

# SIMULACIÓN DEL ESPECTRO EPR DEL RADICAL $\text{CO}_2^-$

## SIMULATION OF THE EPR SPECTRUM ON RADICAL $\text{CO}_2^-$

### ABSTRACT

EPR dosage is based on the fact that ionising radiations interact with mineralized tissue, in this case that dental enamel and bone tissue, generate the radical  $\text{CO}_2^-$  stable at room temperature with a long life whose concentration depends on the dose received. The quantification of these free radicals is done by EPR, whose characteristic spectrum consists of two lines, one very intense and the other one of less intensity. In this work is theoretically identified these two lines solving the Hamiltonian electronic spin and simulating the experimental spectrum. It is found that the ERP spectrum of the radical  $\text{CO}_2^-$  is produced by the interaction of the spin of the electron unpaired with the external magnetic field and that the radical  $\text{CO}_2^-$  is located in a local axial symmetry.

**Key words:** electronic spin hamiltonian, EPR, radical.

### RESUMEN

La dosimetría EPR se basa en el hecho de que las radiaciones ionizantes interactúan con el tejido mineralizado, en este caso ese esmalte dental y tejido óseo, generan los radicales  $\text{CO}_2^-$  estables a temperatura ambiente y de larga vida cuya concentración depende de la dosis recibida. La cuantificación de estos radicales libres se hace por EPR, cuyo espectro característico consta de dos líneas, una muy intensa y otra de menor intensidad. En este trabajo se identifica teóricamente estas dos líneas solucionando el Hamiltoniano de espín electrónico y simulando el espectro experimental; se encuentra que el espectro ERP del radical  $\text{CO}_2^-$  es producido por la interacción del espín del electrón desapareado con el campo magnético externo y que el radical  $\text{CO}_2^-$  está ubicado en una simetría local axial.

**Palabras claves:** EPR, hamiltoniano de espín electrónico, radical.

**Eduar Enrique Carvajal Taborda**

Doctor (c) en Física  
Docente de la Universidad de los Andes  
ee.carvajal10@uniandes.edu.co  
Bogotá, Colombia

**John Hernan Díaz Forero**

Magister en Física  
Docente de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas  
jhdiazf@udistrital.edu.co  
Bogotá, Colombia

**Miguel José Espitia Rico**

Doctor en Física  
Docente de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas  
mepitiar@udistrital.edu.co  
Bogotá, Colombia

**Tipo:** Artículo de investigación

**Fecha de Recepción:** Julio 3 de 2013

**Fecha de Aceptación:** Agosto 6 de 2013

## 1. INTRODUCCIÓN

En la dosimetría EPR se trata del calcular la dosis absorbida por un tejido a partir de los radicales  $\text{CO}_2^-$  generados en el esmalte dental o tejido óseo al ser sometidos a la radiación ionizante, la interacción de la radiación ionizante con el esmalte dental genera estos radicales que son estables a temperatura ambiente, de larga vida y cuya concentración depende la dosis recibida [1] [2]; como resultado el esmalte dental puede ser usado como dosímetro de radiación por EPR, como también en dosimetría retrospectiva o en datación [3] [4] [5]. El esmalte dental está compuesto principalmente de fosfato cálcico en forma de cristales de hidroxapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$  [1], en un 94%, 1.5% de compuesto orgánico y un 4,5% de agua [2], es un compuesto esencialmente inerte por su elevado contenido mineral. La absorción de la radiación hace que los iones carbonatos capturen un electrón del cristal para formar los radicales  $\text{CO}_2^-$  los cuales son cuantificados por EPR. El método usado para la evaluación de la dosis absorbida por el esmalte, es la irradiación de la muestra y dado que los efectos de la radiación en el esmalte son aditivos entonces se realiza una gráfica de la intensidad de la señal EPR de los radicales  $\text{CO}_2^-$  generados en función de la dosis absorbida; se ha encontrado que el comportamiento de esta gráfica es lineal a dosis bajas y exponencial a dosis altas [4], [5]. Este método ha sido utilizado en una gran cantidad de investigaciones en datación y es dosimetría retrospectiva, a pesar de ello no se encuentra un estudio detallado de la solución teórica del espectro EPR del radical  $\text{CO}_2^-$ , el objetivo de este trabajo es analizar teórica y computacionalmente el espectro experimental EPR del radical  $\text{CO}_2^-$  de una muestra 40mg esmalte de dental irradiado con rayos X de 3MeV.

## 2. METODOLOGÍA

En esta etapa se hace una descripción teórica de los principios de la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR), seguidamente se describe detalladamente la estructura electrónica del esmalte dental, posteriormente se hace una descripción del espec-

tro experimental EPR del esmalte dental irradiación haces de rayos x de 3MeV, por último se describe el proceso de simulación del espectro experimental obtenido.

### 2.1. Marco teórico

La resonancia paramagnética electrónica permite identificar y cuantificar centros paramagnéticos presentes en una muestra cuando ellos están en presencia de campos magnéticos locales y externos  $H_0$ . Para ello se irradia la muestra con ondas electromagnéticas en la región de las microondas de frecuencia  $\nu$ , que interactúan con los momentos magnéticos presentes en la muestra [6]. La condición básica de resonancia está dada por la ecuación (1).

$$h\nu = g_e \mu_B H_0 \quad (1)$$

Donde  $h = 6,6252 \times 10^{-34}$  J/s es la constante de Planck,  $\mu_B = 9,2740 \times 10^{-27}$  J/T es el magnetón de Bhor y  $g_e = 2,0023$  es el factor g del electrón libre.

Si el sistema tiene un momento angular orbital  $L$  diferente de cero, el valor de  $g$  (también conocido como factor de Landé) del centro paramagnético viene dado por la ecuación (2).

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2)$$

Para la mayoría de los radicales libres, el electrón desapareado muestra un  $L$  cercano a cero y por ello el momento angular total  $J$  es prácticamente igual al momento angular de espín  $S$ . Por esta razón, los valores de  $g$  son muy próximos a 2. Como ocurre en el caso del radical  $\text{CO}_2^-$ .

### 2.3. Momentos magnéticos

Los electrones poseen una propiedad llamada momento angular intrínseco de espín  $S$  y tienen asociado un momento magnético  $\mu_e$ . El momento magnético  $\mu_e$  del electrón está relacionado con su espín  $S$  por la ecuación (3).

$$\mu_e = - g_e \mu_B S \quad (3)$$

### 2.3. Interacción Zeeman electrónico

Cuando un electrón desapareado está en presencia de un campo magnético externo de magnitud  $H_0$ . Los momentos magnéticos distintos de cero asociados a los electrones, interactúan con el campo con una energía de interacción dada por la ecuación (4).

$$H_{Ze} = \mu_B S \cdot \vec{g} \cdot H_0 \quad (4)$$

Que en condiciones de simetría axial y para un campo magnético externo dirigido a lo largo de la dirección z el Hamiltoniano electrónico viene dado por la ecuación (5).

$$H_{Ze} = \mu_B (g_x S_x + g_y S_y + g_z S_z) H_{0z} \quad (5)$$

Donde las componentes  $g_x = g_y = g_{\perp}$  (componente de g perpendiculares al campo magnético externo) y  $g_z = g_{\parallel}$  (componente de g paralela al campo magnético), reemplazando en la ecuación (5) el Hamiltoniano de interacción Zeeman viene dado por la ecuación (6).

$$H_{Ze} = \mu_B [g_{\perp} (S_x + S_y) + g_z S_z] H_{0z} \quad (6)$$

De donde fácilmente se obtiene la ecuación (7) que define  $g_{\perp}$  y el  $g_{\parallel}$  respectivamente.

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{\mu_B H_{\perp}} \quad \text{y} \quad g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\mu_B H_{\parallel}} \quad (7)$$

En este caso no se tiene núcleo magnéticamente activo, lo que indica que el hamiltoniano de espín no incluye interacción hiperfina, ni Zeeman nuclear. Por tanto, solo serán permitidas aquellas transiciones Zeeman que cumplan la regla de selección  $\Delta m_s = \pm 1$ , así el espectro EPR tendría en principio una sola línea, pero de acuerdo con la ecuación (6), dos de los elementos del tensor g son iguales,  $g_x = g_y = g_{\perp} \neq g_z = g_{\parallel}$ . Como consecuencia de esto, el espectro ERP presentará dos líneas de absorción entre dos valores de campo magnéticos, denominados  $H_{\perp}$  y  $H_{\parallel}$ . La mayor intensidad del espectro a valores próximos a  $H_{\perp}$  es debido a la mayor probabilidad estadística de encontrar especies paramagnéticas orientadas perpendicularmente y no paralelamente al campo magnético exterior.

### 2.4. Estructura cristalina del esmalte dental

El esmalte dental está compuesto en un 94% por Hidroxiapatita, la cual posee una estructura cristalina hexagonal con  $a = b = 0,941\text{nm}$  y  $c = 0,687\text{nm}$  [7],[8] (figura 1); en los vértices del hexágono se ubican los Calcio y entre dos planos de Calcio se ubican los tetraedros fosfóricos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), algunos de estos iones, durante el crecimiento del diente observen átomos de carbono [7] lo que causa que algunos de los tetraedros ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) sean reemplazados por el ión divalente ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) produciendo una vacancia de oxígeno en el tetraedro [7].

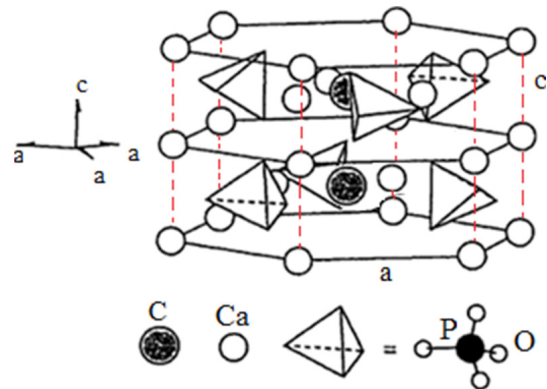


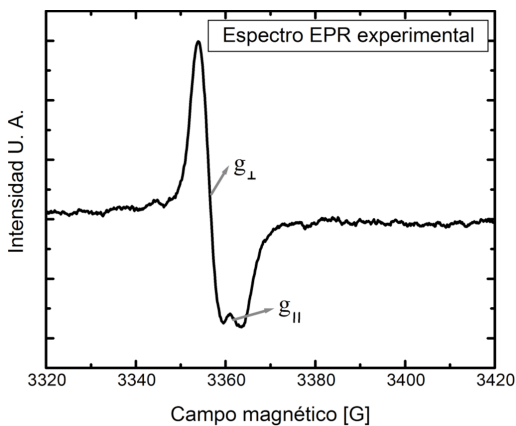
Figura 1. Estructura cristalina de la hidroxiapatita [7]

Por otro lado, cuando el esmalte es irradiado y dependiendo de la energía del haz, algunos fotoelectrones o electrones compton generados durante el proceso de irradiación son atrapados por el ion divalente  $\text{CO}_3^{2-}$  a través de siguiente proceso  $\text{CO}_3^{2-} + e^- \rightarrow \text{CO}_3^{3-}$  el ion  $\text{CO}_3^{3-}$  se desintegra por medio del siguiente proceso:  $\text{CO}_3^{3-} \rightarrow \text{CO}_2^- + \text{O}^- + e^-$  generándose de esta forma el centro paramagnético  $\text{CO}_2^-$  [8]. Después de este proceso hay una reorganización a lo largo del eje O-O que coincide con eje cristalográfico C de la hidroxiapatita quedando el centro paramagnético  $\text{CO}_2^-$  en una simetría axial [7], [10]. Este modelo explica bastante bien la estabilidad química y la formación del radical, pero no es suficiente para demostrar que el radical  $\text{CO}_2^-$  queda ubicado en una simetría local axial, para probar esto es necesario un proceso de simulación que nosotros desarrollamos en este trabajo.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Espectro EPR experimental del radical $\text{CO}_2^-$

La figura 2 muestra el espectro experimental EPR del radical  $\text{CO}_2^-$  obtenido de una muestra de 40mg de esmalte dental humano, irradiada con rayos X de 3MeV y que recibió una dosis de 45Gy. El espectro EPR fue adquirido con un espectrómetro Bruker ESP300 a temperatura ambiente.



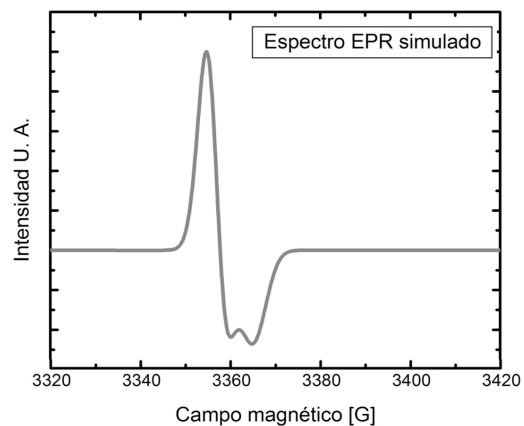
**Figura 2.** Espectro experimental de resonancia paramagnética electrónica EPR de la muestra de 40mg de esmalte dental e irradiado con 45Gy tomados a temperatura ambiente.

El espectro consiste en dos líneas, una línea muy intensa con valor de  $g_{\perp} = 2,0026$  y ancho pico-pico  $\Delta H_{\perp} = 5,7\text{G}$  y otra línea de menor intensidad con valor de  $g_{\parallel} = 1,996$  y ancho pico-pico  $\Delta H_{\parallel} = 2,62\text{G}$ ; el espectro EPR está asociado a la presencia de carbonatos en el esmalte dental, cuya concentración se estima entre 2% y 3,5% [8], la señal EPR es atribuida al centro paramagnético  $\text{CO}_2^-$  el cual es estable a temperatura ambiente y está ubicado en una simetría axial de allí las dos líneas y los dos valores de  $g$ , los cuales suelen denominarse  $g_{\perp}$  y  $g_{\parallel}$ .

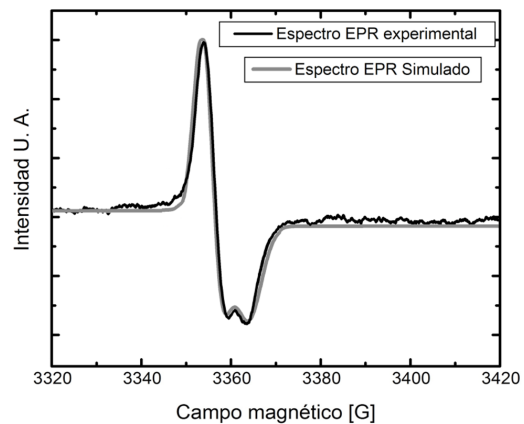
#### 3.2. Simulación del espectro EPR del radical $\text{CO}_2^-$

Una forma más fácil de verificar las interacciones del electrón desapareado que originan el espectro de la figura 3 se logra utilizando los

programas WINEPR y SINFONIA de Bruker [11]. Una ventaja que proporcionan estos programas de simulación es que permite introducir los parámetros experimentales con que se tomó el espectro EPR, permite considerar la abundancia natural y los valores de espín nuclear de los elementos en la deducción de espectros, mientras que matemáticamente sería más tedioso. En nuestro caso el término de energía es la interacción Zeeman electrónico y se tiene como elementos presentes en el radical a: el oxígeno  $^{16}\text{O}$  con  $I = 0$ , abundancia natural de 99,76% y  $^{12}\text{C}$  con  $I = 0$  y abundancia natural de 98,89%. La figura 4 muestra el espectro simulado del radical  $\text{CO}_2^-$  en una simetría axial, después de haber cargado toda la información teórica y experimental en los programas y ajustar hasta lograr la mejor simulación.



**Figura 3.** Espectro EPR del radical  $\text{CO}_2^-$  simulado con el programa Sinfonía



**Figura 4.** Superposición de espectro EPR experimental y simulado con WINEPR-SINFONIA

La figura 4 muestra la superposición del espectro EPR experimental (negro) y simulado (gris) en una simetría axial, observamos que el espectro simulado concuerda bastante bien con el espectro experimental, salvo pequeñas discrepancias que pueden ser ocasionadas por el ruido electrónico.

#### 4. CONCLUSIONES

Se hizo el análisis teórico del espectro EPR del radical  $\text{CO}_2^-$ , se realizó la simulación del espec-

tro experimental y encontramos que el espectro simulado en una simetría axial ajusta adecuadamente con espectro experimental. Por tanto, el radical  $\text{CO}_2^-$  se halla ubicado en una simetría local axial.

#### 5. FINANCIACIÓN

Este proyecto fue financiado por el centro de investigaciones de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas.

#### Referencias Bibliográficas

- [1] H. Sato, B. Filas, S. Eaton and et al; "Electron spin relaxation of radicals in irradiated tooth enamel and synthetic hydroxyapatite, Radiation measurements. vol. 42, no. 6, pp 997-1004, 2007.
- [2] F. Ziaie, N. Hajiloo, A. Alipour, R. Amraei, S. Mehtieva; Retrospective dosimetry using synthesized nano-structure hydroxyapatite, Radiat prot dosimetry, vol. 145, no 4, pp 377-384, 2011.
- [3] S. Ishchenko, I. Vorona, S. Okulov, N. Baran;  $^{13}\text{C}$  hyperfine interactions of  $\text{CO}_2^-$  in irradiated tooth enamel as studied by EPR, Applied radiation and isotopes, vol. 56, no. 6, pp 815-819, 2002.
- [4] B. Mohandas; EPR tooth dosimetry as a tool for validation of retrospective doses: an end-user perspective, applied radiation and isotopes, vol. 62, No. 2, pp 155-161, 2005.
- [5] P. Huang, S. Jin, C. Peng Zi and et al; ESR dating of tooth enamel: comparison with U-series, FT and TL dating at the peking man site, applied radiation and isotopes, vol. 44, no. 2, pp 239-242, 2000.
- [6] J. Bolton, J. Well; Electron paramagnetic resonance, Second edition, Editorial John Wiley & sons, INC. Publication, pp 115-116, 2007.
- [7] I. Motoji; New applications of electron spin resonance: ESR dating, dosimetry & microscopy, World Scientific Publishing, 1993.
- [8] I. Vorona, S. Ishchenko, N. Baran, T. Petrenko, V. Rudko; Evidence of annealing-induced transformation of  $\text{CO}_2^-$  radicals in irradiated tooth enamel, Radiations measurements". Vol. 41, no. 5, pp 577-581, 2006.