

Práctica computacional de la asignatura
Experimentació avançada en química física
**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

Abril de 2003 (revisado en mayo de 2009)

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	12
4. Aplicaciones	13
5. Referencias	16

*Este documento está sujeto a una licencia Creative Commons de tipo Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual (by-nc-sa) que permite copiar, distribuir i comunicarlo públicamente, sin objetivos comerciales, siempre que especifique el autor y el nombre de la publicación original. También permite crear obras derivadas siempre que sean distribuidas con esta misma licencia (véase

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{I} es el momento angular de espín del núcleo, 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 de apantallamiento*, que depende de

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

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

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

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 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).

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*):

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

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).

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 $\sigma_{ref} \ll 1$,

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

Es habitual representar los espectros de RMN en una escala de desplazamientos químicos, en lugar de hacerlo en una de frecuencias.

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 $(h/\hbar^2)J_{AB}\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B$, de modo que el hamiltoniano de un sistema de tres núcleos 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)) 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 (**C**) cuadrada y los valores propios en una matriz (**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 **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\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 $F_z \equiv I_{z_A} + I_{z_B} + I_{z_C}$):

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

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:

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

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 sustituirán 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 (δ_A, δ_B y δ_C), las constantes de acoplamiento entre ellos expresadas en Hz (J_{AB}, J_{AB} y J_{BC}) y la frecuencia aproximada con que se irradiarán expresada en MHz ($\nu_{esp} \approx \nu_{ref}$).

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 sustituir 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 cianoeeno (figura 1): $\delta_A = 5,73$; $\delta_B = 6,20$; $\delta_C = 6,07$; $J_{AB} = 17,9$ Hz; $J_{AC} = 11,8$ Hz; $J_{BC} = 0,9$ Hz; $\nu_{ref} = 60$ MHz (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. Para los datos indicados en el ejercicio 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, 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 (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.

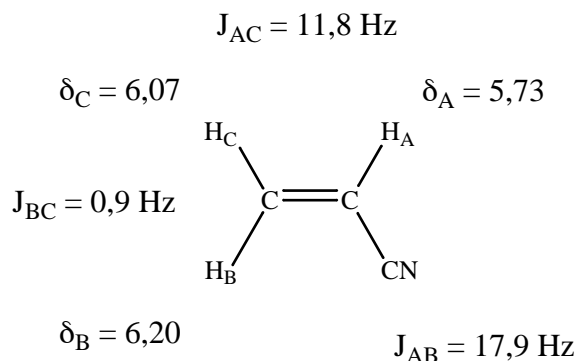


Figura 1: Constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos protónicos del cianoe-teno (datos tomados de la referencia 2).

2.2.2. Clasificación de las funciones de onda

El hecho de que los únicos elementos no nulos de la matriz del hamiltoniano estén agrupados en 4 bloques diagonales de 1×1 , 3×3 , 3×3 y 1×1 , cada uno de los cuales corresponde a un subconjunto de funciones de base con el mismo valor de $F_z/\hbar \equiv M_F$ (que puede ser $3/2$, $1/2$, $-1/2$ y $-3/2$) implica que cada función propia de \widehat{H} haya de ser combinación lineal de funciones de base de uno sólo de los subconjuntos (una combinación lineal de funciones propias de \widehat{F}_z con el mismo valor propio será propia de este operador con el mismo valor propio que aquéllas). Por lo tanto, habrá una función propia con $M_F = 3/2$, tres con $M_F = 1/2$, tres con $M_F = -1/2$ y una con $M_F = -3/2$, y la matriz \mathbf{C} tendrá, salvo reordenaciones de las columnas, la siguiente estructura:

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

Programa

d) 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 ($r = 1$, $\Phi_r = \alpha\alpha\alpha$), cuyo M_F es igual a $3/2$, éste será el valor M_F de para Ψ_i ; si el coeficiente c_{ri} corresponde a alguna de las funciones de base $\Phi_2 = \alpha\alpha\beta$, $\Phi_3 = \alpha\beta\alpha$ o $\Phi_4 = \beta\alpha\alpha$ 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 con los vectores propios, sus valores propios, los valores correspondientes de M_F (o, mejor, de $2M_F$, para que los valores sean enteros) y la función de base que más contribuye a cada vector representada mediante la notación siguiente: $\alpha\alpha\alpha$ o $+++$ para Φ_1 , $\alpha\alpha\beta$ o $++-$ para Φ_2 , etc. En adelante nos referiremos a ésta característica como el “tipo” de estado.

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 $M_F = -3/2$.

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

e) Añade al programa anterior la reordenación de los vectores y valores propios, junto con su tipo y su M_F , 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). Una vez efectuada la reordenación el programa ha de escribir una tabla análoga la indicada en el apartado d).

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 su tipo. Con los datos indicados en el apartado b) deberías obtener las siguientes frecuencias relativas expresadas en Hz:

$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$	$\Omega_{j \leftrightarrow i}$
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:

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

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:

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

o, haciendo el pertinente cambio de unidades,

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

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:

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

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:

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

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

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

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:

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

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

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

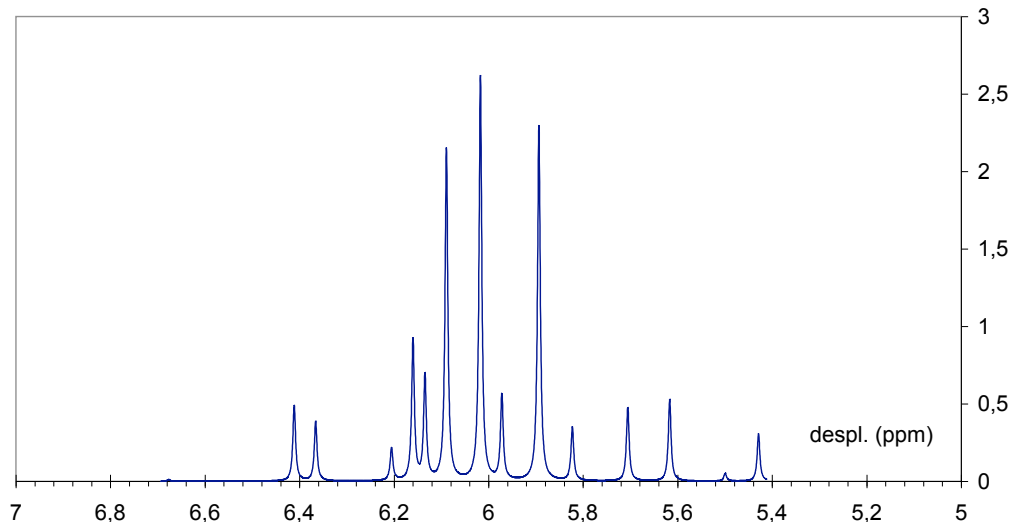


Figura 2: Espectro simulado de RMN de protón del cianoeteno a 60 MHz.

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 anchura (a) en Hz de la curva lorentziana que representará cada línea (anchura que supondremos igual para todas ellas) y del número de puntos (np) en los que calcularemos el perfil del espectro en escala de frecuencias ($F(\Omega)$) o de desplazamientos químicos ($F(\delta)$). Construye una función que, utilizando estos dos datos junto con las frecuencias e intensidades de cada línea, calcule el valor de $F(\Omega)$ para un valor dado de Ω (ecs. (22), (20), (21) y (19)). Comprueba el funcionamiento de la función con los siguientes datos: para el cianoeteno a 60 MHz, con $a = 0,2$ Hz y $np = 4000$, $F(361,012 \text{ Hz}) = 0,645$.

i) Utiliza la función que has construido para generar una tabla con los valores de Ω_n , δ_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 por encima de la mayor. Esta tabla de np filas y 3 columnas se ha de escribir en un fichero.

j) Desde una aplicación gráfica (gnuplot, OpenOffice, Igor, Excel, etc.) importa los valores de la tabla construida en el apartado anterior para el 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.

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 1 (versión abreviada de la instrucción anterior)
- p “fichero1.datos” u 1:2 w 1, “fichero2.datos” u 1:2 w 1 (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 protón del cianoeteno obtenido con un espectrómetro de 60 MHz. Utiliza los datos siguientes: $\delta_A = 5,73$; $\delta_B = 6,20$; $\delta_C = 6,07$; $J_{AB} = 17,9$ Hz; $J_{AC} = 11,8$ Hz; $J_{BC} = 0,9$ Hz.
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. (12)),

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

Decimos entonces que el acoplamiento es débil y que el espectro es de *primer orden*.⁴ 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

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 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: $J_{AB} \widehat{I}_{z_A} \widehat{I}_{z_B} / \hbar^2$.

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). Observa que en el espectro correspondiente (figura 2) no se aprecia relación alguna entre las posiciones de las líneas y los desplazamientos químicos de los núcleos no acoplados, 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. (23), 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, ten en cuenta el efecto que producirá el acoplamiento entre B y C .
4. A la vista de los coeficientes de los vectores propios implicados en cada transición comprueba, para el espectro de 200 MHz, que cada vector propio coincide aproximadamente con una de las funciones de base (la que tiene coeficiente ≈ 1), lo cual permite identificar las transiciones con cambios en las componentes z de los espines. Utiliza la información de la tabla de frecuencias e intensidades (punto 5 del programa) para comprobar 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. 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 cianoeteno 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. Calcula 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 el espectro obtenido en base a la tabla de frecuencias e intensidades. ¿Cuanto suman las intensidades de todas las transiciones permitidas? Compara esta suma con las que se obtienen en espectros anteriores.
7. Calcula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres protones con

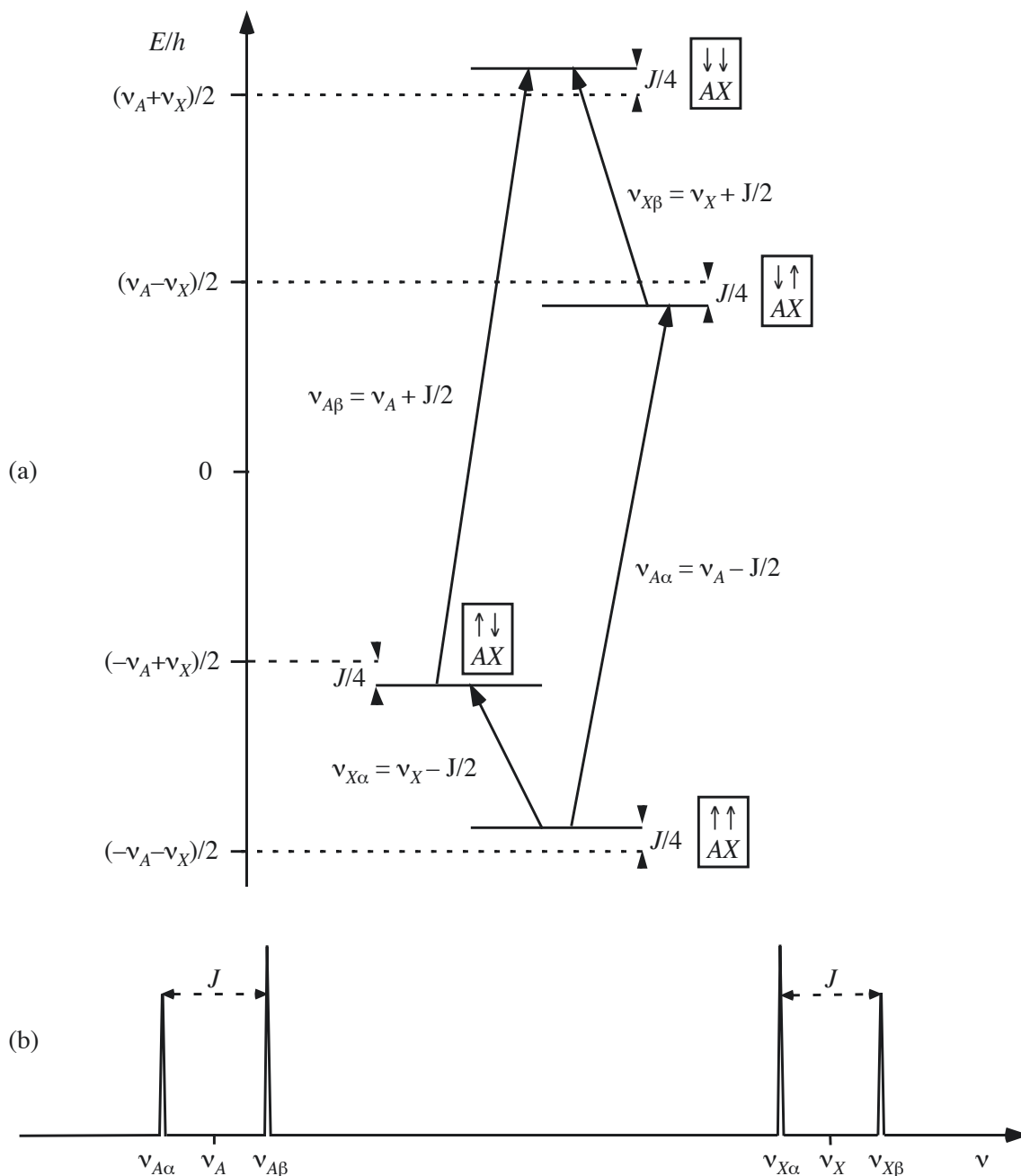


Figura 3: Esquema de niveles (a) y espectro de RMN (b) de dos núcleos de espín 1/2 acoplados débilmente (tomado de la referencia 3).

$\delta_A = 2$, $\delta_B = 2,1$, $\delta_C = 4$, $J_{AB} = 15$ Hz y $J_{AC} = J_{BC} = 0$ obtenido con un espectrómetro de 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. Observa cómo se modifica el espectro anterior cuando la constante de acoplamiento entre A y C es pequeña pero no nula; por ejemplo, $J_{AC} = 5$ (sistema ABX).

8. Calcula y representa en una escala de frecuencias el espectro de tres protones con δ_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. Calcula y representa en una escala de desplazamientos químicos 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 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 $267,522 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ y $67,283 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, respectivamente. ¿Puede considerarse débil el acoplamiento de A y B con C ? Interpreta la disposición de las líneas del espectro (tendrás que ampliar cada multiplete para poder apreciar su estructura).
10. Calcula y representa en una escala de desplazamientos químicos 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 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 pueden encontrar en este documento: Ressonància magnètica nuclear (Juan Carlos Paniagua) <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 guión y, en particular, a Víctor por indicarme las instrucciones básicas de la aplicación gráfica gnuplot.