

Acerca de la dependencia frecuencial de los tiempos de relajación magnética de los núcleos ^1H y ^7Li en soluciones concentradas de Ni (II)

J. Bergues, A. Estrabao, C. Cabal, Facultad Físico-Matemática, Universidad de Oriente
V.I. Chizhik, Instituto de Investigaciones Físicas, Universidad Estatal de Leningrado

RESUMEN

Se presenta un estudio de la dependencia de la velocidad de relajación Spin-retículo (T_1^{-1}) de la concentración de iones paramagnéticas Ni^{2+} y de la temperatura en soluciones acuosas y soluciones de H_2O /acetona deuterada. Los resultados obtenidos se interpretan en el marco del modelo enunciado en /2/ y se precisa dicho modelo.

INTRODUCCIÓN

En el trabajo /1,2/ se reportó por primera vez, que en soluciones acuosas de Ni^{2+} la velocidad de relajación magnética de los núcleos ^1H y ^7Li (T_{1I}^{-1}) experimenta un aumento brusco de la efectividad del mecanismo de relajación después de una determinada concentración de iones paramagnéticos.

En /3,4/ se observó que después de dicha concentración de iones paramagnéticos, no sólo hay un cambio de la intensidad de relajación nuclear, sino que además esta depende de la frecuencia de resonancia (ω_I) tanto para los ^1H como para el ^7Li .

Al aumentar la intensidad del campo magnético exterior ($0 \omega_I$) aumenta la velocidad de relajación nuclear. Para interpretar este resultado inesperado en /2,3/ se desarrolló un modelo, según el cual el aumento de la efectividad de los procesos de relajación nuclear y su dependencia "frecuencial" se

deben a una variación del tiempo de relajación electrónica (T_S) motivado por la distorsión de la simetría del complejo hidratado. La distorsión de la simetría produce un incremento de la magnitud del desdoblamiento en el campo cero (Δ) cuya modulación por el proceso molecular es quien determina T_S .

En este trabajo además de presentarse la dependencia de T_{1I}^{-1} de la concentración para la frecuencia de 28,78 MHz, se estudian soluciones mixtas de agua y acetona deuterada, tratando con ello de modificar artificialmente la simetría de los complejos. Se discuten además algunas ideas acerca de la interpretación teórica de los procesos de relajación en soluciones paramagnéticas con tiempos T_S sumamente cortos.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras fueron preparadas a partir de sales "puras para análisis", agua destilada y acetona deuterada con un 99,8 % de composición isotópica. El error en la determinación de la concentración de las muestras es menor que 0,1 %. El tiempo de relajación T_1 fue medido en el relaxómetro descrito en /5/ con el método de $180^\circ - \tau - 90^\circ$. El error en la determinación de T_1 fue menor que un 2 %. La estabilidad de la temperatura estuvo por encima de + 0,5°C desde los - 10°C hasta + 80°C.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la figura 1 se presenta la velocidad de relajación spin-retículo para las frecuencias de 5 MHz, 8 MHz, 20 MHz /3,4/ y por primera vez para 28,78 MHz.

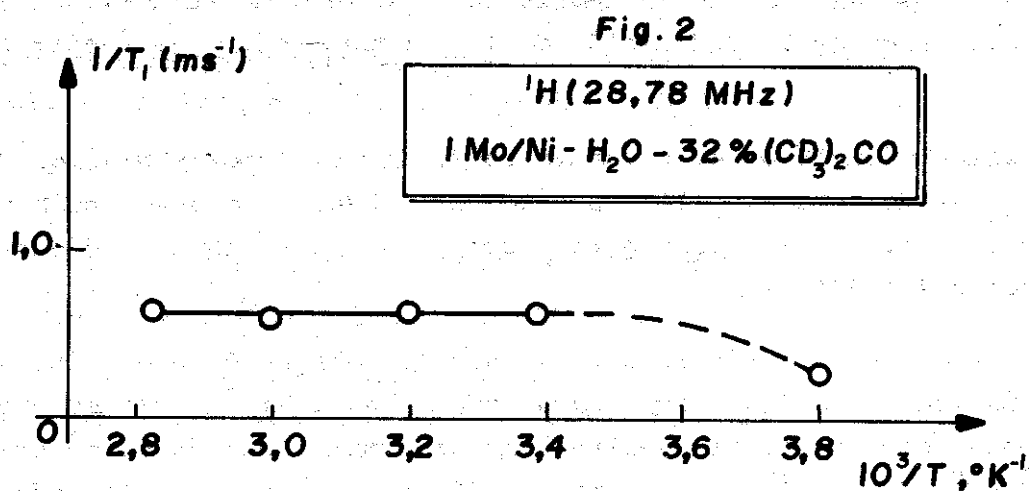
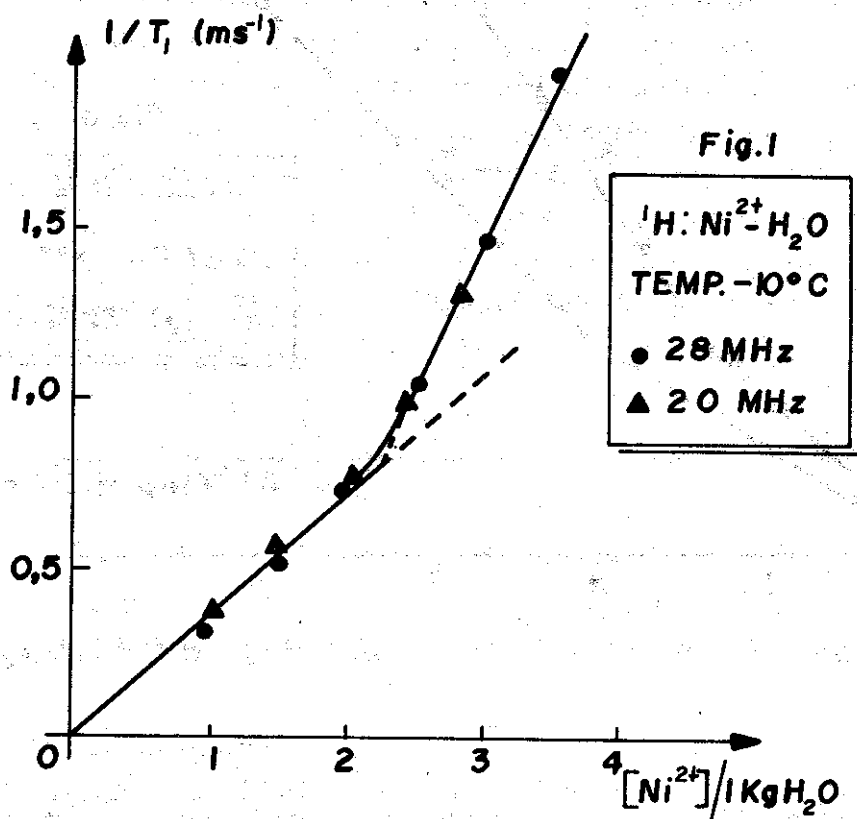
Como se evidencia el cambio de la intensidad del proceso de relajación ocurre sólo a partir de frecuencias superiores a 5 MHz y ya para 20 y 28,78 MHz hay coincidencia.

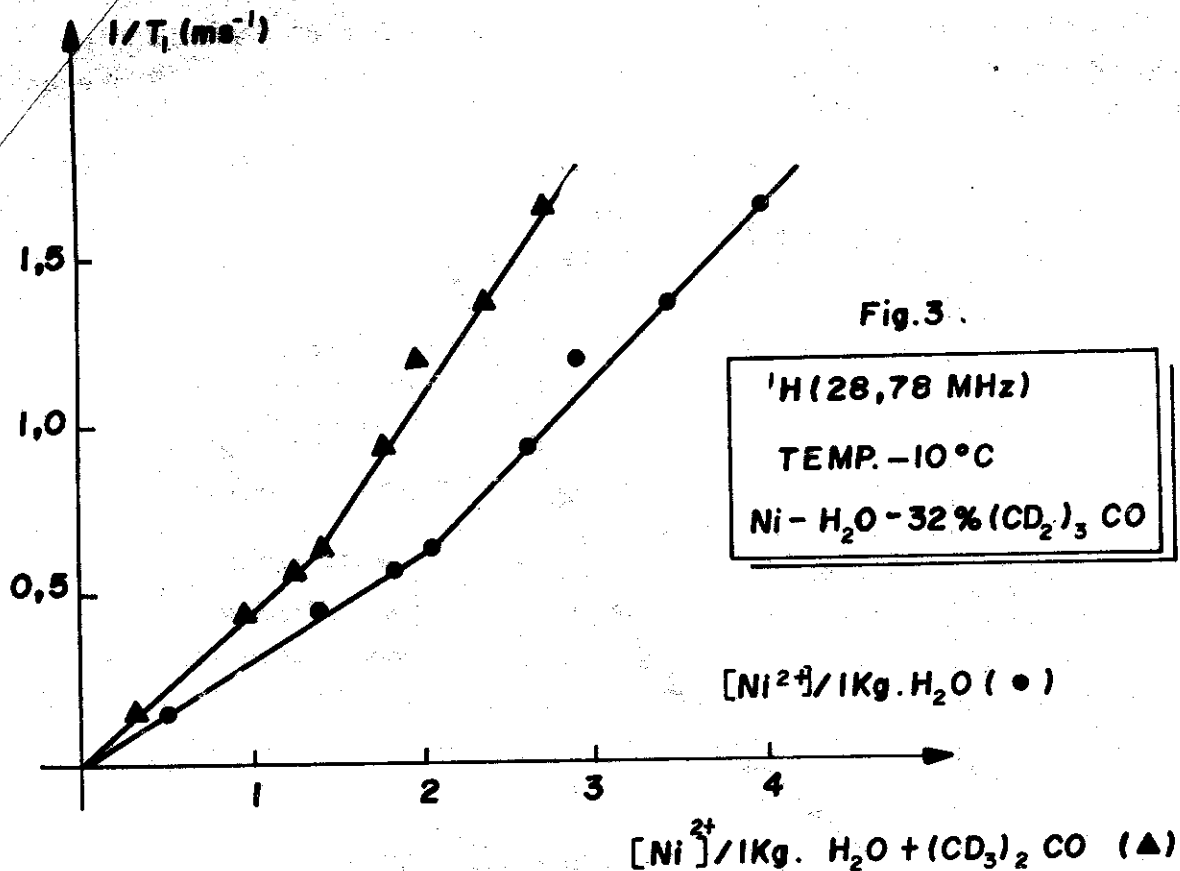
En las figuras 2 y 3 se presentan la velocidad de relajación protónica en soluciones de $Ni^{2+} - H_2O - (CD_3)_2CO$ en función de la temperatura y la concentración de Ni^{2+} .

Como se ve en la figura 2 en el rango de temperaturas por encima de 20°C, T_{1I}^{-1} prácticamente no varía, lo que indica que la misma está determinada por el tiempo de relajación en la primera esfera de hidratación (T_{1M}) es decir que el tiempo de vida de las moléculas en la primera esfera (τ_M) cumple la condición $\tau_M \ll T_{1M}$. De aquí que la presencia de un 32 % de acetona deuterada no altera sensiblemente τ_M . Para temperaturas menores a 20°C, $\tau_M \approx T_{1M}$.

La figura 3 muestra que los cambios de la efectividad de los procesos de relajación reportados para soluciones acuosas se mantienen para las soluciones mixtas de Ni^{2+} , $H_2O - (CD_3)_2CO$. Más aún, los cambios de pendiente

de la curva en la solución mixta es prácticamente un 30 % superior a los cambios de pendiente en la acuosa, lo que indica que el mecanismo de relajación causante de esta variación de la efectividad es más evidente en la solución mixta.





Las posibles explicaciones de esta dependencia son discutidas en /3/. A la par de /2/ en los trabajos /6-8/ se presentó un modelo en el marco del cual pudieron ser explicados los resultados de /2/. Este modelo teórico, si bien da un enfoque más riguroso de la descripción de la relajación magnética en sistemas en los que la teoría de Riedfield no es aplicable, se sigue insistiendo en la definición de la frecuencia de resonancia electrónica ω_s :

Precisamente en estos sistemas (caso de las soluciones Ni^{2+} que nos ocupan) T_s es del orden de 10^{-12}s y por ello hablar de resonancia paramagnética carece de sentido físico riguroso ya que las líneas son excesivamente anchas ($\sim 10^{12}\text{Hz}$).

Es admitido en la literatura /6-9/ que la relajación electrónica y por ende la nuclear en los sistemas paramagnéticos de Ni^{2+} ($S=1$) se produce por la modulación de Δ . El hamiltoniano del spin electrónico descrito por $\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_{os} + \mathcal{H}_D$, donde \mathcal{H}_{os} es la interacción de Zeeman y \mathcal{H}_D el desdoblamiento en el campo cero. De una evaluación de esos términos vemos que \mathcal{H}_{os} es del orden de 10^{10}s^{-1} para los campos empleados por nosotros. \mathcal{H}_D está en el rango de $10^{10}\text{s}^{-1} - 10^{11}\text{s}^{-1}$. De aquí se infiere:

1ro) Que χ_{OS} y χ_D son del mismo orden de magnitud, por lo que la modulación de χ_S no puede ser tratada como perturbación de χ_{OS} , 2do) los anchos naturales de los niveles desdoblados son del orden de 10^{12} s, es decir muy superior a la distancia entre los niveles desdoblados. Todo esto nos induce a afirmar que más que ante una dependencia frecuencial estamos en presencia de un mecanismo de relajación que depende de la intensidad del campo. Este mecanismo no es el de Spin-curie el cual fue evaluado en /10/ y desechada esta posibilidad, 1ro) por ser de varios órdenes inferior al dipolar, 2do) por depender de la segunda potencia del campo y 3ro) porque no puede explicar el hecho de que a partir de cierta frecuencia las velocidades de relajación coincidan (véase figura 1). Todo ello indica que este mecanismo de relajación debe actuar (en nuestras condiciones experimentales) en un rango estrecho de valores del campo. Resultados similares son observados para la relajación de ^7Li .

BIBLIOGRAFÍA

1. Cabal, C.
Kandidaskaia Disertacia, Leningrado (1980).
2. Cabal, C.; V.I. Chizhik
Teoriticheskaia y experimentalnaia chimia. Tom. 17, No. 3, 418-424, (1981).
3. Cabal, C.; V.I. Chizhik
Vestnik Leningrad University. No. 4, 20-24, (1983).
4. Cabal, C.
Notas de Física (UNAM). Vol. 6, No. 2, 83-84, (1983).
5. Chizhik, V.I.; C. Cabal; A. Guzman; A. Miranda; R. Novas
Revista Cubana de Física. Vol. 3, No. 3, 33-42 (1983).
6. Benetis, N.; J. Kowalewski; L. Nordenskiöld; H. Wennevstron; P.O. Westlund
Mol. Phys. Vol. 48, No. 2, 329-346, (1983).
7. Benetis, N.; J. Kowalewski; L. Nordenskiöld
J. Magn. Res. Vol. 58, 282-293. (1984).
8. Benetis, N.; J. Kowalewski, L. Nordenskiöld, H. Wennevstron; P.P. Westlund
J. Magn. Res. Vol. 58, 261-281 (1984).
9. Friedman, H.L.; M. Holz; H.G. Hertz.
J. Chem. Phys. Vol. 70, No. 7, 3369-3383, (1979).
10. Bergues, J.
Trabajo de Diploma, Universidad de Oriente (1984).