\alpha\beta \left| \widehat{H} \alpha\beta\alpha \right. \right\rangle = \frac{J_{BC}}{2} = H_{32} \\
H_{24} &= \left\langle \alpha\alpha\beta \left| \widehat{H} \beta\alpha\alpha \right. \right\rangle = \frac{J_{AC}}{2} = H_{42} \\
H_{34} &= \left\langle \alpha\beta\alpha \left| \widehat{H} \beta\alpha\alpha \right. \right\rangle = \frac{J_{AB}}{2} = H_{43} \\
H_{56} &= \left\langle \alpha\beta\beta \left| \widehat{H} \beta\alpha\beta \right. \right\rangle = \frac{J_{AB}}{2} = H_{65} \\
H_{57} &= \left\langle \alpha\beta\beta \left| \widehat{H} \beta\beta\alpha \right. \right\rangle = \frac{J_{AC}}{2} = H_{75} \\
H_{67} &= \left\langle \beta\alpha\beta \left| \widehat{H} \beta\beta\alpha \right. \right\rangle = \frac{J_{BC}}{2} = H_{76}
\end{aligned} \tag{11}$$

Si referimos las frecuencias de resonancia a un origen centrado en ν_{ref} podemos transformarlas fácilmente en desplazamientos químicos y viceversa (ec. (5)):

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

Por ejemplo, en un espectrómetro de 200 MHz ($\nu_{ref}({}^1\text{H}) \approx 200$ MHz), la frecuencia de resonancia relativa de un protón con $\delta = 5 \times 10^{-6}$ será

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

de modo que multiplicando δ expresado en ppm ($10^6\delta$) 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:

$$\Omega/\text{Hz} = (\delta/\text{ppm}) (\nu_{ref}/\text{MHz}) \quad (12)$$

Las frecuencias ν_A , ν_B , ν_C que aparecen en los elementos diagonales de la matriz \mathbf{H} (ec. (10)) 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

$$\Omega_{j \leftrightarrow i} = \nu_{j \leftrightarrow i} - \nu_{ref} = E_j - E_i \quad (E_j > E_i) \quad (13)$$

Programa

a) Escribe un programa que pida al usuario, lea y escriba los desplazamientos químicos de tres núcleos expresados en ppm ($10^6\delta_A$, $10^6\delta_B$ y $10^6\delta_C$), las constantes de acoplamiento entre ellos expresadas en Hz (J_{AB} , J_{AC} y J_{BC}) y la frecuencia del espectrómetro expresada en MHz ($\nu_{esp} \approx \nu_{ref}$ (1H)).

b) A partir de los datos anteriores el programa ha de construir la matriz del hamiltoniano nuclear utilizando las ecs. (10) y (11). En las primeras se han de substituir las ν 's por Ω 's calculadas a partir de las δ 's mediante la ec. (12)). Comprueba el funcionamiento del programa con los siguientes datos, correspondientes a los protones del cianoeteno (figura 1): $10^6\delta_A = 5,73$; $10^6\delta_B = 6,20$; $10^6\delta_C = 6,07$; $J_{AB} = 17,9$ Hz; $J_{AC} = 11,8$ Hz; $J_{BC} = 0,9$ Hz; $\nu_{ref} = 60$ MHz (datos tomados de la referencia 2, pág. 171). Deberías obtener la siguiente matriz:

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

Sugerencia: introduce los datos en un fichero para no tener que teclearlos cada vez que pruebes el programa.

c) Añade al programa anterior la diagonalización de la matriz del hamiltoniano y la escritura de los valores y vectores propios. Para los datos indicados en el apartado b) deberías obtener los siguientes valores propios:

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

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 $\nu_{ref}\widehat{F}_z/\hbar$ a este operador, siendo \vec{F} el momento angular de spin total: $\vec{F} = \vec{I}_A + \vec{I}_B + \vec{I}_C$. Esto 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 (15) 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.

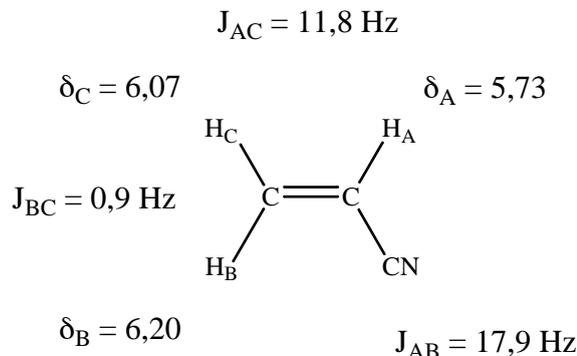


Figura 1: Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de los protones del cianoeteno (datos tomados de la referencia 2).

d) Añade al programa anterior la reordenación de los vectores y valores propios según valores crecientes de la energía (es posible que ya lo estén, pero, en general, la ordenación dependerá de la matriz a diagonalizar y del algoritmo de diagonalización utilizado). Escribe de nuevo los valores y vectores propios para comprobar que se ha mantenido la correspondencia entre unos y otros.

2.2.2. Clasificación de las funciones de onda

Es fácil comprobar que el hamiltoniano (6) conmuta con el operador asociado a la componente z del momento angular de spin total: $F_z = I_{z_A} + I_{z_B} + I_{z_C}$. En consecuencia, existirá un conjunto completo de funciones propias de ambos operadores, \widehat{H} y \widehat{F}_z , y los estados estacionarios serán propios de \widehat{F}_z (al menos en ausencia de niveles degenerados). Es conveniente conocer el valor que toma F_z en cada estado estacionario, ya que, como veremos en el apartado siguiente, las reglas de selección se expresan en función del número cuántico $M_F \equiv F_z/\hbar$.

Como el operador \widehat{F}_z es separable, las funciones de base (8) son propias de \widehat{F}_z con valores propios iguales a la suma de los valores de I_z para cada núcleo; por ejemplo,

$$\widehat{F}_z \Phi_2 = \widehat{F}_z \alpha\alpha\beta = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) \alpha\alpha\beta = \frac{1}{2} \Phi_2$$

De este modo se obtienen los siguientes valores de M_F para cada función de base: $3/2$ para la Φ_1 , $1/2$ para Φ_2 , Φ_3 y Φ_4 , $-1/2$ para Φ_5 , Φ_6 y Φ_7 , y $-3/2$ para Φ_8 . Cada función propia de \widehat{H} deberá ser combinación lineal de funciones de base con el mismo valor de F_z (de no ser así no podría ser propia de este operador). Habrá, pues, un estado estacionario con $M_F = 3/2$, tres con $M_F = 1/2$, tres con $M_F = -1/2$ y uno con $M_F = -3/2$, y la

matriz \mathbf{C} tendrá, salvo reordenaciones de las columnas, la siguiente estructura⁴:

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

Programa

e) Añade al programa anterior la determinación de la función de base que más contribuye a cada función propia y del valor de M_F que le corresponde. Para cada función propia Ψ_i (i-ésima columna de \mathbf{C}) se ha de buscar el coeficiente c_{ri} mayor en valor absoluto; si éste corresponde a la primera función de base (fila 1), cuyo M_F es igual a 3/2, éste será el valor M_F de para Ψ_i ; si el mayor coeficiente corresponde a alguna de las funciones de base Φ_2 , Φ_3 o Φ_4 (filas 2, 3 o 4) el valor de M_F para 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 (una para cada Ψ_i). El programa ha de escribir una tabla en la que cada fila contenga el índice de un vector propio, su valor propio, el valor correspondiente de $2M_F$ y la función de base que más contribuye a dicho vector representada mediante la notación siguiente: +++ (o $\alpha\alpha\alpha$) para Φ_1 , ++- (o $\alpha\alpha\beta$) para Φ_2 , etc.

2.2.3. Transiciones permitidas

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

$$\langle \Psi_j | (\widehat{\mu}_{x_A} + \widehat{\mu}_{x_B} + \widehat{\mu}_{x_C}) \Psi_i \rangle = \gamma \langle \Psi_j | \widehat{F}_x \Psi_i \rangle = \gamma \left\langle \Psi_j \left| \frac{\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-}{2} \Psi_i \right. \right\rangle \quad (14)$$

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

$$\Delta M_F = \pm 1 \quad (15)$$

En total habrá 15 transiciones permitidas, que darán lugar a otras tantas líneas en el espectro de RMN:

- 3 entre el estado con $M_F = 3/2$ y cada uno de los tres estados con $M_F = 1/2$,
- 9 entre los tres estados con $M_F = 1/2$ y los tres con $M_F = -1/2$,
- 3 entre los tres estados con $M_F = -1/2$ y el estado con $M_F = -3/2$.

⁴Se puede comprobar que \widehat{H} conmuta con \widehat{F}_z y que la estructura en bloques de la matriz de \widehat{H} es consecuencia de ello.

Si las constantes de acoplamiento entre los núcleos son pequeñas en relación con las diferencias entre sus frecuencias de resonancia (caso habitual en los modernos espectrómetros), las funciones de base serán buenas aproximaciones de los estados estacionarios. De acuerdo con la ec. (7) y ecuaciones análogas para las demás funciones de base, las energías del sistema aumentarán al disminuir M_F (al revés si la razón giromagnética es negativa), y las líneas de un espectro de absorción corresponderán a $\Delta M_F = -1$.

Programa

f) Añade al programa anterior el cálculo de las frecuencias relativas en Hz (ec. (13)) y los desplazamientos químicos (ec. (12)) de las absorciones permitidas (las que tienen $|\Delta M_F| = |(M_F)_j - (M_F)_i| = 1$). El programa ha de escribir una tabla que incluya estos datos junto con los índices (j e i) de los estados implicados en cada transición y las funciones de base que más contribuyen a éstos. Con los datos indicados en el apartado b) deberías obtener las siguientes frecuencias relativas expresadas en Hz (no importas si están o no ordenadas):

$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$
400,657	368,076	349,368
384,673	365,352	342,331
381,950	361,038	337,012
372,317	358,315	329,975
369,594	353,610	325,733

2.2.4. Intensidad de las líneas del espectro

A temperatura ambiente los ocho estados tienen poblaciones muy parecidas, por lo que las intensidades de las 15 líneas del espectro serán proporcionales a sus respectivas probabilidades. Cada probabilidad, a su vez, es proporcional al cuadrado del módulo del momento dipolar magnético de la transición (14):

$$\begin{aligned}
 \text{intensidad}(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) &\propto \left| \langle \Psi_j | (\widehat{\mu}_{x_A} + \widehat{\mu}_{x_B} + \widehat{\mu}_{x_C}) | \Psi_i \rangle \right|^2 \\
 &= \left| \gamma \left\langle \sum_{r=1}^8 c_{rj} \Phi_r \left| \frac{\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-}{2} \sum_{s=1}^8 c_{si} \Phi_s \right. \right\rangle \right|^2 \\
 &= \frac{\gamma^2}{4} \left| \sum_{r=1}^8 \sum_{s=1}^8 c_{rj}^* c_{si} \langle \Phi_r | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) | \Phi_s \rangle \right|^2 \quad (16)
 \end{aligned}$$

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,

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_1 | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) | \Phi_2 \rangle &= \langle \alpha\alpha\alpha | (\widehat{I}_{+A} + \widehat{I}_{+B} + \widehat{I}_{+C} + \widehat{I}_{-A} + \widehat{I}_{-B} + \widehat{I}_{-C}) | \alpha\alpha\beta \rangle \\
 &= \langle \alpha\alpha\alpha | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | \hbar \alpha\alpha\alpha \rangle \\
 &\quad + \langle \alpha\alpha\alpha | \hbar \beta\alpha\beta \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | \hbar \alpha\beta\beta \rangle + \langle \alpha\alpha\alpha | 0 \rangle \\
 &= \hbar \langle \alpha\alpha\alpha | \alpha\alpha\alpha \rangle = \hbar \quad (17)
 \end{aligned}$$

En cambio, para Φ_2 y Φ_7 , que difieren en la orientación de los tres espines:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_2 | (\widehat{F}_+ + \widehat{F}_-) \Phi_7 \rangle &= \langle \alpha\alpha\beta | (\widehat{I}_{+A} + \widehat{I}_{+B} + \widehat{I}_{+C} + \widehat{I}_{-A} + \widehat{I}_{-B} + \widehat{I}_{-C}) \beta\beta\alpha \rangle \\
&= \langle \alpha\alpha\beta | \hbar \alpha\beta\alpha \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | \hbar \beta\alpha\beta \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | 0 \rangle \\
&\quad + \langle \alpha\alpha\beta | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | 0 \rangle + \langle \alpha\alpha\beta | \hbar \beta\beta\beta \rangle \\
&= 0
\end{aligned} \tag{18}$$

Como los valores de M_F para Ψ_i y Ψ_j han de diferir en una unidad, y la función de onda de cada estado es una combinación lineal de funciones de base con el mismo M_F , las únicas parejas de funciones de base Φ_r y Φ_s que contribuirán al doble sumatorio de la ec. (16) diferirán en una unidad de M_F . De éstas parejas, las que difieren en la orientación de un solo espín contribuirán con \hbar (véase, por ejemplo, la ec. (17)), y las que difieren en la orientación de los tres espines no contribuirán (véase, por ejemplo, la ec. (18)). De las definiciones (8) se desprende que estas últimas son las que corresponden a índices r y s cuya suma es 9, de modo que, teniendo en cuenta el carácter real de los coeficientes c_{rj} , podemos reescribir la ec. (16) en la forma:

$$intensidad(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) \propto \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4} \left(\sum_{r=1}^8 \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq 9-r}}^8 c_{rj} c_{si} \right)^2$$

o, haciendo el pertinente cambio de unidades,

$$intensidad(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) = \frac{1}{4} \left(\sum_{r=1}^8 \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq 9-r}}^8 c_{rj} c_{si} \right)^2 \tag{19}$$

Programa

g) Añade al programa anterior el cálculo de las intensidades (ec. (21)) de las absorciones permitidas y la escritura de una nueva columna en la tabla de transiciones que incorpore dichas intensidades. Con los datos indicados en el apartado b) deberías obtener las intensidades siguientes:

$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	<i>intensidad</i>	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	<i>intensidad</i>	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	<i>intensidad</i>
400,657	0,0026	368,076	0,1688	349,368	0,0867
384,673	0,1224	365,352	0,5356	342,331	0,1195
381,950	0,0967	361,038	0,6532	337,012	0,1320
372,317	0,0529	358,315	0,1375	329,975	0,0128
369,594	0,2276	353,610	0,5747	325,733	0,0769

2.2.5. Perfil del espectro

Con las intensidades y frecuencias (ec. (13)) de cada transición podemos representar el espectro simulado. Cada línea —que identificaremos mediante un índice k — tiene un perfil Lorentziano:

$$f_k(\Omega) = \frac{a^2 f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i})}{(\Omega - \Omega_{j \leftrightarrow i})^2 + a^2} \tag{20}$$

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:

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

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

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

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, salvo un factor constante, podremos poner:

$$f_k(\Omega_{j \leftrightarrow i}) = \text{intensidad}(\Psi_j \leftrightarrow \Psi_i) \quad (21)$$

El perfil completo de éste se obtendrá sumando las curvas $f_k(\Omega)$ correspondientes a las 15 transiciones permitidas:

$$F(\Omega) = \sum_{k=1}^{15} f_k(\Omega) \quad (22)$$

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.

Programa

h) Añade al programa anterior la lectura de la semianchura (a) en Hz de la curva lorentziana que representará cada línea (anchura que supondremos igual para todas ellas). Construye una función que calcule el valor de $F(\Omega)$ para un valor dado de Ω a partir de las ecs. (22), (20), (21) y (19) (a la función le habrás de pasar, además de Ω , el valor de a y la frecuencia e intensidad de cada transición). Comprueba el funcionamiento de la función con los siguientes datos: para el cianoeteno a 60 MHz con $a = 0,2$ Hz el valor de $F(\Omega)$ para $\Omega = 361,012$ Hz ha de ser 0,645.

i) Añade al programa anterior la lectura del número de puntos (np) en los que calcularemos el perfil del espectro ($F(\Omega)$) para representarlo. Utiliza la función que has construido en el apartado anterior para generar una tabla de np filas y tres columnas con los valores de Ω_n , $10^6 \delta_n$ y $F(\Omega_n)$ 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. El programa ha de escribir esta tabla en un fichero.

j) Desde una aplicación gráfica (gnuplot, OpenOffice, Igor, Excel, etc.) importa los valores de la tabla construida en el apartado anterior correspondiente al cianoeteno a 60 MHz con $a = 0,2$ Hz y $np = 4000$. Representa el perfil del espectro en escalas de frecuencias ($F(\Omega)$) y de desplazamientos químicos ($F(\delta)$). Este último debería ser análogo a la de la fig. 2(no hagas mucho caso de la escala vertical).

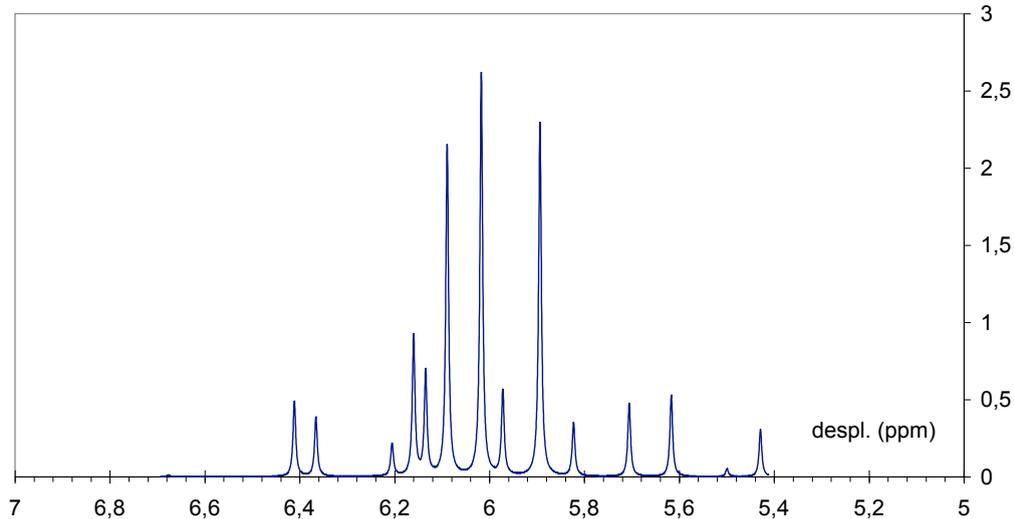


Figura 2: Espectro simulado de RMN de protón del cianoeteno a 60 MHz.

3. Gnuplot

Para utilizar la aplicación gnuplot has de arrancarla desde una terminal de texto i ejecutar la instrucción `gnuplot`. De este modo entrarás en el entorno gnuplot, en el que podrás utilizar, entre otras, 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

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

1. Representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro de RMN de próton del cianoeteno obtenido con un espectrómetro de 60 MHz. Utiliza los datos siguientes: $\delta_A = 5,73 \times 10^{-6}$; $\delta_B = 6,20 \times 10^{-6}$; $\delta_C = 6,07 \times 10^{-6}$; $J_{AB} = 17,9$ Hz; $J_{AC} = 11,8$ Hz; $J_{BC} = 0,9$ Hz; $a = 0,2$ Hz. Comprueba que, aunque la mayor parte de las transiciones corresponden a transiciones en las que sólo cambia el espín de un núcleo, algunas de ellas implican cambio de los tres espines a la vez. Simula y representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro que daría la molécula si sus protones no estuvieran acoplados. Compara ambos espectros para apreciar la dificultad que presentaría la asignación de las líneas del espectro con acoplamientos sin la ayuda de un programa de simulación como el que has confeccionado.
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)):

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

es decir (véase la ec. (12)),

$$|J_{AB}| \ll |\delta_A - \delta_B| \nu_{ref} \quad (23)$$

Decimos entonces que el acoplamiento es débil y que el espectro es de *primer orden*.⁵ En un espectro de primer orden 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 con otros núcleos, 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, de modo que el espectro no será de primer orden (sistema *ABC*). Haz este mismo cálculo para un espectrómetro de 200 MHz y comprueba que, en este caso, 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 a 200 MHz y representalo en una escala de frecuencias relativas a ν_{ref} . Indica los cambios de spines que corresponden a las distintas líneas del espectro y comprueba que, de las 15 transiciones permitidas, sólo 12 tienen intensidad suficiente para poder apreciarse en el espectro, y que éstas corresponden a las transiciones en las que sólo cambia el espín de uno de los núcleos. Comprueba que la forma del espectro se corresponde con lo que indican las reglas que se utilizan para predecir los desdoblamientos producidos por acoplamientos de primer orden, a pesar de que los acoplamientos sean aún relativamente grandes. Para aplicar estas reglas es conveniente partir del espectro que se obtendría en ausencia de acoplamientos e

⁵Este tipo de espectro se llama de primer orden porque puede simularse con precisión a partir de las energías de primer orden y las funciones de orden cero de un tratamiento perturbacional: 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: $J_{AB} \widehat{I}_{z_A} \widehat{I}_{z_B} / \hbar^2$.

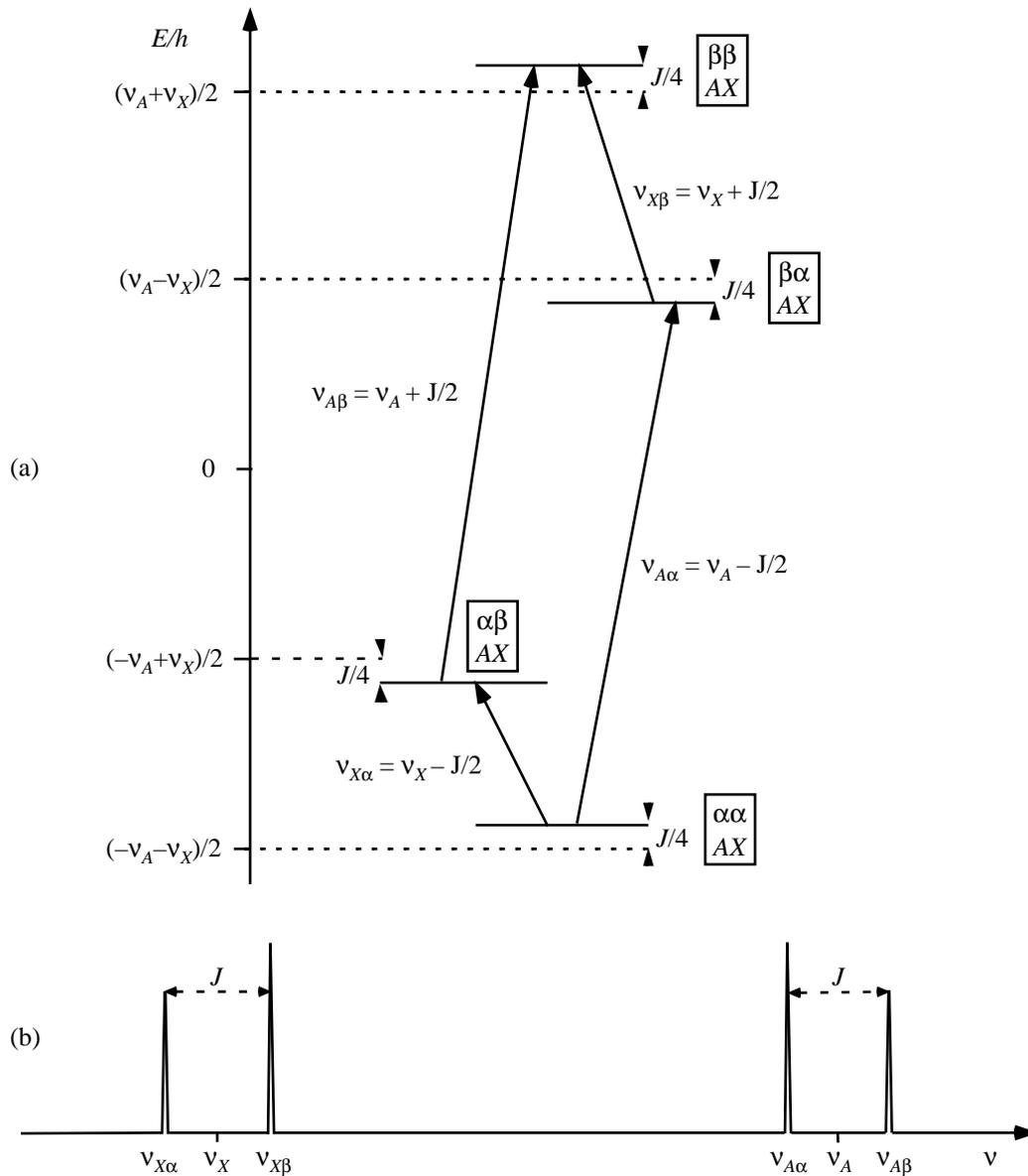


Figura 3: Esquema de niveles (a) y espectro de RMN (b) de dos núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente (tomado de la referencia 3).

ir introduciendo sucesivamente el efecto de cada J empezando por la mayor (J_{AB}) y terminando por la más pequeña (J_{BC}).

- Para el espectro de 200 MHz, 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 prescindiendo del núcleo B —que mantiene su spin α en ambas las transiciones— y teniendo en cuenta el esquema de niveles que se obtiene para el caso de dos núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente (figura 3). El espectro de RMN de este sistema de espines puede obtenerse analíticamente (véase la referencia 4).
- Simula y representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro del cia-

noeteno obtenido con un espectrómetro de 800 MHz. Comprueba que este espectro es, claramente, de primer orden: 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).

5. Simula y representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro de tres núcleos de espín $1/2$ con $\delta_A = \delta_B = \delta_C = 3 \times 10^{-6}$ 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. Comprueba, examinando la tabla de vectores propios, que no es posible, en este caso, asociar cada estado a una única función de base, lo cual era previsible dado que el sistema se aparta mucho de las condiciones de primer orden. Indica si el hecho de que se observe una sola línea se debe a que haya una sola transición permitida. Comprueba que se sigue cumpliendo la regla $\Delta M_F = \pm 1$. Observa que algunas transiciones con $\Delta M_F = \pm 1$ están prohibidas, lo cual es debido a que, como consecuencia de la simetría de este sistema de espines, el hamiltoniano conmuta con \widehat{F}^2 y se cumple, además de aquella, la regla $\Delta F = 0$ (hay 4 estados con $F = 3/2$ y otros 4 con $F = 1/2$).
6. Simula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres protones con $\delta_A = 2 \times 10^{-6}$, $\delta_B = 2,1 \times 10^{-6}$, $\delta_C = 4 \times 10^{-6}$, $J_{AB} = 15$ Hz y $J_{AC} = J_{BC} = 0$ obtenido con un espectrómetro de 100 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 y observa el efecto “tejado” en la intensidad de las líneas de cada doblete.
7. Simula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres protones con $\delta_A = 2 \times 10^{-6}$, $\delta_B = 3 \times 10^{-6}$, $\delta_C = 4 \times 10^{-6}$, $J_{AB} = 15$ Hz, $J_{BC} = 5$ Hz y $J_{AC} = 0$ obtenido con un espectrómetro de 100 MHz (A acoplado débilmente con B y éste acoplado débilmente con C ; sistema AMX). Interpreta la disposición de sus líneas. Simula y representa en una escala de frecuencias el espectro que se obtiene cambiando el valor de δ_B por $2,1 \times 10^{-6}$ (sistema ABX) y observa la complicación que aparece en el espectro cuando deja de ser de primer orden.
8. Simula y representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro de tres núcleos de ^{13}C con $\delta_A = \delta_B = 75 \times 10^{-6}$, $\delta_C = 110 \times 10^{-6}$, $J_{AB} = 50$ Hz y $J_{AC} = J_{BC} = 35$ Hz obtenido con un espectrómetro de 100 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.
9. Simula y representa en una escala de desplazamientos químicos el espectro de tres núcleos de ^{13}C con $\delta_A = \delta_B = 75 \times 10^{-6}$, $\delta_C = 110 \times 10^{-6}$, $J_{AB} = 50$ Hz, $J_{AC} = 35$, $J_{BC} = 90$ Hz obtenido con un espectrómetro de 100 MHz (dos núcleos químicamente equivalentes —por degeneración accidental de sus desplazamientos químicos— pero no magnéticamente equivalentes, acoplados débilmente con un tercero; sistema

$AA'X$). En este caso no se aplican las sencillas reglas que permiten predecir la forma de los espectros de conjuntos de núcleos magnéticamente equivalentes con acoplamiento débil entre los conjuntos (tendrás que ampliar cada multiplete 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, § 7.13.1. La resolución analítica de la ecuación de Schrödinger para dos núcleos de spin 1/2 acoplados y la obtención de su espectro de RMN se detallan en la referencia 4.
4. Paniagua, J. C. Ressonància magnètica nuclear, 1979-1994 <http://hdl.handle.net/2445/8143>.

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a todos los alumnos que, con sus críticas constructivas, han ayudado a clarificar el redactado de este gui3n y, en particular, a V3ctor por indicarme las instrucciones b3sicas de la aplicaci3n gr3fica gnuplot.