

**ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS
Y NATURALES DE ZARAGOZA**

**LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.
UNA TÉCNICA MULTIDISCIPLINAR**

DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR EL ACADÉMICO ELECTO

Ilmo. Sr. D. Pablo Javier ALONSO GASCÓN

*EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE
CELEBRADO EL DÍA 16 DE MAYO DEL AÑO 2002*

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL

Ilmo. Sr. D. Miguel Ángel REBOLLEDO SANZ

ACADÉMICO NUMERARIO



ZARAGOZA

2002

Depósito legal: Z-1.066-2002

Imprime:

Sdad. Coop. De Artes Gráficas
Librería General
Pedro Cerbuna, 23
50009 Zaragoza
imprentalg@efor.es

**LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.
UNA TÉCNICA MULTIDISCIPLINAR**

POR EL

Ilmo. Sr. D. Pablo Javier ALONSO GASCÓN

Excmo. Sr. Presidente.

Excmos. e Ilmos. Sras. y Srs. Académicos.

Sras. y Srs.

Quiero comenzar mi intervención manifestando mi profundo y sincero agradecimiento a los miembros de esta Corporación por la confianza en mí depositada, al haberme invitado a formar parte de la misma. Así mismo quiero hacer pública mi disposición para colaborar en aquellas tareas que, en el desarrollo y propagación de la Ciencia y sus aplicaciones, la Academia me encomiende

Antes de pasar a desarrollar el tema elegido quisiera también mostrar mi agradecimiento a todas aquellas personas que han contribuido a mi formación. Dado su gran número es ésta una tarea imposible y, aunque serán muchos los omitidos, quiero hoy citar tres personas que han ejercido en mí particular influencia. El P. Victorino Ruiz, quien, con sus enseñanzas en el último curso de Bachillerato, me inculcó el germen del interés y gusto por la Ciencia en general y por la Física en particular. El profesor Justiniano Casas, de sobra conocido en esta casa, quien, al terminar mis estudios de licenciatura, generosamente me ofreció la posibilidad de incorporarme a su laboratorio y así iniciar mi andadura científica. En tercer lugar, y de forma muy especial, quiero mostrar mi entrañable agradecimiento al Profesor Rafael Alcalá Aranda, maestro, amigo y compañero, quien, sin apenas conocerme, aceptó dirigir mi tesis doctoral, iniciándome con ello en el quehacer científico. Sin duda, a sus siempre sabios consejos y generosos apoyos mucho, y bueno, debo.

ELECCIÓN DEL TEMA.

El tema elegido para esta intervención versa sobre la Resonancia Paramagnética Electrónica: su desarrollo y aplicaciones. Las razones para esta elección son dos: mi actividad científica ha estado, y está, estrechamente ligada con esta técnica y, además, la Resonancia Paramagnética Electrónica, con más de cincuenta años de existencia, ha experimentado un espectacular desarrollo en la última década, debido tanto a la posibilidad de realizar experimentos en el dominio temporal como al crecimiento de sus aplicaciones.

Como consecuencia de esta expansión, aparecen en los últimos años distintos movimientos de ámbito internacional que han llevado a la creación de distintos foros. Estos están resultando un vehículo adecuado para compartir conocimientos y experiencias en el campo de la Resonancia Paramagnética Electrónica. La International EPR/ESR Society es el principal referente. Su revista, *EPR Newsletter*, y su WEB (<http://ierc.scs.uiuc.edu/IES.html>), mantienen activamente informados y eficientemente comunicados a todos aquellos que, de una manera u otra, están interesados en el campo. Esta Sociedad, fundada en 1989, da cobijo a las diferentes Federaciones Regionales de Grupos de Resonancia Paramagnética Electrónica. Entre ellas y dentro de nuestro entorno inmediato, se encuentra la Federación Europea de Grupos de Resonancia Paramagnética Electrónica (<http://www.cf.ac.uk/esr/fed.html>), que, fundada en 1991, engloba una docena de Grupos Especializados Nacionales. Pese a que España no posee en la actualidad tal Grupo, se están haciendo los trámites necesarios para la creación del Grupo Español de Espectroscopia de Resonancia Paramagnética, cuya asamblea constituyente tuvo lugar en Burgos el pasado mes de Septiembre, en el marco de la tercera Escuela de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Quiero indicar con esto que nuestro país tampoco es ajeno a la actividad y al interés que la Resonancia Paramagnética Electrónica despierta. Este interés colectivo tiene su origen en la iniciativa llevada a cabo por profesores de la Universidad de País Vasco (Prf. Teófilo Rojo y Prf. Luis Lezama del departamento de Química Inorgánica y Prf. J. Manuel Barandirán del departamento de Electricidad y Electrónica), quienes tuvieron el ánimo y la feliz iniciativa de organizar, en octubre de 1993, la primera Escuela de Resonancia Paramagnética Electrónica. Ésta tuvo su continuidad en una segunda Escuela, celebrada en Granada en Junio de 1997, y en la tercera, que como ya hemos dicho acaba de celebrarse. A lo

largo de este tiempo, y en nuestro entorno científico nacional, se ha visto que el interés por las aplicaciones de la Resonancia Paramagnética Electrónica no hace sino crecer. Así, durante esta última década han aumentado, de forma significativa, los laboratorios de nuestro país que disponen de esta técnica.

Entiendo que las razones expuestas avalan la actualidad del tema que he elegido, que, sin más preámbulos, paso a exponer.

EVOLUCIÓN DE LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

Establecida la estructura atómica de la materia, la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica hizo su aparición en 1945, al publicar Zavoiski su famoso trabajo [1] en el que dio cuenta de la detección de una absorción de radiofrecuencias (133 MHz) en una muestra de CuCl_2 , bajo un campo magnético de 4.75 mT. El experimento de Zavoiski se interpretó inmediatamente [2] como una transición de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) tal como hoy se conoce. Al año siguiente Zavoiski publicó el primer experimento de Resonancia Paramagnética Electrónica en el rango de las microondas (3 GHz, banda S) [3].

El resultado de Zavoiski contribuyó al desarrollo de su “prima hermana”, la Resonancia Magnética Nuclear, cuyos primeros experimentos se publicaron en 1946, de forma independiente, por Purcell y colaboradores [4] y por Bloch [5]. Este último autor ya puso de manifiesto la importancia de los efectos de la relajación para comprender el fenómeno de la Resonancia Magnética Nuclear e introdujo una descripción fenomenológica de los mismos a través de sus célebres ecuaciones [6], las cuales se aplicaron de inmediato para describir también el fenómeno de la Resonancia Paramagnética Electrónica.

Desde un primer momento la Resonancia Paramagnética Electrónica se mostró como una fina herramienta para el estudio de entidades paramagnéticas: la sensibilidad de la técnica permite estudiar sistemas (inicialmente sólidos) con una muy baja concentración de centros activos. Ejemplos de ello son materiales con radicales libres o defectos producidos por irradiación, cuya contribución paramagnética es indetectable por técnicas del magnetismo clásico. Los trabajos experimentales y las interpretaciones teóricas de los grupos de Kazan (en la antigua Unión Soviética) y de Oxford (en Inglaterra) tuvieron una importancia indiscutible en el desarrollo y éxito inicial de la Resonancia Paramagnética Electrónica.

El descubrimiento experimental de la estructura hiperfina en los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica por Penrose en 1949 [7] y su interpretación, dada por Abragam y Pryce [8], como debida al acoplamiento entre los momentos electrónicos y nucleares, convirtió a esta técnica en una herramienta aún más poderosa para obtener información estructural de centros paramagnéticos. A ello contribuyó, en particular, lo que se empezó a llamar interacción superhiperfina (o en ocasiones, las menos, interacción hiperfina transferida), la cual no es más que una interacción hiperfina de la entidad paramagnética con sus núcleos vecinos.

Con estas aportaciones se establecieron las bases experimentales y conceptuales de lo que hoy en día se conoce como espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica convencional, de onda continua o estacionaria. Distintos progresos técnicos, en particular en los campos de la electrónica y de la tecnología de microondas, fruto estos últimos del desarrollo del RADAR durante la II Guerra Mundial, contribuyeron sin duda a introducir mejoras en los espectrómetros, los cuales fueron ganando en sensibilidad, sobre todo al hacer uso de la modulación de campo magnético y de la detección síncrona de la señal. A partir de este momento la banda X (en torno a los 10 GHz) dominó la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, hegemonía que aún se mantiene. Sin embargo, el rápido desarrollo de la tecnología de las microondas, acaecido en los últimos años como consecuencia de la demanda del sector de las telecomunicaciones, hizo cada vez más común el uso de otras bandas de frecuencias. Entre ellas cabe destacar la banda W, en torno a los 100 GHz, cuyo empleo va extendiéndose en los últimos años por la mejora en resolución que supone. Por otra parte, la generalización de las técnicas informáticas, junto con su aplicación en el control instrumental, ha supuesto un notable avance en las prestaciones de los espectrómetros. Estos se han convertido, en un gran número de ocasiones, en equipos “de rutina” para algunas aplicaciones analíticas y de control, de las que hace uso el sector industrial o de servicios.

Como consecuencia de estos avances se extiende el campo de aplicación de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica. Con ello crece la demanda de obtener una mayor información mediante esta técnica, lo que conlleva una demanda de aumento en la resolución. A este objetivo se opone el ensanchamiento inhomogéneo, concepto que Portis [9] introdujo en el contexto de la Resonancia Paramagnética Electrónica. Se impuso la búsqueda de estrategias que, manteniendo la sensibilidad y especificidad de la

Resonancia Paramagnética Electrónica, fuesen capaces de salvar los obstáculos debidos al ensanchamiento inhomogéneo.

Una primera solución a este problema apareció con la introducción de las resonancias múltiples, que tienen su origen en la Doble Resonancia Electrónica Nuclear, comúnmente conocida por el acrónimo inglés ENDOR. Esta técnica, desarrollada por Feher en 1956 [10], consiste básicamente en transferir la polarización del espín electrónico a la polarización de espín nuclear, mediante la saturación de las transiciones responsables de la señal de Resonancia Paramagnética Electrónica. Con ello se aumenta la sensibilidad de las transiciones de Resonancia Magnética Nuclear, las cuales se detectan por variación de las correspondientes señales de Resonancia Paramagnética Electrónica; la técnica ENDOR disfruta así de la sensibilidad de la Resonancia Paramagnética Electrónica y de la resolución de la Resonancia Magnética Nuclear.

El experimento de Feher abrió las puertas al desarrollo de diversas resonancias múltiples, las cuales, además de contribuir a la buscada mejora en la resolución, permiten establecer correlaciones entre distintas propiedades de un material, asociándolas al mismo agente o acceder a las propiedades paramagnéticas de estados no poblados térmicamente. Este es el caso de la Resonancia Paramagnética detectada ópticamente (ODMR ó ODEPR) introducida por Geschwind y colaboradores en 1959 [11] quienes midieron el espectro Resonancia Paramagnética Electrónica del nivel excitado E_g de impurezas de Cr^{3+} en Al_2O_3 . Existen otras resonancias múltiples como son la Doble Resonancia Electrón Electrón (ELDOR) cuya viabilidad demostraron por primera vez Sorokin y otros en 1960 [12] y la Triple Resonancia Electrón Núcleo Núcleo o Doble ENDOR (DoENDOR o TRIPLE) cuyo primer experimento en sólidos se publicó en 1974 por Dinse y otros, [13] y cuya aplicabilidad a líquidos la demostró Biehl y otros al año siguiente [14]. La aparición de la técnica DoENDOR permitió la medida directa de los signos relativos de las constantes de acoplamiento hiperfino.

A pesar de los éxitos de las resonancias múltiples, en particular del ENDOR, diversos problemas hacen que su utilización no sea tan generalizada como sería de desear. En especial, obtener una buena señal depende de una sutil relación entre los tiempos de relajación que gobiernan los procesos electrónicos y nucleares, relación que es difícil predecir y que no siempre se verifica. Ello impone fuertes restricciones al intervalo de temperatura en el que se pueden llevar a cabo los experimentos, lo que constituye una severa limitación. La

introducción del ENDOR estocástico en 1994 por Brüggemann y Niklas [15], ha permitido soslayar alguna de estos escollos.

Otra estrategia que permite salvar el límite en la resolución impuesto por los ensanchamientos inhomogéneos se basó en la espectroscopia ESEEM. Ésta tiene su origen en la observación de modulaciones en el decaimiento de la amplitud del eco de espín electrónico, que detectaron por primera vez en 1961 Mims y colaboradores [16] y Cowen y Kaplan [17], independientemente. Rowan y otros [18] asociaron dichas modulaciones a los acoplamientos hiperfinos débiles y estos mismos autores acuñan la denominación ESEEM (acrónimo de su denominación inglesa *Electron Spin Echo Envelope Modulation*) para describir este fenómeno. Trabajos posteriores debidos a Mims [19, 20] establecieron de forma definitiva las bases de esta técnica, la cual ha experimentado un gran desarrollo en la última década [21].

Veamos, con cierto detalle, como se llegó a este desarrollo. Los métodos estacionarios, en los que se basan los experimentos que he descrito anteriormente, son los utilizados por los espectrómetros convencionales. Se trata de la detección de la absorción de radiación electromagnética, en régimen estacionario, por un sistema paramagnético, cuando éste se encuentra en presencia de un campo magnético estático. Además, en estos experimentos los espectrómetros operan en la región de respuesta lineal. Desde un punto de vista formal es posible obtener la misma información si se perturba el equilibrio del sistema y se estudia su vuelta al mismo tras cesar la perturbación externa. En el primer caso, espectroscopia estacionaria o de onda continua, la magnitud que se mide es la función susceptibilidad compleja y su dependencia con la frecuencia, $\chi^*(\omega)$. En el segundo caso, la señal detectada es la función relajación, $\Phi(t)$, función del tiempo. Ambas están relacionadas mediante una transformación de Fourier y, en consecuencia, proporcionan idéntica información.

En el campo de las espectroscopias de Resonancias Magnéticas, tanto Nuclear como Electrónica, la medida de la evolución temporal de la magnetización transversal (nuclear o electrónica, respectivamente) en ausencia de excitación, tras llevar al sistema fuera del equilibrio, es lo que se conoce como señal **FID** (acrónimo de su denominación inglesa *free induction decay*). Esta señal **FID** proporciona toda la información espectroscópica que se obtiene en un experimento de onda continua. De esta forma surgió la espectroscopia en el dominio temporal, también denominada espectroscopia de transformada de Fourier, que fue introducida en el caso de la Resonancia Magnética Nuclear en 1966 por Ernst y Anderson

[22]. En este campo el desarrollo fue rápido y, en breve tiempo, todos los espectrómetros de Resonancia Magnética Nuclear adoptaron esta tecnología por las ventajas que conlleva.

La situación en el campo de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica es diferente. El rango espectral en el que aparecen las señales, junto con la anchura de línea típica de las mismas, hace que la detección de la señal **FID** no sea posible salvo en contadas ocasiones. La insalvable existencia de un tiempo muerto instrumental lo impide. De nuevo el ensanchamiento inhomogéneo es el obstáculo a salvar.

Ahora bien, con las ideas anteriores puestas a punto en la Resonancia Magnética Nuclear, el desarrollo de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en el dominio temporal estaba servido. Otro resultado de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear contribuirá definitivamente a ello: En 1950 Hahn, siendo estudiante de doctorado, da cuenta de la observación del primer eco de espín nuclear [23]. Excitando un sistema de espines, en equilibrio en un campo magnético estático, con dos pulsos de radiación electromagnética resonante separados un intervalo de tiempo, τ , es posible observar un eco en la magnetización transversal al cabo de un tiempo idéntico, τ , tras el segundo pulso. La intensidad del eco depende de la amplitud de los pulsos y de la separación entre ellos. En particular, el decaimiento de la amplitud del eco al aumentar el intervalo entre pulsos es independiente del ensanchamiento inhomogéneo y viene gobernado por las propiedades de la línea homogénea. Además, al separar el eco temporalmente del último pulso excitador, se salvan los obstáculos derivados del tiempo muerto instrumental. El experimento de Hahn introduce expectativas prometedoras para la extensión de estos resultados a la Resonancia Paramagnética Electrónica.

Así, Blume [24] publicó, en 1958, la primera observación de un eco de espín electrónico, detectado en una disolución de sodio en amoníaco, a temperatura ambiente y utilizando a una frecuencia de 17.4 MHz. El mismo año, e independientemente, Gordon y Brower [25], mediante un experimento en banda K (23 GHz), dieron cuenta de la detección de un eco de espín asociado a una impureza profunda en monocristales de silicio. Quedó así demostrada experimentalmente la posibilidad de salvar las limitaciones impuestas por el ensanchamiento inhomogéneo y obtener información sobre la línea homogénea mediante transformación de Fourier de la señal de decaimiento del eco. De hecho, es necesaria la existencia de dicho ensanchamiento inhomogéneo para la observación de eco de espín. Además de esta secuencia simple, conocida como **2p** (o secuencia $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$),

inmediatamente aparecieron otras secuencias de excitación. En particular, la secuencia **3p** (o secuencia $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau$), da lugar a la formación del eco estimulado o eco de Mims, cuyo decaimiento, cuando se varía la separación de los dos últimos pulsos, está gobernando por el tiempo de relajación espín - red, T_1 .

Como consecuencia surgen las distintas espectroscopias de Eco de Espín Electrónico. Por ejemplo, es posible la obtención de la señal de Resonancia Paramagnética Electrónica, en absorción, midiendo la intensidad del Eco de Espín Electrónico en función del campo magnético estático. Además, esta técnica proporciona un medio para la separación de señales superpuestas mediante una espectroscopia resuelta en tiempos o permite el estudio de sistemas inestables de vida corta, como son los creados mediante excitación con luz o radiaciones, accediendo al estudio de entidades paramagnéticas intermedias que se generan en diversos procesos físicoquímicos.

Por otra parte, la observación de la señal de ESEEM [16, 17] y la interpretación de la misma como debida a los acoplamientos hiperfinos anisótropos [18-20], dio lugar, como ya hemos comentado anteriormente, a la aparición de la espectroscopia ESEEM. Unos años más tarde Mims [19, 20] amplió estos resultados a distintas secuencias de pulsos, en particular a la **3p** y explicó, como había sugerido con anterioridad [16], la señal ESEEM como debida a la existencia de interacciones superhiperfinas anisótropas. Al gran desarrollo de la espectroscopia ESEEM han contribuido la aparición en el mercado de espectrómetros de Resonancia Paramagnética Electrónica en el dominio temporal y la gran versatilidad de esta técnica, que hace que sea de aplicación muy general para el estudio de interacciones superhiperfinas débiles.

Las técnicas espectroscópicas en el dominio temporal también se extendieron al campo de las resonancias múltiples. En 1965 Mims dio cuenta de la primera medida de ENDOR pulsado [26] y, nueve años más tarde, Davies propuso un segundo esquema para este tipo de experimento [27]. Aunque durante largo tiempo esta técnica tuvo un lento desarrollo, la reciente aparición de equipos comerciales ha puesto de manifiesto la potencia del ENDOR pulsado para el estudio de interacciones hiperfinas y cuadrupolares débiles. Hoy día constituye una alternativa importante y complementaria al ENDOR estacionario y a la espectroscopia ESEEM [28].

En el terreno de las espectroscopias en el dominio temporal, donde se incluyen estos experimentos, la Resonancia Magnética Nuclear ha ido tomando la delantera debido, como ya se ha indicado, a las diferencias en los requerimientos técnicos impuestos por los rangos de frecuencia en los que operan cada una de las técnicas. En la aparición de espectroscopias bidimensionales (espectroscopias 2D) la historia se repite. Así en 1975 Jeener [29] propuso la idea de una espectroscopia bidimensional de correlación (2D COSY), describiéndose al año siguiente el primer experimento de este tipo en Resonancia Magnética Nuclear por Aue y otros [30]. Tres años más tarde, en 1979, Merks y Beer [31] introdujeron la espectroscopia de correlación en Resonancia Paramagnética Electrónica (2D-ESEEM). Su experimento se basó en la secuencia **3p** ($\pi/2 - t_1 - \pi/2 - t_2 - \pi/2 - t_1$) y detectaron las modulaciones en la amplitud del eco de espín electrónico en función de los dos intervalos de tiempo entre pulsos, t_1 y t_2 , que se variaron independientemente. Mediante transformación de Fourier bidimensional de la señal ESEEM, se obtiene información acerca de los desdoblamientos hiperfinos. Además, las correlaciones entre las distintas señales permiten la asignación de los picos observados a los diferentes núcleos involucrados.

Höfer y otros [32] introdujeron, en 1986, una extensión, proponiendo la espectroscopia de correlación de subniveles hiperfinos, conocida comúnmente en la literatura como HYSORE (de su denominación inglesa *Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy*). Este experimento se basa en la secuencia **4p** ($\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau$) realizándose una transformación de Fourier bidimensional de la correspondiente señal ESEEM, función de los intervalos de tiempo entre los dos últimos pulsos, t_1 y t_2 , que se varían independientemente. Así se evitan los inconvenientes asociados con la asimetría introducida por los diferentes tiempos de relajación que gobiernan los procesos en el experimento de correlación de Merks y Beer. Desde el primer momento, el HYSORE se convirtió en el experimento más común en la espectroscopia ESEEM bidimensional, situación en que permanece hoy en día. Ello se debe, fundamentalmente, a dos hechos: uno es su alta resolución, gobernada por los tiempos de relajación espín - red e independiente del tiempo de relajación transversal y, por otra parte, las correlaciones observadas suministran, de forma inmediata, información acerca de los acoplamientos hiperfinos involucrados. Además, sus características permiten su aplicación directa al estudio de sistemas desordenados: muestras policristalinas, vidrios o disoluciones congeladas [33, 34]. En estos casos las técnicas ESEEM en una dimensión proporcionan, en los casos más favorables, una información muy limitada.

En los últimos años se han introducido nuevas secuencias de pulsos, con el objetivo de complementar la información obtenida mediante el experimento HYSORE. En este desarrollo cabe destacar la contribución del grupo de Schweiger en el Instituto Tecnológico de Zurich [28]. En el experimento DONUT (*Double Nuclear Coherence Transfer*), basado en la secuencia $5p$ ($\pi/2 - \tau_1 - \pi/2 - t_1 - \pi - \tau_2 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau$), se realiza la transformación de Fourier bidimensional de la señal obtenida al variar los tiempos t_1 y t_2 , independientemente, y también se obtiene información acerca de correlaciones entre desdoblamientos hiperfinos. Esta información complementa a la obtenida mediante un experimento HYSORE [35].

Aparte de este indiscutible auge de las espectroscopias 2D como herramienta para la determinación de acoplamientos hiperfinos débiles (2D ESEEM) se han desarrollado algunas técnicas bidimensionales para abordar el estudio de otro tipo de problemas de interés. Tal es el caso de los experimentos introducidos por el grupo de Freed que demuestran la aplicabilidad de técnicas bidimensionales de Resonancia Paramagnética Electrónica en el dominio temporal al estudio de problemas dinámicos [36, 37].

El reciente libro de Schweiger y Jeschke [28] proporciona una detallada revisión del estado actual de las técnicas basadas en espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en el dominio temporal, tanto en una como en dos dimensiones.

En todos estos experimentos que hemos descritos se detecta el espectro de una entidad paramagnética promediado a toda la muestra. En ciertos problemas es también importante conocer la distribución espacial de las entidades paramagnéticas. Por ejemplo, tiene interés evaluar la distribución del daño producido térmicamente o por irradiación, así como también tiene interés la caracterización espacial de un catalizador heterogéneo cuyos centros activos sean paramagnéticos. Además, la alta sensibilidad de la Resonancia Paramagnética Electrónica permite pensar en el empleo de ciertas especies paramagnéticas como de agentes de contraste en aplicaciones biomédicas. [28, 38, 39].

Con objeto de abordar estos problemas, han comenzado a surgir en los últimos quince años las técnicas de Imagen por Resonancia Paramagnética Electrónica [38, 39]. Estas técnicas se basan en los mismos principios que la obtención de imágenes mediante Resonancia Magnética Nuclear. Existen, sin embargo, algunas dificultades a la hora de su extensión al campo de la Resonancia Paramagnética Electrónica, dificultades relacionadas con el rango de las frecuencias de trabajo, la anchura espectral de las líneas de resonancia, los

desdoblamientos hiperfinos, las anisotropías, etc. A pesar de ello, la obtención de imágenes por Resonancia Paramagnética Electrónica ha experimentado un gran impulso en los últimos años, apareciendo en el mercado espectrómetros comerciales con gradiente de campo magnético que permiten su aplicación al estudio de algunos problemas específicos [28].

LAS ESPECIES PARAMAGNÉTICAS.

La observación de la Resonancia Paramagnética Electrónica está condicionada a la existencia de especies con momento magnético electrónico neto, es decir especies con momento angular electrónico. En consecuencia, la Resonancia Paramagnética Electrónica no es un fenómeno universal. Es más, dada la predisposición de los elementos, cuando se enlazan, a formar pares electrónicos y su tendencia a adquirir una configuración de capa completa, cabría pensar que la Resonancia Paramagnética Electrónica constituye un fenómeno raro, solamente observable en contadas y extremas ocasiones, cuyo interés más bien podría considerarse exótico.

La realidad es bien distinta y son múltiples las situaciones en las que aparecen especies paramagnéticas cuyo estudio, en principio, puede abordarse mediante la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica. De forma muy general, estas especies paramagnéticas se engloban en dos categorías: los radicales libres y los elementos de transición, sin olvidar algunas otras especies, atómicas o moleculares, paramagnéticas. Este es el caso, por ejemplo, de átomos de hidrógeno o moléculas de oxígeno diluidas en una matriz diamagnética. Por otra parte, técnicas como la detección óptica de la Resonancia Paramagnética permiten acceder al estudio de estados excitados cuando estos resultan ser paramagnéticos aunque el estado fundamental no lo sea [40, 41].

Radicales libres. Un radical libre es una molécula que posee un electrón desapareado, el cual es el origen de su paramagnetismo. Esta definición, demasiado general, incluye tanto a radicales orgánicos como a diferentes tipos de radicales inorgánicos, algunos de estos presentes como defectos en distintos materiales (centros de color, impurezas localmente cargadas, trampas dadoras oceptoras en semiconductores, etc.). Desde el punto de vista de la Resonancia Paramagnética Electrónica, estos defectos, por la similitud, tanto en su

comportamiento como en su tratamiento, se engloban en la misma categoría que los iones y átomos paramagnéticos. Como es tradicional, bajo el epígrafe de radicales nos referimos exclusivamente a los radicales orgánicos, si bien la frontera entre los dos grandes grupos arriba citados resulta difusa.

En los radicales orgánicos el electrón desapareado se encuentra más o menos deslocalizado en la molécula que los contiene y sus espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica pueden suministrar información acerca de la distribución de la densidad de espín a través de la estructura hiperfina [42]. Cuando se estudian en disolución en un medio de baja viscosidad, sólo se detectan las contribuciones isotrópicas, tanto del tensor giromagnético como de los tensores de acoplamiento hiperfino. Los espectros, debido al estrechamiento por movimiento, presentan una gran resolución a costa de suministrar solamente una información parcial. Si la medida se realiza con la entidad radicalaria en reposo, bien en disoluciones congeladas, bien en muestras policristalinas, la riqueza de la estructura hiperfina, junto con su anisotropía, empobrece, generalmente, la resolución. Así, mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en régimen estacionario, raramente se obtiene información detallada acerca de las interacciones hiperfinas y, en consecuencia, acerca de la distribución de la densidad de espín. El empleo de la técnica ENDOR [43] y, muy particularmente, de la espectroscopia ESEEM [28] permite superar estas limitaciones.

Otra dificultad a la hora de abordar el estudio de los radicales libres mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica surge de su alta reactividad. En situaciones estacionarias de producción no siempre es posible obtener una concentración detectable de los mismos: ello depende de su persistencia. Existen radicales libres persistentes durante largo tiempo y, en consecuencia, fácilmente detectables. La observación de otros, más inestables, obliga a acudir a técnicas auxiliares como es el empleo de trampas de espín [44], técnica introducida por Hoffman y Henderson en 1961 [45]. Serían Jansen y Blackburn [46] quienes ocho años más tarde acuñarían la apelativo de trampas de espín para denominar a esta técnica.

Por otra parte, como consecuencia del gran desarrollo de la química de los radicales libres, es posible disponer de sondas paramagnéticas que pueden ser incorporadas a sistemas diamagnéticos, introduciendo en ellos la menor perturbación posible. De esta manera, mediante el estudio de los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de estas

sondas, comúnmente conocidas como sondas de espín, se obtiene información estructural y dinámica del sistema huésped.

En la base de datos del National Institute of Environmental Health Service, N.I.E.H.S. (Spin-Trap Data Base), cuyo acceso es público (<http://www.mole.chm.bris.ac.uk/stdb/>, imagen para Europa), es posible obtener información sobre más de 10.000 espectros de distintos radicales libres.

Iones y átomos paramagnéticos. Desde el origen de la Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, el estudio de los iones paramagnéticos mediante esta técnica ha dado lugar a un gran número de trabajos [41, 42, 47]. Cada configuración electrónica presenta un comportamiento característico. En consecuencia, es posible determinar, en general, el estado de carga de la especie paramagnética a través de su espectro. La estructura hiperfina, debida a la interacción de los electrones desapareados con el espín nuclear, identifica unívocamente iones que posean núcleo con espín nuclear no nulo. Por otra parte, la dependencia del espectro con la orientación del campo magnético suministra información detallada sobre la simetría del sitio ocupado por el ion paramagnético. Aspectos cuantitativos, tales como los valores principales del tensor giromagnético y los desdoblamientos a campo cero, presentes en sistemas con espín superior a $\frac{1}{2}$ y simetría inferior a la cúbica, proporcionan información acerca de la fuerza del campo cristalino a que está sometido el ion paramagnético. En el caso de especies vecinas cuyo núcleo posea espín nuclear, la estructura superhiperfina suministra un mapa detallado de la distribución de los electrones desapareados y, en consecuencia, del enlace químico. Con el advenimiento de técnicas avanzadas, tales como el ENDOR y, más recientemente, la espectroscopia ESEEM, este último aspecto ha cobrado un mayor interés.

En situaciones en que tienen lugar procesos dinámicos o existen interacciones entre las especies paramagnéticas, el estudio detallado de los espectros suministra información acerca de estos fenómenos. Ejemplos de ello son la modulación de las intensidades de las componentes hiperfinas cuando moléculas paramagnéticas se encuentran en disolución, el colapso de la estructura hiperfina cuando existen interacciones magnéticas entre las especies paramagnéticas, aunque sean tan débiles que no se induzca orden magnético, o la modificación de la estructura superhiperfina cuando se produce una difusión en la matriz de los iones paramagnéticos, como sucede en los conductores iónicos.

Por otra parte, la sensibilidad de la técnica, que permite detectar concentraciones de unas pocas partes en 10^9 , unida a su alta especificidad, convierte a la Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en una potente herramienta analítica.

Debo advertir que los estudios, mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, de iones y átomos no se limitan a muestras monocristalinas, sino que también es posible realizarlos en muestras desordenadas, como polvos policristalinos y vidrios [48-50].

APLICACIONES DE LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

Como acabamos de comentar existe un gran número de sistemas en los que están presentes entidades paramagnéticas. Además, hay que considerar que las propiedades electrónicas están fuertemente influenciadas por el entorno que rodea a la entidad paramagnética. Por tanto, es impredecible el comportamiento de una especie cuando se modifica el medio en que se encuentra inmersa, lo cual es fuente de una gran riqueza de situaciones y suministra una amplia información de tipo analítico, estructural, dinámico y electrónico. En consecuencia, la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica es una herramienta de gran utilidad no sólo en estudios básicos de la Física de Sólidos y la Química, sino también tiene aplicaciones, por su capacidad analítica no destructiva, en campos diversos. Entre ellos se encuentran la Geología, Paleontología, Biología, Medicina, Ciencia de los Alimentos, Medio Ambiente, Dosimetría de Radiaciones, etc. Ámbitos tales como el Forense o el de Control de Calidad también usan los servicios de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica.

A todo ello hay que añadir el desarrollo actual de la obtención de imágenes por Resonancia Paramagnética Electrónica, que trata de emular los logros de la Imagen por Resonancia Magnética Nuclear, técnica, esta última, ampliamente divulgada bajo el incompleto eufemismo de “Resonancia Magnética” cuando no simplemente por el más cosmético, y sin duda ambiguo, de “Resonancia”. Como ya se ha indicado, la imagen por Resonancia Paramagnética Electrónica se perfila como una técnica de gran aplicación en un futuro inmediato para obtener imágenes detalladas de la distribución espacial de diversas

especies, de lo que derivarán aplicaciones en el campo del diagnóstico médico y en la determinación de microestructuras de diversos materiales [28, 38, 39].

Vamos a dar una pincelada sobre alguna de estas aplicaciones. Hay que tener en cuenta la dificultad de realizar una clasificación de los campos de aplicación específicos, pues existen muchas veces relaciones cruzadas entre los mismos, lo que no es más que un reflejo del carácter interdisciplinario de la técnica que nos ocupa. Por otra parte, la fuerte expansión desde sus comienzos, y muy particularmente en la última década, de los campos de aplicación de la Resonancia Paramagnética Electrónica, hace que las aplicaciones que voy a considerar sean sólo una muestra de su amplia potencialidad.

Defectos puntuales en sólidos

Desde sus comienzos, la Resonancia Paramagnética electrónica se reveló como una técnica poderosa para obtener una información detallada de la estructura microscópica de defectos en sólidos. Dado el interés creciente del estudio de los defectos en materiales esta situación privilegiada no ha hecho sino crecer [41]. Dar una visión, aunque sólo sea somera, de las aplicaciones en el campo de los defectos es tarea casi imposible, pues son muy numerosas. Por ello, me remito a algunos de los muchos trabajos de revisión existentes en la literatura [41, 51-62] y sólo me referiré a algunos ejemplos paradigmáticos.

Centrándonos en el caso de los defectos más simples, citaré que la comprobación experimental de la estructura del centro F en haluros alcalinos, propuesta por de Boer [63], en 1937), se obtuvo a raíz de los trabajos pioneros de Hutchison [64, 65] en tanto que, en 1957, Castner y Känzing [66] realizaron, en un cristal de KBr, las primeras medidas del espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del centro V_K . Estos autores confirmaron su estructura molecular estableciéndose, el siguiente año, la asignación unívoca de la banda de absorción del hueco autoatrapado [67]. En los años posteriores se aplicó, con idéntico éxito, esta técnica espectroscópica al estudio de diferentes defectos puntuales en cristales iónicos y las resonancias múltiples se revelaron de importancia capital a la hora de determinar detalles de la estructura hiperfina que no se mostraban resueltos en Resonancia Paramagnética Electrónica convencional [52, 56-58, 68]. El primer espectro ENDOR de centros F en haluros

alcalinos fue publicado por Siedel en 1961 [69]. En el estudio de defectos en vidrios también se ha utilizado profusamente la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica [70].

Las impurezas, o defectos químicos, juegan un papel importante a la hora de determinar las propiedades de un material. Estas impurezas pueden, como consecuencia del proceso de preparación o inducidas por distintos agentes externos (radiación, calentamiento en diferentes atmósferas, etc.), modificar su configuración o estado de carga, apareciendo con valencias inusuales desde el punto de vista químico. En múltiples ocasiones estos estados de carga resultan ser paramagnéticos y en estos casos la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica es una herramienta de gran utilidad para su estudio dada su gran sensibilidad (pequeñas trazas de estas impurezas son suficientes para modular las propiedades del material huésped) y por su gran especificidad (los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica son sensibles a pequeños cambios en la configuración de estos defectos). Así, se ha publicado una gran cantidad de trabajos en los que se estudia la configuración electrónica y la disposición geométrica de estos defectos extrínsecos [60, 62, 68]. La aplicación del ENDOR y de técnicas de detección óptica (ODEPR y ODENDOR) han sido de especial utilidad para dilucidar la estructura de muchos de estos centros asociados a la presencia de impurezas [40, 41]. Es importante hacer notar que este tipo de estudios no se limita a impurezas en materiales iónicos sino que también es de aplicación al estudio de centros de impurezas en semiconductores y son de gran ayuda a la hora de establecer la estructura de diferentes trampas [41].

Mientras que las resonancias múltiples se han utilizado, y con gran éxito, para el estudio de defectos e impurezas en diferentes matrices, las técnicas derivadas de la Resonancia Paramagnética Electrónica en el dominio temporal han tenido, hasta el presente, escasa aplicación en este campo. Son muy pocos y recientes los trabajos que hacen uso de la espectroscopia ESEEM. La determinación de la estructura de defectos en silicio amorfo dopado con hidrógeno [71] constituye un trabajo pionero en la utilización de la técnica ESEEM para estudiar la estructura de un defecto en aislantes. Más recientemente esta técnica ha sido aplicada en unos pocos casos al estudio de impurezas [72] y defectos creados por irradiación [73] en vidrios. Por lo que se refiere al estudio de defectos paramagnéticos en cristales iónicos, la aplicación del ESEEM se limita al estudio, realizado en Zaragoza, de centros de Cr^{2+} , que presentan comportamiento Jahn-Teller, en cristales tipo fluorita [74-78]. Pese a la complejidad de la interpretación de los resultados, la espectroscopia ESEEM

muestra una gran potencialidad para el estudio de defectos en sólidos, resultando ser complementaria a la técnica ENDOR [79].

Química

Las aplicaciones de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica a problemas de la Química surgen de su capacidad de suministrar información acerca de las propiedades electrónicas y estructurales de especies paramagnéticas. De forma muy general estas aplicaciones las podemos clasificar en tres amplios apartados: compuestos de coordinación [80-82], radicales libres [42] y estudios de catalizadores, en particular heterogéneos, [83-85].

Mientras que el estudio de los radicales libres ha sido un campo de interés desde los comienzos de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, interés que actualmente se mantiene muy activo por las implicaciones que su presencia tiene en distintos ámbitos, la aplicación de esta técnica al estudio y caracterización de compuestos de coordinación ha sido más reciente. En la excelente revisión de Mabbs [81] se indica que los primeros estudios datan de mediados de los sesenta, con una fuerte expansión de los mismos en la última década, quizás de la mano de los estudios llevados a cabo en metaloproteínas [83]. Una gran parte de los compuestos de coordinación contienen metales de transición, muchos de cuyos estados son paramagnéticos. En estos casos la Resonancia Paramagnética Electrónica se ha mostrado como una técnica eficaz para obtener información acerca del estado de carga y de la simetría puntual del metal, tanto en experimentos realizados en muestras policristalinas como en disoluciones congeladas y, muy especialmente, en monocristales. La Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica idónea para la determinación de interacciones magnéticas débiles, que no dan lugar a orden magnético. Detecta la formación de dímeros y permite estimar las constantes de interacción de canje en sistemas magnéticamente concentrados [86-88]. La estructura hiperfina y superhiperfina suministra información detallada acerca de la distribución electrónica en los enlaces del centro paramagnético. Es de notar que, para la detección de interacciones hiperfinas débiles, raramente resueltas mediante técnicas convencionales de onda continua, son de aplicación las resonancias múltiples como la espectroscopia ENDOR [89, 90] y sobre todo la espectroscopia

ESEEM, en especial mediante el experimento HYSCORE cuando sólo se dispone de muestras espacialmente desordenadas (polvos policristalinos o disoluciones congeladas) [82].

Los centros activos de los catalizadores heterogéneos están constituidos, en ocasiones, por entidades paramagnéticas y, en consecuencia, la Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica adecuada para su estudio. Uno de los factores que ha dado más relevancia a esta técnica en el estudio de los catalizadores es su elevada sensibilidad junto con su especificidad. En estos sistemas la concentración de centros activos es, en general, muy pequeña y además, en ocasiones, pequeñas modificaciones en su estado o configuración alteran drásticamente su actividad catalítica. Así, la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica suministra información acerca de la configuración y entorno de iones de transición en catalizadores, de las modificaciones de la esfera de coordinación en los iones superficiales y de los procesos redox que sufren los iones de transición activos [85]. La utilización de técnicas avanzadas como es la espectroscopia ESEEM, ha supuesto un gran avance en este tipo de estudios, como consecuencia de su mayor resolución [21].

Por otra parte, en virtud de la alta sensibilidad de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, es posible detectar intermedios de reacción paramagnéticos, bien realizando medidas en flujo continuo, bien mediante la utilización de trampas de espín. En este caso, el carácter paramagnético de la especie intermedia fuertemente reactiva se transfiere a un radical altamente persistente y, en consecuencia, de fácil detección [44, 91]. Además, a través de efectos dinámicos observados en los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica es posible obtener información acerca de los equilibrios entre diferentes especies presentes en el medio de reacción. [42].

Medio ambiente

Muy relacionadas con las aplicaciones en el campo de la Química están las aplicaciones de la Resonancia Paramagnética a problemas relacionados con el Medio Ambiente. La sociedad actual es cada vez más sensible a estos problemas, en particular a los derivados de la polución en medios urbanos. Debido a su sensibilidad y gran capacidad analítica, la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica ha hecho su aparición a la hora de abordar problemas de control del medio ambiente. Por citar sólo dos ejemplos

señalaré su empleo en la detección de productos carbonados en el aire urbano [92] y en el control de residuos [93]. La aparición de espectrómetros baratos y portátiles, que evitan los problemas de las costosas y pesadas instalaciones tradicionales, ha supuesto un acicate para este tipo de aplicaciones, ya que permiten su uso sobre el terreno.

Ciencia y Tecnología de Polímeros

La espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica también se ha aplicado ampliamente a resolver distintos problemas en Ciencia y Tecnología de Polímeros [94-97]. Estas aplicaciones se basan, fundamentalmente, en la detección de diversos radicales libres que aparecen en procesos de polimerización, degradación y oxidación. El empleo de sondas de espín, disueltas en el polímero, o de marcadores de espín, unidos covalentemente al polímero, permiten aumentar la concentración de centros paramagnéticos y así poder llevar a cabo estudios dinámicos, los cuales suministran información acerca de movimientos moleculares y fenómenos de relajación en los polímeros [98, 99].

Dada la baja movilidad del medio, la degradación de polímeros por radiaciones ionizantes en fase sólida da lugar a radicales libres persistentes, lo permite un estudio directo de los mismos, sin necesidad de la introducción de sondas o marcadores de espín. La estructura hiperfina de las señales suministra valiosa información acerca de la heterogeneidad estructural de los polímeros. Esta heterogeneidad lleva emparejada una complejidad en la estructura hiperfina, siendo necesaria, en ocasiones, la utilización de técnicas de resonancias múltiples para resolver satisfactoriamente estas cuestiones [100]. El uso de la espectroscopia ESEEM [21] ha sido también de gran utilidad para abordar este tipo de problemas. Así, ha permitido determinar la deslocalización de defectos electrónicos en polímeros tales como el poliacetileno, estableciendo que el comportamiento de estos defectos es de tipo solitón [101].

El empleo de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en el estudio de los procesos de polimerización por radicales libres suministra, en ocasiones, información sobre la concentración y el tipo del radical en propagación, así como sobre el proceso cinético [97]. Sin embargo, la corta persistencia de los radicales en un medio fluido hace que sus concentraciones en el estado estacionario sean bajas, lo que dificulta su detección. Por ello, en ocasiones, su estudio debe efectuarse mediante técnicas de flujo continuo o mediante el

empleo de trampas de espín. Estas condiciones están alejadas de aquellas en las que se llevan a cabo los procesos de polimerización y, en consecuencia, sus conclusiones son de aplicación limitada.

Cristales líquidos

Los cristales líquidos constituyen un estado de la materia intermedio entre los sólidos cristalinos y los líquidos, presentando orden molecular de largo alcance como los primeros y propiedades de fluidez como los segundos. Se dividen en dos grandes familias: los liótropos y los termótropos. En los liótropos, las distintas mesofases aparecen en función de la composición de una disolución (generalmente en agua) de ciertos compuestos anfífilos, mientras que en los termótropos es la temperatura el parámetro físico que determina sus fases [102]. Los cristales líquidos son conocidos desde hace más de un siglo [103] y existen en la naturaleza muchas estructuras moleculares complejas (detergentes, membranas biológicas, macromoléculas como proteínas y ácidos nucleicos, e incluso algunos virus) que son buenos ejemplos de cristales líquidos liótropos. A pesar de existir anteriormente algunos trabajos en los que se señalaron comportamientos de cristal líquido, es en las últimas tres décadas cuando este campo de trabajo experimenta una fuerte expansión, debido a las diferentes aplicaciones de estos materiales. Su empleo generalizado en dispositivos de visualización es actualmente algo cotidiano.

Uno de los problemas básicos en el estudio de los cristales líquidos es determinar el orden y la dinámica molecular en las distintas mesofases, para lo que la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica ha sido una herramienta ampliamente utilizada. Inicialmente, al tratar con cristales líquidos convencionales, constituidos por materiales puramente orgánicos y, en consecuencia, diamagnéticos, fue necesario introducir sondas de espín para realizar este tipo de estudios [104, 105]. De esta manera se estudiaron ampliamente las mesofases de los cristales líquidos termótropos. Como resultado del orden, el movimiento molecular promedia sólo parcialmente algunos términos del Hamiltoniano y los espectros difieren de los obtenidos en líquidos isotrópicos. Nordio y colaboradores [106, 107] desarrollan el primer modelo teórico para determinar las formas de líneas en sistemas parcialmente ordenados dentro del límite de movimiento rápido. Con su modelo simple es posible obtener cierta información acerca del orden en las mesofases. Una extensión de estos trabajos, debida

al grupo de Freed [108], incluye los resultados en el límite de movimiento lento. Todos estos modelos asignan a las moléculas mesógenas una forma simple, con simetría cilíndrica. En la misma dirección, y con diferentes grados de sofisticación, diversos trabajos han permitido extender estos resultados a todo el rango de frecuencias, incluyendo diferentes fases de cristales líquidos, tanto termótropos como liótropos [109, 110].

La aparición de cristales líquidos a partir de compuestos de coordinación [111-113] ha supuesto un nuevo incentivo para el estudio de los cristales líquidos, ya que estos metalomesógenos combinan las propiedades derivadas de la presencia de un metal con aquellas asociadas a su comportamiento como cristal líquido. En particular, existe un gran número de metalomesógenos que, al incorporar un metal de transición, presentan propiedades paramagnéticas. Su estudio mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, aunque incipiente, se ha revelado muy fructífero [114, 115]. En estos casos, la aplicación de la Resonancia Paramagnética Electrónica presenta la ventaja adicional de no ser necesario añadir sondas de espín, ya que es la propia entidad mesógena la que presenta propiedades paramagnéticas. Se obtiene así información directa sobre la mesofase, sin el efecto de las posibles perturbaciones introducidas por la sonda [116].

Biología y Medicina

Los primeros espectros realizados en muestras biológicas (preparaciones de hojas, semillas y tejidos) se publicaron a los nueve años del descubrimiento de la Resonancia Paramagnética Electrónica [117], y establecieron una correlación definitiva entre la presencia de radicales libres y la actividad metabólica del material. Desde ese momento las aplicaciones de la Resonancia Paramagnética Electrónica a las Ciencias de la Vida (Bioquímica, Biología, Medicina) han estado en continua expansión y hoy día la Resonancia Paramagnética Electrónica, por la cantidad de información específica que proporciona, es una técnica de amplia utilización [118, 119]. La aparición de técnicas avanzadas, como el ENDOR y, en particular, la Resonancia Paramagnética Electrónica en el dominio temporal, convierte a esta técnica en una poderosa herramienta a la hora de abordar un gran número de problemas en el estudio de materiales biológicos [119-121]. La falta de resolución, asociada a que, en la mayoría de las situaciones, solamente se dispone de muestras desordenadas, hace que para abordar su estudio sea particularmente útil la espectroscopia ESEEM [21, 122].

La mayor parte de las biomoléculas, en particular ácidos nucleicos, hidratos de carbono y lípidos, no presenta centros paramagnéticos. Sin embargo, un gran número de proteínas contienen metales de transición y en otras se puede generar radicales libres. Además, es común que la entidad paramagnética se encuentre implicada en la función de la proteína, apareciendo o desapareciendo durante la actividad. Radicales libres pueden aparecer en diferentes procesos de transferencia electrónica y algunos metales modifican su estado redox durante la función de la proteína, siendo frecuente que se muestren paramagnéticos. En el caso de los radicales libres existe la dificultad adicional de que muchos de ellos son de vida corta por lo que, para su detección, es necesario el uso de trampas de espín.

Si el sistema biológico no posee entidades paramagnéticas es posible introducir en el mismo sondas paramagnéticas o marcadores de espín. El estudio del espectro suministra información sobre la estructura y dinámica del sistema biológico, es decir sobre su actividad conformacional. Así, por ejemplo, en estudios de este tipo realizados en diversas membranas de los cloroplastos de plantas fotosintéticas se han empleado profusamente como sondas diversos compuestos orgánicos con el radical nitrosilo [123-126]. De esta manera, se ha obtenido información acerca de la estequiometría de la asociación lípido proteína, la especificidad de dicha asociación, el orden conformacional en la interfase y la dinámica de los procesos de intercambio de los ácidos grasos entre posiciones genéricas de la membranas y aquellas asociadas a la proteína.

Todos los centros paramagnéticos involucrados en la fotosíntesis tienen asignada su señal de Resonancia Paramagnética Electrónica [127], señales que resultan ser simples y sin estructura alguna resuelta. El empleo de la espectroscopia ESEEM ha permitido revelar los acoplamientos hiperfinos de muchas de las especies paramagnéticas involucradas en la fotosíntesis y así obtener una información más precisa acerca de los mecanismos [21].

El estudio de metaloproteínas es otra de las aplicaciones de la Resonancia Paramagnética Electrónica. Para comprender la función de las proteínas es necesario conocer no sólo su estructura (mediante técnicas de difracción de rayos X o Resonancia Magnética Nuclear) sino tener información específica sobre los centros activos de las mismas. En muchas metaloproteínas el centro activo está asociado a un metal que, durante la función de la proteína, suele presentar algún estado de oxidación paramagnético (V, Mn, Ni, Cu, Mo, Fe). Por ello, la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica resulta ser una herramienta de gran utilidad, ya que suministra la información buscada [118-121, 128-130].

Si inicialmente este tipo de estudios se abordó haciendo uso de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica convencional [131], técnicas tales como el ENDOR [128, 129, 132, 133] y la espectroscopia ESEEM [21, 122] se han mostrado de especial utilidad en este caso.

La mayor parte de los estudios sobre metaloproteínas se concentra en aquellas en las que el elemento metálico es el hierro, en particular en aquellas que contienen hierro hemínico, y o centros sulfoferricos, aunque no hay que olvidar algunos compuestos de hierro no hemínico. Entre las proteínas sulfoferricas, las más simples son las ferredoxinas y una primera información estructural sobre las mismas, antes de que se pudieran utilizar otras técnicas, se obtuvo mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica [134].

En Medicina la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica se ha utilizado en el estudio de los efectos de las radiaciones. Mutagénesis, carcinogénesis y los efectos terapéuticos de las radiaciones en el tratamiento de algunos cánceres no son más que manifestaciones de los efectos de las radiaciones ionizantes sobre las distintas moléculas. La Resonancia Paramagnética Electrónica permite identificar los radicales generados por efectos de las radiaciones ionizantes y así aportar información acerca de los procesos moleculares subyacentes [135]. Aparte de esta aplicación tradicional, en los últimos años la Resonancia Paramagnética Electrónica ha comenzado a utilizarse para la detección de distintos radicales endógenos, cuya generación está asociada a diversos procesos de oxidación y que puede reflejar distintas patologías: diabetes mellitus [136], enfermedades crónicas pulmonares [137] y esterilidad masculina [138] son algunos ejemplos.

Por otra parte, la alta sensibilidad de esta técnica espectroscópica hace pensar en el empleo de radicales libres como agentes de contraste para la obtención de imágenes mediante Resonancia Paramagnética Electrónica. En este sentido se han realizado algunos experimentos en pequeños mamíferos que han permitido obtener información *in vivo* sobre la distribución en tejidos y órganos de algunos radicales endógenos de nitrosilo, así como sobre sus modificaciones asociada a ciertas patologías [139, 140]. La influencia de la concentración local de oxígeno en la anchura de línea de los radicales nitrosilo proporciona una alternativa para llevar a cabo una oximetría en función de la posición [28]. Esta técnica ha sido utilizada para estudiar el efecto de ciertos fármacos en la oxigenación de tumores [141]. En cualquier caso, como ya se ha indicado, la obtención de imágenes por Resonancia Paramagnética

Electrónica para diagnóstico, está hoy en día muy lejos de los logros de su homóloga por Resonancia Magnética Nuclear.

Datación

La Resonancia Paramagnética Electrónica se utiliza como técnica de datación, tanto en Geología (Geocronología) como en Paleontología y Arqueología [142-146]. Esta aplicación se enmarca dentro de distintas técnicas físicas usadas en datación [147]. Los principios en los que se basa son los mismos en todos los casos. Existe un suceso que coloca *el reloj* a cero, bien la cocción de una cerámica o terracota en Arqueología, bien una mineralización en Geocronología, y a partir de ese momento comienzan a formarse diferentes centros paramagnéticos. La cuantificación de la correspondiente señal, comparándola con patrones adecuados, permite determinar el tiempo transcurrido desde la puesta a cero del *reloj*. Sin entrar en los detalles precisos de la técnica voy a exponer algunos ejemplos paradigmáticos.

Consideremos en primer lugar un problema típico en Arqueología. En las cerámicas existen impurezas, tales como U, Th o K, con isótopos radioactivos. La radiación emitida es capaz de generar pares electrón hueco, y algunos de estos electrones pueden quedar atrapados en defectos del material. Calentando la muestra por encima de 500°C se liberan estos electrones y se borran los efectos de la radiación: el *reloj* se pone a cero en el proceso de cocción del material. Por otra parte, la concentración de electrones atrapados, que dan lugar a centros paramagnéticos detectables mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, es función de la dosis recibida y, en consecuencia, del tiempo transcurrido desde la fabricación de la pieza cerámica. Esta técnica de datación arqueológica está relacionada con la basada en medidas de termoluminiscencia, pero tiene la ventaja sobre esta última de ser una técnica que no borra la información de la muestra. La especificidad de las señales permite, en ocasiones, obtener información adicional. Además, existen aplicaciones de la técnica que nos ocupa a otro tipo de muestras de interés arqueológico, como es, por ejemplo, el estudio de radicales en el esmalte de dientes o en huesos para la datación de restos humanos o animales. El rango temporal de esta aplicación se centra en el Cuaternario, considerándose sólo las dosis recibidas de forma natural, lo que complementa la escala de tiempos arqueológicos cubierta por la técnica de datación mediante ^{14}C [142].

La aplicación en Geocronología se basa en los mismos principios. En este caso la puesta a cero del *reloj* puede ser debida a un proceso de mineralización, que da lugar a la formación del material y en consecuencia a la creación de las correspondientes trampas de electrones. También puede ser consecuencia de un aniquilamiento mecánico, que produce deformaciones plásticas de las rocas, o de un aniquilamiento térmico, como el que tiene lugar en minerales de origen volcánico o geotérmico, el cual da lugar a un vaciamiento de las trampas de electrones.

En estas aplicaciones la escala de tiempo es de miles de años y el origen de las entidades paramagnéticas acumuladas en el tiempo es debido a la radiación natural.

La capacidad analítica de la Resonancia Paramagnética Electrónica proporciona una vía alternativa a su uso en datación, al permitir la detección de especies paramagnéticas que se van incorporando al material. Un ejemplo de ello, en una escala de tiempos varios órdenes de magnitud inferior, es la determinación de la antigüedad de manchas de sangre. La oxidación de la hemoglobina en contacto con el aire da lugar a la aparición de radicales y iones férricos (Fe^{3+}), siendo su intensidad, para tiempos suficientemente cortos (hasta 48 horas en el caso de la señal de Fe^{3+}), proporcional a tiempo de exposición al aire [144]. La aplicación de estos resultados en la práctica forense es obvia, como también lo es la capacidad de distinguir una cerámica del cuaternario de una excelente falsificación con sólo cien o doscientos años de antigüedad.

Relacionadas con la datación, pero también para escalas de tiempo notablemente más cortas que los periodos geológicos, la Resonancia Paramagnética Electrónica ha encontrado aplicaciones, en campos tales como el Control de Calidad. Como ya se ha señalado, las reacciones químicas dan lugar, con frecuencia, a la formación de radicales. Estos, si son persistentes, se pueden detectar mediante su señal de Resonancia Paramagnética Electrónica y, de este modo, establecer la edad del material. Así es posible determinar la fecha de preparación de patatas fritas envasadas o del tueste de granos de café, como también es posible establecer la fecha de fabricación de tejidos, papeles, etc. [144, 148].

Dosimetría de radiaciones

Los mismos principios que rigen la aplicación de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica para la datación en Geociencias, son válidos para su aplicación en dosimetría de radiaciones: la radiación es capaz de formar radicales en materiales orgánicos o inducir cambios de valencia de algunas impurezas. Los centros paramagnéticos así creados se detectan mediante los correspondientes espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica [144].

Para aplicaciones de dosimetría personal se buscan sistemas que presenten una respuesta energética lo más parecida posible a la de los tejidos humanos, siendo muy conveniente que los materiales que se usen tengan una respuesta lineal para un amplio rango de dosis. Estos requisitos lo cumple la alanina [149], que al irradiarse da lugar al radical 1-carboxietilo ($\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$), el cual se puede detectar fácilmente a temperatura ambiente. Su señal de Resonancia Paramagnética Electrónica presenta una intensidad proporcional a la dosis, desde 3 grays hasta 10^4 grays (desde 300 rad hasta 10^6 rad para radiaciones ionizantes). En la actualidad existen versiones comerciales de este dosímetro consistentes en pastillas de microcristales de alanina inmersos en parafina [150] o en poliestireno [151]. En situaciones de accidente es posible utilizar la señal de Resonancia Paramagnética Electrónica debida a radicales generados en sustancias de uso común, para llevar a cabo una dosimetría de emergencia [152]. El azúcar doméstico, sacarosa, es sensible a la radiación para dosis desde 50 mGy e incluso 1 mGy. Así, en la ciudad de Pripyat, durante el accidente del reactor de Chernobyl, se usaron muestras de azúcar como un dosímetro de emergencia [144].

Se pueden estimar dosis de radiación elevadas en situaciones tales como el bombardeo de Hiroshima y Nagasaki, mediante el uso de muestras de dientes y huesos de las víctimas y haciendo uso de la experiencia adquirida en la datación antropológica. Así, en el esmalte dental se detecta una señal en $g = 1.9973$, debida a CO_2^- , que se ha usado para determinar la dosis recibida en supervivientes del bombardeo de Hiroshima [153]. Esta misma señal se usa para la dosimetría de la radiación recibida por algunos pacientes de cáncer sometidos a radioterapia [154]. Radicales similares, detectados en botones de concha usados en prendas comunes, también se utilizaron para determinar las dosis de radiación recibidas en el Holocausto Nuclear [153]. En los modernos botones de plástico no se forman radicales estables.

Ciencia de los alimentos

En la actualidad va extendiéndose el empleo de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en el campo de la Ciencia de los Alimentos. Voy a comentar brevemente dos de las aplicaciones en este terreno: el control de los alimentos esterilizados mediante radiaciones ionizantes [155-157] y el control de los procesos de enranciamiento de algunos alimentos [158-161].

La esterilización de material quirúrgico mediante radiaciones ionizantes es una práctica común desde hace tiempo. El hecho de que no sea necesario el uso de altas temperaturas, junto con su alta eficiencia, lo ha convertido en un método de amplio uso. No hace muchos años, este procedimiento ha comenzado a emplearse también en la esterilización de alimentos [162]. En este caso, al tratarse de materia orgánica, el proceso de irradiación da lugar a la formación de radicales, algunos de los cuales pueden persistir durante largo tiempo y tener posibles consecuencias sanitarias. Por otra parte, se puede llevar a cabo el control preciso de la dosis recibida si se determina el contenido de radicales inmediatamente tras la irradiación. A la hora de realizar estos controles es necesario considerar que algunos radicales orgánicos se producen mediante reacciones químicas o térmicamente y, en consecuencia, también se detectan en alimentos no irradiados. Como indica Stachowicz [157], en el control de alimentos irradiados uno de los mayores problemas es de índole cuantitativa: la detección de débiles señales, sobre todo en alimentos húmedos o cuando las señales de fondos, debidas a radicales presentes en alimentos no tratados, son de intensidad comparable a los generados por la radiación.

Como consecuencia de ello se han llevado a cabo diversas investigaciones con la finalidad de determinar el impacto sanitario de esta práctica. En una reunión conjunta, expertos de la Organización para la Alimentación y la Agricultura (FAO), la Agencia Internacional para la energía Atómica (IAEA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS, WHO) concluyeron que *“la irradiación de cualquier alimento hasta una dosis promedio de 10 kGy no presenta peligros toxicológicos; en consecuencia, no son necesarias pruebas toxicológicas adicionales de los alimentos tratados de este modo”* [163]. Con objeto de controlar las dosis recibidas, el Comité Europeo de Normalización, en el marco de la UE, aprobó en 1994, provisionalmente, cinco protocolos. Tres de ellos se basan en el uso de la

espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica: medición de espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica en i) huesos de carnes irradiadas, ii) en huesos, espinas y dientes de pescados y iii) en frutos secos. Finalmente, en 1996, la UE ha aprobado cinco protocolos de control para de alimentos irradiados, dos de los cuales se basan en la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica [164, 165].

El empleo de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica en el control de la degradación de los alimentos, como es el caso de la pérdida del aroma y sabor original de la cerveza [158, 159] o el enranciamiento de aceites y grasas comestibles [160, 161] es de más reciente aparición. En líneas generales, estos procesos de degradación se deben a oxidaciones que dan lugar a radicales libres muy reactivos. Estos radicales, al reaccionar con componentes alimentarios, dan lugar a aldehídos y cetonas, compuestos que resultan ser los responsables de la pérdida de las propiedades organolépticas iniciales de los alimentos. La detección de estos radicales, de corta persistencia por su alta reactividad, se lleva a cabo mediante el empleo de trampas de espín y permite determinar el grado de oxidación y, en consecuencia, de degradación, de los alimentos. El uso de esta reciente técnica compite favorablemente con la tradicional, conocida como “índice de peróxidos”, si bien presenta la desventaja de que, por el momento, no ha recibido el respaldo normativo legal.

Como resumen de esta, necesariamente limitada, exposición de las distintas aplicaciones de la Resonancia Paramagnética Electrónica, quiero señalar que es una técnica con un marcado carácter interdisciplinario, y que son muchos los campos, tanto del conocimiento básico como de aplicaciones prácticas, en los que su concurso es de gran interés.

LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA EN ZARAGOZA.

Para terminar esta intervención permítanme que haga un pequeño resumen de la actividad, relacionada con la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, llevada a cabo en Zaragoza. Esta data de finales de los años setenta, instalándose el primer espectrómetro en 1980, un equipo Varian E-112, que trabaja en banda X en modo

estacionario. Este equipo se adquirió en el marco de un proyecto de investigación, bajo el liderazgo del Profesor Rafael Alcalá, quién fue el decidido impulsor de esta técnica. En 1992, y merced a una dotación de infraestructura, se instala en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, un nuevo equipo consistente en un espectrómetro ESP380E, de la casa Bruker, que opera en modo continuo, tanto en banda X como en banda Q, y que, además, permite realizar experimentos en el dominio temporal, en banda X. Este es el único espectrómetro en el dominio temporal existente en nuestro país.

Durante estos casi cinco lustros son múltiples los problemas que han sido abordados mediante la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica. Se han estudiado las estructuras de centros asociados a impurezas en diferentes cristales iónicos: haluros alcalino térreos [166-169], óxidos [170, 171], cristales tipo perovskitas [172-175], cristales altamente defectivos como circona estabilizada en su fase cúbica [176-181] o cristales mezclados [182-185]. También se ha abordado el estudio de impurezas paramagnéticas en vidrios [186]. Cabe destacar por su relevancia, en este campo de las impurezas en cristales iónicos, los estudios de los procesos de reorientación de impurezas ligeras en óxidos [187-194] y la identificación, mediante la aplicación de la espectroscopia ESEEM, de la estructura de los defectos asociados a iones Cr^{2+} en cristales tipo fluorita [74-78]. Si la aplicación de esta última técnica al estudio de impurezas en cristales ha sido, como ya he señalado, pionera a escala internacional, el análisis mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica de procesos dinámicos asociados a la reorientación de impurezas en cristales no tiene parangón en nuestro entorno científico inmediato.

Otro de los campos de actividad en los que la Resonancia Paramagnética Electrónica se ha mostrado particularmente eficaz ha sido el estudio de los defectos creados, o los cambios de valencia de impurezas inducidos, en diversos materiales por la acción de agentes externos tales como radiaciones ionizantes [195-209] o calentamiento en diferentes atmósferas [210-214]. En particular cabe destacar los recientes experimentos en el dominio temporal, que han permitido revisar la estructura de algunos defectos, revelando detalles no accesibles mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica convencional. Tal es el caso de los centros de hidrógeno intersticial en fluoruros tipo fluorita [215, 216].

También se han llevado a cabo estudios de transiciones de fases estructurales mediante en empleo de sondas paramagnéticas [217-223]. Ocasionalmente se han estudiado sistemas

tales como semiconductores [224, 225], especies atómicas en fullerenos [226], catalizadores heterogéneos [227-229] o compuestos moleculares con aplicaciones en imanes orgánicos [230].

La espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica se ha aplicado al estudio de la estructura y dinámica de las distintas mesofases que aparecen en metalomesógenos paramagnéticos [231-240]. Estos trabajos se han llevado a cabo en cooperación con el Departamento de Nuevos Materiales Orgánicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Una de las principales conclusiones, aportada por la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, es la existencia de un orden adicional en las mesofases, el cual no se contempla en la clasificación clásica de los materiales calamíticos, y que se ha asociado a la forma particular de las moléculas en estos sistemas [239, 240].

En cooperación con el Departamento de Química Inorgánica de nuestra Universidad se han llevado a cabo diferentes estudios que han permitido la identificación y caracterización de nuevos compuestos organometálicos paramagnéticos [241-246]. Por ejemplo, el análisis de la estructura hiperfina observada en un compuesto cuasilineal de Pt-Tl-Pt, permitió determinar que la distribución electrónica está compartida, prácticamente de forma equivalente, por los tres centros metálicos [243].

En colaboración con la Estación Experimental de Aula Dei del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y con el Departamento de Bioquímica y Biología Molecular y Celular de la Universidad de Zaragoza se han abordado problemas de interés en Bioquímica. Estas cooperaciones han sido muy activas [247-253] y hoy día aun lo son más, ya que se mantienen varios los proyectos en común. A título de ejemplo citaré que se ha obtenido información acerca de las propiedades de las membranas de tilacoides mediante el estudio de la evolución térmica de los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de diferentes sondas paramagnéticas [251] y se han realizado estudios mediante técnicas avanzadas, espectroscopias ENDOR y ESEEM, que han permitido obtener una detallada información acerca del mapa de la distribución electrónica en los anillos de flavinas en el estado semiquinona, en flavoproteínas [252, 253].

Esta labor que he expuesto, es el fruto del esfuerzo de muchas personas que, con su conocimiento, experiencia y buen hacer, han contribuido, en distintos momentos, al desarrollo del laboratorio de espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica de Zaragoza. Así

quiero reconocer la labor realizada por personas como Víctor Orera Clemente, Justiniano Casas González, Rafael Cases Andreu, María Luisa Sanjuán Álvarez, Eduardo Zorita Calvo, José Ignacio Peña Torre, Belén Villacampa Naverac, Rosa Isabel Merino Rubio, Ana Belén Arauzo Gracia, Patricia Oliete Terraz y Fernando Lahoz Zamarro. Su contribución en el campo de la Resonancia Paramagnética Electrónica ha sido de tal calado que sobre sus cimientos se sustenta el estado presente de la Resonancia Paramagnética Electrónica en Zaragoza. A mantener y desarrollar este estado contribuyen, sin duda, los que actualmente se dedican directamente al cultivo de esta técnica. Así, cabe destacar labor del doctor D. Jesús Ignacio Martínez Martínez, quien, tras su formación posdoctoral en el campo de la espectroscopia ESEEM, ha sido, y es, clave en avance de esta técnica y su aplicación a diversos problemas, como los actualmente en curso, relacionados con el estudio de sistemas moleculares de interés en biología y bioquímica. Las contribuciones de las estudiantes, Inés García Rubio y María Ángeles García Montforte, en el campo de los compuestos de interés en bioquímica y en el de los compuestos organometálicos, respectivamente, son de gran valor; me es muy difícil imaginar el desarrollo de los actuales trabajos sin su contribución. Mi agradecimiento a todos ellos y, de nuevo, reitero mi reconocimiento muy especial a quien, como he dicho, impulsó la Resonancia Paramagnética Electrónica en nuestro entorno inmediato: el Profesor Rafael Alcalá Aranda.

Gracias a todos por su atención.

BIBLIOGRAFÍA

1. E. Zavoiski. *J. Phys. (URSS)*, **9**, 211 (1945).
2. J. Frenkel. *J. Phys. (URSS)*, **9**, 299 (1945).
3. E. Zavoiski. *J. Phys. (URSS)*, **19**, 197 (1946).
4. E.M. Purcell, H.C. Torrey y R.V. Pound. *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
5. F. Bloch. *Phys. Rev.*, **70**, 474 (1946).
6. F. Bloch. *Phys. Rev.*, **70**, 460 (1946).
7. R.P. Penrose. *Nature*, **163**, 992 (1949).
8. A. Abragam y M.H.L. Pryce. *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 135; **A205**, 164; **A205**, 173 (1951).
9. A.M. Portis. *Phys. Rev.* **91**, 1071 (1953); *Phys. Rev.*, **104**, 584 (1954).
10. G. Feher. *Phys. Rev.*, **103**, 834 (1956).
11. S. Geschwind, R.J. Collins y A.L. Schawlow. *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 544 (1959).
12. P.P. Sorokin, G.J. Lasher y I.L. Gelles. *Phys. Rev.*, **118**, 939 (1960).
13. K.P. Dinse, R. Biehl y K. Möbius. *J. Chem. Phys.*, **61**, 4335 (1974).
14. R. Biehl, M. Plato y K. Möbius. *J. Chem. Phys.*, **63**, 3515 (1975).
15. W. Brüggemann y J.R. Niklas. *J. Magn. Reson.*, **A108**, 25 (1994).
16. W.B. Mims, K. Nassau y J.D. McGee. *Phys. Rev.*, **123**, 2059 (1961).
17. J.A. Cowen y D.E. Kaplan. *Phys. Rev.*, **123**, 1098 (1961).
18. L.G. Rowan, E.L. Hahn y W.B. Mims. *Phys. Rev.*, **137**, A61 (1965).
19. W.B. Mims. *Phys. Rev.*, **B5**, 2409 (1972).
20. W.B. Mims. *Phys. Rev.*, **B5**, 3543 (1972).
21. S.A. Dikanov y Y.D. Tsetkov. *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*. CRC Press. Boca Raton, Florida (1992).
22. R.R. Ernst y W.A. Anderson. *Rev. Sc. Inst.*, **37**, 93 (1966).
23. E.L. Hahn. *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950).
24. R.J. Blume. *Phys. Rev.*, **109**, 1867 (1958).
25. J.P. Gordon y K.D. Browsers. *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 368 (1958).
26. W.B. Mims. *Proc. Roy. Soc. London*, **283**, 452 (1965).
27. E.R. Davies. *Phys. Lett.*, **A47**, 1 (1974).
28. A. Schweiger y G. Jeschke. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press. Oxford (2001).
29. J. Jeener. *Magn. Reson. Chem. Biol., Lect. Ampère Int. Summer Sch.*, 1971 (1975).
30. W.P. Aue, E. Bartholdi, y R.R. Ernst. *J. Chem. Phys.*, **64**, 2229 (1976).
31. R.P.J. Merks y R. De Beer. *J. Phys. Chem.*, **83**, 3319 (1979).
32. P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ y M. Mehring. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 279 (1986).
33. P. Höfer. en *Electron Magnetic Resonance of Disordered Systems*, Yordanov N.D., editor. World Scientific. Singapore (1991). Pag 1.
34. E.J. Reijerse, J. Shane, E. de Boer, P. Höfer y D. Collison. en *Electron Magnetic Resonance of Disordered Systems*, Yordanov N.D., editor. World Scientific. Singapore (1991). Pag 253.
35. D. Goldfarb, V. Kofman, J. Libman, A. Shanzer, R. Rahmatouline, S. Van Doorlaer y A. Schweiger. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7020 (1998); **122**, 1249 (2000).
36. G.L. Millhauser y J.H. Freed. *J. Chem. Phys.*, **81**, 37 (1984).
37. J. Gorcester, G.L. Millhauser y J.H. Freed. *Two-dimensional Electron Spin Resonance en Modern Pulse and Continuous-wave Electron Spin Resonance*. L. Kevan and M.K. Bowman, editores. John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1990).
38. S.E. Eaton y G.E. Eaton. *Electron Spin Resonance Imaging en Modern Pulsed and Continuous-wave Electron Spin Resonance*. L. Kevan y M.K. Bowman, editores. John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1990).
39. G.R. Eaton, S.S. Eaton y K. Ohno, editores. *EPR imaging and in vivo EPR*. CRC Press. Boca Raton, Florida (1991).
40. S. Geschwind. *Optical Techniques in EPR in Solids en Electron Paramagnetic Resonance*. S. Geschwind, editor. Plenum. N.Y. (1972).
41. J.M. Spaeth, J.R. Niklas y R.H. Bartram. *Structural Analysis of Point Defects in Solids*. Springer. Berlin (1992).
42. J.A. Weil, J.R. Bolton y J.E. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1994).
43. K. Möbius, M. Plato y W. Lubitz. *Phys. Rep.*, **87**, 171 (1982).
44. E.G. Janzen y D.L. Haire. *Two decades of Spin Trapping*, en *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol 1. D.D. Turner, editor. JAI Press. Greenwich, Connecticut. (1990).
45. K. Hoffman y A.T. Henderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4647 (1961).

46. E.G. Jansen y B.J. Blackburn. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4481 (1969).
47. A. Abragam y B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Dover Publications Inc. N.Y. (1980).
48. D.L. Griscom. *J. Non-Cryst. Solids.*, **40**, 211 (1980).
49. D.L. Griscom. *Glass: Sci. Technol.*, **48**, 151 (1990).
50. J.R. Pilbrow. *Appl. Magn. Reson.*, **6**, 161 (1994).
51. B. Henderson y J.E. Wertz. *Adv. Phys.*, **17**, 749 (1968).
52. H. Seidel y H.C. Wolf. *ESR and ENDOR Spectroscopy of Color Centers in Alkali Halide Crystals* en *Physics of Color Centers*. W.B. Fowler editor. Academic Press. N.Y. (1968).
53. J.J. Markham. *Sol. Stat. Phys., Supl.* **8**, Academic Press. N.Y. (1960).
54. A.E. Hughes y B. Henderson. *Color Centers in Simple Oxides*, en *Point Defects in Solids., Vol. 1 General and Ionic Crystals*. J.H. Crawford, Jr, y L.M. Slifkin, editores. Plenum. N.Y. (1972).
55. R.H. Silsbee. *Electron Paramagnetic Resonance of Color Centers* en *Electron Paramagnetic Resonance*. S. Geschwind, editor. Plenum. N.Y. (1972).
56. C.C. Klick. *Properties of Electron Centers*, en *Point Defects in Solids. Vol. 1 General and Ionic Crystals*. J.H. Crawford, Jr, y L.M. Slifkin, editores. Plenum, N.Y. (1972).
57. M.N. Kabler, *Hole Centers in Halide Lattices*, en *Point Defects in Solids. Vol. 1 General and Ionic Crystals*. J.H. Crawford, Jr, y L.M. Slifkin, editores. Plenum. N.Y. (1972).
58. W. Hayes y A.M. Stoneham. *Colour Centres* en *Crystals with the Fluorite Structure*. W. Hayes, editor. Oxford University Press. Oxford (1974).
59. A.M. Stoneham. *Theory of Defects in Solids. Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors*. Clarendon. Oxford (1975).
60. M. Moreno. *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 835 (1990).
61. J.M. Spaeth. *Application of Magnetic Resonance Techniques to the Study of Defects in Solids* en *Physical Methods of Chemistry. Vol V, Determination of structural features of crystalline and amorphous solids*. B.W. Rossister y J.F. Hamilton, editores. John Wiley and Sons. N.Y. (1990).
62. R. Alcalá. *Appl. Radiat. Isot.*, **11/12**, 1471 (1996).
63. J.H. de Boer., *Rec. Trav. Chim.*, **56** 301 (1937).
64. C.A. Hutchinson. *Phys. Rev.*, **75**, 1769 (1949).
65. C.A. Hutchinson y G.A. Noble. *Phys. Rev.*, **87**, 1125 (1952).
66. T.G. Castner y W. Känzig. *J. Phys. Chem Solids*, **3**, 178 (1957).
67. C.J. Delbecq, D. Smaller y P.H. Yuster. *Phys. Rev.*, **111**, 1235 (1958).
68. J.M. Spaeth y F. K. Koschnick. *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1 (1991).
69. H. Seidel. *Z. Physik*, **165**, 218 (1961); **165**, 239 (1961).
70. D. Griscom. *J. Non. Cryst. Solids*, **161**, 45 (1993).
71. S. Yamasi y J. Isoya. *J. Non. Cryst. Solids*, **166**, 169 (1993).
72. G. Kordas. *Phys. Chem. Glasses*. **41**, 325 (2000); **41**, 358 (2000); *J. Non.Cryst. Solids*, **281**, 133 (2001).
73. I.A. Shkrob, B.M. Tadjikov y A.D. Trifunac. *J. Non-Cryst. Solids*, **262**, 35 (2000).
74. P.B. Oliete, V.M. Orera y P.J. Alonso. *Phys Rev.*, **B53**, 3047-3054 (1996).
75. P.B. Oliete, V.M. Orera y P.J. Alonso. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 7179 (1996).
76. P.B. Oliete, V.M. Orera y P.J. Alonso. *Phys Rev.*, **B54**, 12099 (1996).
77. P.B. Oliete, V.M. Orera y P.J. Alonso. *Zeitschrit für physikalische chemie*, **201**, 349 (1997).
78. P.B. Oliete, V.M. Orera y P.J. Alonso. *Appl. Magn. Reson.*, **15**, 155 (1998).
79. A. Schweiger. *Appl. Magn. Reson.*, **5**, 233 (1993).
80. F.E. Mabbs y Collison. *Electron Paramagnetic Resonance of d-Transition Metal Compounds*. Elsevier. Amsterdam (1992).
81. F.E. Mabbs. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 313 (1993).
82. Y. Deligianniks, M. Louloudi y N. Hadjiliadois. *Coordin. Chem. Rev.*, **204**, 1 (2000).
83. M. Che y E. Giamello. *Application of the electron paramagnetic Resonance Technique to the Characterization of Catalytic Surfaces by means of Probe Molecules* en *Spectroscopic Analysis of Heterogeneous Catalysts, Part B*. J.L.G. Fierro, editor. Elsevier. Amsterdam (1990).
84. M. Che y E. Giamello. *Electron Paramagnetic Resonance* en *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid materials*. B. Imelik y J.C. Vedrine, editores. Plenum. N.Y. (1994).
85. J.C. Conesa. *Aplicaciones de la RPE en Estudios sobre Catálisis*. 2ª Escuela de Resonancia Paramagnética Electrónica. Granada (1997).
86. J. Owen y E.A. Harris *Pair Spectra and Exchange Interaction* en *Electron Paramagnetic Resonance*. S. Geschwind, editor. Plenum. N.Y. (1972).
87. A. Bencini y D. Gatteschi. *EPR of exchange Coupled Systems*. Springer. Berlin (1990).

88. D. Gatteschi. *Electron Spin Resonance of exchange coupled systems*, en *Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica*. T. Rojo, L. Lezama y J.M. Barandiarán, editores. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco. Lejona (1997).
89. C.P. Poole Jr y H.A. Farach. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **19**, 167 (1983).
90. A. Schweiger. *Struct. Bonding (Berlin)*, **51**, 1 (1982).
91. D. Rehorek. *Chem. Soc Rev.*, **20**, 341 (1991).
92. N.D. Jordanov, B. Veleva y R. Christov, *Appl. Magn. Reson.*, **10**, 439 (1996).
93. A. Jezierski, J. Drozd, M. Jerzykiewicz, Y. Chen and K.J. Kaye, *Appl. Magn. Reson.*, **14**, 275 (1998).
94. P.O. Kinell, B. Rånby V. Runnstrom-Reio, editores. *ESR Applications to Polymeric Resaearch*. Wiley Interscience. N.Y. (1973).
95. B. Rånby y J.F. Rabek. *ESR Spectroscopy in Polymer Research*. Springer. Berlin (1977).
96. M.P. Stevens. *Polymer chemistry. An Introduction*. Oxford University Press. Oxford (1999).
97. P. Calle. *Aplicaciones de la Espectroscopia RPE en Ciencia de Polímeros*. 3ª Escuela de Resonancia Paramagnética Electrónica. Burgos (2001).
98. R.F. Boyer y S.E. Keinath, editores. *Molecular Motion in Polymers by ESR*. Harwood Academic. N.Y. (1980).
99. G.G. Cameron y I.G. Davidson in *Polymer Spectroscopy*. A.H. Fawcett, editor. Wiley. N.Y. (1996). Cap. 9.
100. M.M. Dorio. *Polymer Studies en Multiple Electron Resonance Spectroscopy*. M. Dorio y J.H. Freed, editores. Plenum. N.Y. (1979).
101. H. Thomann y H. Jin. *Soliton Spin Dynamics in Polyacetylene probed by Electron Spin Echo en Pulsed EPR: A new field of applications*. C.P. Keijers, E.J. Reijerse y J. Schmidt, editores. North-Holland. Amsterdam (1989).
102. P.G. de Gennes y Prost. *The Physics of the Liquid Crystals*. 2ª edition. Clarendon Press. Oxford (1993).
103. F. Reinitzer. *Monatsh. Chem.*, **9**, 421 (1888).
104. G.R. Luckhurst. *Magnetic Resonance Spectroscopy of Liquid Crystals. Non-Amphiphilic Systems en Liquid Crystals and Plastic Crystals, Vol 2*. G.W. Gray y P.A. Winsor, editores. Ellis Horwood. N.Y. (1974).
105. L. Monnerie, F. Laupetre y C. Noel. *Liq. Cryst.*, **3**, 1 (1988).
106. P.L. Nordio y P. Busolin. *J. Chem. Phys.*, **55**, 5485 (1971).
107. P.L. Nordio, G. Rigatti y U. Segre. *J. Chem. Phys.*, **56**, 2117 (1972).
108. C.F. Polnaszek, G.V. Bruno y J.H. Feed. *J. Chem. Phys.*, **58**, 3185 (1973).
109. J.H. Freed, A. Nayeem y S.B: Rananavare. en *The molecular dymnamics of liquid crystal*. G.R. Luckhurst and C.A. Vencini, editores. NATO ASI Series C.431. Kluwer. Dordrecht (1994). Capítulos 12 a 15.
110. G. Limblom, L.B.Å Johansson, G. Wikander y P.O. Eriksson. *Spectroscopic studies on structure and dynamics of lyotropic crystals: cubic and reversed hexagonal phases and lipid vesicles en The molecular dynamics of liquid crystals*. G.R. Luckhurst and C.A. Vencini, editores, NATO ASI Series C.431. Kluwer. Dordrecht (1994).
111. A.M. Giroud-Godquin y P.M. Maitlis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 375 (1991).
112. D.W. Bruce. *Metal-containing Liquid Crystals en Inorganic Materials*. D.W. Bruce y D. O'Hare, editores. Wiley. N.Y. (1992).
113. S.A. Hudson y P.M. Maitlis. *Chem. Rev.*, **93**, 861 (1993).
114. P.J. Alonso, *Electron Paramagnetic Resonance of Paramagnetic Metallomesogens en Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*. J.L. Serrano, editor. VCH. Weinheim (1991).
115. P.J. Alonso y J.I. Martínez. *Measurements of Paramagnetic Properties en Physical Properties of Liquid Cristal: Nematics*. D. Dunmur, A. Fukuda y G.R. Luckhurst, editores. EMIS data reviews series 25. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers. London (2000).
116. G.R. Luckhurst y R.N. Yeates. *J. Chem. Soc. Fadarady Trans. 2*, **72**, 996 (1976).
117. B. Commoner, J. Townsend y G.E. Pake, *Nature*, **174**, 689 (1954).
118. G. Palmer. *Electron paramagnetic resonance of Metalloproteins*, en *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry. Spectroscopy and Magnetism*. L. Que, editor. University Science Books. Sausalito, California (2000).
119. A.J. Hoff (editor). *Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry*. Elsevier. Amsterdam (1989).
120. M. Medina y R. Cammack. *Espectroscopia de Resonancia Paramagnética en Sistemas Biológicos*, en *Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica*. T. Rojo, L. Lezama y J.M. Barandiarán, editores. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco. Lejona (1997).
121. M. Medina. *Aplicaciones de la Espectroscopia RPE en Bioquímica*. 3ª Escuela de Resonancia Paramagnética Electrónica. Burgos (2001).

122. N.D. Chasteen y P.A. Snetsinger. *ESEEM and ENDOR Spectroscopy*, en *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry. Spectroscopy and Magnetism*. L. Que, editor. University Science Books. Sausalito, California (2000).
123. D. March y L.I. Horváth. *Spin label studies of the structure and dynamics of lipids and protein in membranes*, en *Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry*. A.J. Hoff, editor. Elsevier. Amsterdam (1989).
124. D. March y L.I. Horváth. *Biochim. Biophys. Acta*, **1376**, 267 (1998).
125. D. March. *Biosci. Rep.*, **19**, 253 (1999).
126. A. Ligeza, A.N. Tikhonov, J.S. Hyde, W.K. Subczynski, *Biochim. Biophys. Acta* **1365**, 453 (1998).
127. M.G. Goldfeld y L.A. Blumenfeld, *Bull. Magn. Reson.*, **1**, 66 (1979).
128. C.P. Scholes. *ENDOR of Hemes and Hoemoproteins*, en *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*. M. Dorio y J.H. Freed, editores. Plenum. N.Y. (1979).
129. R.H. Sands. *ENDOR y ELDOR on Iron-Sulfur Proteins*, en *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*. M. Dorio y J.H. Freed, editores. Plenum. N.Y. (1979).
130. R. Cammack y L.E. Cooper. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Iron complexes and Iron-containing proteins* en *Methods in enzymology, Metallobiochemistry, part C*, 227, 353 (1993).
131. J.E. Wertz y J.R. Bolton. *Electron Spin Resonance, Elementary theory and Practical Applications*. McGraw Hill. N.Y. (1972) cap 14.
132. C.F. Mulks, C.P. Scholes, L.C. Dickinson y A. Lapidot. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1645 (1979).
133. C.P. Scholes, K.M. Falkowski, S.Chen y J. Bank. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1660 (1986).
134. W.R. Duhan, G. Palmer, R. H. Sands y A.J. Barden. *Biochim. Biophys. Acta*, **253**, 373 (1971).
135. H.C. Box. *Radiation Biophysics*, en *Multiple Electron Resonance Spectroscopy*. M. Dorio y J.H. Freed, editores. Plenum. N.Y. (1979).
136. C. Courderot-Masuyer, J.J. Lahet, B. Verges, J.M. Brun y L. Rochette. *Cell. Mol. Biol.*, **46**, 1397 (2000).
137. M.T. Santini, E. Straface, A. Cipri, M. Peverini, M. Santulli y W. Malorni. *Haemostasis*, **27**, 201 (1997).
138. J.S. Armstrong, M. Rajasekaran, W. Chamulitrat, P. Gatti, W.J. Hellstrom y S.C. Sikka. *Free Radical Bio. Med.* **26**, 869 (1999).
139. S. Fujii, Y. Suzuki, T. Yoshimura y H. Kamada. *Am. J. Physiol. Gastro. Liver Physio.*, **37**, G857 (1998).
140. H. Yokoyama, Y.J. Lin, O. Itoh, Y. Ueda, A. Nakajima, T. Ogata, T. Sato, H. Ohyanishiguchi y H. Kamada. *Free Radical Bio. Med.*, **27**, 442 (1999).
141. G. Sersa, M Krzic, M. Sentjurc, T. Ivanusa, K. Beravs, M. Cemazar, M. Auersperg, H.M. Swartz. *Cancer Res.*, **61**, 4266 (2001).
142. C. Renfrew y P. Van. *Arqueología, teorías, métodos y práctica*. Akal. Torrejón de Ardoz (1993).
143. M. Ikeya. *New Applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific. Singapore (1993).
144. M. Ikeya. *Appl. Magn. Reson.*, **7**, 237 (1994).
145. R. Grün. *Electron Spin Resonance dating in Chronometric Dating in Archeaeology*. R.E. Taylor y M.J. Aitken, editores. Plenum Press. N.Y. (1997). Pag. 217-260.
146. R. Grün. *Radiation in Art and Archeometry*. Elsevier Science B.V, Londres (2000).
147. M.J. Aitken. *Rep. Prog. Phys.*, **62** 1333 (1999).
148. L. Lezama. *Datación por espectroscopia RPE*. 3ª Escuela de Resonancia Paramagnética Electrónica. Burgos (2001).
149. W.W. Bradshaw, D.G. Cadena, F.W. Crawford y H.A. Spetzler. *Radia. Res.*, **171**, 11 (1962).
150. D.F. Regulla, U. Deffner. *IAEA-SM-272*. **39**, 221 (1982).
151. T. Kojima, R. Tanaka, Y. Morita, T. Seguchi. *Appl. Radiat. Isot.* **37**, 517 (1986).
152. A.S. Marfunin. *Spectroscopy, Luminiscence and radiation Centres in Minerals*. Springer. Berlin (1979).
153. M. Ikeya, J. Miyajima y S. Okajima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L699 (1984)
154. J.E. Aldrich y B. Pass. *Health Phys.*, **54**, 469 (1988).
155. J. Raffi y P. Stocker, *Appl. Magn. Reson.*, **10**, 357 (1996).
156. E.M. Stewart. *Appl. Magn. Reson.*, **10**, 375 (1996).
157. W. Stachowicz, *Appl. Magn. Reson.*, **14**, 337 (1998).
158. M.L. Andersen, H. Outtrup y L.H. Skibsted. *J. Agricut. & Foods Chem.*, **48**, 3106 (2000).
159. D. Barr *Bruker EPR Application Note* (2000).
160. D. Barr , G. Reynhot y J. Guzinski. *Bruker Report*, **148**, 16 (2000).
161. M.K. Thomsen, D. Kristensen y L.H. Skibsted. *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **77**, 725 (2000).
162. L. McLaughlin, R.D. Jarnett y T.A.Olejniak. *Perservation of Food by Ionizing radiations*. E.S. Josephson y M.S. Peterson, editores. CRC Press. Boca Raton, Florida (1982).
163. Joint FAO/IAEA/WHO expert committee, *Wholesomeness of Irradiated Food*, WHO, Ginebra, n° 659 (1981).

164. CEN/TC Final draft prEN 1786. *Foodstuffs-Detection of irradiated Food Containing Bone. Method by ESR Spectroscopy* 1996.
165. CEN/TC Final draft prEN 1787. *Foodstuffs-Detection of irradiated Food Containing Cellulose. Method by ESR Spectroscopy* 1996.
166. R. Alcalá, P.J. Alonso y R. Cases. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**, 4693 (1983).
167. V.M. Orera, R. Alcalá y P.J. Alonso. *Sol. Stat. Comm.*, **50**, 665 (1984).
168. P.J. Alonso y R. Alcalá. *phys. stat. sol.*, (b) **128**, K153 (1985).
169. E. Zorita, R. Alcalá y P.J. Alonso. *Sol. Stat. Comm.*, **56**, 61 (1985).
170. M.L. Sanjuán y V.M. Orera. *J. Chem. Phys.*, **85**, 4254 (1986).
171. V.M. Orera y Y. Chen. *Phys. Rev.*, **B36**, 5576 (1987).
172. E. Zorita, P.J. Alonso, R. Alcalá, J.M. Spaeth y H. Soethe. *Sol. Stat. Commun.*, **66**, 773 (1988).
173. B. Villacampa, R. Alcalá, P.J. Alonso y J.M. Spaeth. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, 747 (1993).
174. B. Villacampa, R. Cases, V.M. Orera y R. Alcalá. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 263 (1994).
175. B. Villacampa, R. Cases y R. Alcalá. *Rad. Eff. and Def. Solids.*, **135**, 157 (1995).
176. P.J. Alonso, R. Alcalá, J. Casas-González, R. Cases y V.M. Orera. *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, 1185 (1989).
177. V.M. Orera, R.I. Merino, Y. Chen, R. Cases y P.J. Alonso. *Phys. Rev.*, **B42**, 9782 (1990).
178. R.I. Merino, V.M. Orera, R. Cases y M.A. Chamarro. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **3**, 8491 (1991).
179. R.I. Merino y V.M. Orera. *Solid State Ionic*, **76**, 97 (1995).
180. R.I. Merino, V.M. Orera, E.E. Lomonova y S.K.H. Batygov. *Phys. Rev.*, **B53**, 6150 (1995).
181. R.I. Merino, V.M. Orera, O. Povill, W. Assmus y E.E. Lomonova. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1579 (1997).
182. R. Alcalá, P.J. Alonso y B. Sobolev. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **119-121**, 243 (1991).
183. A.B. Arauzo, R. Alcalá y P.J. Alonso. *Appl. Magn. Reson.*, **12**, 375 (1997).
184. F. Lahoz, P.J. Alonso, B. Villacampa y R. Alcalá. *Rad. Eff. and Def. Solids.*, **135**, 163 (1995).
185. F. Lahoz, R. Alcalá, Th. Pawlick y J.M. Spaeth. *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 7355 (1996).
186. J.I. Martínez, M.A. Buñuel, R. Cases y P.J. Alonso. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 9175 (1997).
187. V.M. Orera y M.L. Sanjuán. *Phys. Rev.*, **B33**, 3058 (1986).
188. M.L. Sanjuán y V.M. Orera. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, 67 (1986).
189. M.L. Sanjuán y V.M. Orera. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**, 5177 (1987).
190. V.M. Orera, M.L. Sanjuán y M.M. Abragam. *J. Chem. Phys.*, **88**, 2976 (1988).
191. M.L. Sanjuán y V.M. Orera. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 2941 (1988).
192. V.M. Orera, P.J. Alonso, M.L. Sanjuán y R. Alcalá. *Phys. Rev.*, **B39**, 7928 (1989).
193. M.L. Sanjuán, V.M. Orera y P.J. Alonso. *Phys. Rev.*, **B42**, 7754 (1990).
194. V.M. Orera y M.L. Sanjuán. *Rad. Eff. and Def. Solids*, **119-121**, 37 (1991).
195. P.J. Alonso, J. Casas González, H.W. den Hartog y R. Alcalá. *Phys. Rev.*, **B27**, 2722 (1983).
196. P.J. Alonso y R. Alcalá. *phys. stat. sol.*, (b) **127**, K77 (1985).
197. R. Alcalá, P.J. Alonso, V.M. Orera y H.W. den Hartog. *Phys. Rev.*, **B32**, 4158 (1985).
198. P.J. Alonso, E. Zorita y R. Alcalá. *J. Phys. Chem. Sol.*, **46**, 1351 (1985).
199. V.M. Orera, R. Alcalá y P.J. Alonso. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, 607 (1986).
200. R. Cases, P.J. Alonso, R. Alcalá y J.M. Spaeth. *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, **16**, 289 (1987).
201. J.I. Peña, P.J. Alonso y R. Alcalá. *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 273 (1988).
202. V.M. Orera, P.J. Alonso y R. Alcalá. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**, 783 (1983).
203. V.M. Orera, M.L. Sanjuán y P.J. Alonso. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, 4763 (1986).
204. E. Zorita, P.J. Alonso y R. Alcalá. *Phys. Rev.*, **B35**, 3116 (1987).
205. R. Alcalá, E. Zorita y P.J. Alonso. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 461 (1988).
206. B. Villacampa, J. Casas-González, R. Alcalá y P.J. Alonso. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **3**, 8281 (1991).
207. B. Villacampa, R. Alcalá, P.J. Alonso, M. Moreno, M.T. Barriuso y J.A. Aramburu. *Phys. Rev.*, **B49**, 1039 (1994).
208. R. Cases, R. Alcalá y D.C. Tran. *J. Non-Cryst. Sol.*, **87**, 93 (1986).
209. R. Alcalá, R. Cases, P.J. Alonso y V.M. Orera. *Mat. Res. Bull.*, **26**, 1019 (1991).
210. V.M. Orera, M.L. Sanjuán y Y. Chen. *Phys. Rev.*, **B42**, 7604 (1990).
211. V.M. Orera, M.L. Sanjuán y Y. Chen. *Rad. Eff. and Def. Solids*, **119-121**, 945 (1991).
212. V.M. Orera, R.I. Merino, Y. Chen, R. Cases y P.J. Alonso. *Rad. Eff. and Def. Solids*, **119-121**, 907 (1991).
213. P.J. Alonso, J.I. Peña y R. Alcalá. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 6029 (1988).
214. R. Alcalá, J.I. Peña y P.J. Alonso. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 8217 (1989).
215. A.B. Arauzo, V.M. Orera y P.J. Alonso. *J. Phys. Chem. Solids.*, **57**, 1861 (1996).
216. P.J. Alonso, y A.B. Arauzo. *J. Phys. Chem. Solids.*, **59**, 923 (1998).
217. R. Alcalá, E. Zorita, P.J. Alonso, Th. Hangleiter y J.M. Spaeth. *Sol. Stat. Commun.*, **68**, 167 (1988).

218. R. Alcalá, E. Zorita y P.J. Alonso. *Phys. Rev.*, **B38**, 11156 (1988).
219. P.J. Alonso, R. Alcalá y J.M. Spaeth. *Phys. Rev.*, **B41**, 10902 (1990).
220. F. Lahoz, P.J. Alonso, R. Alcalá, T. Pawlik y J.H. Spaeth. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 8637 (1995).
221. F. Lahoz, B. Villacampa y R. Alcalá. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 881 (1997).
222. F. Lahoz, B. Villacampa, R. Alcalá, C. Marquina y R. Ibarra. *Phys. Rev.*, **B55**, 8148 (1997).
223. F. Lahoz, B. Villacampa y R. Alcalá. *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 981 (1998).
224. S. Isder, M. Averous, Y. Shaphira, V. Vindilatti, A.N., Asimov, N.F. Oliveira Jr., V.M. Orera y Damianiuk. *Phys. Rev.*, **B51**, 15211 (1995).
225. M. Chourio, A.B. Vicent, V. Sagredo, P. Silva y R. Alcalá. *Crist. Res. Technol.*, **31**, 667 (1996).
226. T.A. Murphy, Th Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá y J. M Spaeth. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1975 (1996).
227. C. Cativiela, J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, F. Figueras, L.C. de Menorval y P.J. Alonso. *J. Catal.*, **137**, 394 (1992).
228. P.J. Alonso, J.M. Fraile, J. García, J.I. García, J.I. Martínez, J.A. Mayoral y M.C. Sánchez. *Langmuir*, **16**, 5607 (2000).
229. P.J. Alonso, J.I. Martínez, J.I. García, J.M. Fraile, J.A. Mayoral, M.C. Sánchez y J. García. *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.*, **39**, 552 (2000).
230. P.J. Alonso, G. Antorrena, J.I. Martínez, F. Palacio, J. Rawson y J.N.B. Smith. *Appl. Magn. Reson.*, **20**, 231 (2001).
231. P.J. Alonso, M. Marcos, J.I. Martínez, V.M. Orera, M.L. Sanjuán y J.L. Serrano. *Liq. Cryst.*, **13**, 585 (1993).
232. P.J. Alonso, M. Marcos, J.I. Martínez, J.L. Serrano y T. Sierra. *Adv. Mat.*, **6**, 667 (1994).
233. J.I. Martínez, D.W. Bruce, D.J. Price y P.J. Alonso. *Liq. Cryst.*, **19**, 127 (1995).
234. J.I. Martínez, M. Marcos, J.L. Serrano, V.M. Orera y P.J. Alonso. *Liq. Cryst.*, **19**, 603 (1995).
235. L. Oriol, P.J. Alonso, J.I. Martínez, M. Piñol y J.L. Serrano. *Macromolecules*, **27**, 1869 (1994).
236. P.J. Alonso, J.I. Martínez, L. Oriol, M. Piñol y J.L. Serrano. *Adv. Mat.*, **6**, 663 (1994).
237. E. Campillos, M. Marcos, J.L. Serrano, P.J. Alonso y J.I. Martínez. *J. Mat. Chem.*, **6**, 533 (1996).
238. P. Cerrada, L. Oriol, M. Piñol, J.L. Serrano, P.J. Alonso, J.A. Puértolas, I. Iribaren y S. Muñoz-Guerra. *Macromolecules*, **32**, 3565 (1999).
239. P.J. Alonso y J.I. Martínez. *Liq. Cryst.*, **21**, 597 (1996).
240. P.J. Alonso, J.I. Martínez y V.M. Orera. *Liq. Cryst.*, **26**, 649 (1999).
241. P.J. Alonso, R. Alcalá, R. Usón y J. Forniés. *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 975 (1991).
242. M.P. García, M.V. Jiménez, L.A. Oro, F.J. Lahoz y P.J. Alonso. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1527 (1992).
243. R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, R. Garde y P.J. Alonso. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1837 (1995).
244. P.J. Alonso, L.R. Falvello, J. Forniés, M.A. García-Montforte, A. Martín B. Menjón y G. Rodríguez. *Chem Com.*, 1721 (1998).
245. M.A. Casado, J.J. Pérez-Torrente, J.A. López, M.A. Ciriano, P.J. Alonso, F.J. Lahoz y L.A. Oro. *Inorg. Chem.*, **40**, 4785 (2001).
246. P.J. Alonso, J. Forniés, M.A. García-Montforte, A. Martín y B. Menjón. *Chem. Comm.*, 2138 (2001).
247. Yruela, G. Montoya, P.J. Alonso y R. Picorel. *J. Biol. Chem.*, **266**, 22847 (1991).
248. G. Montoya, R. Cases, R. Rodríguez, M. Aured y R. Picorel. *Biochemistry*, **33**, 11798 (1994).
249. A. Borruel, M.L. Peleato, V.M. Orera, C. Gómez-Moreno y M.F. Fillat. *Analytical Biochemistry*, **218**, 255 (1994).
250. I. Yruela, J.J. Pueyo, P.J. Alonso y R. Picorel. *J. Biol. Chem.*, **271**, 27408 (1996).
251. I. Yruela, M. Alfonso, I. García-Rubio, J.I. Martínez, R. Picorel y P.J. Alonso. *Biochim. Biophys. Acta.*, **1515**, 55 (2001).
252. J.I. Martínez, P.J. Alonso, C. Gómez-Moreno y M. Medina. *Biochemistry*, **36**, 15526 (1997).
253. M. Medina, A. Lostao, J. Sancho, C. Gómez-Moreno, R. Cammack, P.J. Alonso y J.I. Martínez. *Biophysical J.*, **77**, 1712 (1999).