

# CAPÍTULO 1. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)

## 1.1. Introducción

La Resonancia Paramagnética Electrónica EPR puede ser vista como una extensión del experimento de Stern-Gerlach, quienes mostraron que un átomo con momento magnético neto solo puede tomar orientaciones discretas en un campo magnético. Posteriormente Unhlenbeck y Goudsmith relacionaron el momento magnético electrónico con las propiedades de los radicales. Consecutivo a su descubrimiento, fueron los químicos los encargados de dar a la EPR la importancia que ocupa actualmente en el mundo, pues demostraron que la mayor parte de los compuestos orgánicos e inorgánicos tienen momento magnético no nulo. Desde el descubrimiento de la Resonancia Paramagnética Electrónica por Zavoisky (1944) esta ha sido aplicada a una gran variedad de problemas en física de la materia condensada y química y más recientemente a cuestiones en geología, arqueología y paleoantropología, dosimetría de radiación, bioquímica, biología y ciencias del espacio (Rink, 1997). La técnica EPR es una técnica experimental espectroscópica poderosa, versátil y no destructiva.

Un gran número de libros en EPR han sido publicados para físicos, químicos y biólogos tanto en niveles introductorios como avanzados. El espectro EPR es usualmente caracterizado por los parámetros de un Hamiltoniano de spin que son tratados con sumo cuidado en mecánica cuántica. Estos libros contienen los conceptos de mecánica cuántica necesarios para el análisis de los espectros EPR. La técnica EPR es un método que permite medir la concentración de centros paramagnéticos y radicales libres en sólidos y líquidos. Su aplicación en dosimetría y datación se basa en el hecho de que la radiación ionizante produce centros paramagnéticos estables en diversos materiales.

En este capítulo se muestra los principios teóricos que conforman la técnica EPR, que comprende la interacción Zeeman Electrónica, Interacción fina, Interacción hiperfina, interacción cuadrupolar, e interacción Zeeman nuclear. También se muestra una breve descripción de un equipo de EPR y sus principios de funcionamiento.

## 1.2. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Las aplicaciones de la EPR son muy numerosas y se extienden a diversos campos de investigación de la física, química, geología, biología medicina. Una lista de la aplicaciones de la EPR incluyen: defectos puntuales paramagnéticos en monocristales (tales como: centros de color, electrones desapareados, huecos, vacancias intersticiales, iones de metales de transición y iones de tierras raras), radicales libres en fases sólidas, líquidas o gaseosas, aceptores o donadores en semiconductores y sistemas con más de un electrón desapareado (como sistemas en estado triplete, birradicales y multirradicales). Actualmente también se aplica en Datación y Dosimetría.

El momento magnético es directamente proporcional al momento angular de spin y tenemos, por tanto, el vector momento magnético (Ikeya 1993).

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S} \quad (1.1)$$

El signo negativo indica que, para un electrón, el momento magnético es antiparalelo al momentum angular de spin.  $g$ , se le denomina factor- $g$  y para el electrón libre su valor es 2.0023.  $\mu_B$  es el Magnetón de Bohr cuyo valor es:  $9.2741 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ .

La interpretación de un espectro de EPR debe hacerse en términos del entendimiento mecánico-cuántico de las interacciones de la radiación con la materia y del llamado efecto Zeeman. Clásicamente, la energía de interacción de un dipolo magnético con un campo magnético externo, viene dada por la relación:

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu B_0 \cos \theta \quad (1.2)$$

En donde  $\vec{\mu}$  es el momento dipolar magnético y  $\vec{B}_0$  es el campo magnético externo.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1.1) y (1.2) obtenemos el Hamiltoniano para un electrón en presencia de un campo magnético

$$\hat{H} = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}_0 \hat{1} \quad (1.3)$$

Si el campo magnético se aplica en la dirección  $z$ , el Hamiltoniano se transforma en:

$$\hat{H} = g\mu_B B_0 \hat{S}_z \quad (1.4)$$

El único operador en el segundo miembro de la ecuación (1.4) es  $\hat{S}_z$  y por tanto, los valores propios del Hamiltoniano son simples múltiplos de los valores propios de éste,

$$E = g\mu_B B_0 M_S \quad (1.5)$$

Como  $M_S = \pm 1/2$  hay dos estados degenerados en campo cero y cuya separación entre los llamados niveles Zeeman aumenta linealmente con el campo magnético  $B = B_0$ .

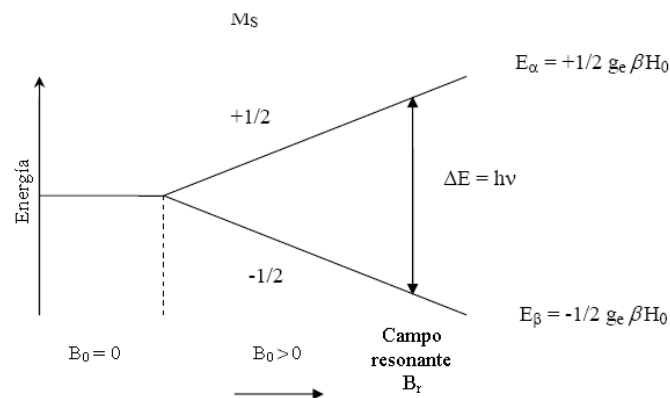


Figura 1.1. Niveles de energía para un electrón ( $S=1/2$ ) en un campo magnético  $B_0$ .

Igualando la separación de los dos niveles a un cuanto de radiación a través de la condición de frecuencia de Bohr, obtenemos la condición básica de resonancia para un electrón libre.

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 \quad (1.6)$$

La ecuación (1.6) es conocida como la condición básica de resonancia. La absorción de energía causa una transición del nivel energético inferior al nivel energético superior. Las transiciones permitidas para un sistema de spin  $S$  se obtienen a partir de la regla de selección:

$$\Delta m_S = \pm 1$$

La absorción de la radiación (en el rango de las microondas) por el sistema de spin puede ser observada si la frecuencia de la microonda  $\nu$  satisface la condición de resonancia (1.6) (ver figura 1.2)

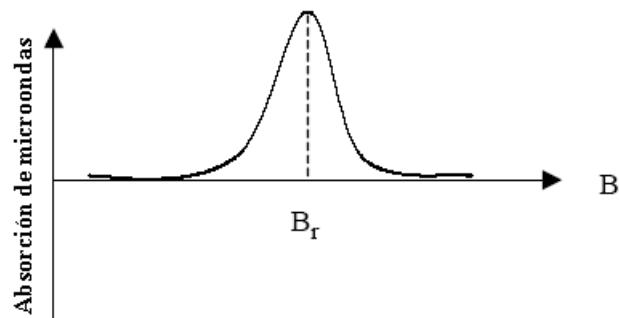


Figura 1.2. Curva de absorción de las microondas por una muestra, en función del campo magnético externo.

Las diferencias de energía estudiada por espectroscopia EPR son predominantemente debidas a interacción del campo magnético con los electrones desapareados.

La figura 1.1 muestra el esquema de niveles de energía para una partícula con spin  $\frac{1}{2}$  en un campo magnético. En ausencia de campo estático, la partícula se encuentra en cualquiera de los dos estados energéticamente equivalentes (los estados de spin son degenerados). La componente constante de campo magnético aplicado interactúa con el momento dipolar del electrón desapareado, eliminando el degeneramiento de spin y produciendo dos niveles de estados de spin, convencionalmente llamados, spin hacia abajo y spin hacia arriba y denotados por  $M_s = -1/2$  y  $M_s = +1/2$  respectivamente.

Sin embargo, algunas veces los electrones desapareados interactúan con uno o más núcleos cercanos que poseen momento magnético nuclear diferente de cero, lo que resulta en un desdoblamiento de los niveles de energía asociados con el sistema de spin. Esta interacción es conocida como Interacción Hiperfina. Los niveles nucleares de energía están igualmente cuantizados, y se representan por  $m_I$ . De esta manera, un núcleo con spin  $I$  presentará estados nucleares con números cuánticos  $-I, -I + 1, \dots, I$ . Entonces, para un sistema con spin electrónico  $S$  y nuclear  $I$  el número de niveles de energía estaría dado por  $(2S + 1) \times (2I + 1)$ , y las transiciones permitidas están dadas por las reglas de selección:

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad \Delta m_I = 0 \quad (1.7)$$

La situación para la interacción de un sistema de spin  $S = \frac{1}{2}$  con un  $I = \frac{1}{2}$ , puede ser ilustrada cualitativamente por el diagrama de Stikes, como se muestra en la figura 1.3

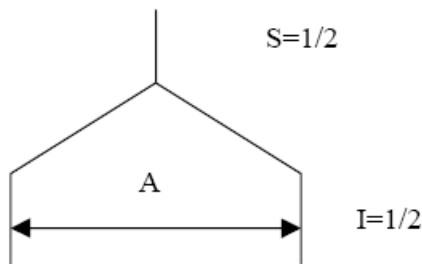


Figura 1.3. Diagrama de Stikes

El espectro EPR está representado por dos líneas de absorción, que corresponde a las dos transiciones que obedecen las reglas de selección (1.7). (Figura 1,4). Para este simple ejemplo la separación entre las líneas es una constante llamada constante acoplamiento Hiperfino  $A$ . En muchos problemas prácticos; sin embargo, la interacción Hiperfina es anisotrópica y el tratamiento tensorial es necesario para caracterizar completamente un sistema paramagnético dado.

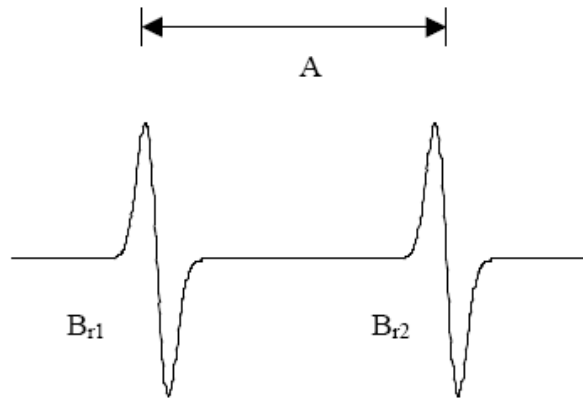


Figura 1.4 Esboce del espectro EPR con interacción hiperfina

El Hamiltoniano de espín, teniendo en cuenta la interacción Hiperfina, es:

$$\hat{H} = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}\hat{1} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}\hat{1}$$

Donde  $I$  es el espín nuclear y  $A$  es la constante de acoplamiento Hiperfino. El Hamiltoniano de spin para el electrón, teniendo en cuenta todas las interacciones, es:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ze} + \hat{H}_{hf} + \hat{H}_{sf} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{zn} \quad (1.8)$$

Dónde:

$$H_{ze} = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B}_0 \quad \text{Interacción Zeeman Electrónica}$$

$$H_{hf} = \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad \text{Interacción Hiperfina}$$

$$H_{sf} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad \text{Interacción de estructura fina}$$

$$H_Q = \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I} \quad \text{Interacción nuclear cuadrupolar}$$

$$H_{zn} = -g_N \mu_N \cdot \vec{I} \cdot \vec{B}_0 \quad \text{Interacción Zeeman Nuclear}$$

En estas ecuaciones  $\vec{S}$  representa el espín electrónico,  $\vec{I}$  el espín nuclear,  $\mu_B$  es el Magnetón de Bohr y  $\vec{g}$ ,  $\vec{A}$ ,  $\vec{D}$  y  $\vec{Q}$  son tensores específicos. Dependiendo del tipo de interacción algunos de los términos en el Hamiltoniano de espín podrían no estar presentes en el problema a resolver.

El término Zeeman electrónico describe la interacción entre el espín efectivo  $S$  y el campo magnético aplicado. Está compuesto por las contribuciones de las interacciones dipolo-magnéticas y espín-órbita (so).

$$\hat{H}_{ze} = \hat{H}_{mag} + \hat{H}_{so} \quad (1.10)$$

Aquí:

$$H_{mag} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) \quad (1.11)$$

$$H_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.12)$$

En estas ecuaciones  $L$  Representa el momentum angular orbital del electrón y  $\lambda$  es el parámetro de acoplamiento spin-órbita. Sustituyendo las ecuaciones (1.11) y (1.12) en (1.10) obtenemos:

$$H_{ze} = \mu_B B_0 \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.13)$$

$$H_{ze} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$$

Donde:

$$\vec{g} = g\mathbf{1} + 2\lambda\Lambda \quad (1.14)$$

$\Lambda$  y  $\mathbf{1}$  son matrices,  $\Lambda$  se relaciona con la anisotropía o desviación del valor de espín del electrón libre. Una deducción detallada de ecuación (1.14) puede encontrarse en (Weil, 2007). La cantidad  $\vec{g}$  en el caso general forma un tensor simétrico con seis componentes independientes; es decir;  $g_{ij} \neq g_{ji}$

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.15)$$



Para una orientación cualquiera  $(x,y,z)$ . Si  $\vec{g}$  es diagonal, la interacción Zeeman del electrón puede ser escrita en la siguiente forma:

$$H_{ze} = \mu_B \left( S_x g_x B_x + S_y g_y B_y + S_z g_z B_z \right) \quad (1.16)$$

Donde:  $g_x = g_{xx}$ ,  $g_y = g_{yy}$ ,  $g_z = g_{zz}$ .

En los casos de *geometría axial* el factor  $g$  suele ser expresado en función del factor  $g$  paralelo ( $g_{\parallel}$ ) y el factor  $g$  perpendicular ( $g_{\perp}$ ):  $g_{\parallel}=g_{zz}$  y  $g_{\perp}=g_{yy}=g_{xx}$  (Ikeya, 1993).

El término de interacción hiperfina en el Hamiltoniano de espín describe la interacción entre el momento magnético de un electrón desapareado y el momento magnético de un núcleo cercano. En forma general, se describe mediante un tensor  $\vec{A}$ . Este tensor típicamente contiene una parte isotrópica denotada por  $a$  y una parte anisotrópica representada por  $\vec{B}$ .

$$\vec{A} = (a\vec{1} + \vec{B}) \quad (1.17)$$

La parte isotrópica  $a$  es llamada termino de contacto de Fermi y se relaciona a la densidad de espín desapareada en un sitio nuclear. Para un núcleo que ocupa un sitio  $r_1$ , el parámetro de contacto de Fermi es:

$$a = \frac{8P}{3} g g_N \mu_e \mu_N |\psi(r_1)|^2 \quad (1.18)$$

Donde  $\mu_e$  y  $\mu_N$  son los momentos magnéticos electrónico y nuclear respectivamente. La parte anisotrópica del tensor  $A$  es un resultado de la interacción dipolo-dipolo entre los momentos del electrón y el núcleo y puede ser descrito por un tensor cuyos elementos son

$$B_{ij} = g g_N \mu_e \mu_N \int \left( \frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{d_{ij}}{r^3} \right) |\psi(r)|^2 d^3 r \quad (1.19)$$

Aquí  $|\psi(r)|^2$  es la función de densidad electrónica. Respecto a los ejes principales del sistema, el Hamiltoniano de interacción hiperfina se hace:

$$H_{hf} = I_x A_x S_x + I_y A_y S_y + I_z A_z S_z \quad (1.20)$$

Donde  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  son los elementos de la diagonal de la matriz  $A$ . Como el caso de la interacción Zeeman electrónica.

Para sistemas con altos valores de espín ( $S > 1/2$ ) se puede observar una interacción adicional llamada desdoblamiento de estructura fina. Esta interacción es debida al campo eléctrico cristalino que sienten los electrones desapareados a través del acoplamiento espín-órbita y la interacción dipolo-dipolo magnético entre electrones desapareados. Se representa por el tensor de segundo orden, llamado el tensor de estructura fina  $D$ . Esta interacción permite un desdoblamiento de las líneas EPR en campo magnético cero. Respecto a sus ejes principales el Hamiltoniano de estructura fina puede ser escrito como:

$$H_{sf} = D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 \quad (1.21)$$

Aquí  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$  son los elementos de la diagonal del tensor  $D$  de segundo orden. La traza de  $D$  es igual a cero; es decir;  $D_x + D_y + D_z = 0$ ; por consiguiente hay solo dos términos de los elementos de la diagonal independientes. Usualmente los valores principales del tensor  $D$  son expresados en términos de dos parámetros independientes  $D$  y  $E$  por medio de las siguientes relaciones:

$$D_x = -\frac{1}{3}D + E$$

$$D_y = -\frac{1}{3}D - E \quad (1.22)$$

$$D_z = -\frac{2}{3}D$$

Reemplazando las ecuaciones (1.22) en la ecuación (1.21) se obtiene otra expresión equivalente para el Hamiltoniano de estructura fina:

$$H_{fs} = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[ S_x^2 - S_y^2 \right] \quad (1.23)$$

Donde  $D$  es la parte axialmente simétrica y  $E$  el parámetro asimétrico.

Existe también una interacción que debe ser tomada en cuenta para sistemas que tienen altos valores de espín nuclear ( $I > 1/2$ ) llamada interacción nuclear cuadrupolar. Esta interacción cuadrupolar se representa por el tensor de acoplamiento cuadrupolar  $Q$ , el cual es el producto del momento nuclear cuadrupolar y el gradiente del campo eléctrico en el núcleo debido a todos los electrones que lo rodean. Para una distribución de carga cúbica, el gradiente de campo eléctrico es cero, pero si la simetría de la red o la simetría local del defecto puntual es menor, el gradiente de campo eléctrico podría ser distinto de cero y la magnitud del acoplamiento cuadrupolar es entonces una medida de la distribución relativa de carga alrededor.

El término de interacción cuadrupolar en el Hamiltoniano de espín está dado por:

$$H_Q = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \left( I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \quad (1.24)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $Q$  es el momento cuadrupolar nuclear  $V$  es el potencial de campo eléctrico cristalino y  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  es el gradiente de campo eléctrico. La energía cuadrupolar es usualmente del orden de  $0 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . La cual es muy pequeña comparada con la energía de interacción Zeeman. Similarmente al tensor de estructura fina, la traza del tensor

cuadrupolar  $Q$  es pequeña; es decir;  $Q_x + Q_y + Q_z = 0$  y solo dos parámetros independientes son necesarios para describir la interacción (Weil, 2007).

El último término de la ecuación (1.8) es la interacción Zeeman nuclear. Este término describe la interacción del momento magnético nuclear con el campo magnético externo aplicado. Típicamente los valores de interacción de energía de esta interacción están en el rango de  $0 - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

### **1.3 Aspectos Experimentales de la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).**

La Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) se engloba dentro de las técnicas espectroscópicas modernas utilizadas en el estudio de la estructura y propiedades de la materia (Lezama, 1993). Sus principios teóricos contienen grandes similitudes con otras muchas espectroscopías cuya fuente energética es la radiación electromagnética. La espectroscopía EPR involucra la radiación electromagnética que interacciona con el momento magnético de los electrones de la muestra (interacción dipolar magnética) y para tener señales por EPR es necesaria la aplicación de un campo magnético externo a la muestra.

Los procesos inelásticos de interacción radiación - materia, entre los que se encuentra la interacción que da lugar en la EPR, dan información sobre los distintos estados energéticos de la materia. El principal proceso físico que da origen a la separación entre niveles energéticos en la materia es el efecto Zeeman. Otra energía de interacción considerada son las interacciones magnéticas electrón-núcleo y electrón-electrón.

En espectroscopía convencional, la frecuencia es variada o barrida desde un valor mínimo hasta un valor máximo y la frecuencia a la cual ocurre la absorción es proporcional a la diferencia de energía de los estados energéticos. En espectroscopía EPR la frecuencia de la radiación electromagnética es mantenida constante y el campo magnético es variado o

barrido. Para los experimentos EPR la frecuencia de la radiación está en el rango de los Gigahertz (en la zona de las microondas para banda X).

La absorción de la microondas por el sistema de espín puede ser observada si la frecuencia de la microonda  $\nu$  satisface la condición de resonancia de la ecuación (1.6). Sin embargo, en el sistema de detección empleado en EPR, el espectro observado en el monitor no corresponde al espectro de absorción sino a su primera derivada (figura 1.5).

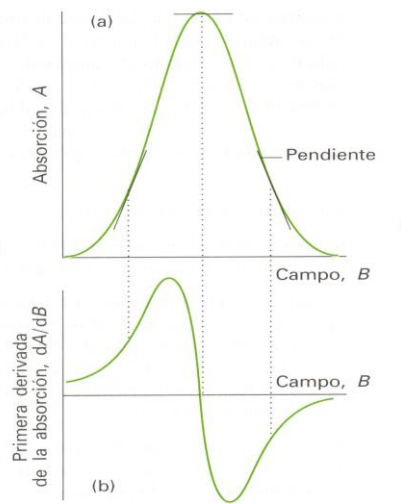


Figura 1.5. Curva de absorción de microondas y su primera derivada que es el espectro obtenido en el equipo de EPR.

### 1.3.1 Breve Descripción del Funcionamiento de un Espectrómetro EPR

Sin entrar en los múltiples accesorios que forman un equipo comercial, se tratará de explicar brevemente cómo funcionan los espectrómetros de EPR y cuáles son sus componentes principales. La figura 1.6 es un diagrama de bloques de un espectrómetro EPR. La fuente de radiación electromagnética y el detector se hallan en un accesorio que se denomina "puente de microondas", que contiene al Klystron y al "detector". Más detalles son dados en la sección 1.3.1.1. La muestra a analizar se coloca en el interior de lo denominado "cavidad". La cavidad se sitúa entre los polos de un electroimán, los cuales proporcionan el campo magnético

necesario para realizar los ensayos, se logra así tener la diferencia energética entre los niveles energéticos igual a la frecuencia de la radiación incidente. Finalmente, se dispone de un bloque de control que permite coordinar las diferentes unidades y registrar los datos de salida. A continuación se describen de forma simplificada estos componentes y su modo de funcionamiento.

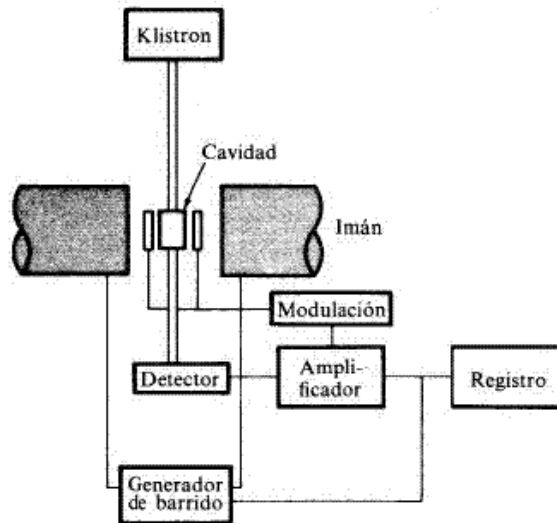


Figura 1.6. Principales componentes de un espectrómetro EPR.

### 1.3.1.1 Puente de Microondas

Los componentes de un puente microondas comercial son numerosos, pero en la Figura 1.7 se han incluido únicamente aquellos elementos de mayor interés para el usuario del espectrómetro.

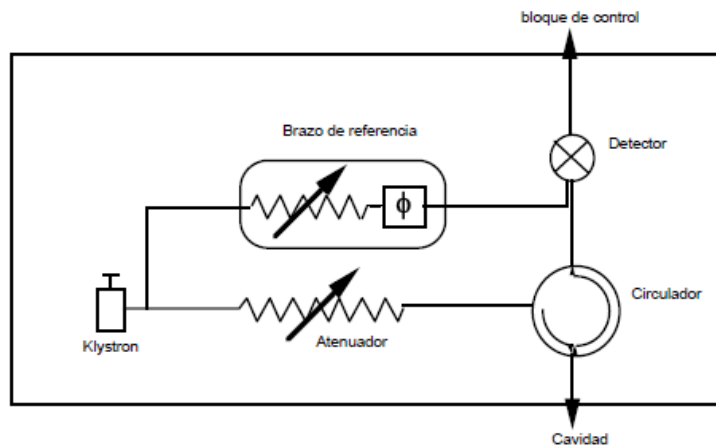


Figura 1.7. Principales componentes de un puente de microondas.

La fuente de microondas es generalmente un oscilador electrónico (klystron) que proporciona una alta potencia de microondas. La potencia de salida del klystron no puede variarse fácilmente y para conseguir este efecto se coloca un atenuador variable que permite ajustar con precisión la potencia de microondas que llega a la muestra. La mayoría de los equipos de EPR actuales trabajan con microondas reflejadas, y no con la transmitida. Por este motivo se precisa que al detector sólo llegue la microonda que refleja la cavidad. Para conseguir este efecto se dispone de una válvula de sentido único (circulador) que impide que las microondas lleguen al detector sin pasar por la cavidad y, al mismo tiempo, que las ondas reflejadas por ésta vuelvan hacia el klystron. El detector usa un diodo tipo Shocsky y el Brazo de referencia no es más que un camino de suministro adicional de microondas al detector. Esto garantiza que el diodo detector trabaje su zona "lineal" de funcionamiento (que es mayor o igual a corrientes de 200 $\mu$ A).

#### **1.3.1.2. La Cavidad**

La cavidad es en esencia una caja metálica (de forma cilíndrica o rectangular, generalmente) en cuyo interior se va a producir la resonancia. La cavidad almacena la energía de microondas cuando se genera en ella un patrón de ondas estacionarias en la que se procuran obtener máximos de campo magnético y mínimos de campo eléctrico en el centro de la cavidad y de esta forma asegurar la interacción del momento magnético de la muestra con el campo magnético externo de las microondas (Figura 1.8). La geometría de la cavidad es en principio arbitraria, pero no sus dimensiones. La obtención de resonancia exige que una de las dimensiones de la cavidad sea exactamente igual a la longitud de onda de la radiación, por tanto cuanto mayor sea la frecuencia de microondas, menores serán las dimensiones de la cavidad.

El campo magnético estático externo que provocan los electroimanes debe ser perpendicular al campo magnético de las microondas para que pueda producirse absorción de las microondas por parte de la muestra. Una vez producida esta transición se manifiesta en una absorción de las microondas al interior de la cavidad (figura 1.8).

Muchas sustancias presentan absorción del campo eléctrico de las microondas y esto se traduce en un incremento de la energía disipada y por consiguiente en una disminución de la sensibilidad de la cavidad.

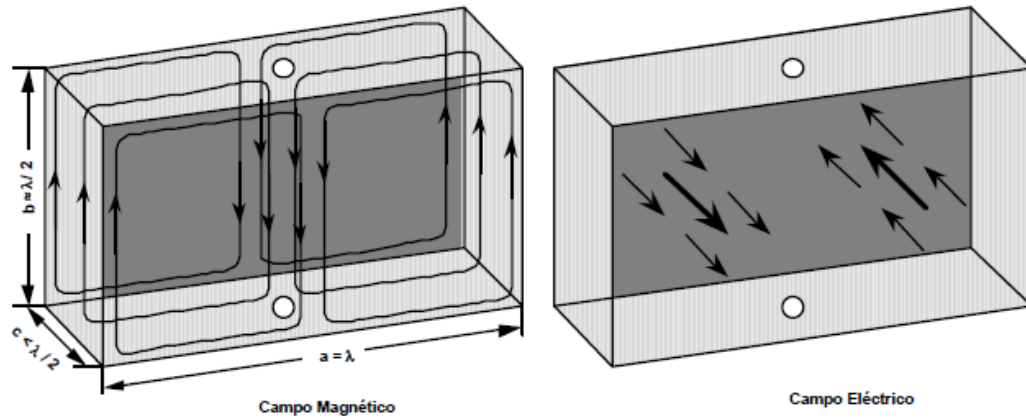


Figura 1.8. Disposición de los campos eléctricos y magnéticos en la cavidad EPR, puede observarse que en el centro de la cavidad se tienen máximos de campo magnético y mínimos de campo eléctrico.

### 1.3.1.3. Detector Sensible a la Fase

El registro de las señales de EPR utilizando el sistema anteriormente descrito es prácticamente inviable y la casi totalidad de los equipos utilizan una técnica conocida como "Detección Sensible a la Fase" que permite mejorar la sensibilidad del aparato, eliminando gran parte del ruido de fondo y las inestabilidades de la línea base.

La detección de la señal se produce de la siguiente manera: La intensidad de campo magnético que la muestra percibe es una intensidad modulada sinusoidalmente a una determinada frecuencia (habitualmente 100 KHz). Esto se consigue sumando una componente alternante al campo estático  $B_0$ , de forma que el campo magnético total es:  $B_r = B_0 + B_m \text{sen}(wt)$ , con  $B_m$  denominada amplitud de modulación. Si la amplitud de modulación de campo es pequeña en comparación con la anchura de una línea resonante, la amplitud de la señal detectada será aproximadamente proporcional a la pendiente de la curva de absorción. Como puede observarse en la Figura 1.9, cuando el campo total varía entre los límites  $B_1$  y  $B_2$ ,



la corriente detectada varía sinusoidalmente entre  $I_1$  e  $I_2$  y la variación sinusoidal de  $B$  hace que la intensidad registrada también ocurra a la misma frecuencia (100kHz). Cuando la pendiente de la curva de absorción es cero, la corriente detectada será también nula. En los puntos de inflexión, cuando la pendiente es máxima, la corriente detectada también será máxima. Por consiguiente, la señal registrada será aproximadamente la primera derivada de la curva de absorción.

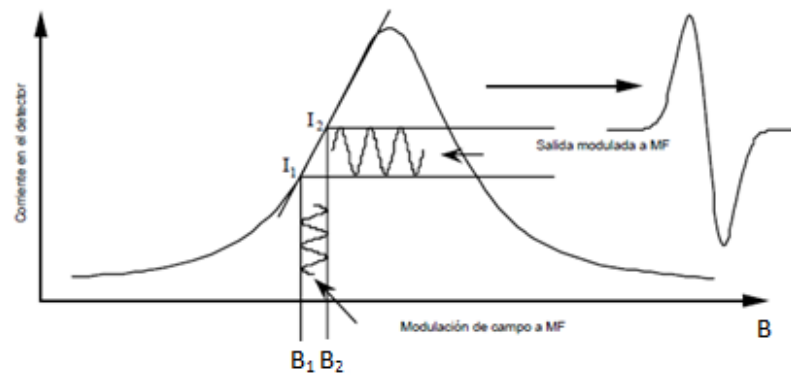


Figura 1.9. Efecto de la modulación de campo sobre la corriente recibida en el detector.

Finalmente, el detector amplifica la señal modulada y la compara con una señal de referencia, filtrando todas las componentes que no presenten exactamente la misma frecuencia y fase que la modulación de campo empleada. De esta forma se eliminan gran parte de las interferencias eléctricas y ruido de fondo.

### 1.3.2 El Estado Físico De La Muestra

El estado físico de la muestra puede ser a priori cualquiera, y de hecho se pueden registrar espectros en disoluciones líquidas o congeladas, en forma de polvo, monocristal e incluso en fase gas. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que el espectro registrado y la información que puede obtenerse si depende drásticamente de las condiciones de medida.

Cuando la muestra se presenta en forma de polvo, cada pequeño cristal se orienta al azar frente al campo magnético, siendo, en principio, todas las orientaciones igualmente probables.

Tanto en muestras en polvo como en disoluciones congeladas es preciso evitar la aparición de orientaciones preferenciales. Su presencia se detecta muy fácilmente simplemente registrando una segunda vez el espectro después de haber rotado un poco la muestra. Para eliminarlas en el caso del polvo es preciso proceder a una molienda muy cuidadosa.

## **Bibliografía.**

Barandiarán J.M., 1993. Interacción Radiación Materia y Espectroscopias, Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, primera edición, p. 11- 34, Bilbao.

Espitia M, 2007. Estudio por Resonancia Paramagnética Electrónica EPR de Monocristales KDP Irradiados con Electrones de Alta Energía. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Ikeya, M., New Applications Of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy. World Scientific Publishing Company, 1993. Capítulo 2.

Poole Charles, Farach Horacio. Teoría de la Resonancia Magnética, Editorial Reverte S.A, 1976.

Vidal José, 1993, Aspectos Experimentales de la Resonancia Paramagnética Electrónica, Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, primera edición, p. 73 - 96, Bilbao.

Weil Jhon, Bolton James. Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications, Second Edition, Wiley Interscience a John Wiley & Sons, 2007.