

Procesos de relajación protónica en soluciones acuosas de lantánidos.

A. Guzmán, C. Cabal, L. Molina y A. Fernández
Facultad Físico-Matemática, Universidad de Oriente
V.I. Chizhik
Instituto de Investigaciones Físicas, Universidad de Leningrado

RESUMEN

Se presenta un estudio de la dependencia de la velocidad de relajación magnética spin-vertículo (T_{1I}) de la temperatura y la concentración de iones S_{T3+} , E_u3+ , T_b3+ en soluciones acuosas. Se comparan los resultados con los obtenidos para otras soluciones paramagnéticas de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} .

INTRODUCCIÓN

Al estudio de las soluciones paramagnéticas con los métodos de la radioespectroscopía (RMN, RPE, INDOR) se le ha prestado gran atención durante las últimas décadas /1/ lográndose en muchos casos resultados significativos en la comprensión de la naturaleza de los mecanismos de relajación nuclear y electrónica, así como de la microestructura de las soluciones y de la interrelación entre los mecanismos de relajación y las microestructuras.

Sin embargo, el cuadro que se presenta en el estudio de las soluciones paramagnéticas "débiles", es decir, con tiempos de relajación electrónica T_s del orden de 10^{-11} - 10^{-12} s es diferente tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Los resultados obtenidos no permiten en la ac-

tualidad presentar una descripción rigurosa de los procesos de relajación magnética. Esto se debe a que la investigación de estas soluciones no es posible con métodos de la radioespectroscopía como la RPE e INDOR por presentar los iones paramagnéticos tiempo T_s tan cortos que conlleva a que las "líneas" RPE sean excesivamente anchas y no sea posible registrarlas, ni se pueda obtener la saturación de los niveles electrónicos magnéticos para observar la resonancia doble. Por tal razón la investigación experimental del paramagnetismo en estas soluciones se lleva a cabo a través del "reflejo" del magnetismo electrónico en el nuclear. Por otra parte desde el punto de vista teórico la descripción de los fenómenos de relajación magnética en estos sistemas se ve dificultada por la imposibilidad de aplicar los métodos usuales como ejemplo la teoría de perturbaciones.

Por estas razones, los esfuerzos en la investigación de sistemas paramagnéticos con tiempos de relajación electrónica muy cortos se encaminan en dos direcciones:

- 1) Acopiar una mayor data experimental.
- 2) Precisar los modelos teóricos existentes tratando de generalizarlos para que puedan explicar y predecir en mayor grado los resultados experimentales.

El presente trabajo se enmarca en la primera dirección acometiendo el estudio de los procesos de relajación magnética protónica en soluciones acuosas de sales de lantánidos, las cuales al igual que las de Ni^{2+} y Co^{2+} presentan tiempos T_s muy cortos. Precisamente en las soluciones de Ni^{2+} y Co^{2+} se han observado un conjunto de regularidades experimentales que son explicadas en el marco del modelo expuesto en /5/.

Las soluciones de sales de Lantánidos han sido poco estudiadas por razones obvias relacionadas con su carestía y dificultades experimentales relacionadas con sus propiedades físico-químicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de sales "químicamente puras", agua destilada y agua deuterada con un 99,9 % de composición isotópica. El error en la determinación de la concentración de las muestras es menor del 5 %. Los tiempos de relajación T_1 fueron medidos en el relaxómetro descrito en /2/ con los métodos de $180^\circ - \tau - 90^\circ$ y $90^\circ - \tau - 90^\circ$. El error en la determinación de T_1 fue menor de un 2 %.

Al relaxómetro descrito en /2/ se le construyó un sistema de regulación y estabilización de temperatura que permite garantizar en el volumen de la

muestra una temperatura entre los -20°C y 120°C con una estabilidad por encima de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Como elemento sensor de la temperatura se empleó un alambre de cobre, el cual garantiza una buena linealidad y sensibilidad en un rango amplio de temperaturas.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En las figuras 1 y 2 se presenta, a manera de ejemplo, la dependencia de la velocidad de relajación T_{1M}^{-1} de la temperatura y la concentración de iones de Sm^{3+} . Curvas similares se obtuvieron para las sales de Eu^{3+} y Tb^{3+} . La figura 1 evidencia que la velocidad de relajación para 1 mol de la sal paramagnética depende débilmente de la temperatura en el rango $22-100^{\circ}\text{C}$ lo que indica que en esta región el tiempo de vida de las moléculas en la primera esfera de hidratación es menor que el tiempo de relajación nuclear en esta esfera T_{1M} . Además se puede concluir que T_{M1} es determinado por T_s y que la energía de activación de la reorientación del Spin electrónico (Es) debe estar en el rango $2.1 - 10.5$ KJ/mol para los iones Sm^{3+} , Eu^{3+} y Tb^{3+} . En este rango de energías de activación caen los valores de Es para otros iones paramagnéticos.

En la figura 2 se presenta la dependencia de la velocidad de relajación protónica de la concentración de iones Sm^{3+} . Como se ve a partir de una cierta concentración hay una ruptura de la linealidad, lo que indica un aumento brusco de la efectividad de la relajación. A medida que aumenta la temperatura el aumento de la efectividad de relajación después de la concentración crítica disminuye. Este resultado coincide con el obtenido en /3/ para el Neodimio y con los obtenidos por primera vez en /4,5/ para el Níquel a temperaturas inferiores a 0°C . Para el Eu^{3+} y Tb^{3+} los resultados son similares.

En /5/ se interpreta este aumento de la efectividad de los mecanismos de relajación postulando un incremento de T_s debido a la variación de la simetría de los complejos acuosos al cambiar la microestructura de la solución. Efectos similares no se han observado en las soluciones de Co^{2+} y Cu^{2+} .

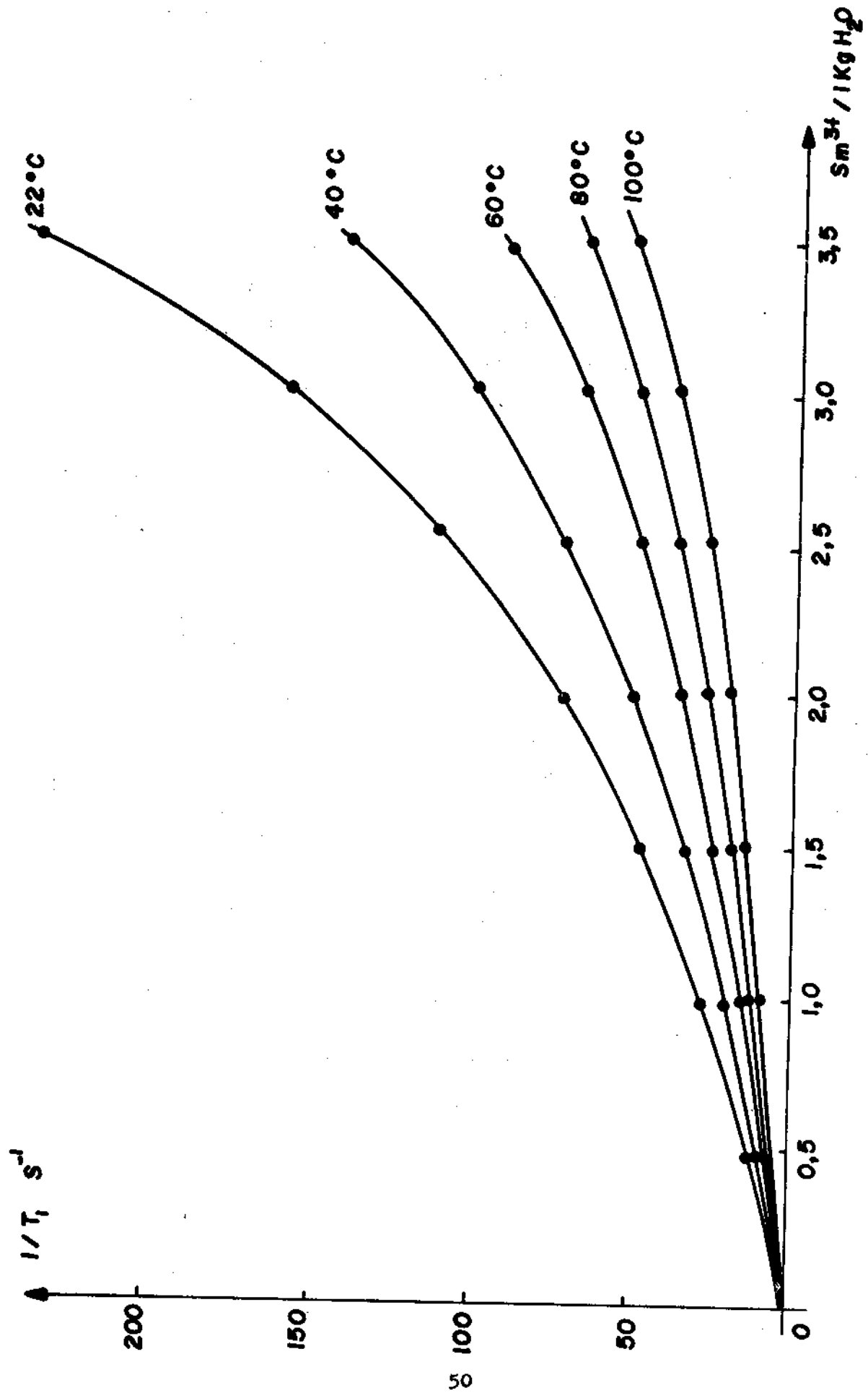
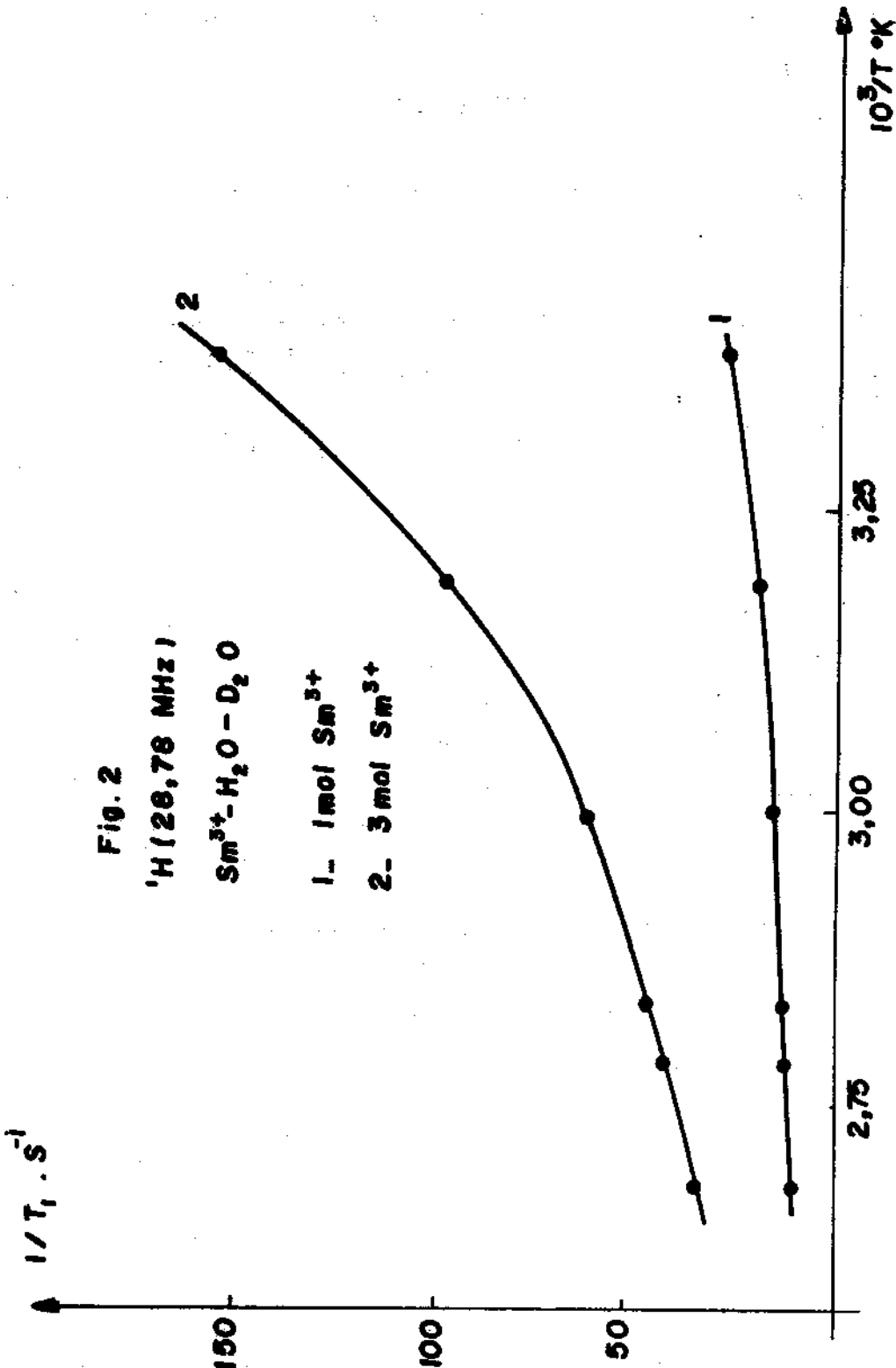


Fig. 1 - 1H (26,76 MHz)



BIBLIOGRAFÍA

1. Cabal, C.

Kandidastikaia Disertacia 1980.

2. Chizhik, V.I.; C. Cabal; A. Guzmán; A. Miranda y R. Novas

Revista Cubana de Física. Vol. 3, No. 3, 33-42 (1983).

3. Conger, R.L.; P.W. Selwood

J. Chem. Phys. Vol. 20, 383 (1952)

4. Cabal, C.; V.I. Chizhik

Teoriticheskaia i experimentalnaja chimia Tomo 17, No. 3, 418-424
(1981).

5. Cabal, C.; V.I. Chizhik

Vestnik Leningrad University No. 4, 20-24 (1983).