

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

SFI 5800 Espectroscopia Física

Ressonância Magnética Nuclear

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Ressonância Magnética Nuclear

Nos núcleos onde o número de neutrons é par e o número de protons também é par, **não** possuímos **momento magnético nuclear**. Exemplos: ${}^4\text{He}$ (2p, 2n), ${}^{12}\text{C}$ (6p,6n) e ${}^{16}\text{O}$ (8p,8n).

O momento magnético nuclear μ é prporcional ao spin nuclear I :

$$\mu = \gamma \hbar I$$

A constante γ é chamada de fator giromagnético, sendo uma característica de cada núcleo. Para o proton, por exemplo, $\gamma = 42.576 \text{ MHz/T} = 2.675 \times 10^4 \text{ Gauss}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. A tecnica de RMN se aplica ao estudo de núcleos com momento magnético não nulo, ou seja, com spin $I \neq 0$. Estes núcleos se comportam como pequenos ímãs. A aplicação de um campo magnético afeta os níveis de energia de spin permitindo observar, em ressonância, os espectros resultantes das transições entre estes níveis.

Níveis de energia dos núcleos num campo magnético

A interação do momento magnético μ com um campo magnético H_0 é descrita pelo hamiltoniano:

$$H = -\mu H_0$$

Considerando o campo magnético na direção z: $H = -\mu_z H_0 = -\gamma \hbar I_z H_0$

Onde μ_z é o momento magnético ao longo do eixo z. O operador I_z tem autovalores $m\hbar$, ($m = I, I-1, \dots, -I$). Aplicando o hamiltoniano aos estados de spin (I, m)

$$H|I, m\rangle = -\gamma \hbar H_0 I_z |I, m\rangle = -\gamma \hbar H_0 m |I, m\rangle$$

Num campo magnético na direção z, as $(2I + 1)$ componentes tem energias diferentes:

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m$$

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Consideremos um spin nuclear $I = 1/2$. Neste caso, $m = +1/2$ e $-1/2$. A separação entre estes dois níveis é

$$\Delta E = -\gamma \hbar H_0$$

Se a amostra é exposta a radiação de frequência ω de forma que:

$$\hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0$$

Observaremos a absorção de energia correspondente a transição entre os níveis de spin $1/2$ e $-1/2$ quando se satisfaz a **condição de ressonância**:

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

Esta é a frequência de precessão dos spins no campo, ou **freq. de Larmor**.

Exemplo: a frequência de ressonância do núcleo ^1H de uma amostra colocada num campo magnético de 1 Tesla será $\omega_0 = 42.576 \text{ MHz}$ (banda RF)

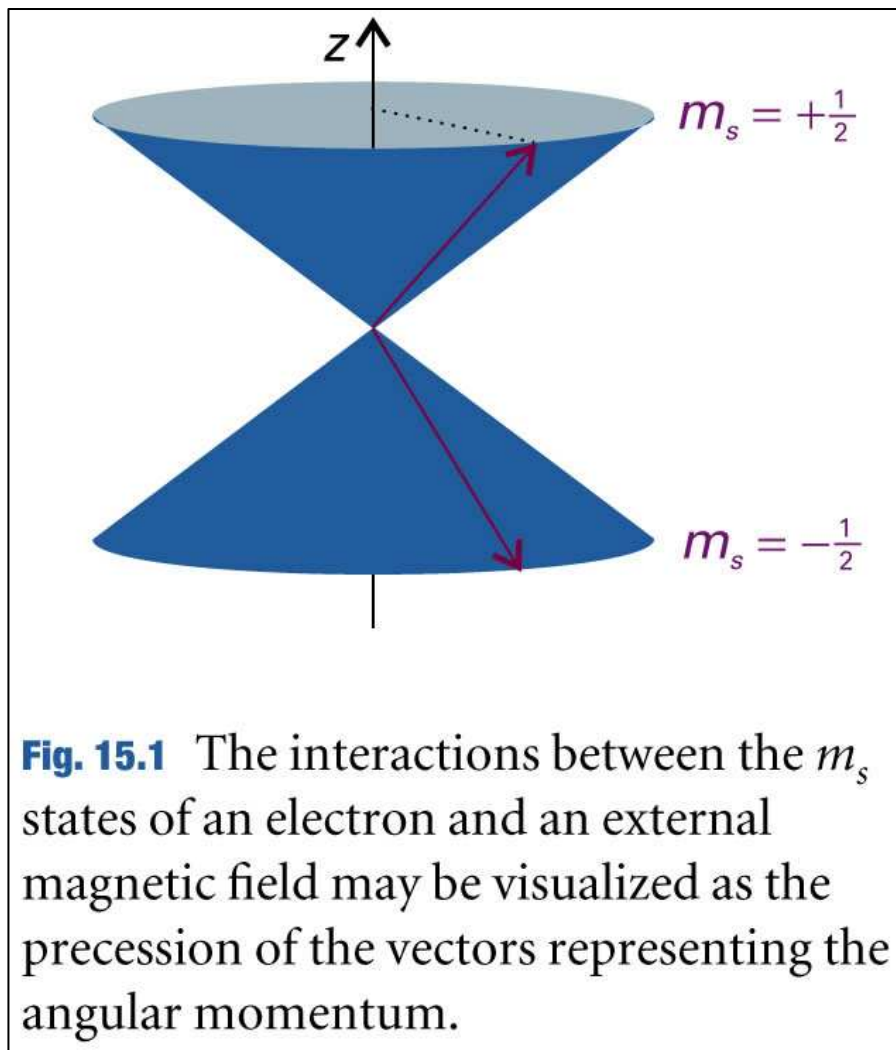
Table 15.2 Nuclear spin properties

Nuclide	Natural abundance %	Spin I	Magnetic moment μ/μ_N	g-value	$\gamma/(10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1})$	NMR frequency at 1 T, ν/MHz
$^1_0\text{n}^*$		$\frac{1}{2}$	-1.9130	-3.8260	-18.324	29.164
^1_1H	99.9844	$\frac{1}{2}$	2.792 85	5.5857	26.752	42.576
^2_1H	0.0156	1	0.857 44	0.857 45	4.1067	6.536
$^3_1\text{H}^*$		$\frac{1}{2}$	2.978 96	-4.2553	-20.380	45.414
$^{10}_5\text{B}$	19.6	3	1.8006	0.6002	2.875	4.575
$^{11}_5\text{B}$	80.4	$\frac{3}{2}$	2.6886	1.7923	8.5841	13.663
$^{13}_6\text{C}$	1.108	$\frac{1}{2}$	0.7024	1.4046	6.7272	10.708
$^{14}_7\text{N}$	99.635	1	0.403 76	0.403 56	1.9328	3.078
$^{17}_8\text{O}$	0.037	$\frac{5}{2}$	-1.893 79	-0.7572	-3.627	5.774
$^{19}_9\text{F}$	100	$\frac{1}{2}$	2.628 87	5.2567	25.177	40.077
$^{31}_{15}\text{P}$	100	$\frac{1}{2}$	1.1316	2.2634	10.840	17.251
$^{33}_{16}\text{S}$	0.74	$\frac{3}{2}$	0.6438	0.4289	2.054	3.272
$^{35}_{17}\text{Cl}$	75.4	$\frac{3}{2}$	0.8219	0.5479	2.624	4.176
$^{37}_{17}\text{Cl}$	24.6	$\frac{3}{2}$	0.6841	0.4561	2.184	3.476

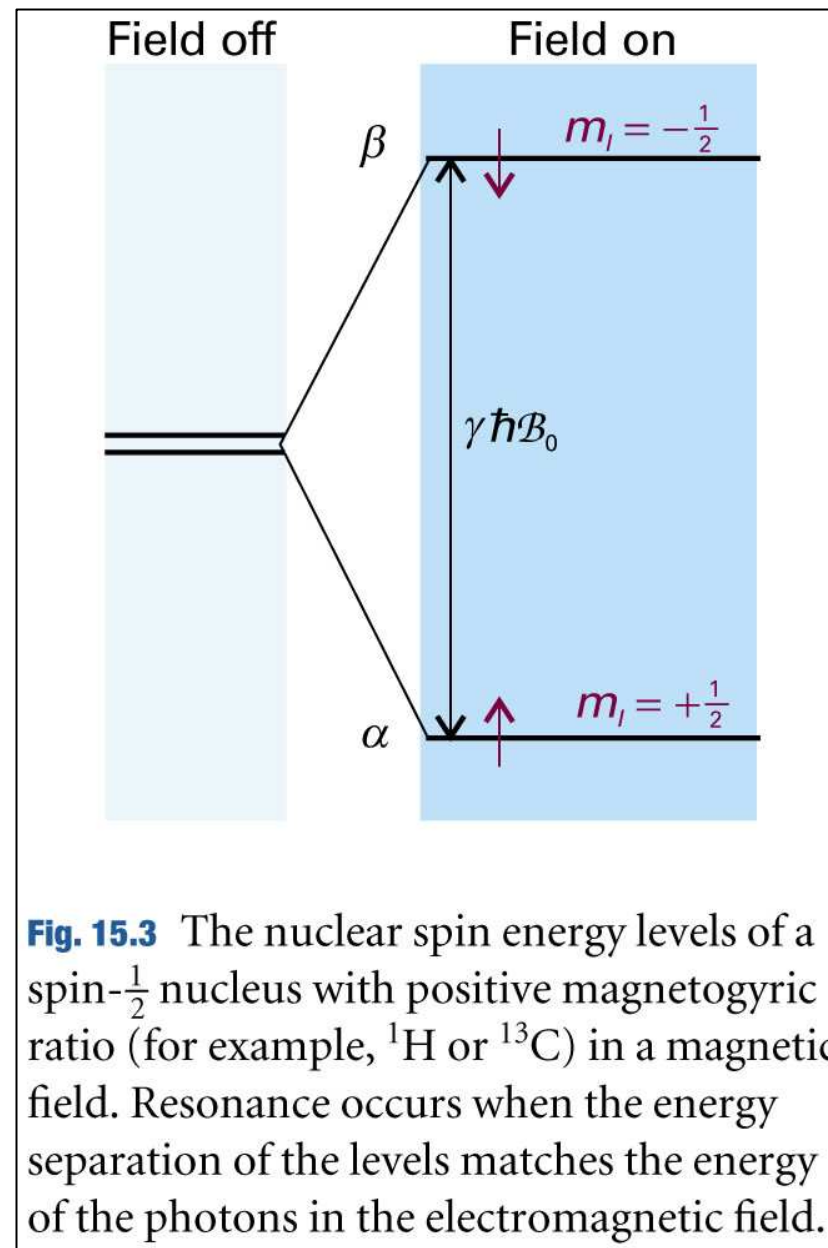
* Radioactive.

μ is the magnetic moment of the spin state with the largest value of m_I ; $\mu = g_I \mu_N I$ and μ_N is the nuclear magneton (see inside front cover).

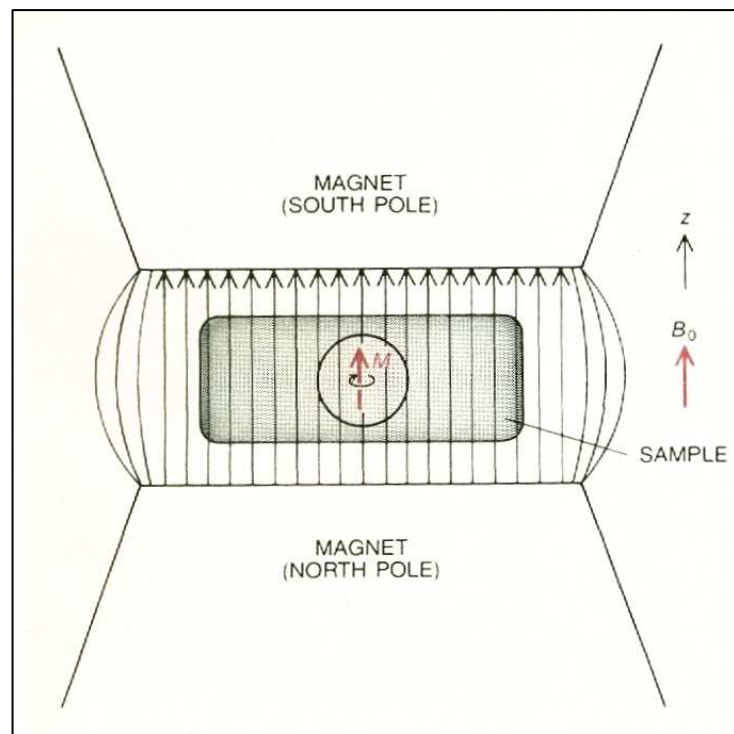
Data: KL and HCP.



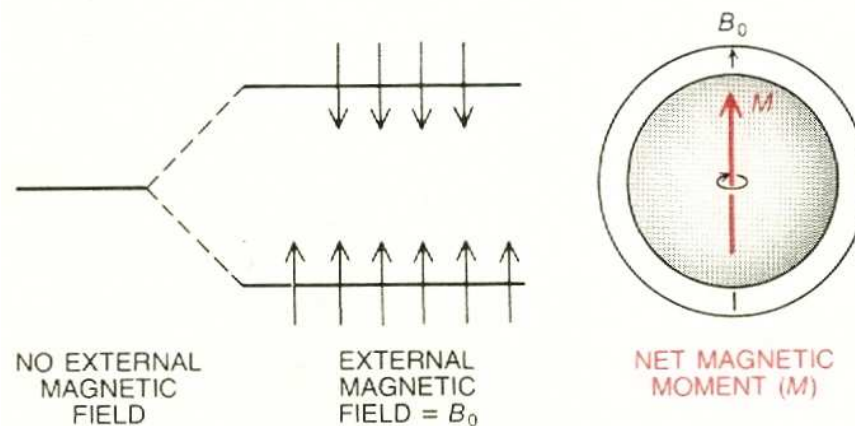
Atkins & de Paula, *Físico Química*



Amostra num campo magnético: desdobramento dos níveis de energia de spin



(spin $I = \frac{1}{2}$)



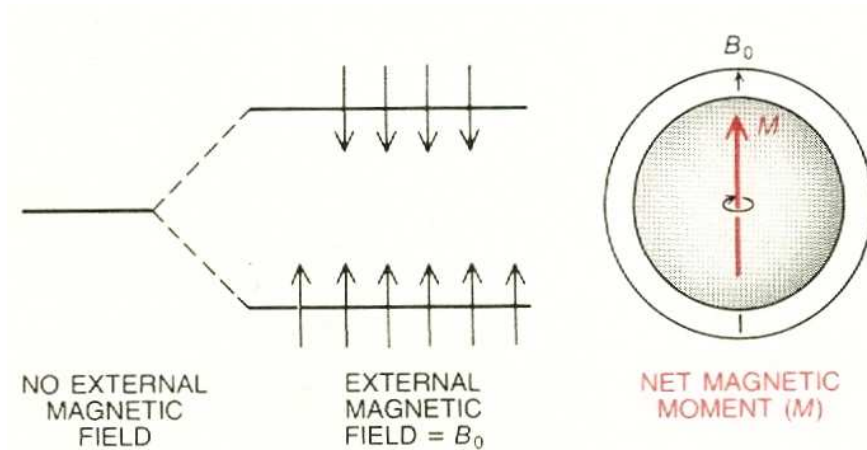
Consideremos uma amostra contendo protons (^1H) num campo de 14 kGauss

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \approx (2.675 \times 10^4)(1 \times 10^{-34})(14 \times 10^3) = 3.8 \times 10^{-26} \text{ J}$$

A razão das populações nos dois níveis: $\frac{n_1}{n_0} \propto e^{-\Delta E / k_B T} \approx 10^{-5}$

Amostra num campo magnético: desdobramento dos níveis de energia de spin

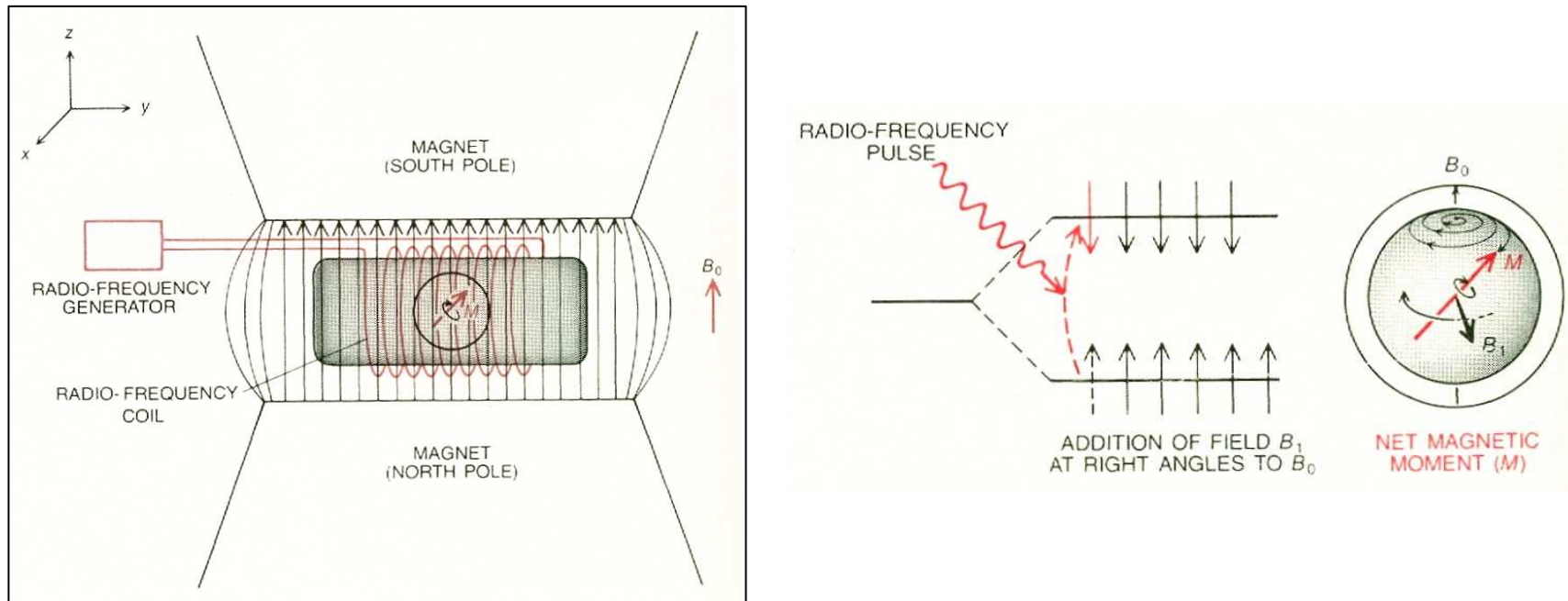
(spin $I = \frac{1}{2}$)



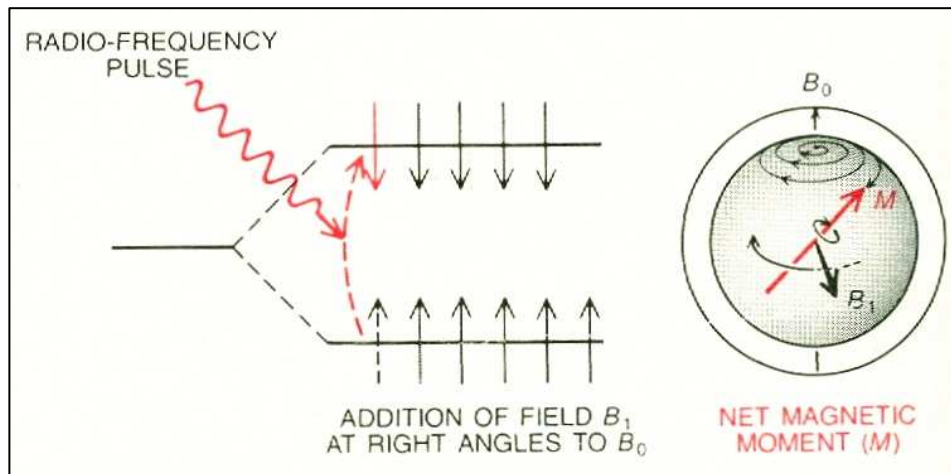
Numa amostra macroscópica num campo B_0 , a diferença entre as populações dos estados α ($m = \frac{1}{2}$) e β ($m = -\frac{1}{2}$) para um núcleo de spin $I = \frac{1}{2}$ determina um **momento magnético total** (ou uma magnetização resultante) $M = \Sigma\mu$ alinhada com B_0 (direção z).

Pykett: *Scientific American* **246** (5) 54 (may 1982)

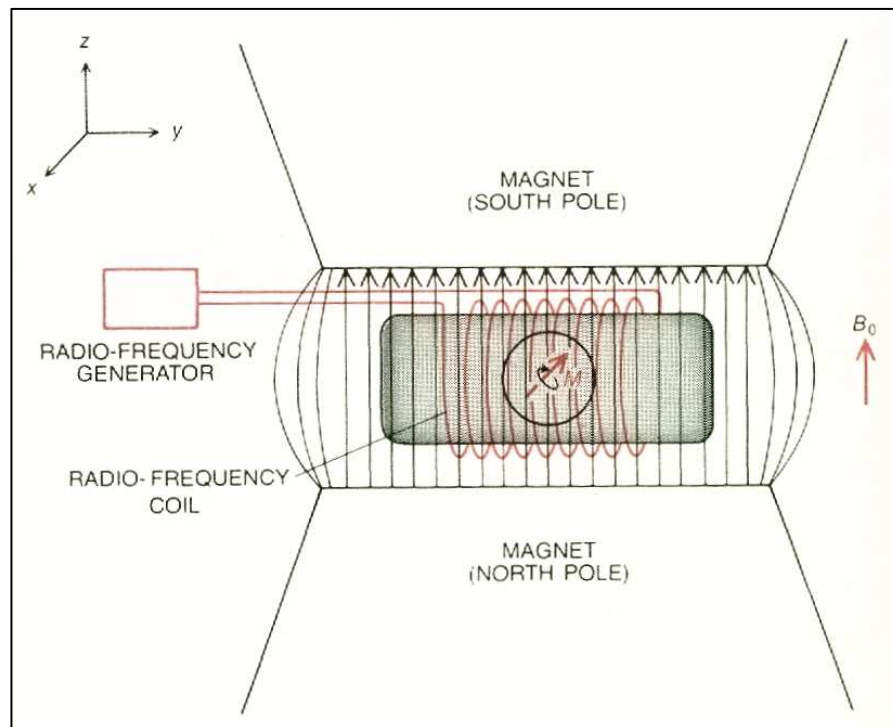
Aplicação de um campo de RF na frequência de Larmor



As frequências de Larmor dos núcleos nos campos normalmente empregados nos laboratórios localizam-se na região de radiofrequência (RF). A absorção ressonante ocorre quando a condição de ressonância $\omega_0 = \gamma H_0$ é satisfeita. Ou seja, a transição entre os dois níveis de spin ($m_l : \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$) ocorre exatamente na frequência de Larmor $\omega_0 = \omega_L$.

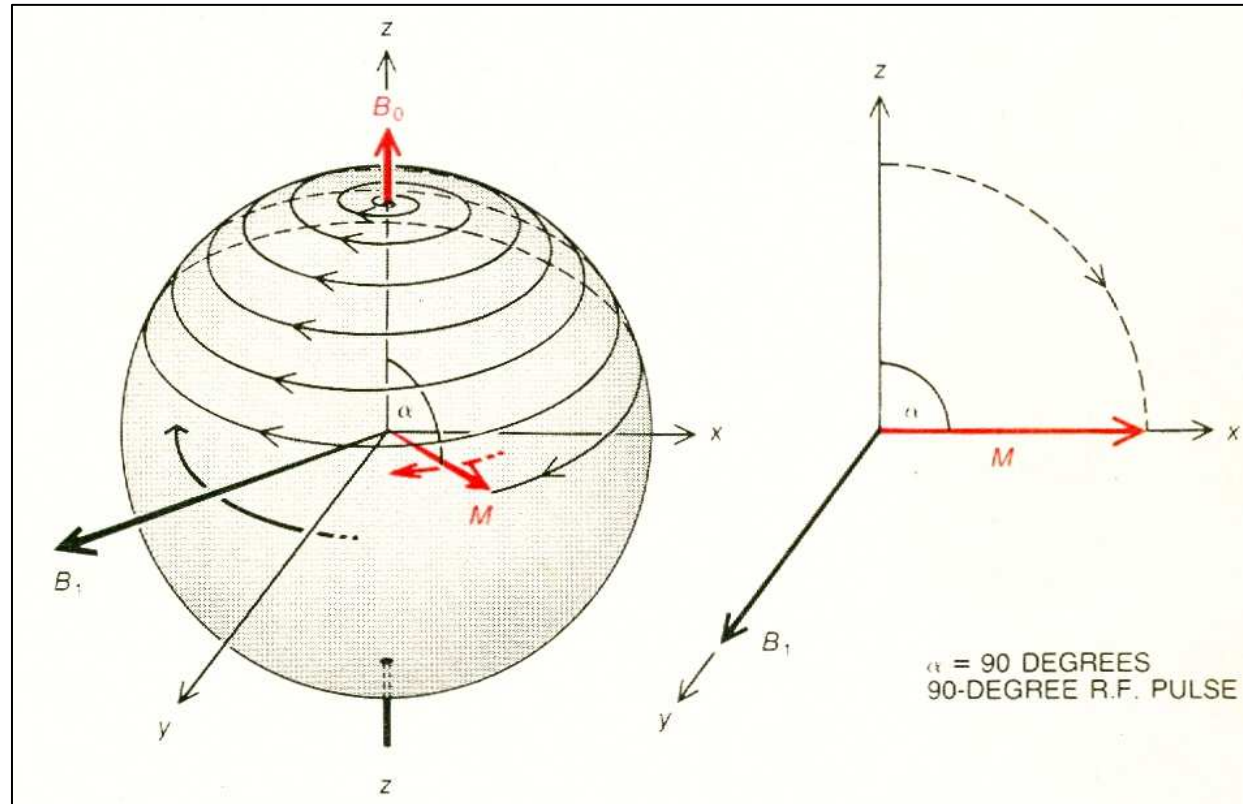


O pulso de radiofrequência gera um campo rotante (B_1) com frequência ω_0 . A interação entre B_1 e o momento magnético total M desloca este vetor da direção z de um pequeno ângulo θ . Dado que B_1 roda em torno de B_0 com frequência ω_0 na condição de ressonância, M terá um movimento de precessão em torno de B_0 .



Este desvio de M e sua precessão em torno da direção z determina o aparecimento de uma magnetização no plano xy , com componentes M_x e M_y . Estas componentes **induzem** uma corrente elétrica numa bobina receptora orientada segundo no plano xy . Teremos assim, um sinal elétrico quando a condição de ressonância é atingida.

RMN pulsada: ação de um pulso de RF de 90° ($\pi/2$) sobre M

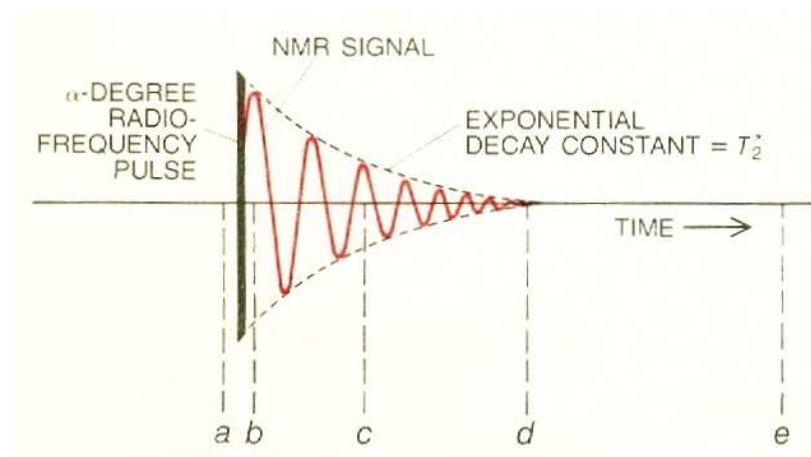
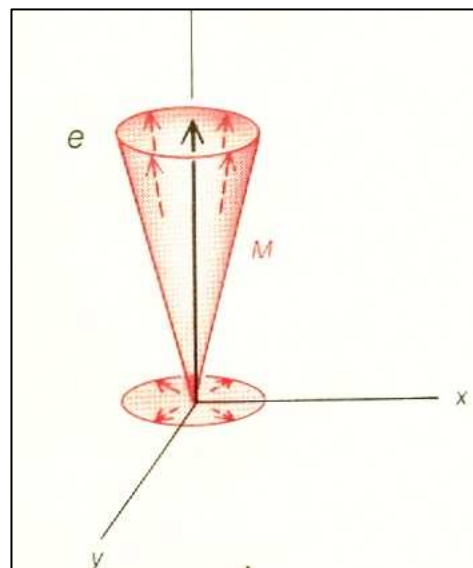
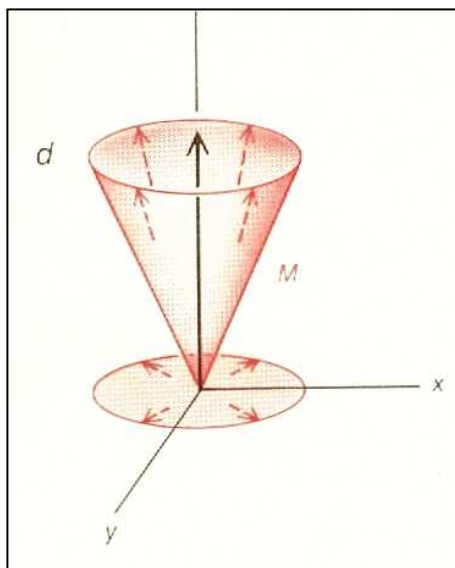
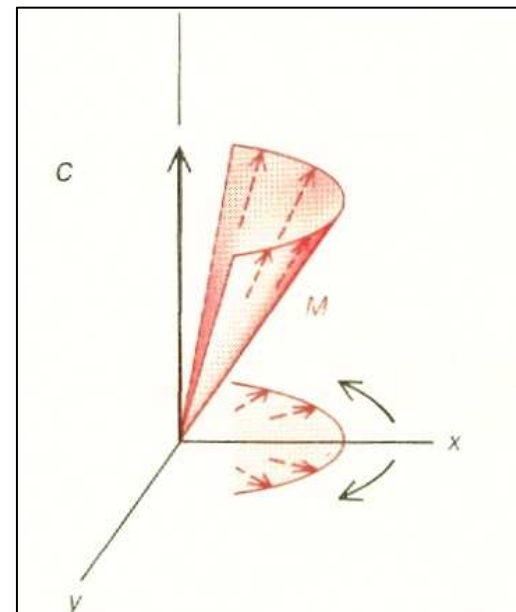
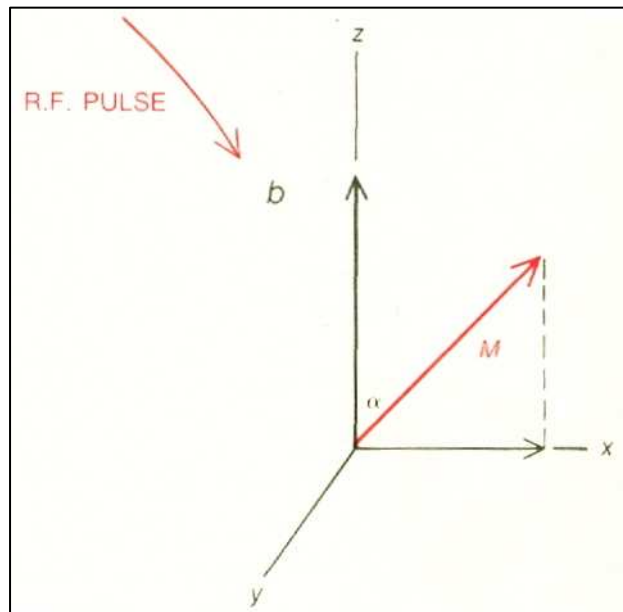
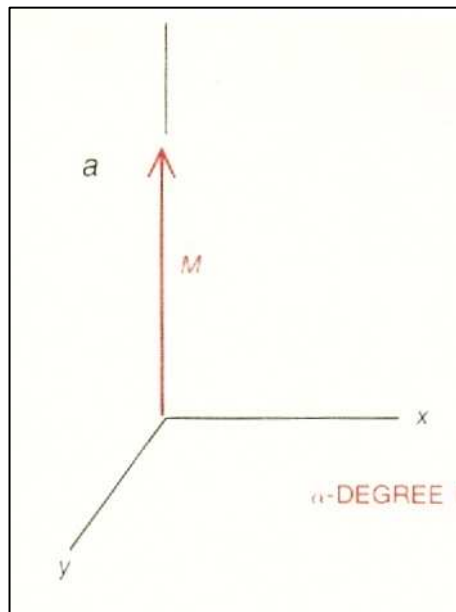


O vetor M precessa em torno de B_0 com frequência ω_0

Esquerda: representação no referencial de laboratório

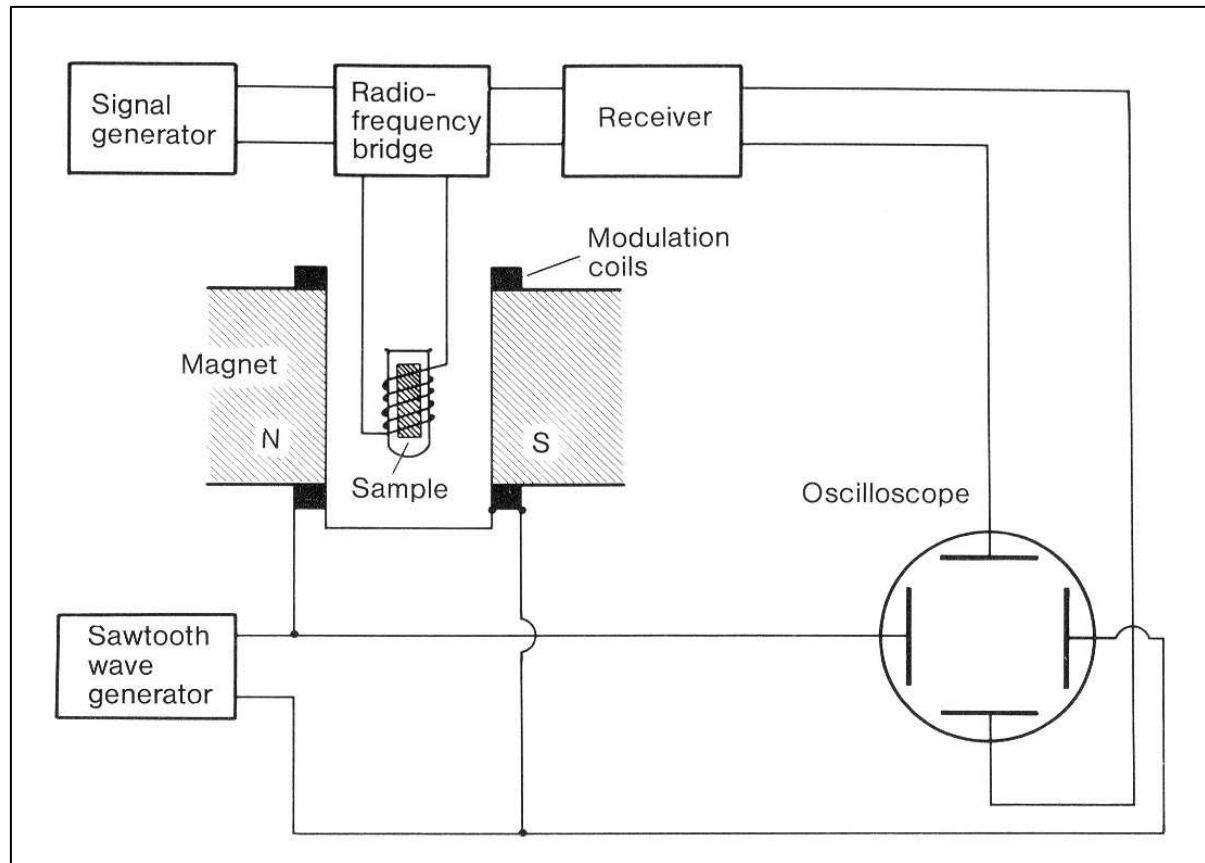
Direita: representação no sistema rotante

Ação do pulso de RF e o aparecimento do sinal de RMN (Fid)



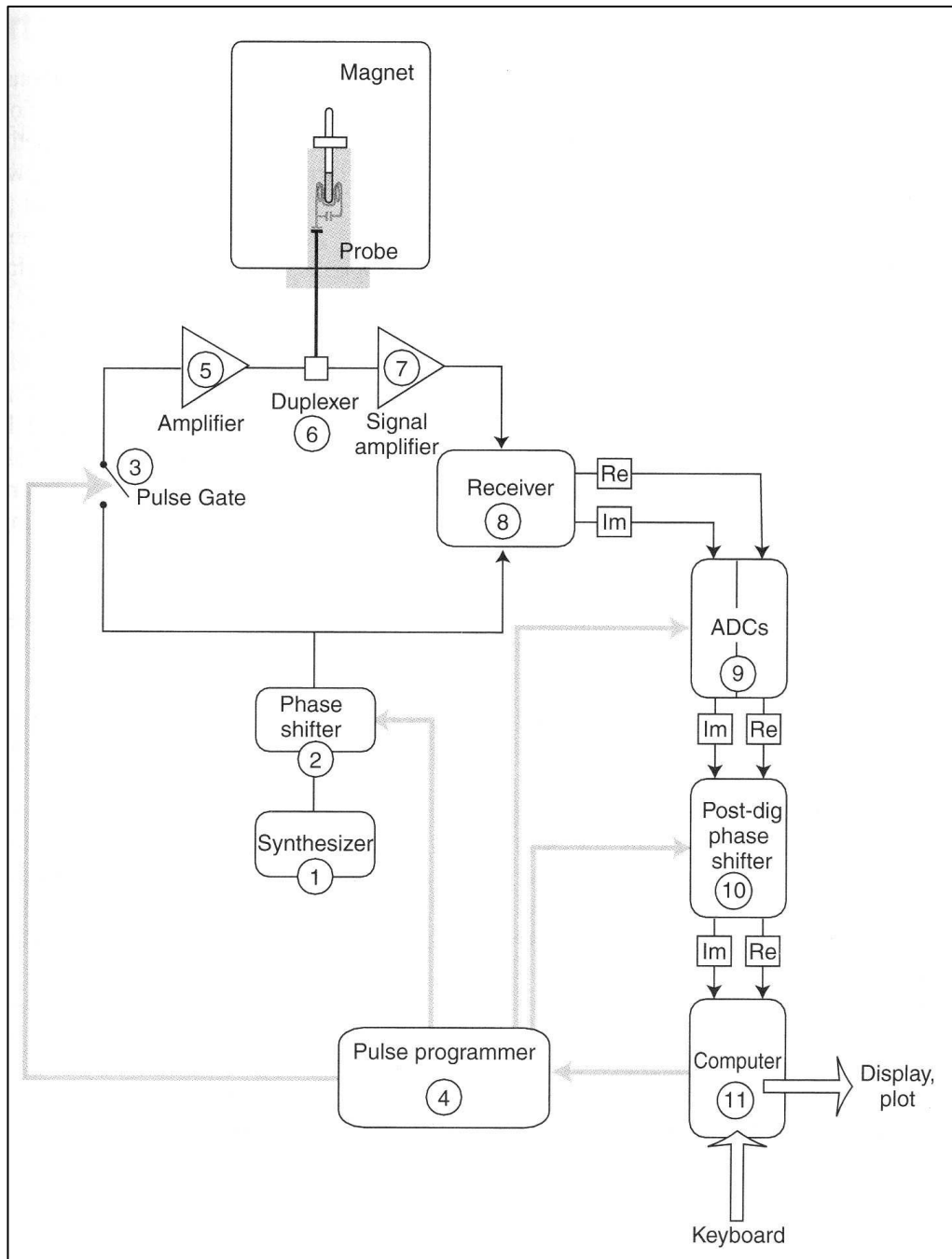
Pykett, *Scient. Am.* **246** (5) 54 (1982)

Esquema de um espectrômetro de RMN



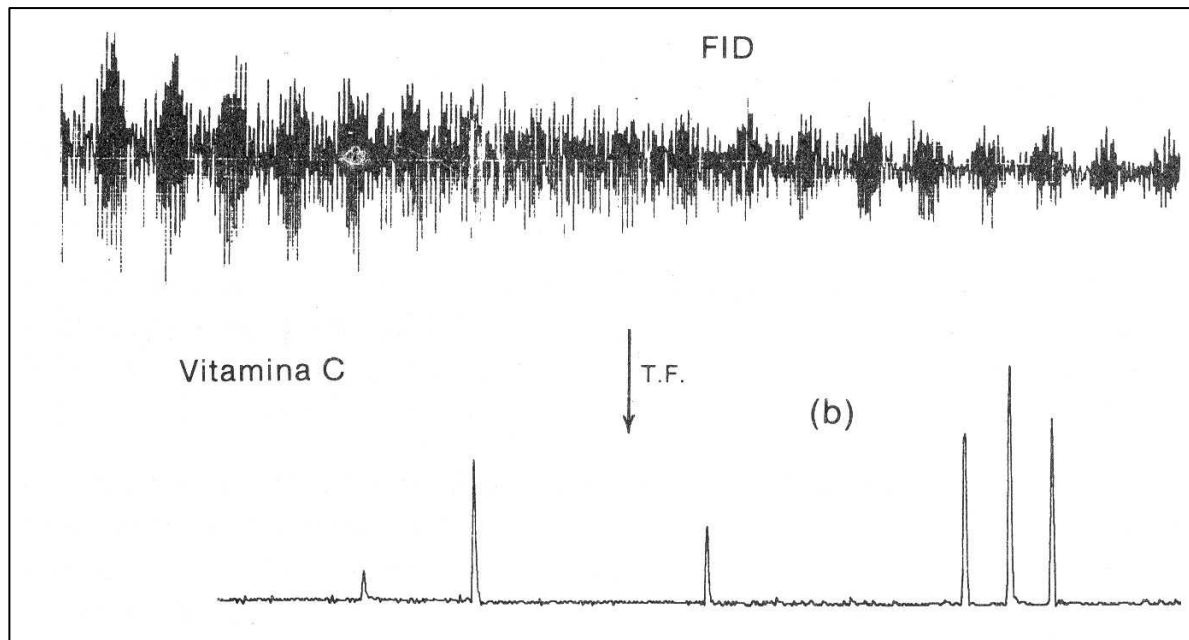
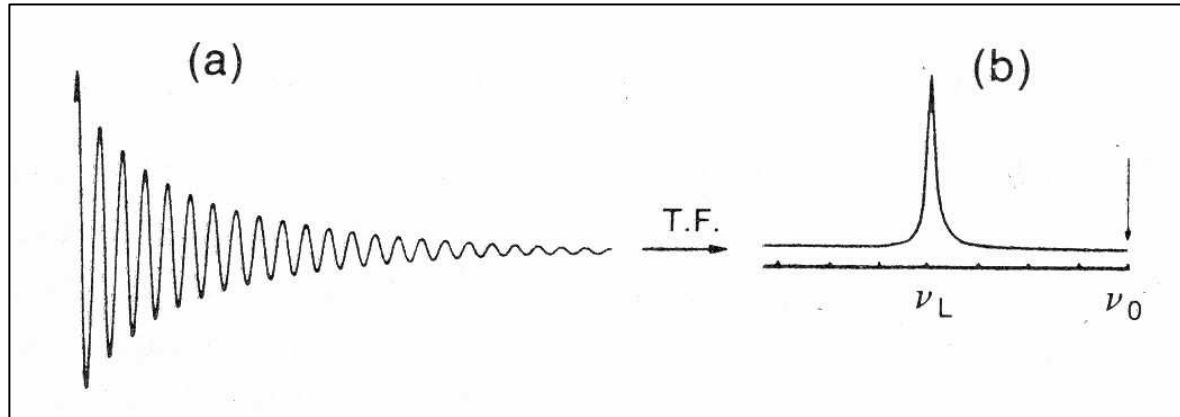
Haken & Wolf, *Physics of atoms and quanta*

Espectrômetro de RMN (single channel)



Levitt, *Spin dynamics*

O espectro de RMN



Depois de desligado o pulso de RF, a magnetização M , rodada para o plano xy pelo pulso de $\pi/2$, decai normalmente de forma exponencial. Este sinal, que pode aparecer modulado, se chama FID (*free induction decay*). O espectro de RMN é obtido pela transformada de Fourier deste sinal.

Para uma amostra com varias frequências de ressonância, o sinal FID será o resultado da interferência de vários sinais FID individuais.

Caraterísticas dos espectros de RMN

O fato de núcleos da mesma espécie darem lugar a diferentes linhas no espectro de RMN Foi observado por primeira vez em 1950 pelos físicos Proctor e Yu da Universidade de Harvard, ao estudarem a RMN do ^{14}N em vários compostos. Em 1951, Packard e seus colaboradores observaram a presença de três bandas no espectro RMN do ^1H do etanol, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. Ao fenômeno foi dado o nome de **chemical shift** (desvios químicos).

A ocorrência de sinais a diferentes frequências, embora sendo o mesmo núcleo γ , é uma indicação de que o campo magnético experimentado por cada núcleo depende da situação (da vizinhança) desse núcleo na molécula ou do sólido. A principal razão para a ocorrência de desvios químicos em RMN reside nos eletrons. Ao ser colocada uma amostra num campo magnético, esta fica magnetizada, modificando-se o campo. O campo magnético na posição do núcleo será então inferior ao campo aplicado devido a que os eletrons exercem uma **blindagem magnética** do núcleo.

Com a melhoria na resolução ds espectrômetros de RMN foi possível detetar as estruturas fina e hiperfina dos espectros atribuídas aos deslocamentos químicos e as interações entre os spins nucleares.

O deslocamento químico (*chemical shift*)

O campo magnético local (B_{loc}) pode ser diferente do campo aplicado (B_0) pois o campo externo induz momentos angulares orbitais dos elétrons (induz a circulação de correntes de elétrons). A intensidade do campo local que atuam sobre o núcleo dependem da estrutura eletrônica nas vizinhanças do núcleo. Por isso, núcleos que estejam em grupos químicos diferentes têm constantes de blindagem σ diferentes. O campo local se descreve:

$$B_{loc} = (1 - \sigma)B_0$$

A frequência de Larmor é

$$\nu_L = \frac{\gamma B_{loc}}{2\pi} = \frac{(1 - \sigma)\gamma B_0}{2\pi}$$

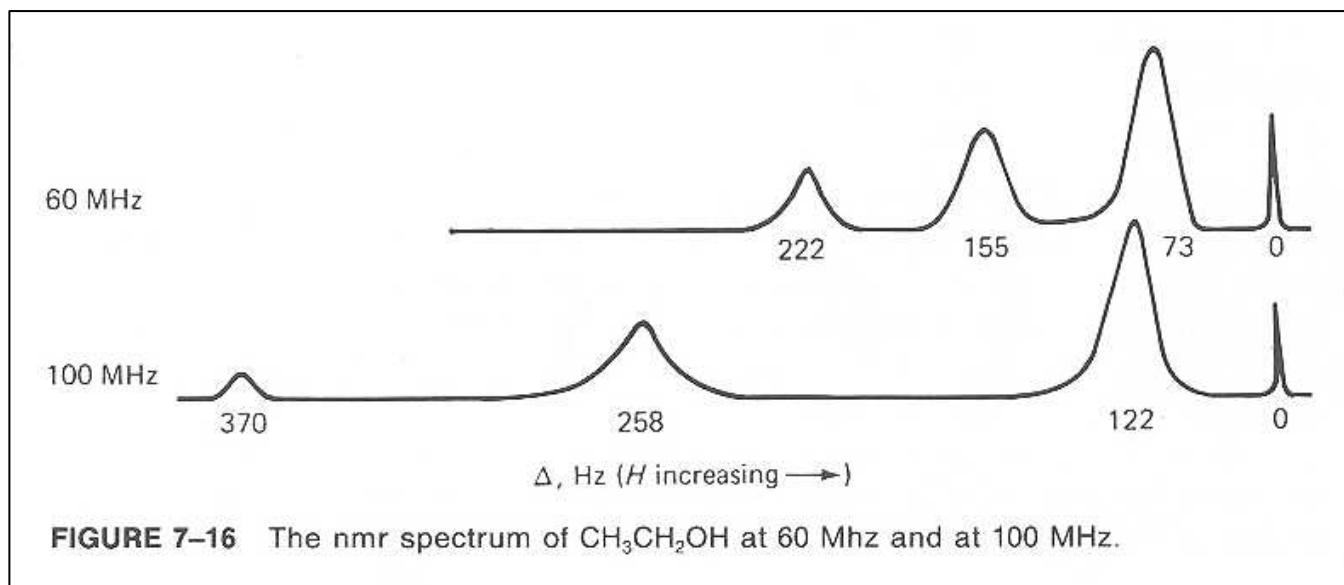
Esta frequência varia conforme o ambiente em que está o núcleo. A expressão deslocamento químico passou a dar-se uma dimensão quantitativa, na qual se relaciona a frequência de ressonância ν do núcleo a de um padrão de referência ν^0 :

$$\delta \equiv \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \times 10^6$$

Chemical shift

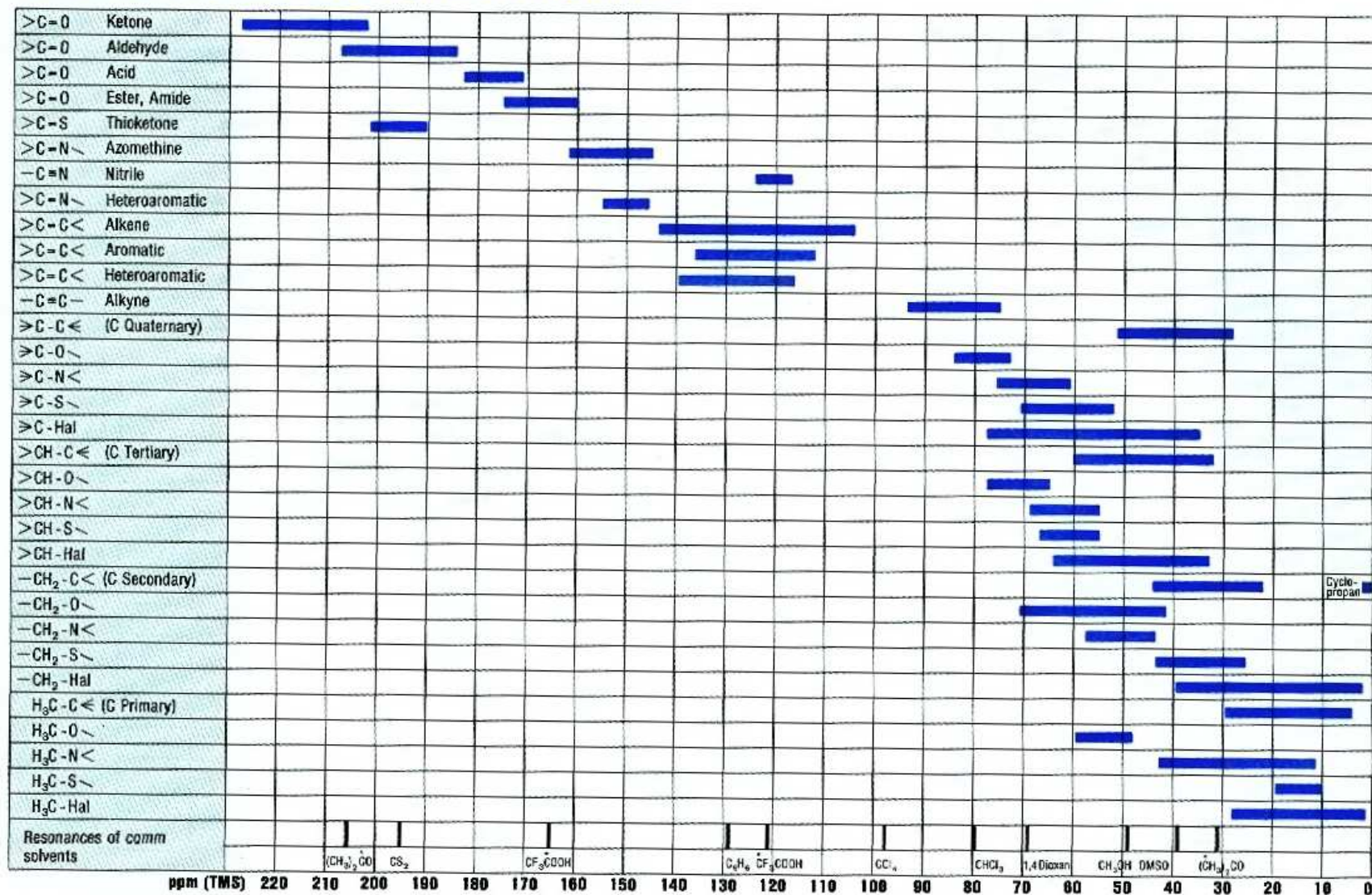
$$\delta \equiv \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \times 10^6$$

O padrão para o ^1H e para o ^{13}C é a ressonância do próton e a do carbono no tetrametilsilano $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, TMS, que se dissolve, sem reação química em muitos solventes. Para o ^{31}P , o padrão é a ressonância do fósforo no H_3PO_4 (aq a 85%). A vantagem desta escala δ é a dos deslocamentos serem independentes do campo aplicado (ou seja, independentes do espectrômetro RMN utilizado)



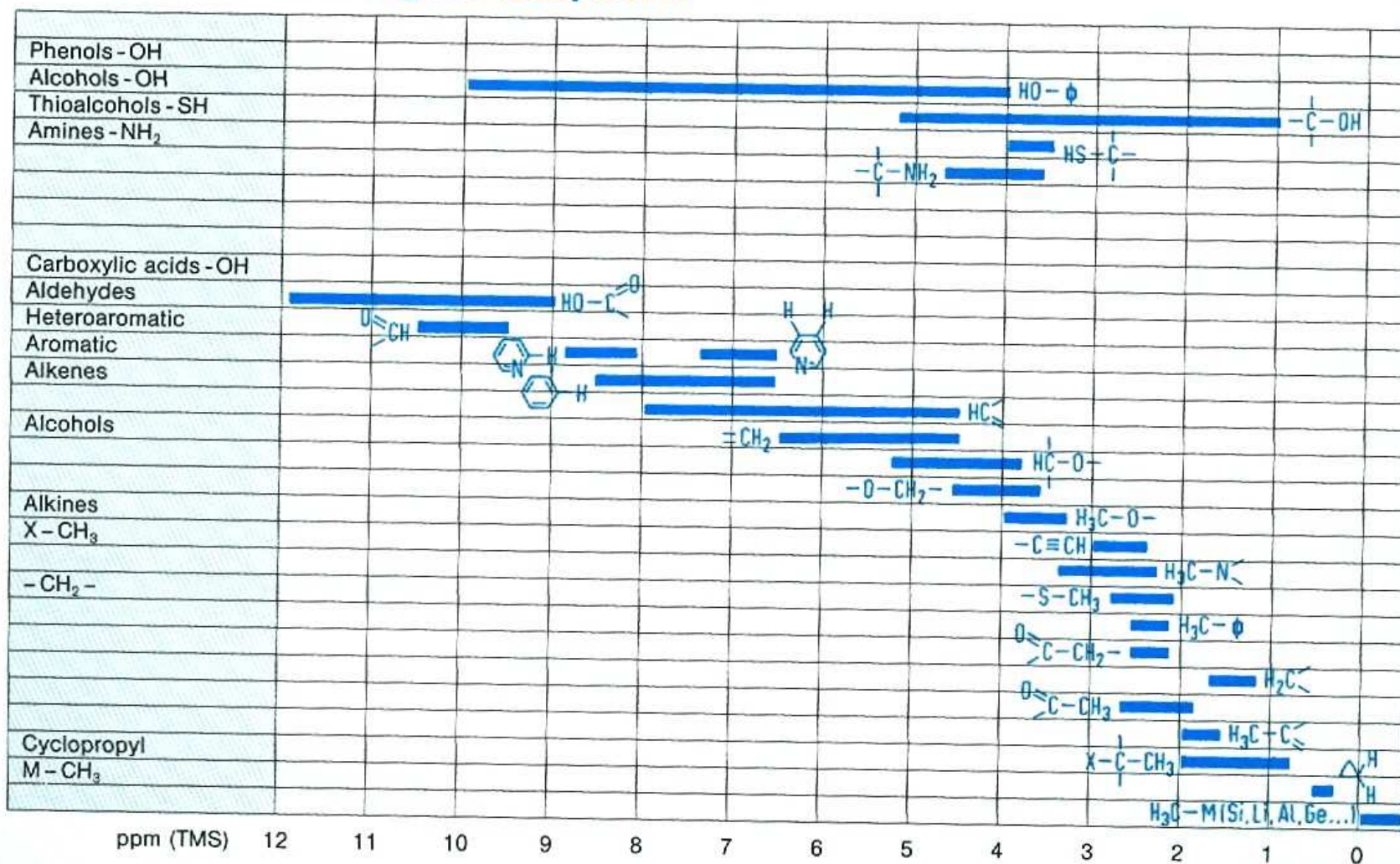
Drago, *Physical
Methods for Chemists*

¹³C Chemical Shifts in Organic Compounds*

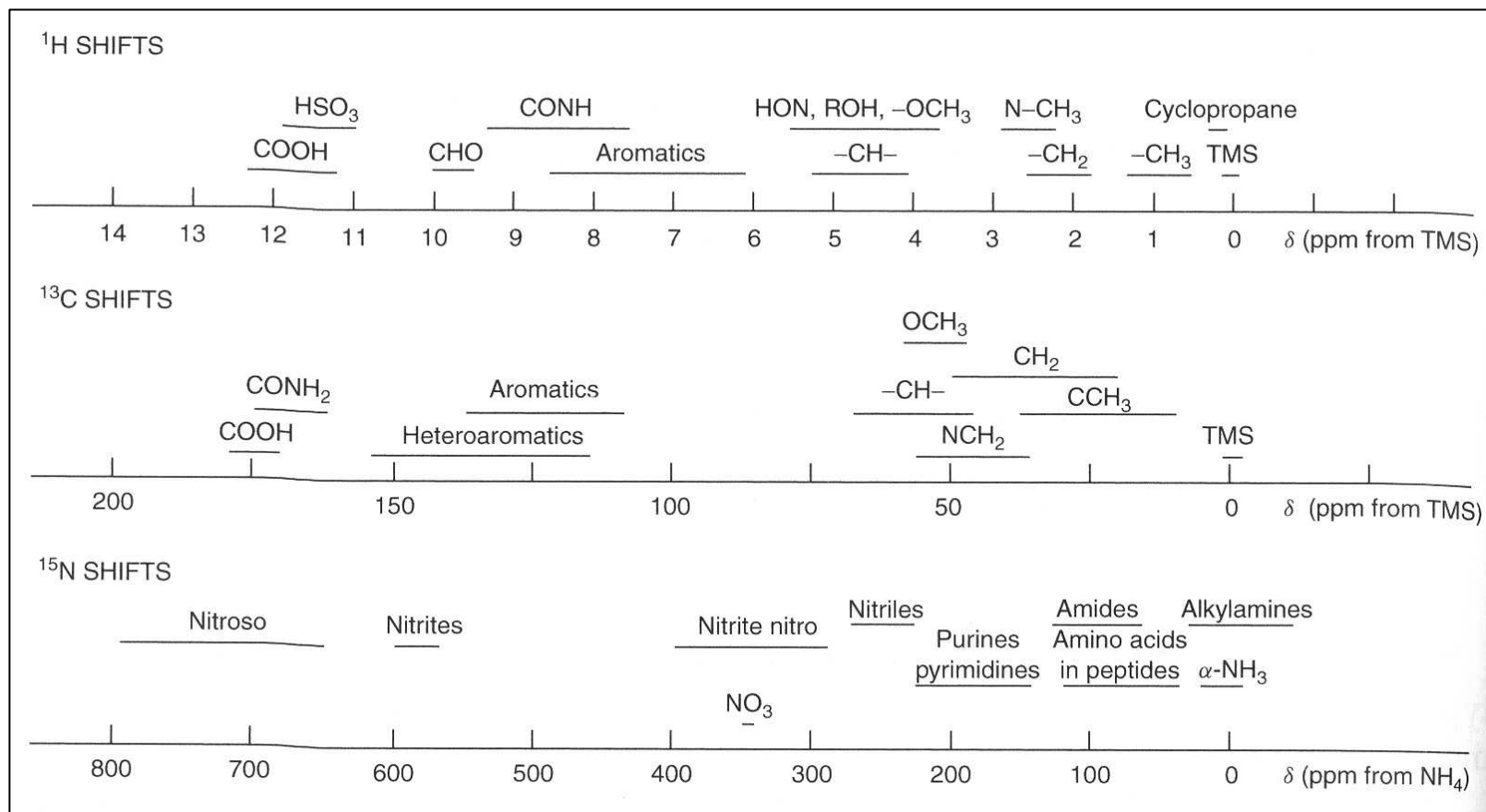


* Relative to internal tetramethylsilane.

¹H Chemical Shifts in Organic Compounds

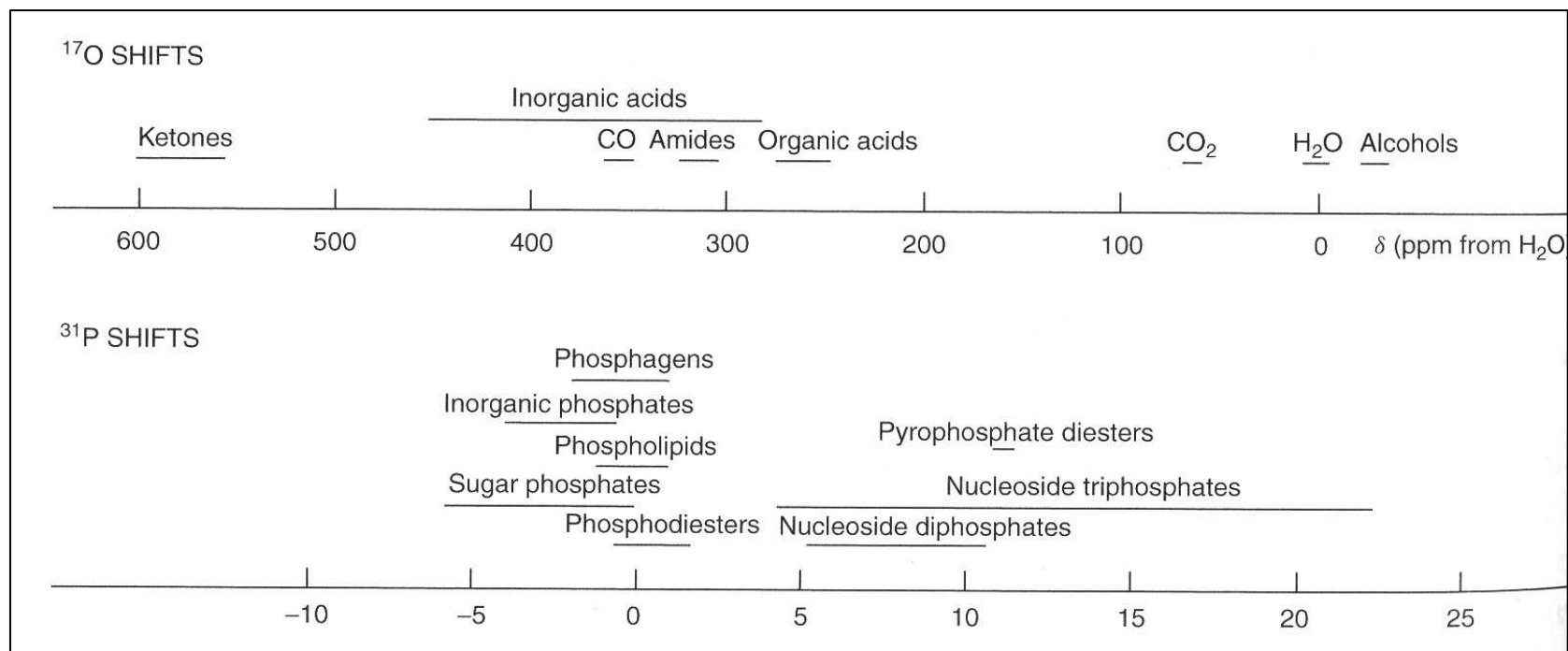


Chemical shift típicos para ^1H , ^{13}C e ^{15}N em compostos orgânicos



Levitt, *Spin dynamics*

Chemical shift típicos para ^{17}O e ^{31}P em compostos orgânicos



Levitt, *Spin dynamics*

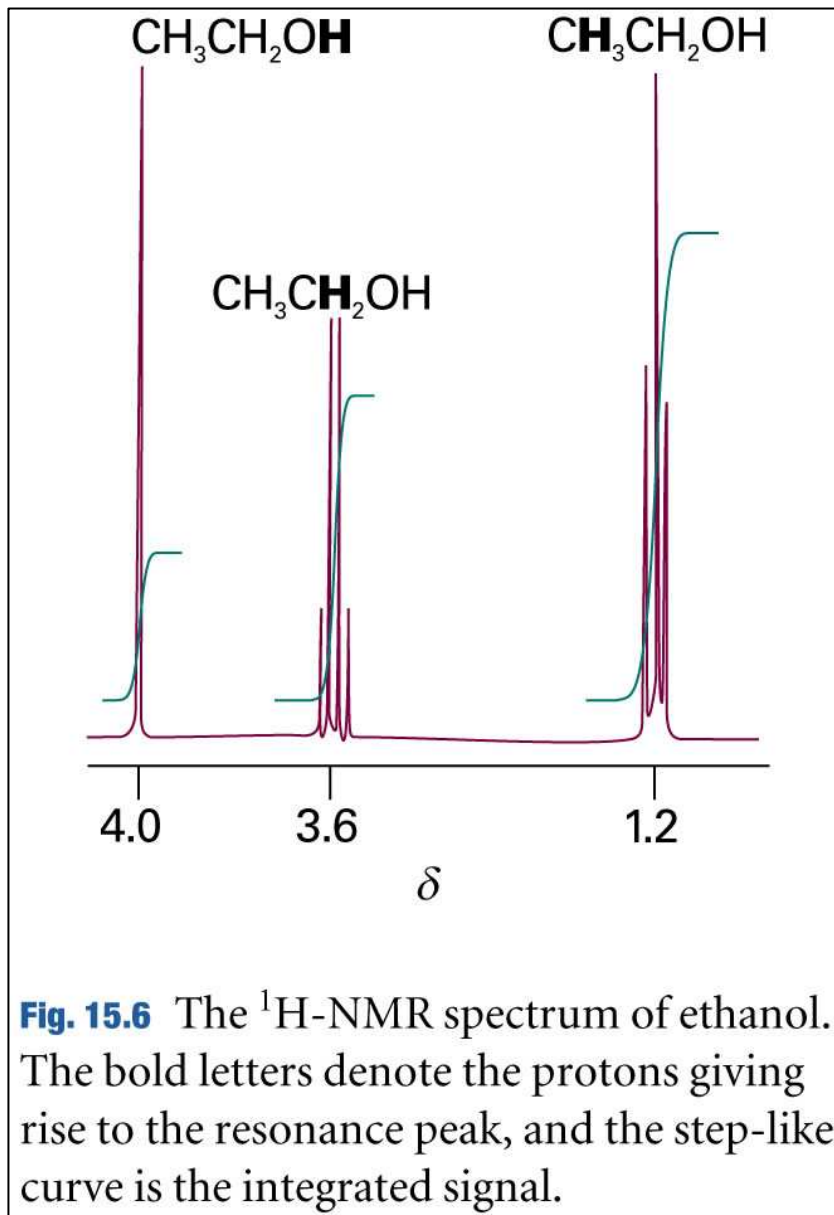
Espectro RMN do ^1H do etanol

A existência do deslocamento químico explica o aspecto geral do espectro RMN do etanol.

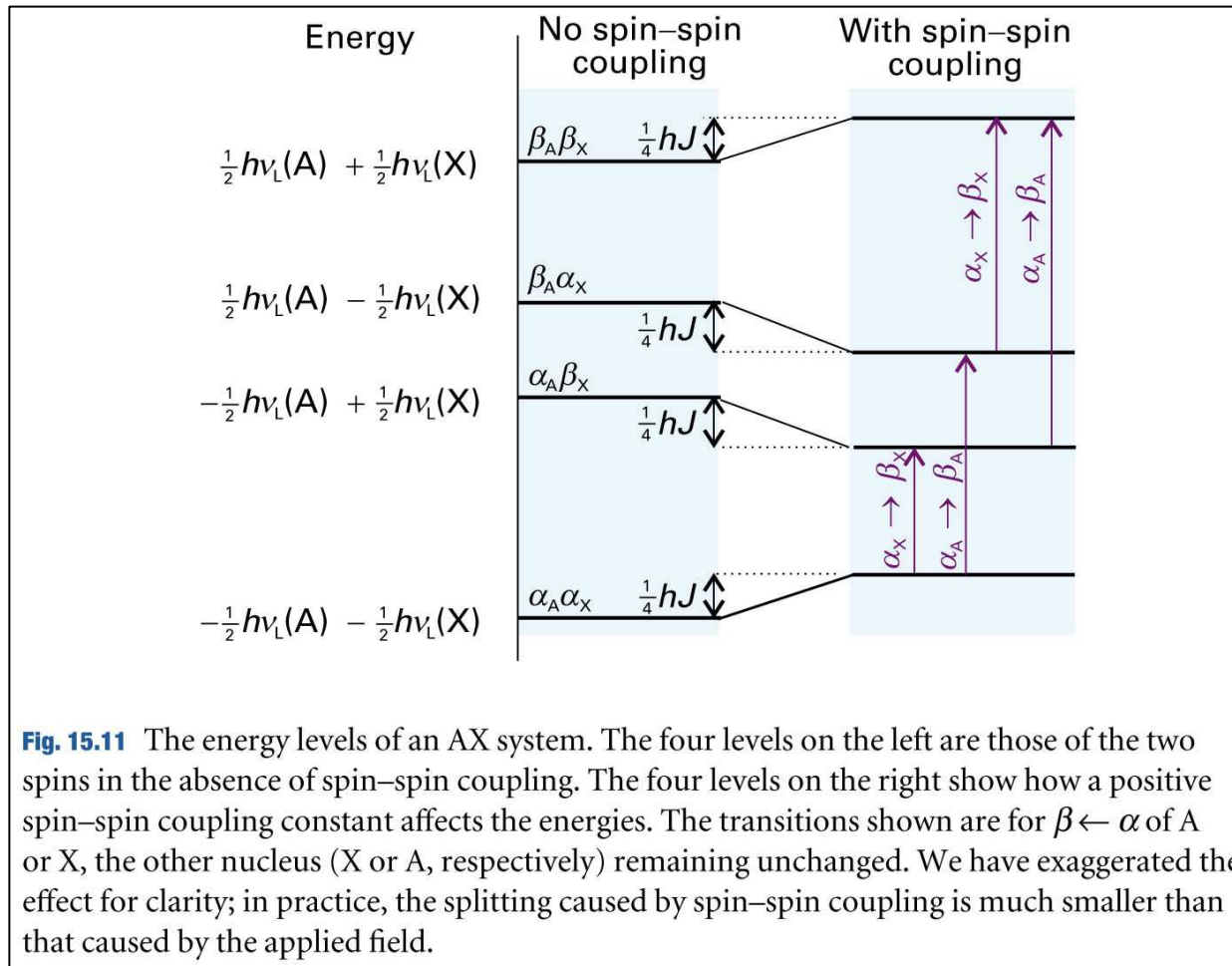
Os protons do CH_3 formam um grupo de núcleos com $\delta \approx 1$ ppm. Os dois protons do CH_2 estão em outro ambiente da molécula sentindo um campo local diferente ($\delta \approx 3$ ppm).

Finalmente, o proton do OH tem $\delta \approx 4$. O aumento do deslocamento químico (isto é, a diminuição na blindagem) é compatível com a eletronegatividade do átomo de oxigênio.

O desdobramento das ressonâncias em linhas separadas é chamado a **estrutura fina**.



A **estrutura fina** do espectro RMN provém do efeito que cada núcleo magnético pode ter sobre o campo local em que está outro núcleo, modificando a respectiva frequência de ressonância. A intensidade da interação se exprime em termos da **constante de acoplamento escalar**, J , [em Hertz]. Ela independe da intensidade do campo magnético



$$H = J \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2$$

Sistema AX, uma molécula que tem os núcleos A e X, spin $\frac{1}{2}$, e deslocamentos químicos muito diferentes.

Os quatro estados de spin: $\alpha_A \alpha_X$, $\alpha_A \beta_X$, $\beta_A \alpha_X$ e $\beta_A \beta_X$

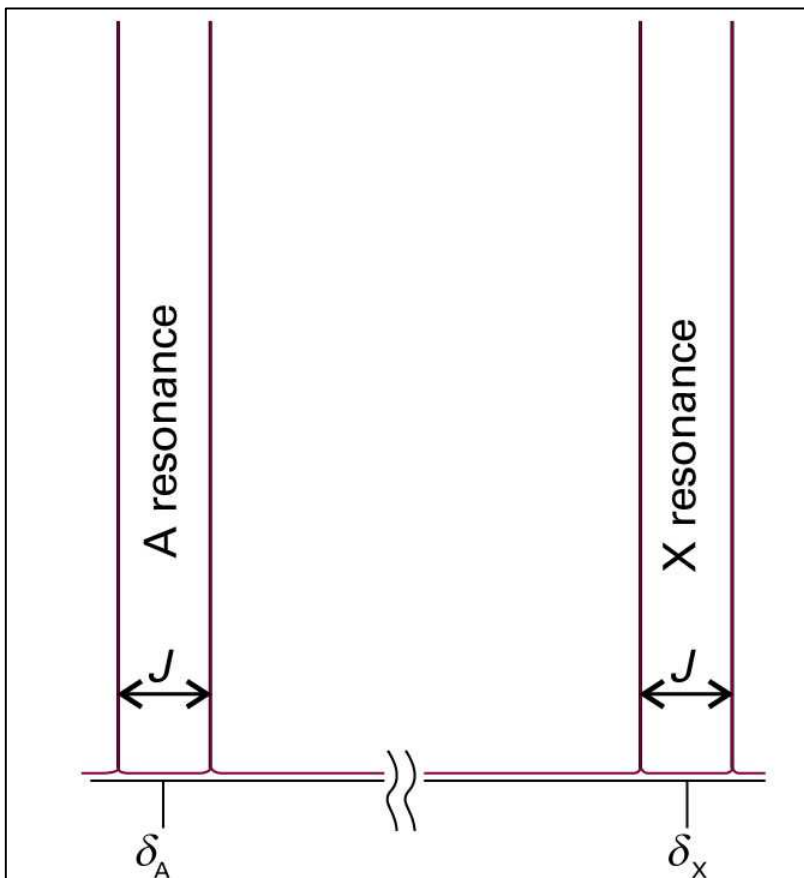


Fig. 15.13 The effect of spin–spin coupling on an AX spectrum. Each resonance is split into two lines separated by J . The pairs of resonances are centred on the chemical shifts of the protons in the absence of spin–spin coupling.

Efeito do acoplamento spin – spin sobre um espectro AX

Sistema **AX** com núcleos A e X de spin $\frac{1}{2}$

Em lugar de uma única linha de **A** teremos um par de linhas separadas por J e centrado no chemical shift característico de **A**.

O mesmo desdobramento ocorre na ressonância de **X**: em lugar de uma única linha, a ressonância é um par de linhas com separação J

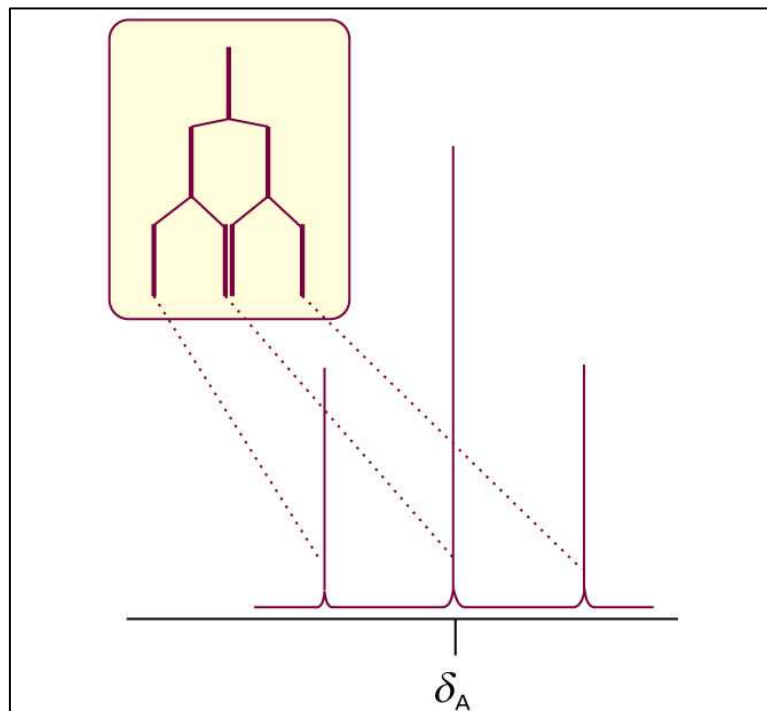


Fig. 15.15 The origin of the 1:2:1 triplet in the A resonance of an AX_2 species. The resonance of A is split into two by coupling with one X nucleus (as shown in the inset), and then each of those two lines is split into two by coupling to the second X nucleus. Because each X nucleus causes the same splitting, the two central transitions are coincident and give rise to an absorption line of double the intensity of the outer lines.

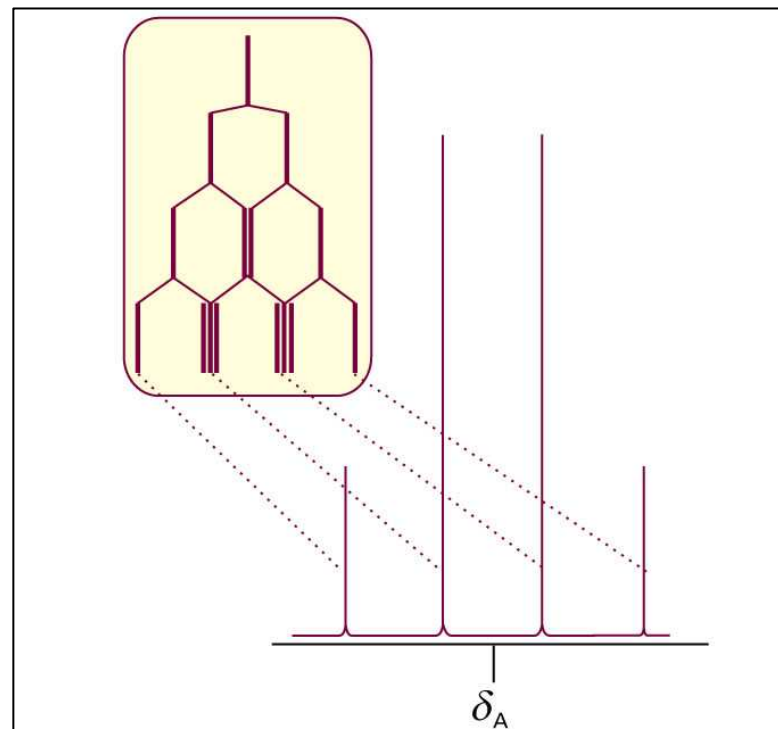
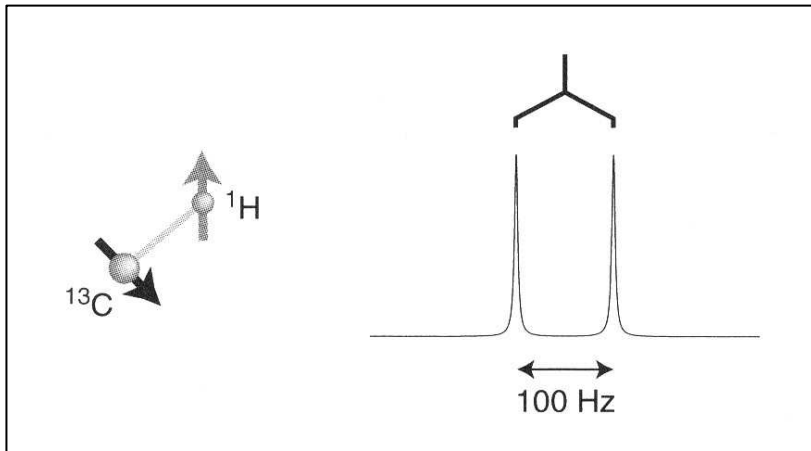
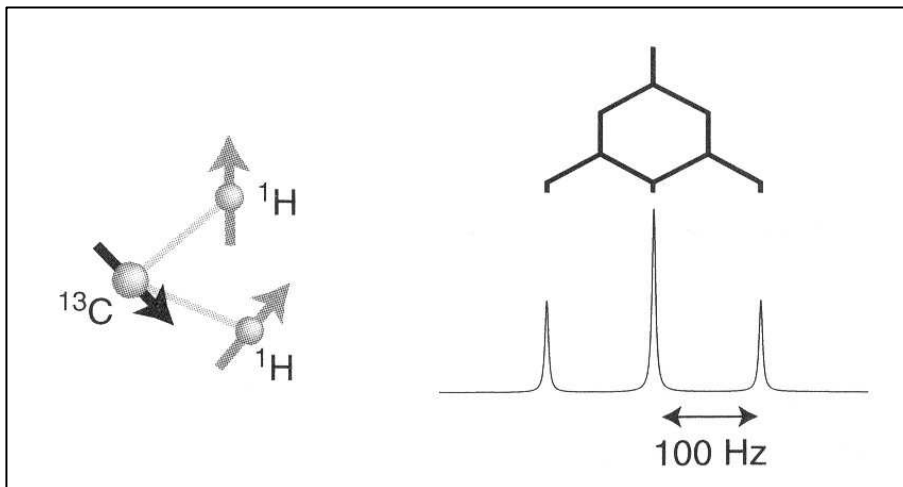


Fig. 15.16 The origin of the 1:3:3:1 quartet in the A resonance of an AX_3 species. The third X nucleus splits each of the lines shown in Fig. 15.15 for an AX_2 species into a doublet, and the intensity distribution reflects the number of transitions that have the same energy.



Molécula contendo um ^{13}C (spin $I = \frac{1}{2}$) e um ^1H ($I = \frac{1}{2}$). Acoplamento $J_{CH} = 100$ Hz. O espectro gerado pelos spins do ^{13}C aparece desdobrado pelos protons vizinhos.



No caso do acoplamento do ^{13}C ser com dois protons, o desdobramento ocorre duas vezes, uma por cada acoplamento $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$.

Levitt: *Spin dynamics*

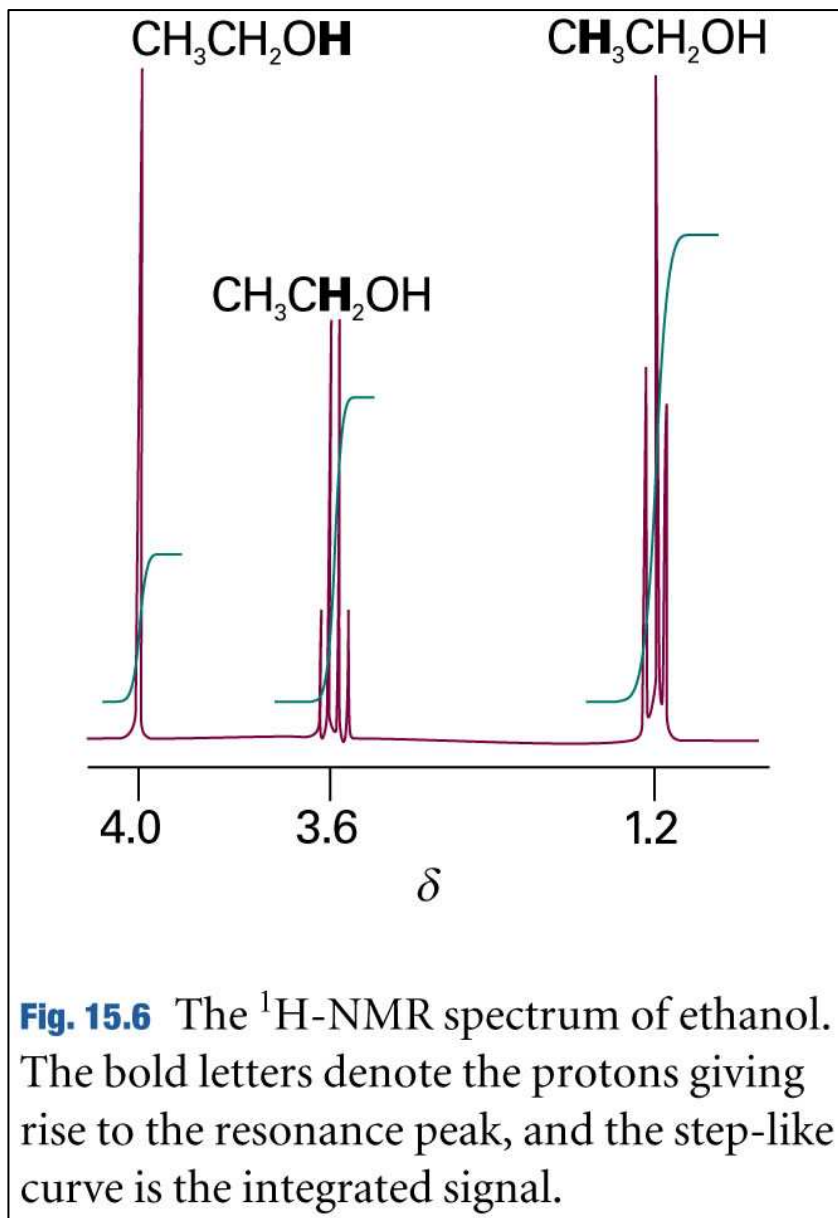


Fig. 15.6 The ^1H -NMR spectrum of ethanol. The bold letters denote the protons giving rise to the resonance peak, and the step-like curve is the integrated signal.

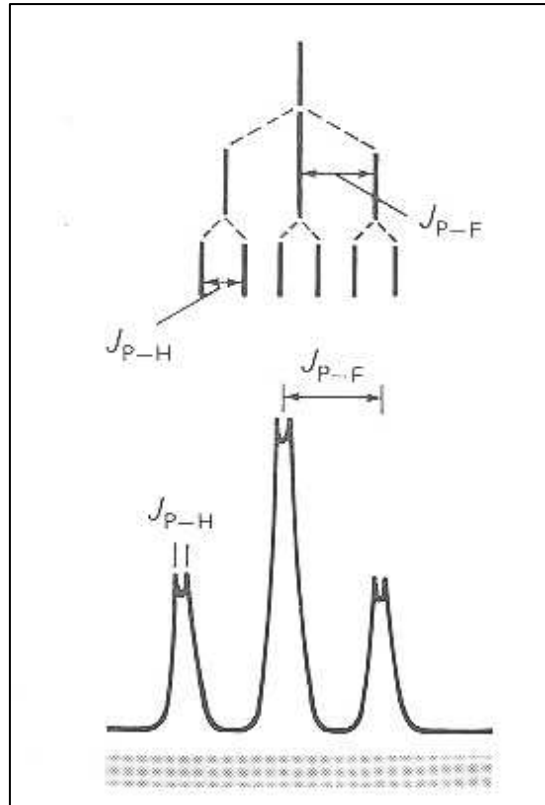
Estrutura fina no espectro RMN do ^1H do etanol

Os três protons do grupo CH_3 desdobram a ressonância dos protons do grupo CH_2 num quarteto com separação J e intensidades na razão $1 : 3 : 3 : 1$

Os dois protons do grupo CH_2 desdobram a ressonância dos protons do grupo CH_3 num tripleto com intensidades na razão $1 : 2 : 1$ com separação também igual a J

Todas as linhas desses desdobramentos são desdobradas por sua vez, em dupletos pelo proton do grupo OH . Este desdobramento não é observado pois os protons do OH migram rapidamente de molécula para molécula (*exchange*)

Espectro do ^{31}P ($I = \frac{1}{2}$) em HPF_2



a) $J_{\text{P-F}} > J_{\text{P-H}}$

b) $J_{\text{P-H}} > J_{\text{P-F}}$

O espectro observado depende da magnitude de $J_{\text{P-H}}$ e $J_{\text{P-F}}$, ou seja, se a constante do acoplamento P-F ser maior ou menor que a constante do acoplamento P-H

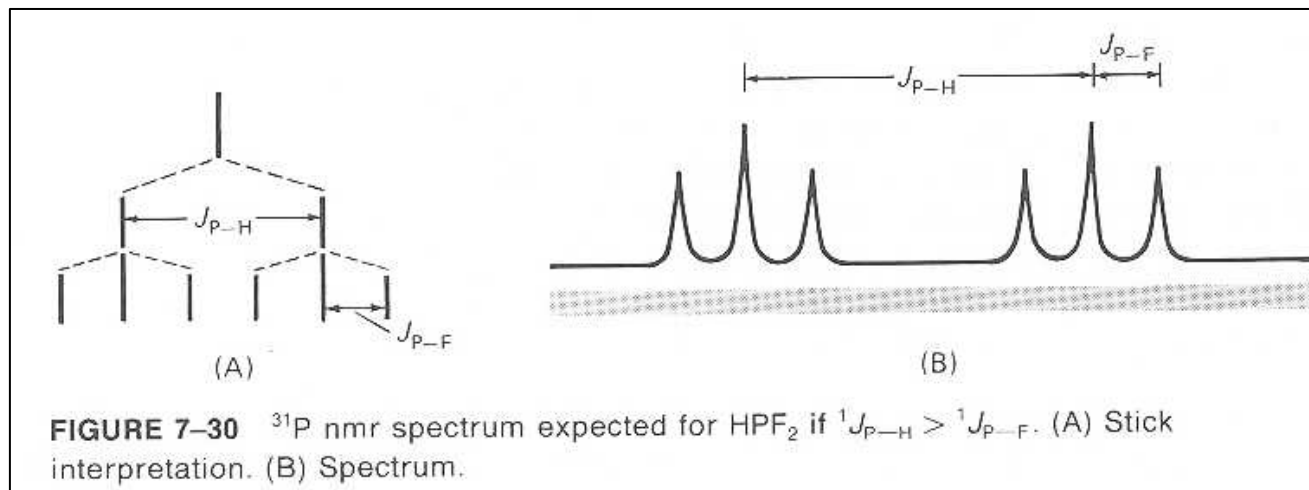
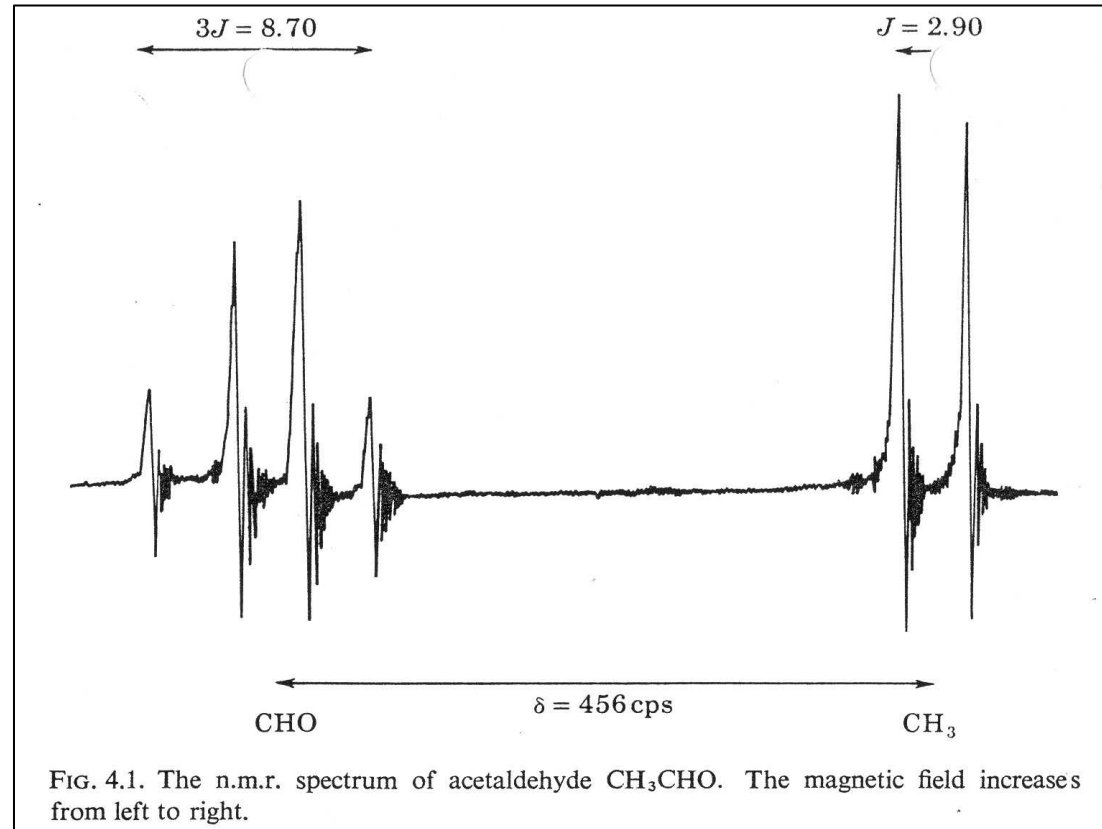


FIGURE 7-30 ^{31}P nmr spectrum expected for HPF_2 if $^1J_{\text{P-H}} > ^1J_{\text{P-F}}$. (A) Stick interpretation. (B) Spectrum.

Drago:
*Physical Methods
for Chemists*

Espectro RMN do ^1H do acetildeo, CH_3CHO



Carrington & McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*

Formas de linhas de ressonância: metodo dos Momentos

A interação nuclear dipolo – dipolo é comum a todos os núcleos num sólido. Na ausência de outras interações, ela é a responsável pela forma da linha de ressonância. A expressão da interação dipolo dipolo entre dois spins nucleares é:

$$H_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \left[\frac{I_1 \cdot I_2}{r^3} - 3 \frac{(I_1 \cdot r)(I_2 \cdot r)}{r^5} \right]$$

Onde γ_1 e γ_2 são fatores giromagnéticos dos núcleos 1 e 2, I_1 e I_2 são os operadores de spin e r é o vetor internuclear. Definindo a forma de linha em função do valor do campo por $f(H)$, o **primeiro momento** da linha fornece o centro da ressonância, ou seja o campo magnético médio H_{av}

$$M_1 = H_{av} = \int H f(H) dH$$

O **segundo momento** (M_2) é a largura média quadrática medida do centro da linha:

$$M_2 = \int f(H)(H - H_{av})^2 dH$$

O segundo momento pode ser determinado numericamente da linha espectral

Na região de baixas temperaturas, onde os movimentos iônicos ou moleculares estão “congelados”, a largura de linha RMN não varia com a temperatura. Na terminologia de RMN esta região é denominada “**rede rígida**” (*rigid lattice*). Nesta região, os momentos da linha de ressonância podem ser determinados pela expressão de **Van Vleck**, se as posições dos átomos na rede são conhecidas.

O formalismo de Van Vleck determina a contribuição da interação magnética dipolo-dipolo ao **segundo momento** (M_2). A expressão analítica das contribuições homo- e hetero nuclear ao segundo momento do espectro RMN no regime de rede rígida é:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma_I^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{N_I} \sum_{i=like} \frac{(1-3\cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} + \frac{1}{3} \gamma_S^2 \hbar^2 \frac{S(S+1)}{N_S} \sum_{i'=unlike} \frac{(1-3\cos^2 \theta_{i'j'})^2}{r_{i'j'}^6}$$

onde I é o spin do núcleo em estudo, γ_I seu fator giromagnético. S é o spin do outro núcleo magnético de fator giromagnético γ_S . N_I / N_S indica o número de núcleos idênticos e diferentes, respectivamente (*like / unlike* núcleos) cuja interação dipolar está sendo considerada, e θ_{ij} é o ângulo entre o vetor internuclear r_{ij} e o campo magnético externo.

Para um material policristalino, θ_{ij} é aleatório e o cálculo de M_2 envolve a média sobre todas as direções, ou seja todas as possíveis direções do vetor r_{ij} em relação a direção do campo magnético. O fator angular $(1 - 3\cos^2 \theta_{ij})^2$ é substituído por seu valor médio sobre todas as direções:

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi (1 - 3\cos^2 \theta)^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{4}{5}$$

A expressão do segundo momento fica numa amostra policristalina:

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{N_I} \sum_{i=\text{like}} \frac{1}{r_{ij}^6} + \frac{4}{15} \gamma_s^2 \hbar^2 \frac{S(S+1)}{N_s} \sum_{i'=\text{unlike}} \frac{1}{r_{i'j}^6}$$

Vemos que até numa amostra policristalina, o segundo momento depende fortemente das distâncias internucleares e, conseqüentemente, das posições atômicas.

Exemplo 1: Segundo momento do ^1H na água H_2O

O segundo momento resultante da interação de um par de protons (núcleo ^1H , spin $I = \frac{1}{2}$, $\gamma = 4.2577 \text{ KHz/G} = 2.675 \times 10^4 \text{ G}^{-1}\text{s}^{-1}$, abundância 100%) é:

$$M_2(H-H) = \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \left(\frac{4}{5}\right)}{r^6} = \frac{355}{r^6}$$

onde r está em unidades de Å

Na molécula de água, $r(\text{H-H}) \approx 1.6 \text{ Å}$



$$M_2(H-H) = \frac{355}{r^6} = \frac{355}{(1.6)^6} = 23 \text{ G}^2$$

Valor medido $M_2(\text{H}_2\text{O}) = 29 \text{ G}^2$

[Slade; *Solid State Ionics* **61**, 23, 1991]

Unidades:

No sistema CGS, o campo magnético se expressa em Gauss, a largura de linha em Hz ou em G (transformando com a relação $\omega_0 = \gamma H_0$) e o **segundo momento** em G^2 ou em $(\text{rad/s})^2$. No sistema internacional, onde o campo magnético se expressa em Teslas, a unidade de segundo momento são T^2 e KHz^2 .

Conversão: 1 Tesla = 10^4 Gauss

Exemplo 2: Segundo momento do ^{19}F no íon $(\text{BF}_4)^-$

O segundo momento resultante da interação de um spin do núcleo ^{19}F com três vizinhos idênticos, e com o núcleo de boro, isótopos ^{10}B (spin $I = 3$, $\gamma = 0.4574 \text{ Khz/G} = 2.874 \times 10^3 \text{ G}^{-1}\text{s}^{-1}$, abundância natural 18.83%) e ^{11}B ($I = 3/2$, $\gamma = 1.366 \text{ Khz/G} = 8.583 \times 10^3 \text{ G}^{-1}\text{s}^{-1}$, abundância 81.17%). As distância de separação entre dois núcleos de fluors é 2.34 \AA e entre um fluor e um boro é 1.43 \AA .

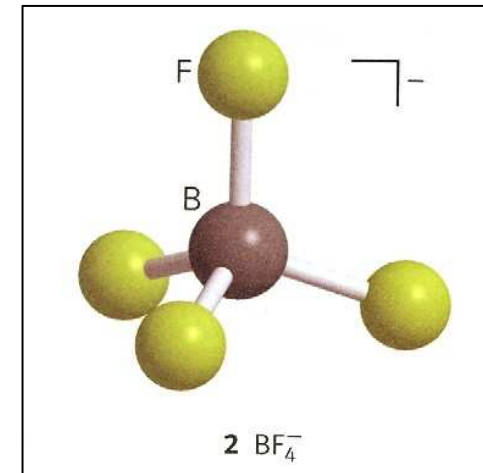
Spins idênticos:
$$M_2(F - F) = 3 \left(\frac{3 \gamma_F^2 \hbar^2 I(I+1) \left(\frac{4}{5}\right)}{4 r_{FF}^6} \right) = 5.75 G^2$$

Spins diferentes:

$$M_2(F - ^{10}\text{B}) = \frac{1}{3} \frac{\gamma_{10}^2 \hbar^2 S_{10} (S_{10} + 1) \left(\frac{4}{5}\right)}{r_{FB}^6} = 3.4 G^2$$

$$M_2(F - ^{11}\text{B}) = \frac{1}{3} \frac{\gamma_{11}^2 \hbar^2 S_{11} (S_{11} + 1) \left(\frac{4}{5}\right)}{r_{FB}^6} = 9.5 G^2$$

$$M_2(F - B) = 3.4 \left(\frac{18.83}{100} \right) + 9.5 \left(\frac{81.17}{100} \right) = 8.35 G^2$$



Por tanto, a contribuição intra-iônica é:
$$M_2(F) = M_2(F - F) + M_2(F - B) = 14 G^2$$

Dupleto de Pake

Consideremos dois prótons idênticos separados por uma distância r . Cada próton tem duas orientações de spin possíveis (α , β). As quatro funções base são:

$$|\alpha_1\alpha_2\rangle \quad |\alpha_1\beta_2\rangle \quad |\beta_1\alpha_2\rangle \quad |\beta_1\beta_2\rangle$$

Construímos as três funções do estado tripleto ($l = 1$) e a do estado singleto ($l = 0$)

$$|t_1\rangle = |\alpha_1\alpha_2\rangle$$

$$|t_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\rangle \quad |s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\rangle$$

$$|t_{-1}\rangle = |\beta_1\beta_2\rangle$$

As energias do estado tripleto são calculadas dos elementos de matriz $\langle t|H|t\rangle$ onde o Hamiltoniano de spin contém o termo Zeeman e a interação dipolar

$$H_Z = -\gamma\hbar H(I_{1z} + I_{2z}) \quad H_D = \gamma_1\gamma_2\hbar^2 \left[\frac{I_1 \cdot I_2}{r^3} - 3 \frac{(I_1 \cdot r)(I_2 \cdot r)}{r^5} \right]$$

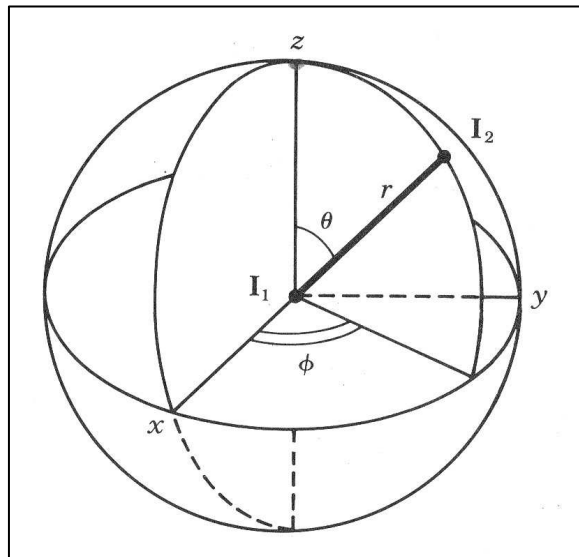
Os produtos vetoriais no hamiltoniano Zeeman são:

$$\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 = I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y} + I_{1z}I_{2z}$$

$$\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r} = I_{1x}x + I_{1y}y + I_{1z}z$$

$$\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r} = I_{2x}x + I_{2y}y + I_{2z}z$$

Escrevendo os operadores I_x e I_y em termos dos operadores I^+ e I^-



$$\mathcal{H}_D = \frac{g_N^2 \beta_N^2}{r^3} [A + B + C + D + E + F]$$

$$A = (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} I_{2z}$$

$$B = -\frac{1}{4}(1 - 3 \cos^2 \theta) [I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+]$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} [I_{1z} I_2^+ + I_1^+ I_{2z}]$$

$$D = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{+i\phi} [I_{1z} I_2^- + I_1^- I_{2z}]$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{-2i\phi} I_1^+ I_2^+$$

$$F = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{+2i\phi} I_1^- I_2^-$$

Hamiltoniano de spin:
$$H = -\gamma\hbar H(I_{1z} + I_{2z}) + \gamma^2\hbar^2 \left(\frac{1-3\cos^2\theta}{r^3} \right) \left[I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{4}(I_1^+I_2^- + I_1^-I_2^+) \right]$$

As energias dos três estados tripletes são:

$$E_1 = \langle t_1 | H | t_1 \rangle = -\gamma\hbar H_0 + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3} (1-3\cos^2\theta)$$

$$E_0 = \langle t_0 | H | t_0 \rangle = -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2r^3} (1-3\cos^2\theta)$$

$$E_{-1} = \langle t_{-1} | H | t_{-1} \rangle = \gamma\hbar H_0 + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3} (1-3\cos^2\theta)$$

As regras de seleção estabelecem que apenas duas transições são possíveis, entre t_1 e t_0 e entre t_0 e t_{-1} . As energias destas duas transições são:

$$\hbar\omega_1 = E_{-1} - E_0 = \gamma\hbar H_0 + \frac{3\gamma^2\hbar^2}{4r^3} (1-3\cos^2\theta)$$

$$\hbar\omega_2 = E_0 - E_1 = \gamma\hbar H_0 - \frac{3\gamma^2\hbar^2}{4r^3} (1-3\cos^2\theta)$$

O **espectro RMN** mostrará um par de linhas em torno do campo de ressonância de um proton isolado (H^*). O campo do par de linhas é:

$$H = H^* \pm \alpha(3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{onde:} \quad \alpha = \frac{3}{4} \frac{\gamma \hbar}{r^3}$$

Num monocristal, o ângulo entre o campo H_0 e o vetor internuclear r_{12} está bem definido e se pode aplicar estas equações para determinar o vetor que une os dois protons. Isto foi realizado por **Pake** no estudo do $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*gypsum*) [J. Chem. Phys. **16**, 327, 1948].

Exemplo:

Espectro de RMN do ^1H em $\text{HLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [*Solid State Ionics* **58**, 303, 1992]

A separação observada entre os picos laterais do duplete de Pake foi $\Delta H = 11.4$ G.

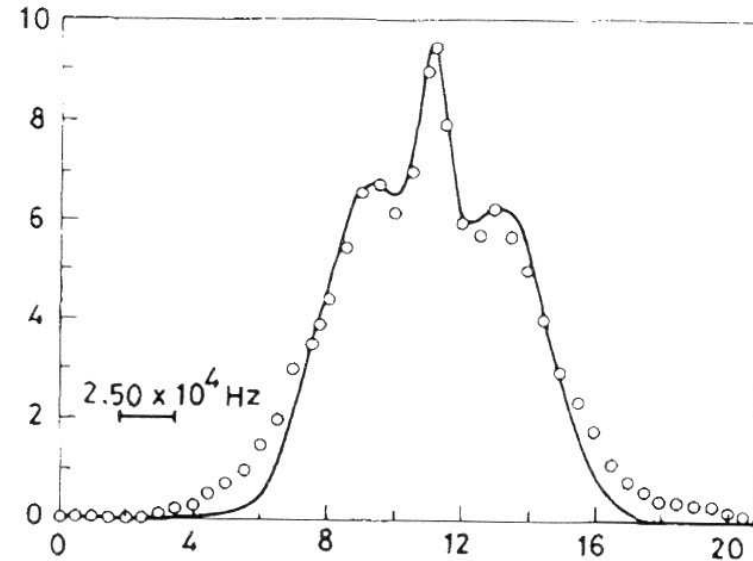
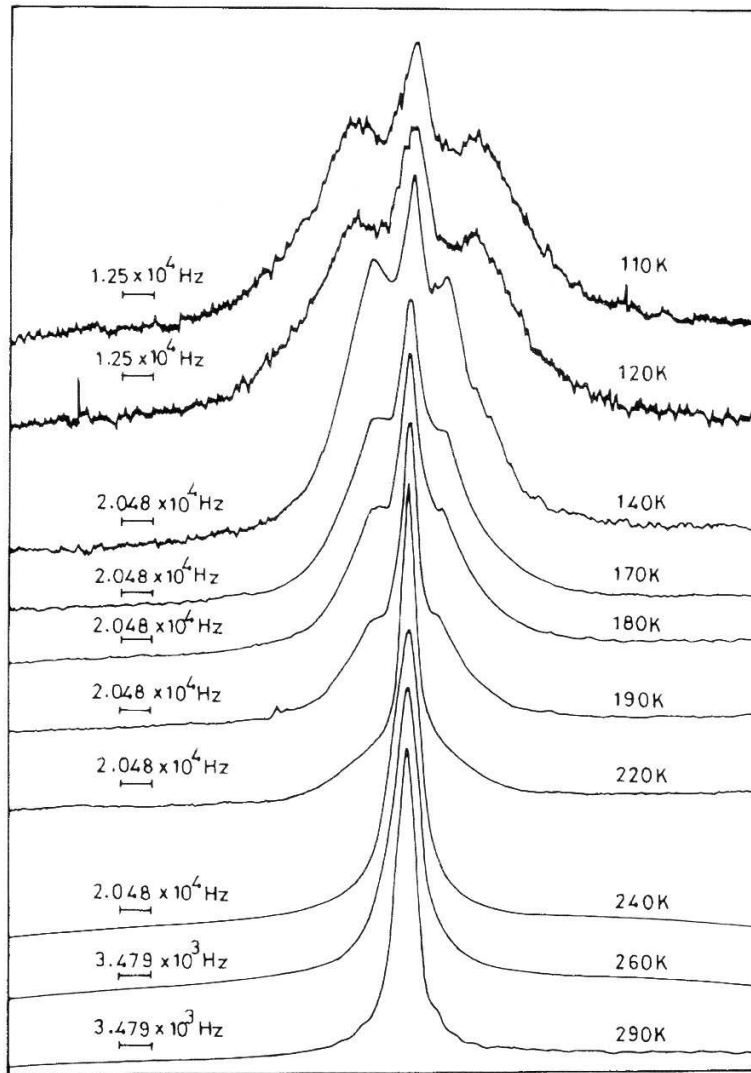
A distância proton – proton é:

$$\Delta H = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3} \Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3\gamma\hbar}{2\Delta H}} = \sqrt[3]{\frac{3(2.675 \times 10^4)(1.05 \times 10^{-27})}{2(11.4)}} = 1.57 \text{ \AA}$$

A separação, em unidades de frequência, é: $\Delta\nu = \gamma\Delta H = 48.5$ kHz (ou $3.05 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$):

$$\Delta\nu = \frac{3\gamma^2\hbar}{2r^3} \Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3\gamma^2\hbar}{2\Delta\nu}} = \sqrt[3]{\frac{3(2.675 \times 10^4)^2(1.05 \times 10^{-27})}{2(3.05 \times 10^5)}} = 1.57 \text{ \AA}$$

Exemplo: espectro ^1H em $\text{HLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$



A separação observada entre os picos laterais do duplete de Pake foi $\Delta H = 11.4 \text{ G} = 48.5 \text{ kHz}$. Esta separação corresponde a uma separação H – H de 1.57 \AA . Este valor é consistente com as distâncias observadas para água de cristalização em várias substâncias, 1.47 a 1.7 \AA .

Dupleto de Pake: orientação e geometria da molécula de água

O dupleto de Pake da água em sistemas intercalados é provocado pela interação dipolar intramolecular proton – proton. Quando o vetor HH da molécula H₂O é paralela ao eixo **c** do cristal, o desdobramento depende o ângulo θ entre **c** e o campo magnético externo

$$\Delta\omega = \frac{3\gamma^2\hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta)$$

Quando o vetor HH está inclinado em relação a **c** num ângulo α , e ha uma distribuição de valores em torno de **c** (*threefold or higher symmetry*), o desdobramento do dupleto de Pake é:

$$\Delta\omega = \frac{3\gamma^2\hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \frac{3\cos^2 \alpha - 1}{2}$$

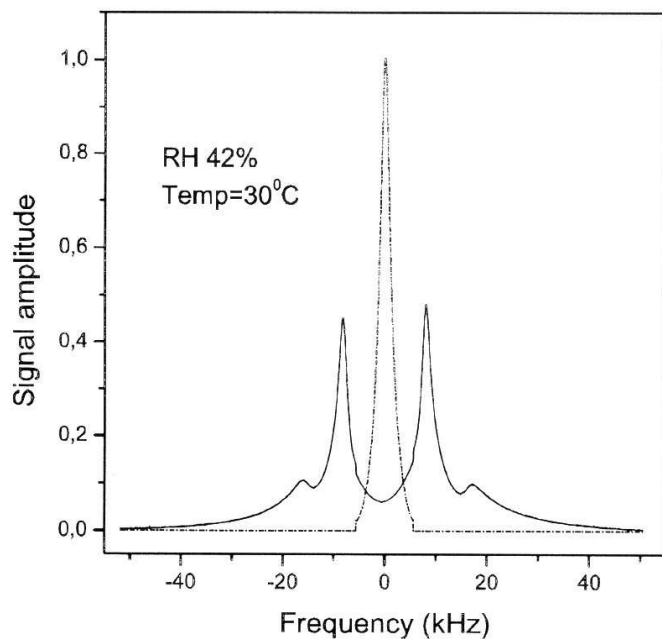
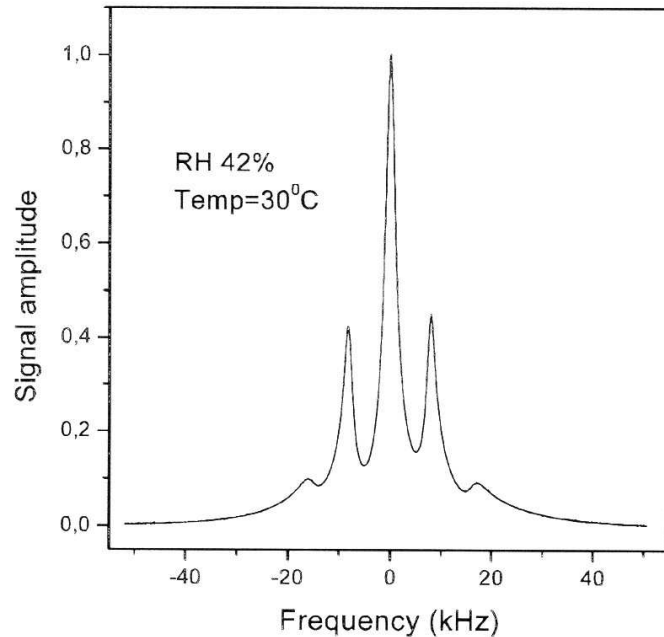
Kuhns et al., *J. Chem. Phys.* **76**, 6, 1982

Exemplo: água intercalada em argilas Na-Fluorhectoritas

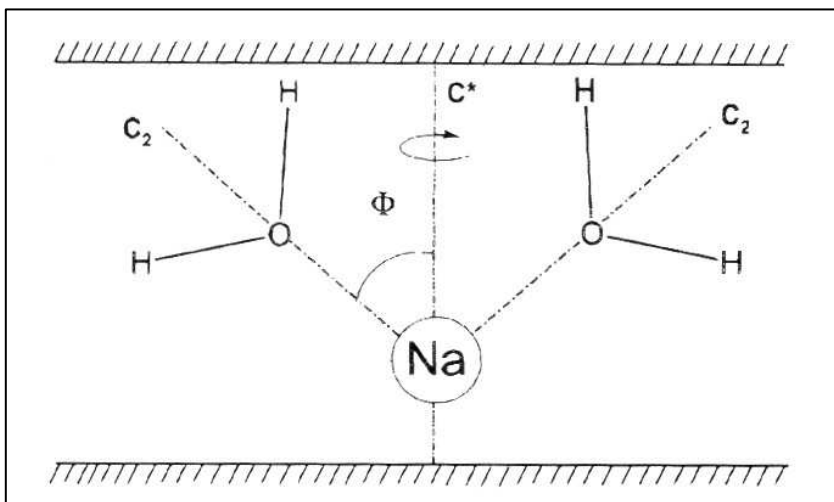
Espectro ^1H medido a 30°C . A amostra foi primeiramente equilibrada a 20°C em $\text{RH} = 42\%$

Deconvolução do espectro em duas componentes: uma componente central e dois dupletos de Pake.

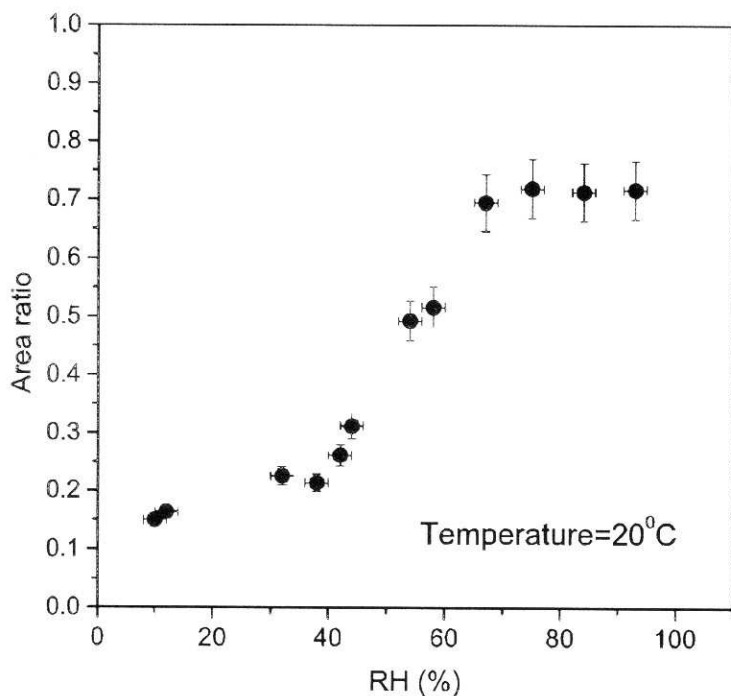
A presença de um duplete bem definido com desdobramento menor que os 46 KHz esperados para um par de protons a uma distância de 1.58 \AA , sugere que as moléculas de água tem movimentos re-orientacionais anisotrópicos e rápidos



Tenório, Engelsberg et al.
J. Phys. Chem C **118**, 575, 2008



A figura mostra esquematicamente o Na e a orientação das moléculas de H₂O no espaço interlamelar, num arranjo **1WL** (*one-water layer*). Supondo uma distância H-H $r = 1.58$ Å, o valor do ângulo Φ na figura é de 25.6° para o duplete com desdobramento de 16.55 kHz. Para o segundo duplete, de 33.65 KHz, não foi possível obter Φ .



Razão entre a área do pico central e a área total do espectro do ¹H obtido a 20°C, em função da umidade relativa (RH). Medidas de XRD indicam a transição de um regime **1WL** (*interlayer space* $d = 12.3 - 12.4$ Å) para **2WL** ($d = 15.2$ Å) para RH ~ 55 – 60%.

Tenório, Engelsberg et al.
J. Phys. Chem C **118**, 575, 2008

Estreitamento da largura de linha de ressonância provocada pelos movimentos (*motional narrowing*)

Em condutores iônicos e em sólidos moleculares, os movimento dos átomos são responsáveis pelo estreitamento da largura de linha espectral observada. A partir de uma certa temperatura, a mobilidade dos átomos ou dos íons é suficiente para promediar as interações e produzir o estreitamento da linha de ressonância. O processo começa quando a taxa das flutuações (medida por τ_c^{-1}) dos campos dipolares locais é comparável a largura de linha de rede rígida (expressada em Hz), ou seja quando, $\tau_c^{-1} \approx \Delta H_{RL}$. O tempo de correlação dos movimentos, τ_c , resulta de um processo termicamente ativado, descrito pela uma *lei de Arrhenius*:

$$\tau_c = \tau_o e^{E/kT}$$

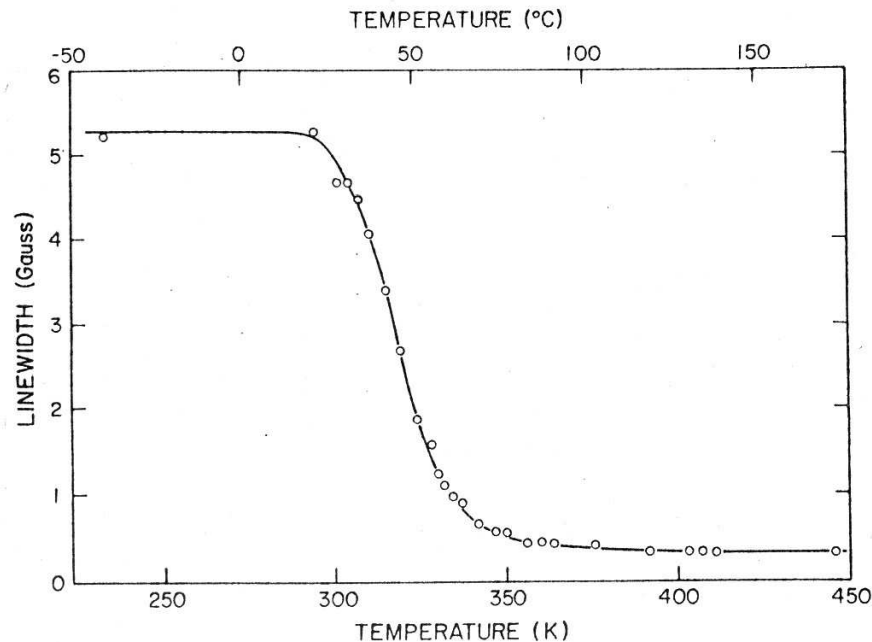
onde E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV/K) e τ_o é um prefator. Na aproximação de oscilador harmônico, τ_o^{-1} pode ser interpretado como uma frequência vibrational, da ordem da frequência de fonon óptico (10^{12} - 10^{13} s⁻¹).

Análise do *motional narrowing*

Uma das formas mais simples de analisar o estreitamento de linha provocado pelos movimentos atômicos ou moleculares está baseado na teoria de Bloembergen, Purcell e Pound (BPP model). O tempo de correlação, τ , ou a frequência $\nu = 1/\tau$, pode ser estimada pela expressão

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{\gamma^{(KHz/G)}}{2\pi} \frac{\Delta H(T) - H_{re}}{\text{tg} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta H(T) - H_{re}}{H_{rl} - H_{re}} \right)^2 \right]}$$

onde α é um parâmetro da ordem da unidade, $\Delta H(T)$ é a largura de linha medido, H_r é a largura de linha residual (ou seja, a largura de linha na região de altas T) e H_{rl} é a largura de linha de “rede-rígida”, medida em baixas T quando todos os movimentos estão “congelados”. Asumindo que $\tau(T)$ segue uma lei de Arrhenius, a análise fornece a **energia de ativação** E_A dos movimentos. Uma das desvantagens deste método é a incerteza na *largura de linha* medida. Geralmente a forma de linha na região de “rede rígida” é Gaussiana. Em altas T (acima do estreitamento de linha) porém, a forma de linha é Lorentziana.



Exemplo:

Motional narrowing do ^{19}F
no $\beta\text{-PbF}_2$

Largura de linha de rede rígida:

$$H_{\text{RL}} = 5.3 \text{ G}$$

Largura de linha residual: $H_r = 0.3 \text{ G}$

$$(H_{\text{RL}} - H_r)^2 = 25$$

Cálculo de τ^{-1} para $T = 315 \text{ K}$, onde $\Delta H = 3.4 \text{ G}$:

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{\gamma(\text{kHz/G})}{2\pi} \frac{\Delta H(T) - H_{re}}{\text{tg} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta H(T) - H_{re}}{H_{rl} - H_{re}} \right)^2 \right]} = \frac{(4.0055)}{2\pi} \frac{3.4 - 0.3}{\text{tg} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{(3.4 - 0.3)^2}{25} \right) \right]} = 2.87 \text{ 1/s}$$

Schoonman et al. *J. Applied Phys.* **46**, 2873, 1975

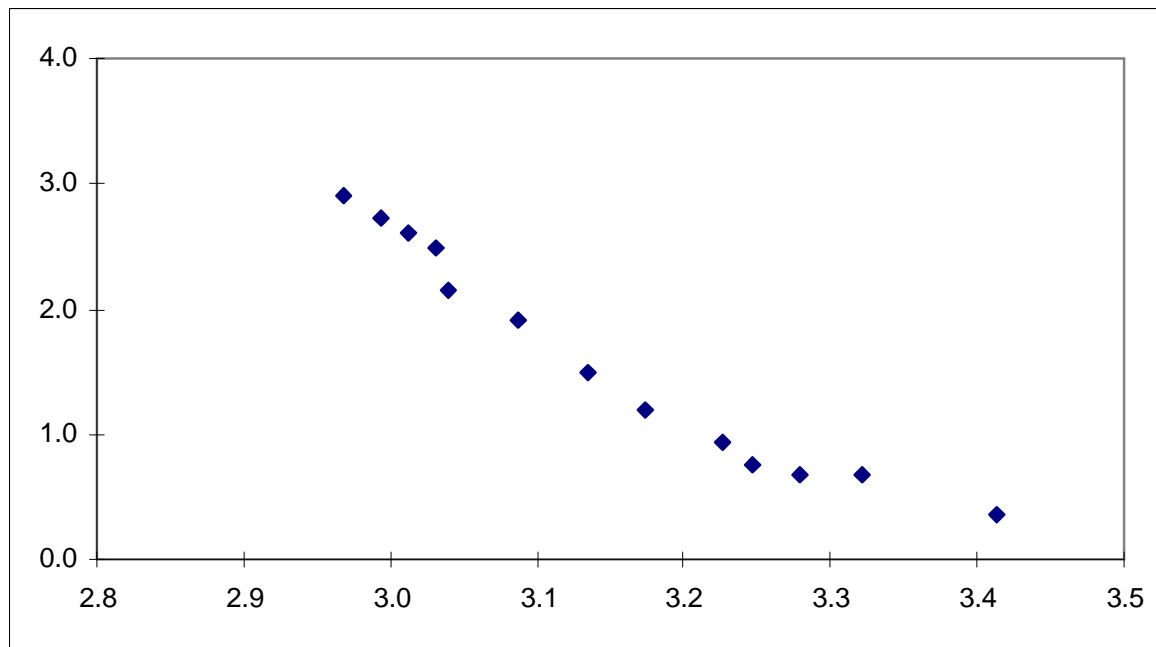


Gráfico de $\ln(1/\tau)$ vs $1000/T$

Energia de ativação:

$$E_a = 0.68 \pm 0.05 \text{ eV}$$

TABLE II. Activation enthalpies for fluoride motion in β - PbF_2 .

Sample	Motional narrowing of NMR signal		Conductivity
	ΔH_m [Eq. (2)]	ΔH_m [Eq. (4)]	
PbF_2 (undoped)			0.68
PbF_2^a	0.63 eV	0.63 eV	
PbF_2^b	0.59 eV	0.63 eV	0.68

^a 0.01 wt.% Mn.

^b 0.036 wt.% Mn.

Espectroscopia de RMN do estado sólido

A espectroscopia de RMN em sólidos encontra as seguintes dificuldades:

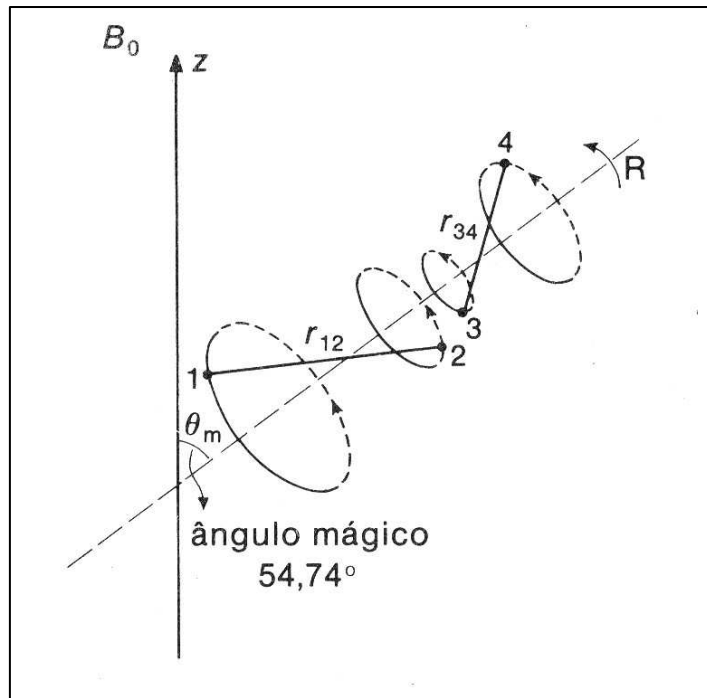
- 1- alargamento devido as interações dipolares (heteronucleares, no caso de ^{13}C)
- 2 – alargamento das linhas devido à anisotropia do desvio químico
- 3 – baixa sensibilidade devida aos tempos de relaxação spin-rede serem mais longos

Estas dificuldades podem ser superadas por meio de uma combinação de técnicas:

A – **Desacoplamento**. Nesta técnica de ressonância dupla se ajusta a frequência ν_2 à ressonância de um núcleo (provocando transições de spin deste núcleo) enquanto se registra a ressonância do outro núcleo com ν_1 . Exemplo: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$

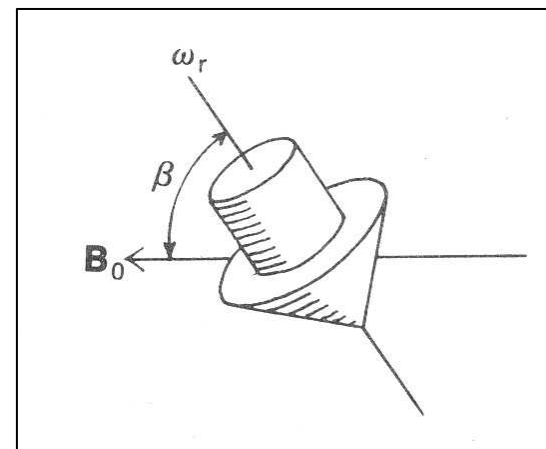
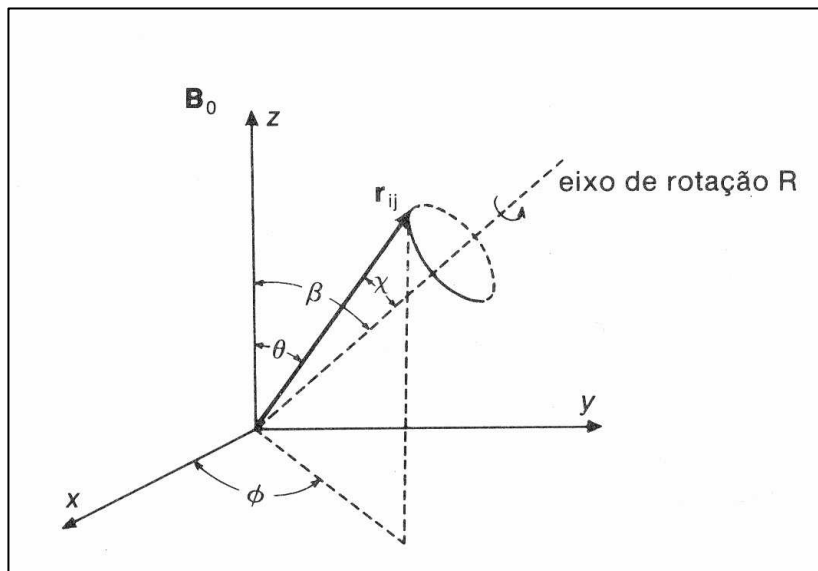
B – **Polarização cruzada**. Nesta técnica se aumenta a magnetização dos núcleos diluídos à custa a magnetização dos núcleos mais abundantes. A operação é realizada na condição de Hartmann – Hahn, $\gamma_1 B_1 = \gamma_2 B_2$ de forma que as magnetizações dos núcleos 1 e 2 precessem à mesma frequência nos respectivos referenciais rotantes

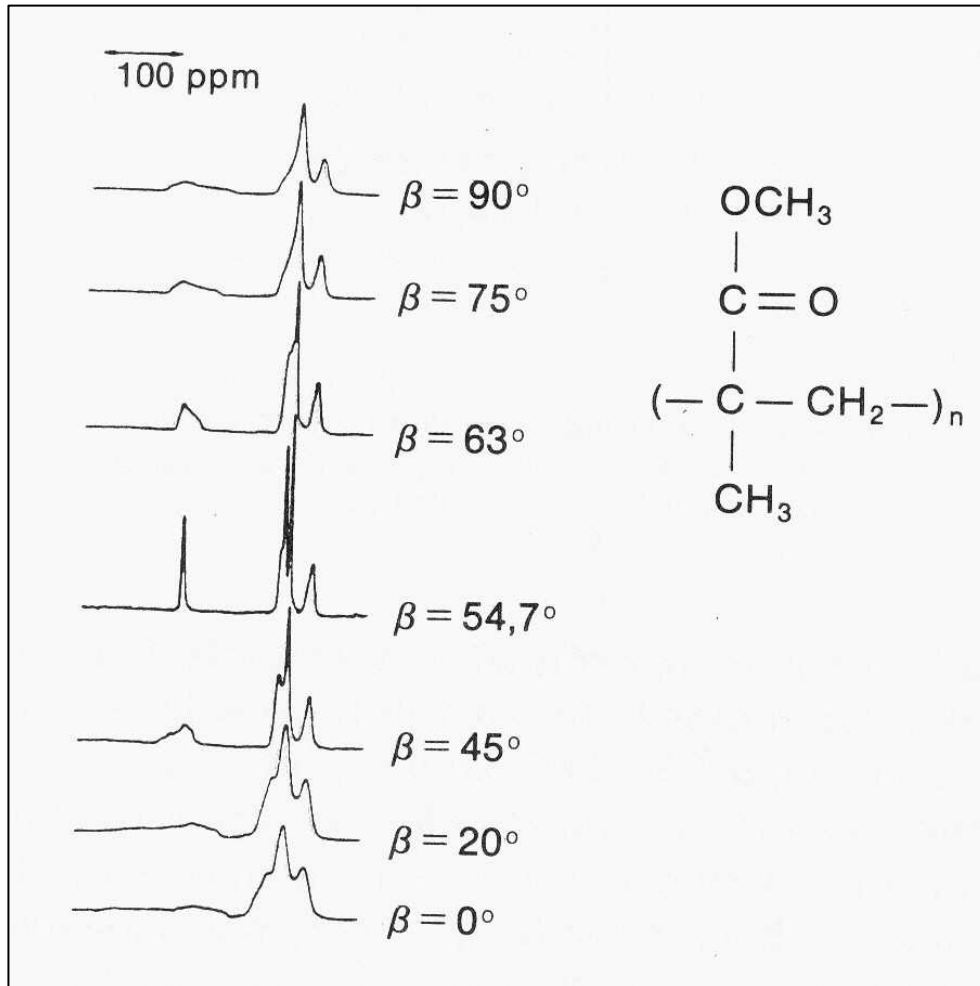
C - **Rotação segundo o ângulo mágico**



Rotação segundo o ângulo mágico (MAS, *magic angle spinning*)

A interação dipolar têm dependência geométrica do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético B_0 . Outras interações anisotrópicas que provocam alargamento das linhas de RMN em sólidos têm essa mesma dependência. Estas interações podem ser anuladas rotando a amostra no **ângulo mágico**, $\theta = 54.7^\circ$, que anula o termo $(3\cos^2\theta - 1)$.



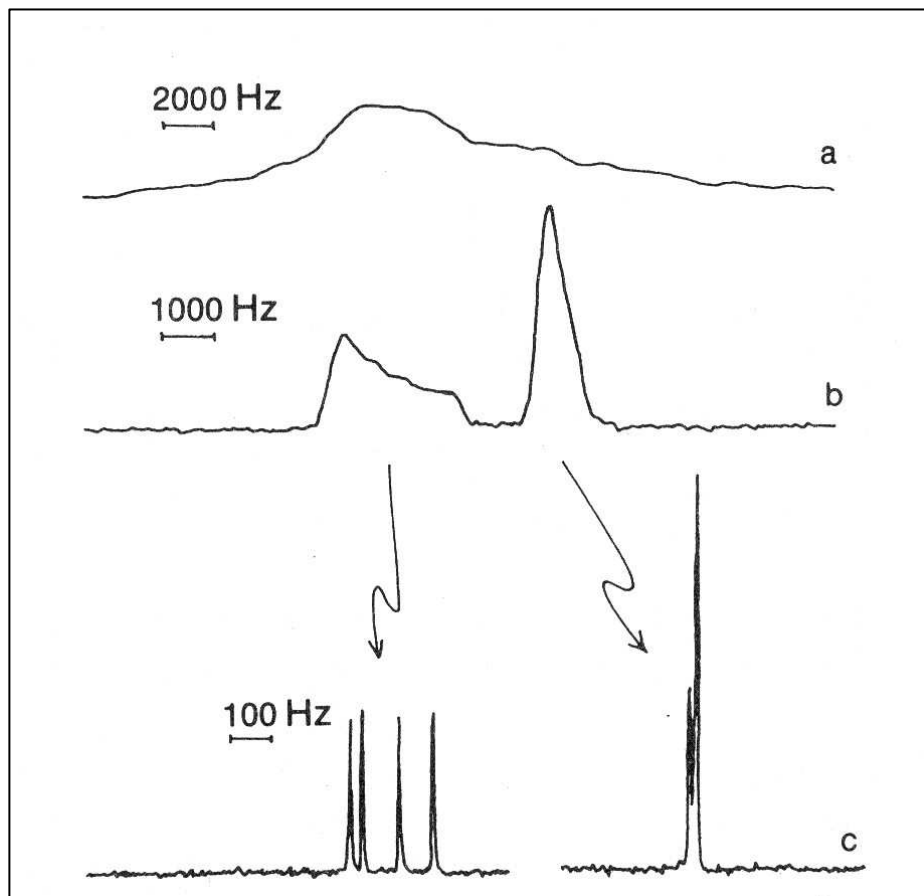


Espectros de RMN do ^{13}C em polimetacrilato de metilo sólido, obtido em função do ângulo de rotação, com desacoplamento de protons.

A experiência mostra a importância para a **resolução** do espectro de ajustar o ângulo de rotação ao valor do ângulo mágico, $54,7^\circ$

Gil & Geraldés
Ressonância Magnética Nuclear

Exemplo do uso combinado das técnicas de MAS e de desacoplamento



Gil & Gerald
Ressonância Magnética Nuclear

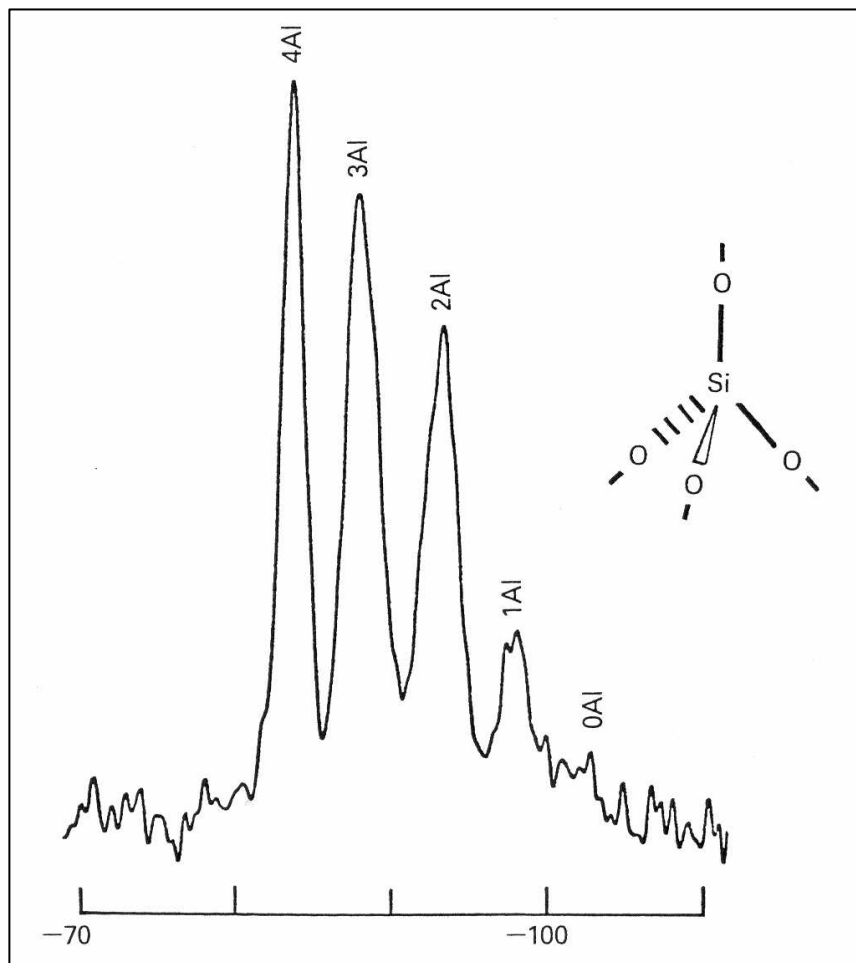
Espectros de ^{13}C em $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sólido a 22.6 MHz.

- a) Estático, sem desacoplamento
- b) Estático com desacoplamento $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$
- c) Espectro com rotação do ângulo mágico (MAS) e com desacoplamento $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$.

Na ausência de MAS é possível obter os valores das componentes principais do chemical shift anisotrópico.

Na presença de MAS em sólidos se observam situações de não equivalência de desvios químicos não observáveis em solução (sinais diferentes com alargamentos homogêneos de 3 – 12 Hz)

Exemplo de um estudo de RMN de alta resolução em sólidos



Espectro NMR do ^{29}Si MAS a 79.6 MHz de uma zeolita (analcite)

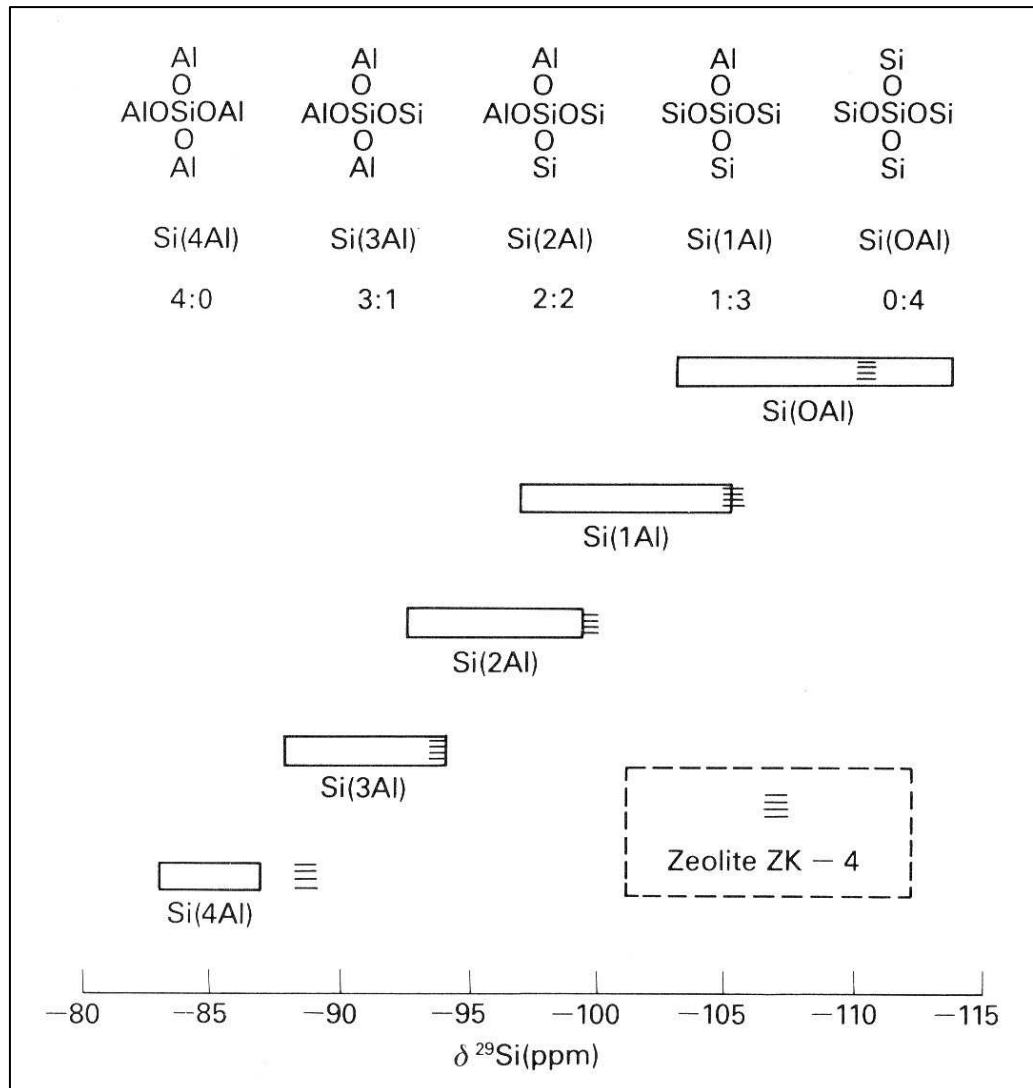
Ref: J. Solid State Chem. **45**, 368 (1982)

O espectro mostra cinco picos de absorção diferentes para as cinco possíveis permutações dos átomos Si e Al nos vértices dos tetraedros SiO_4 , ou seja Si[4Al], Si[3Al,Si], Si[2Al,2Si], Si[Al,3Si] e Si[4Si].

A NMR fornece uma descrição da microestrutura do material em termos da distribuição dos átomos de Si e Al na rede

Cheetham & Day, *Solid State Chemistry: techniques*

^{29}Si chemical shift ranges in zeolites structures



Cheetham & Day, *Solid State Chemistry: techniques*

RMN bidimensional

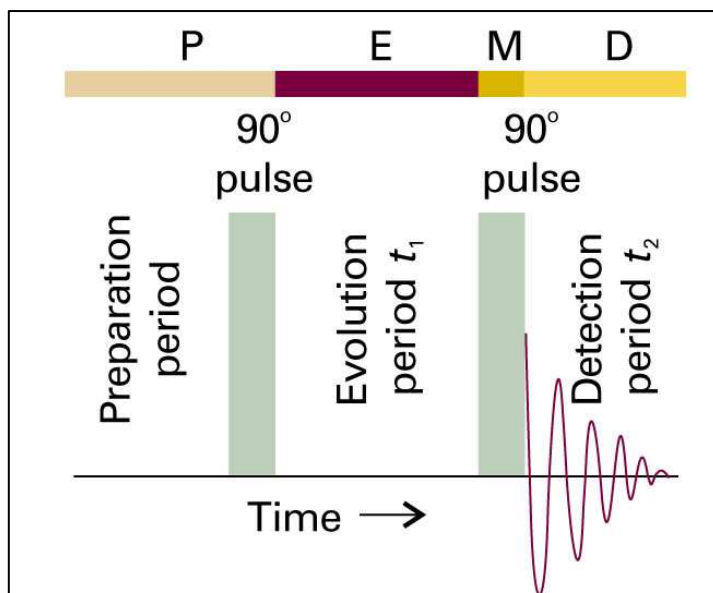


Fig. 15.46 The pulse sequence used in correlation spectroscopy (COSY). The preparation period is much longer than either T_1 or T_2 , so the spins have time to relax before the next cycle of pulses begins. Acquisitions of free-induction decays are taken during t_2 for a set of different evolution times t_1 . Fourier transformation on both variables t_1 and t_2 results in a two-dimensional spectrum, such as that shown in Fig 15.52.

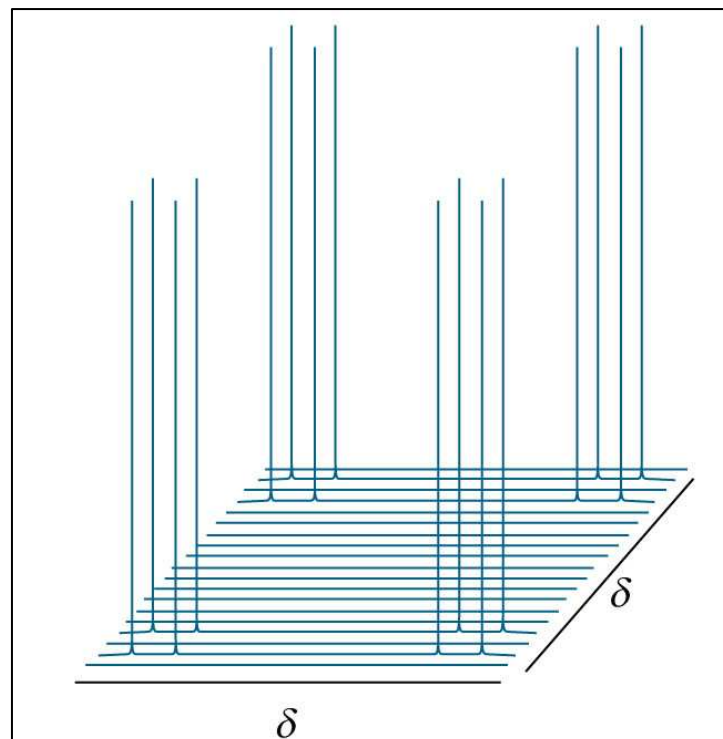
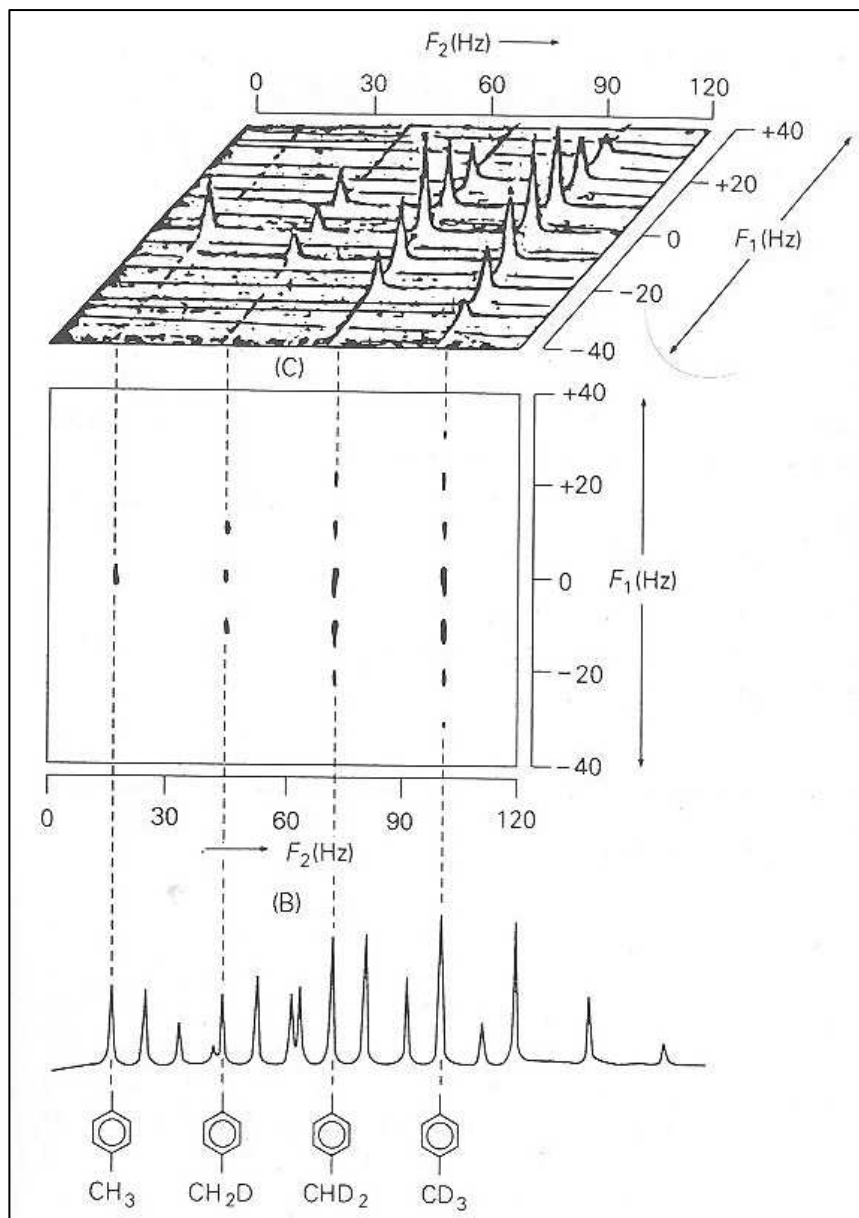


Fig. 15.51 A representation of the two-dimensional NMR spectrum obtained by application of the COSY pulse sequence to an AX spin system.

O espectro contém quatro grupos de sinais. Os sinais fora da diagonal se devem ao acoplamento entre A e X. Estes sinais permitem mapear os acoplamentos entre os spins e seguir a rede de ligações em moléculas complexas



Two-dimensional proton decoupled *J*-resolved ^{13}C spectra of methyl deuterated toluenes

Toluene: $C_6H_5CH_3$

Proton: 1H spin $I = \frac{1}{2}$, Deuterium: 2H , spin $I = 1$

Eixos:

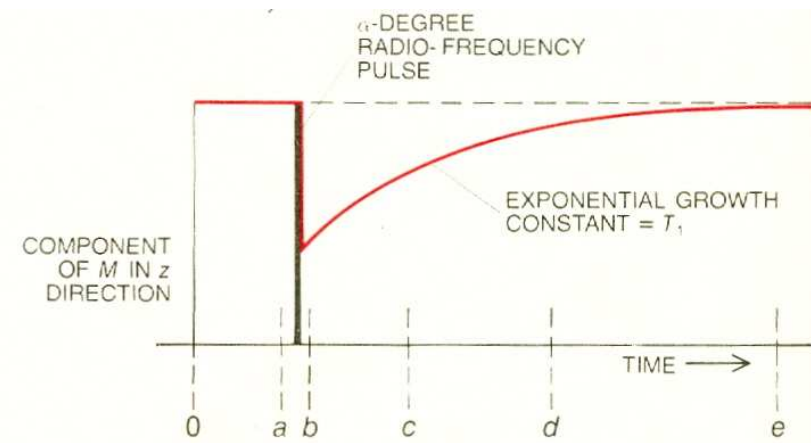
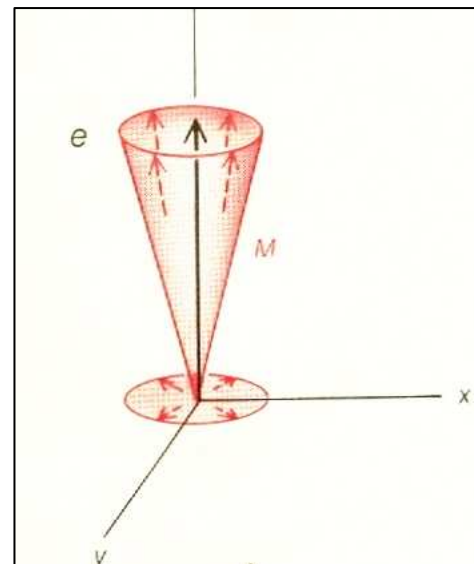
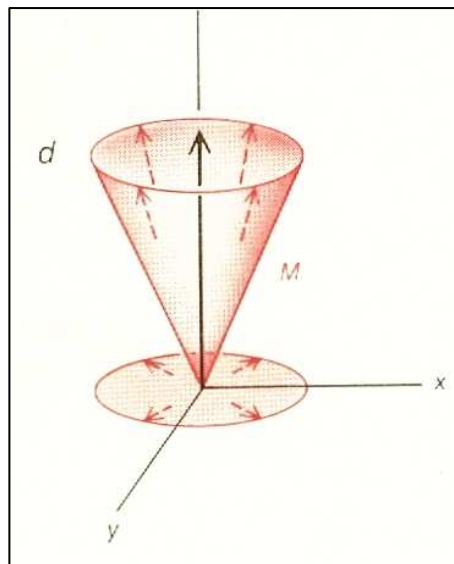
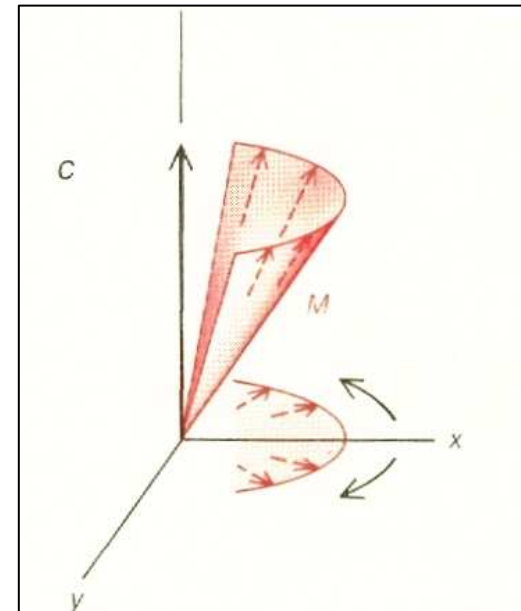
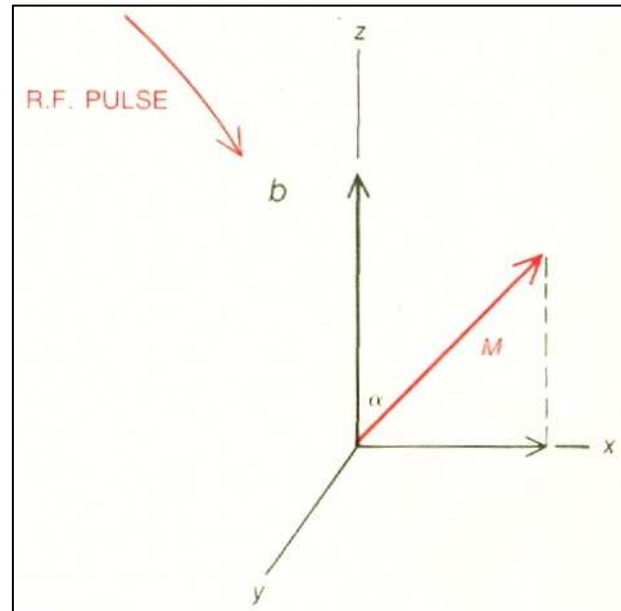
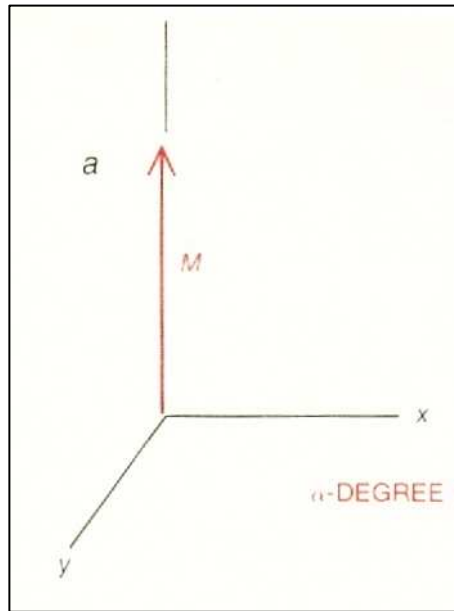
F_1 : informação sobre o acoplamento $J^{13}C-^2H$

F_2 : ^{13}C chemical shifts dos quatro carbonos.

Os eixos paralelos a F_1 mostram 1, 3, 5 e 7 picos correspondentes as espécies deuteradas, CH_3 , CH_2D , CHD_2 e CD_3

Abaixo: espectro ^{13}C uni-dimensional

Tempo de relaxação longitudinal (T_1)



Pykett, *Scient. Am.* **246** (5) 54 (1982)

Interações relevantes para a RMN

1- Interações de natureza magnética envolvem o acoplamento de momentos magnéticos nucleares:

- Acoplamento dipolo - dipolo, homo e hetero nucleares
- Acoplamento dipolar e escalar entre o spin nuclear e o spin eletrônico
- Anisotropia de desvio químico (*chemical shift anisotropy*)
- *Spin rotation*: acoplamento entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético gerado pela rotação da molécula no sítio do núcleo

2- Interações de natureza elétrica: interação Quadrupolar

Interação entre o tensor de quadrupolo elétrico resultante da distribuição não esférica de carga nuclear com os gradientes de campo elétrico gerados pela distribuição eletrônica assimétrica no sítio do núcleo

A taxa de relaxação nuclear

Processos dinâmicos como os movimentos atômicos ou moleculares resultam em flutuações nas interações dipolares ou quadrupolares, dando lugar a relaxação spin-rede. A taxa de relaxação tem a forma:

$$T_1^{-1}(\omega, T) = CJ(\omega, T)$$

C : constante relacionada a média quadrática da amplitude das flutuações da **interação de spin** responsável pela relaxação

$J(\omega, T)$: função de densidade espectral, dada pela transformada de Fourier da função de correlação de spin, $G(t)$:

$$J(\omega) = \int G(t)e^{i\omega t} dt$$

A Teoria clássica da dependência térmica do tempo de relaxação spin-rede foi proposta por Bloembergen, Purcell e Pound (BPP). Esta teoria assume movimentos aleatórios, isotrópicos e não correlacionados. Neste caso, a função de correlação tem uma dependência exponencial:

$$G(t) = G(0) \exp(-t / \tau)$$

Esta função está parametrizada pelo tempo de correlação, τ , que define a escala de tempo para as flutuações do campo magnético local experimentado pelo núcleo ressonante. Neste contexto, a função de densidades espectral, $J(\omega)$, terá uma forma lorentziana:

$$J(\omega, \tau) = \frac{\tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2}$$

As taxas de relaxação são sensíveis a processos dinâmicos que ocorrem em diferentes frequências:

T_1^{-1} : têm um máximo quando o tempo de correlação dos movimentos é comparável ao inverso da freq. de Larmor: $\tau \sim 1/\omega_0$
 $\Rightarrow T_1$ é sensível a movimentos rápidos (escala dos MHz)

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = C[J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)]$$

$T_{1\rho}^{-1}$: relaxação no sistema rotante. Utilizada para estudar movimentos lentos: $\tau \sim \omega_1 \approx 10 - 50$ kHz (onde ω_1 é a freq. de Larmor no ref. rotante)

$$\left(\frac{1}{T_{1\rho}}\right) = C\left[\frac{3}{2}J(\omega_1) + \frac{5}{2}J(\omega_0) + J(2\omega_0)\right]$$

Dependência térmica das taxas de relaxação

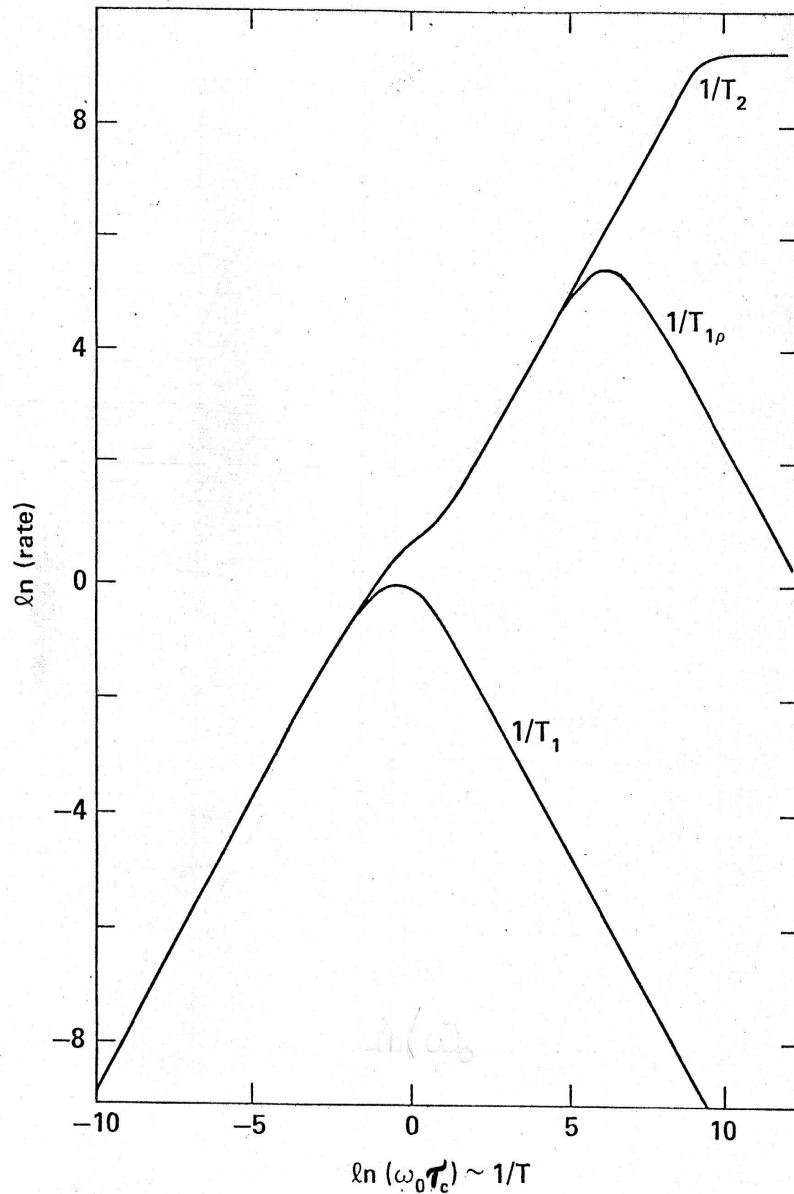
Densidade espectral BPP:

$$J(\omega, \tau) = \frac{\tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2}$$

Para movimentos termicamente ativados:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a / kT)$$

Este modelo prediz um máximo de T_1^{-1} quando $\omega_0 \tau = 0.64$ e um máximo de $T_{1\rho}^{-1}$ quando $2\omega_1 \tau = 1$



Condutores iônicos rápidos

A condutividade observada nestes materiais resulta da difusão do íon pela rede.

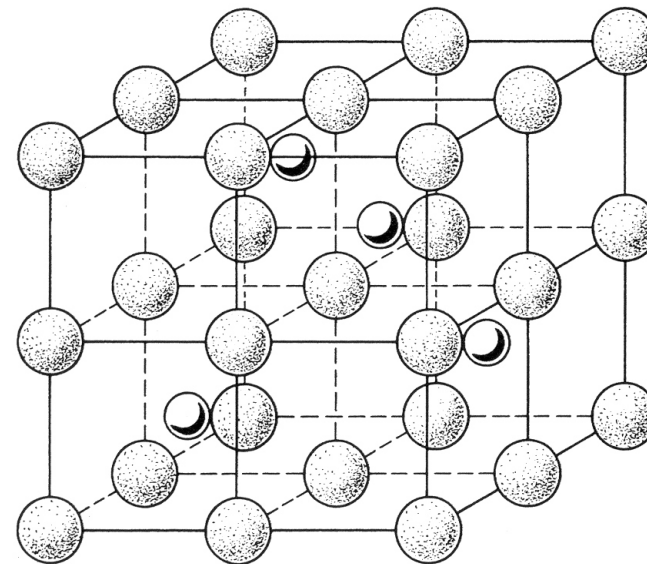
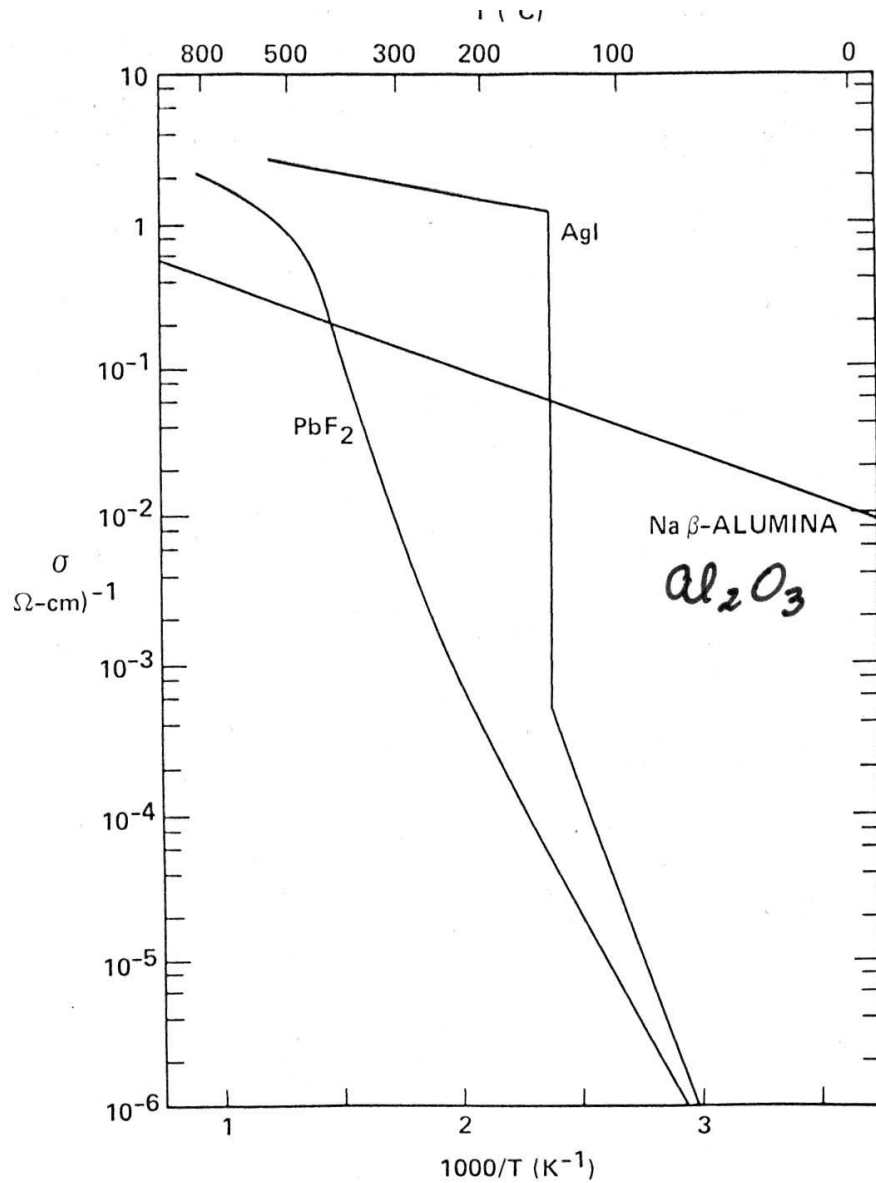
Tipo II: PbF_2

$T_c = 430 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_m = 822 \text{ }^\circ\text{C}$

íon móvel: F^-

Energia de ativação: $E_A = 0.74 \text{ eV}$

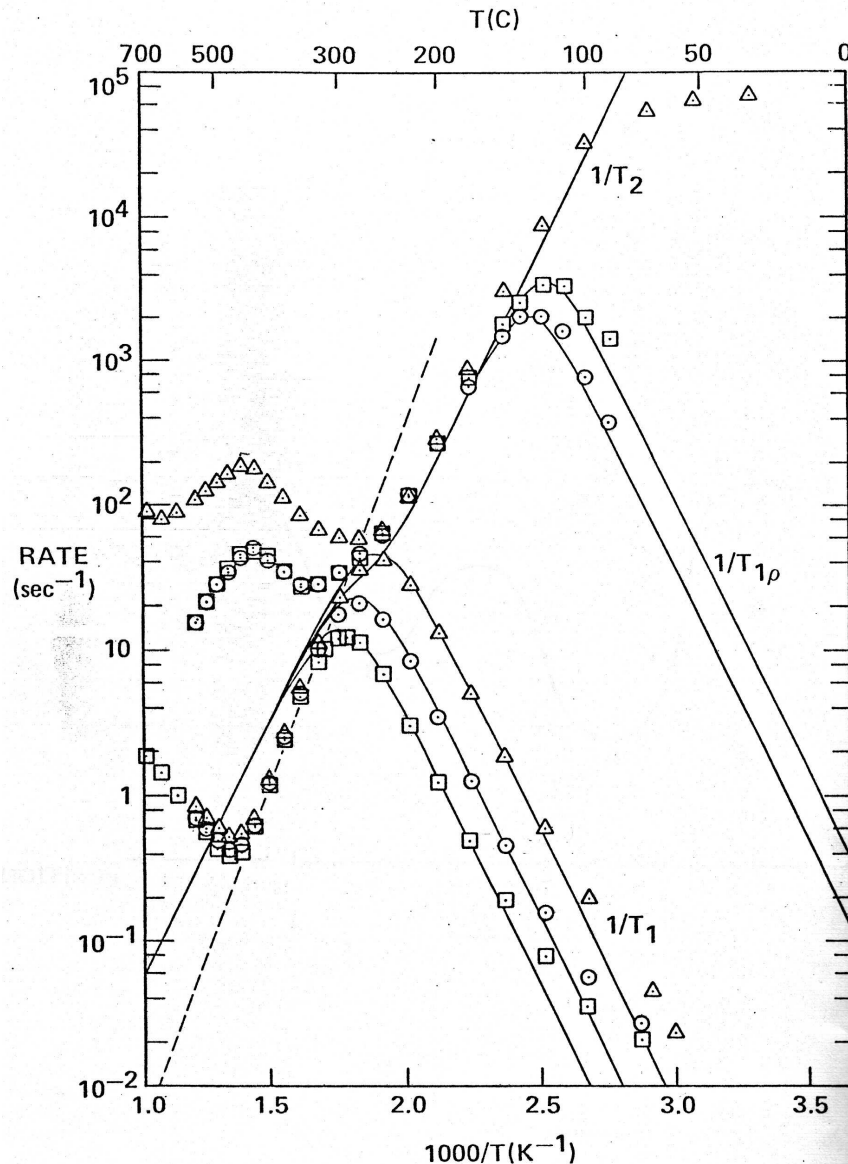
Estrutura: fluorita



RMN do condutor iônico PbF_2

^{19}F : $I = 1/2$, $\gamma = 4.005 \text{ kHz/G}$ (ab: 100%)

Mecanismo de relaxação: modulação da interação dipolar $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ devido ao movimento de difusão dos íons F^- .



Condições experimentais:

$\omega_0 = 8, 16 \text{ e } 27 \text{ MHz}$; $H_1 = 7 \text{ e } 12 \text{ G}$

Solid State Comm 21 (1977) 955

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_o \tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega_o \tau)^2} \right]$$

$$C = \frac{2}{3} \gamma^2 M_2(F) \approx \frac{\gamma_F^4 \hbar^2 I(I+1)}{r_{FF}^6}$$

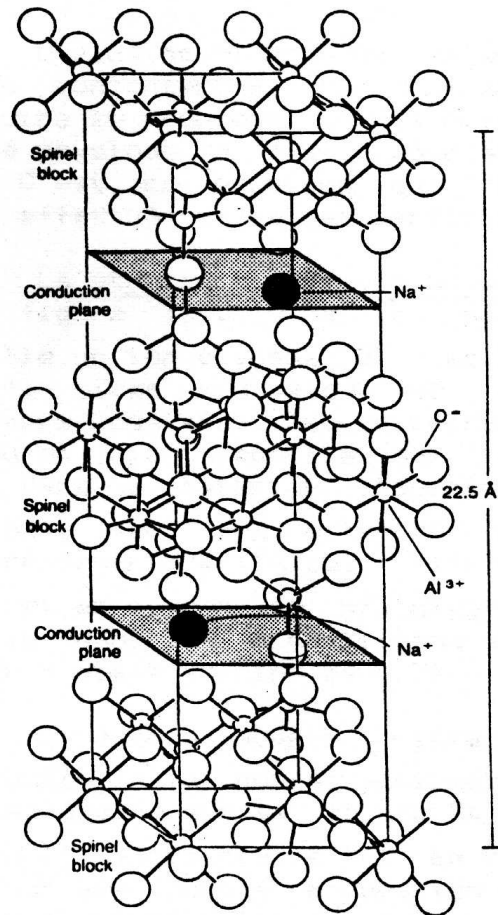
Parâmetros:

Segundo momento de Van Vleck: $M_2 = 4.5 \text{ G}^2$

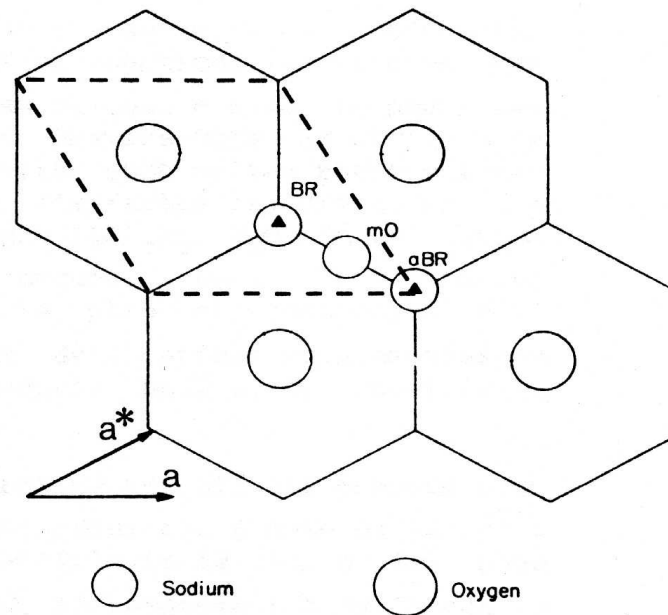
$C = 1.6 \times 10^9 \text{ s}^{-2}$, $E_A = 0.74 \text{ eV}$, $\tau_o \approx 10^{-15} \text{ s}$

Movimentos re-orientacionais e de difusão: NH_4^+ : β -Alumina

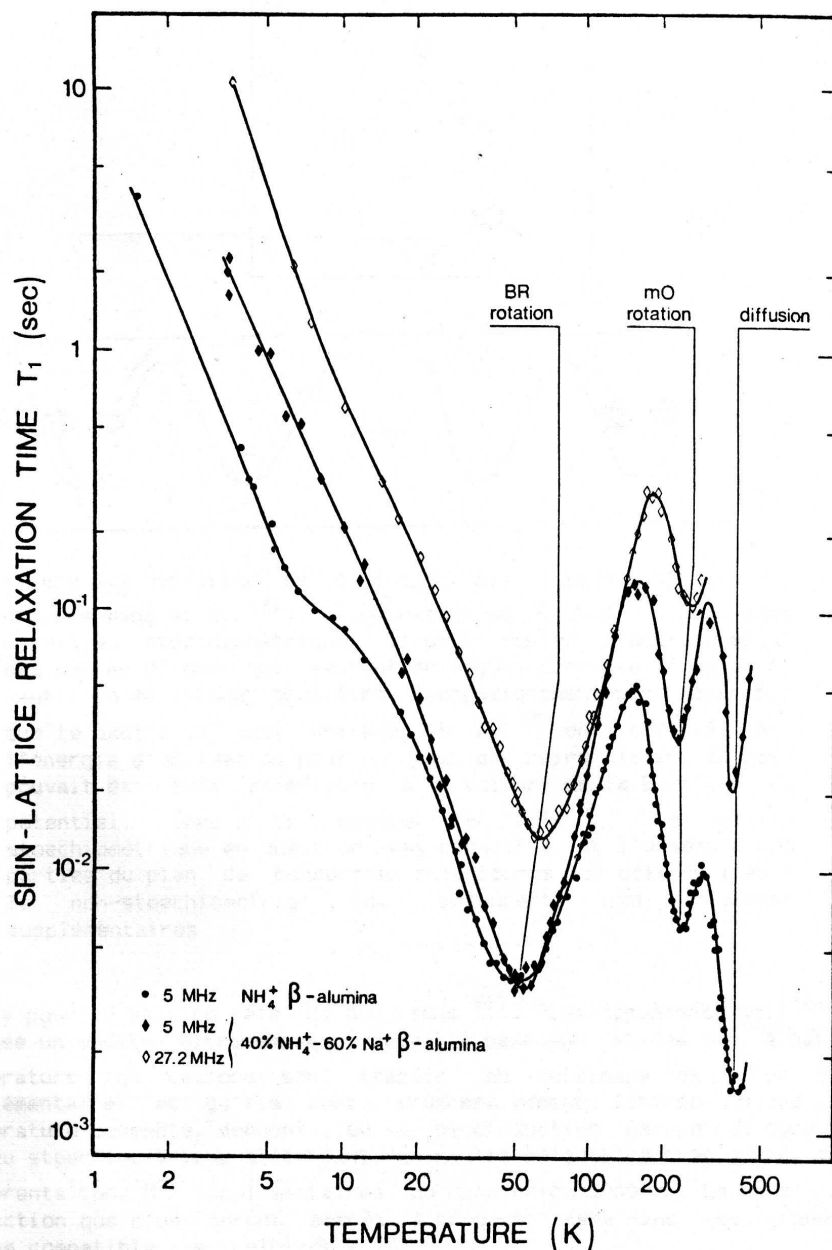
H. Arribart: *J. Chem Phys* 77, 2336 (1982), *Solid St. Comm* 45, 571 (1983)
Solid State Ionics 9 & 10, 323 (1983)



Núcleo: ^1H $I = 1/2$; $\gamma = 4.258 \text{ kHz/G}$
(abundância: 99.9%)



Dinâmicas moleculares identificadas no estudo de RMN



1) $T = 1.5 - 4$ K: *proton tunneling dos íons NH_4 nos sítios BR da estrutura*

Frequência de tunelamento: 50 MHz

2) $T = 50 - 150$ K: *movimentos re-orientacionais dos íons NH_4 nos sítios BR*

$$E_a = 0.052 \text{ eV}$$

3) $T = 150 - 230$ K: *movimentos re-orientacionais de todos os íons NH_4 nos sítios BR e mO*

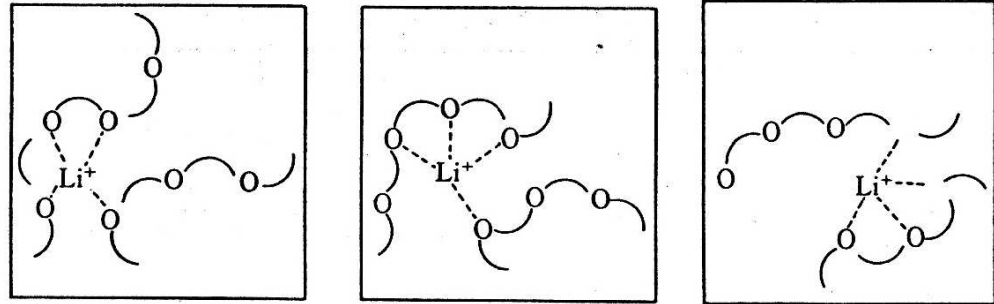
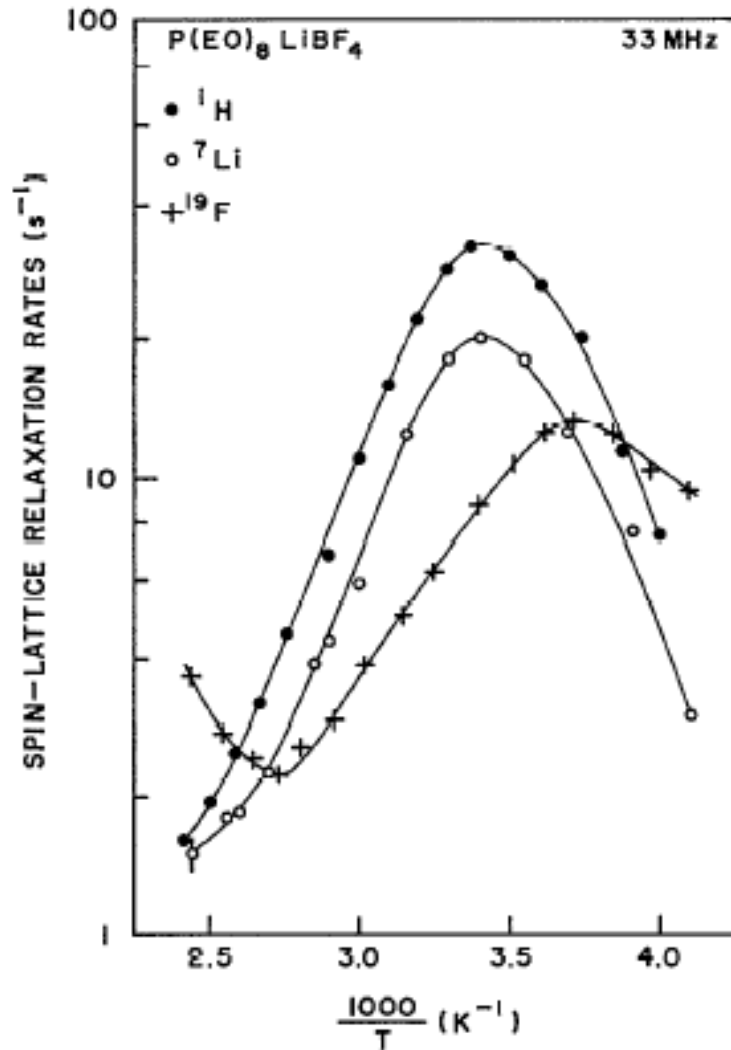
$$E_a = 0.25 \text{ eV}$$

4) $T > 250$ K: *difusão do íon NH_4 com efeito de dimensionalidade reduzida*

$$E_a = 0.17 \text{ eV}$$

Eletrólitos Poliméricos: PEO₈LiBF₄

J.P. Donoso et al., J. Chem Phys 98, 10026 (1993)



PEO : (CH₂ - CH₂ - O)_n

Mecanismos de relaxação

⁷Li: quadrupolar e dipolar: (Li-Li) + (Li-H)

¹H : dipolar (H-H) + (H-Li)

¹⁹F : dipolar (F-F) + (F-Li) + (F-H)

Nestes sistemas, os movimentos do Li⁺ são governados pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas

A relaxação do ${}^7\text{Li}$ em eletrólitos poliméricos é governada por dois mecanismos:

- (i) **relaxação quadrupolar** devido a interação entre o momento de quadrupolo nuclear e as flutuações dos gradientes de campo elétrico no sítio do núcleo
- (ii) **relaxação dipolar** provocadas pelas flutuações aleatórias das interações dipolo - dipolo homonuclear (Li-Li) e heteronuclear (Li-H e Li-F).

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_o \tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega_o \tau)^2} \right] \qquad \frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_{dip} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_Q$$

Interação dipolar:

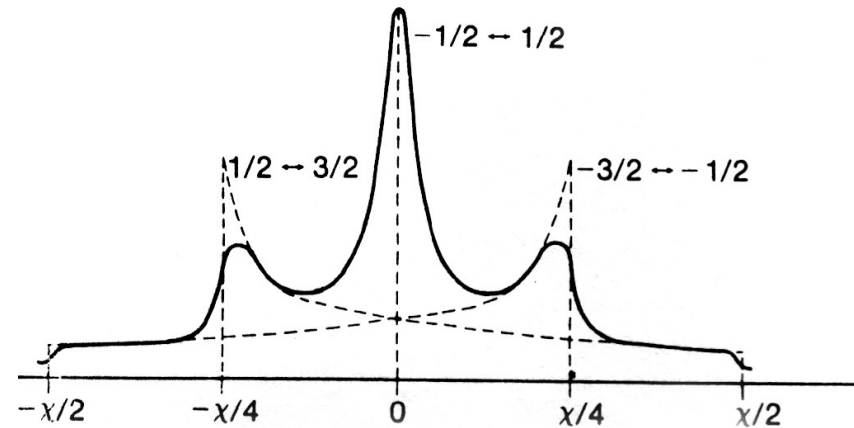
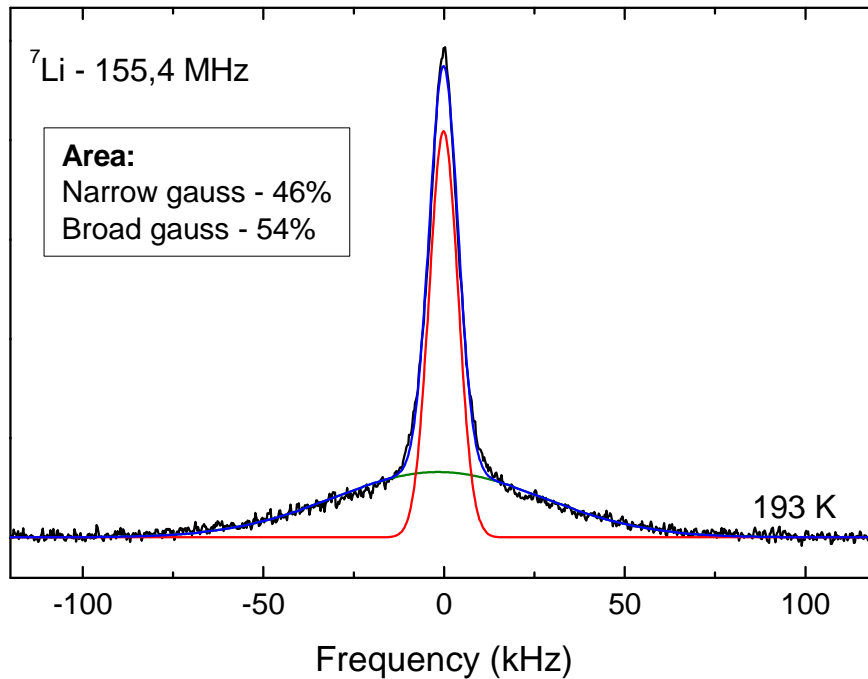
$$C = \frac{2}{3} \gamma^2 M_2(Li) \approx \frac{\gamma_F^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6}$$

Interação quadrupolar:

$$C = \frac{3\pi^2 (2I+3)}{10I^2 (2I-1)} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)^2$$

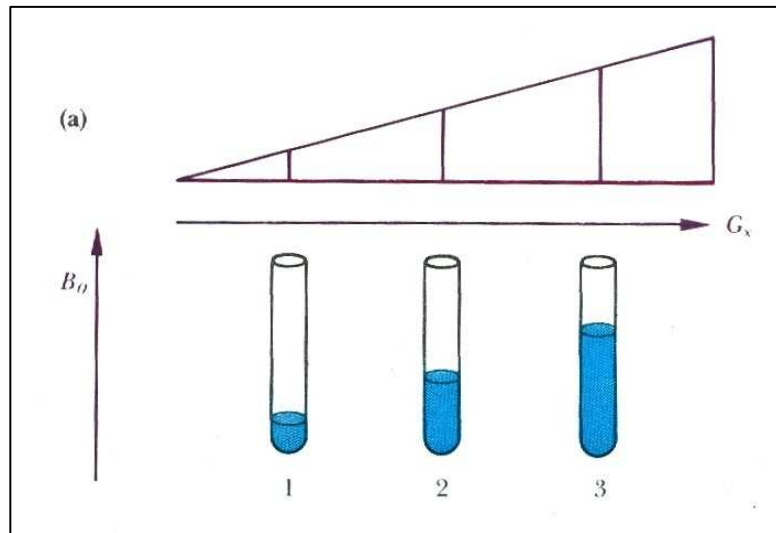
Núcleos: ${}^1\text{H}$ spin $I = 1/2$; ; ${}^{19}\text{F}$ $I = 1/2$, ${}^7\text{Li}$: $I = 3/2$

Espectro do ${}^7\text{Li}$ (spin $I = 3/2$)

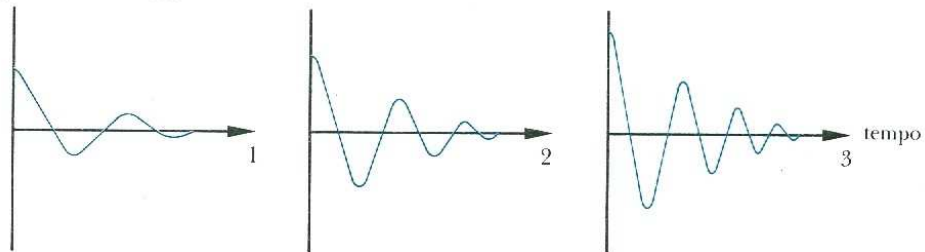


Para núcleos com $I > 1/2$ com momento quadrupolar (eqQ/h) pequeno, a largura da linha central é determinada basicamente por acoplamento dipolar. A técnica de **Desacoplamento nuclear** é utilizada para separar a interação heteronuclear (Li-H) da largura da linha central. O resultado indica que 80% da largura de linha do ${}^7\text{Li}$ pode se atribuída a interação Li-H.

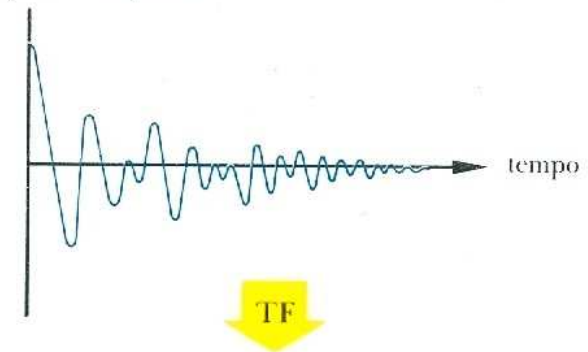
Formação de imagens



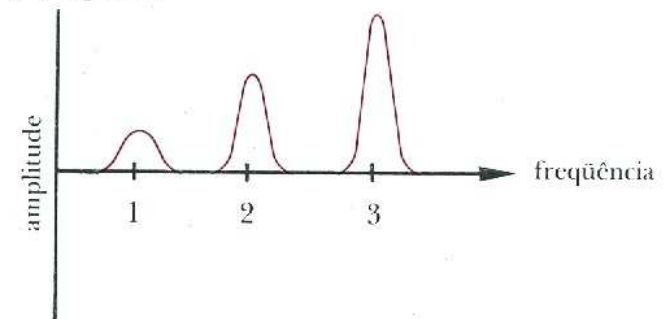
(b) fids individuais



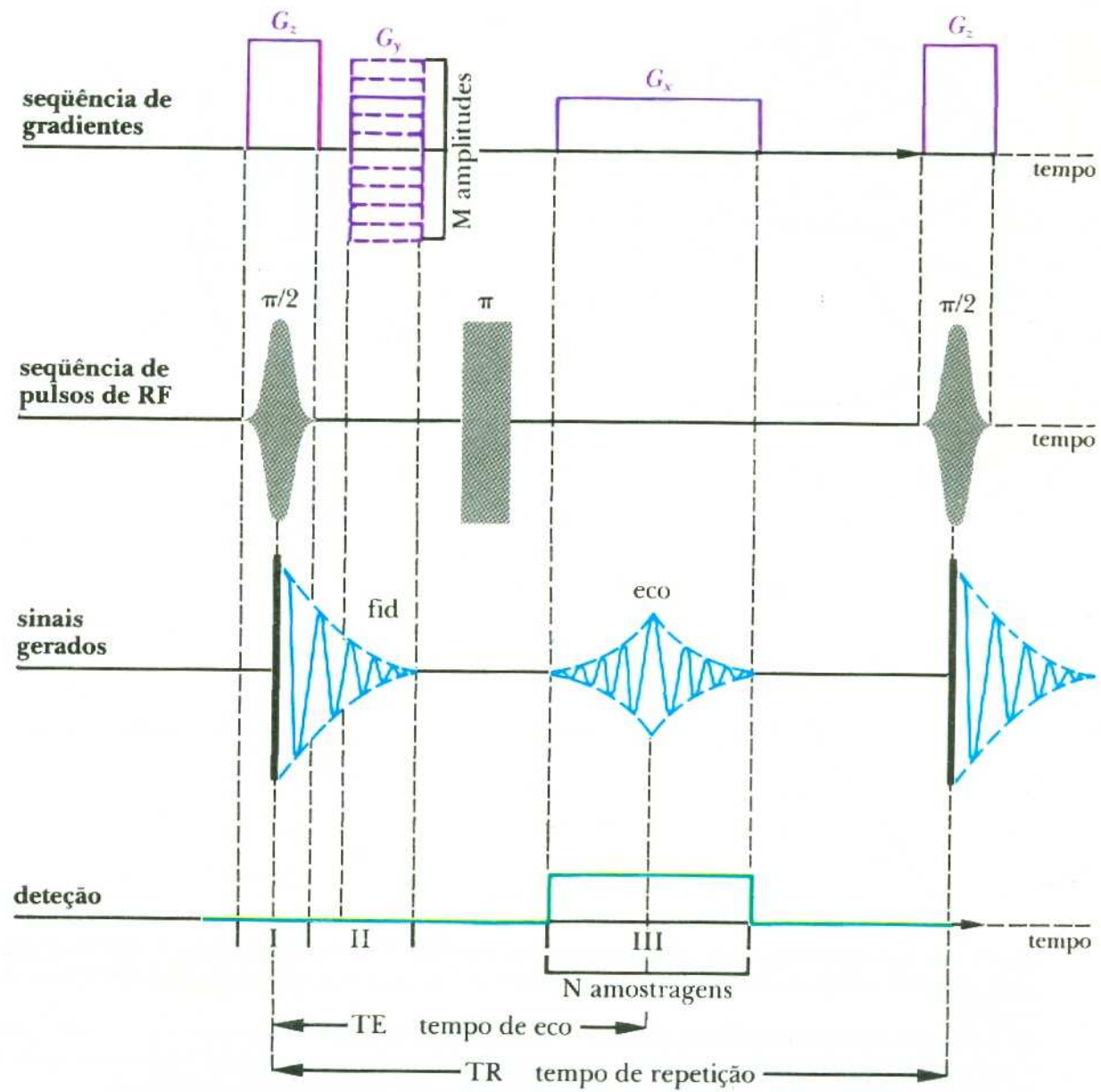
(c) fid composto



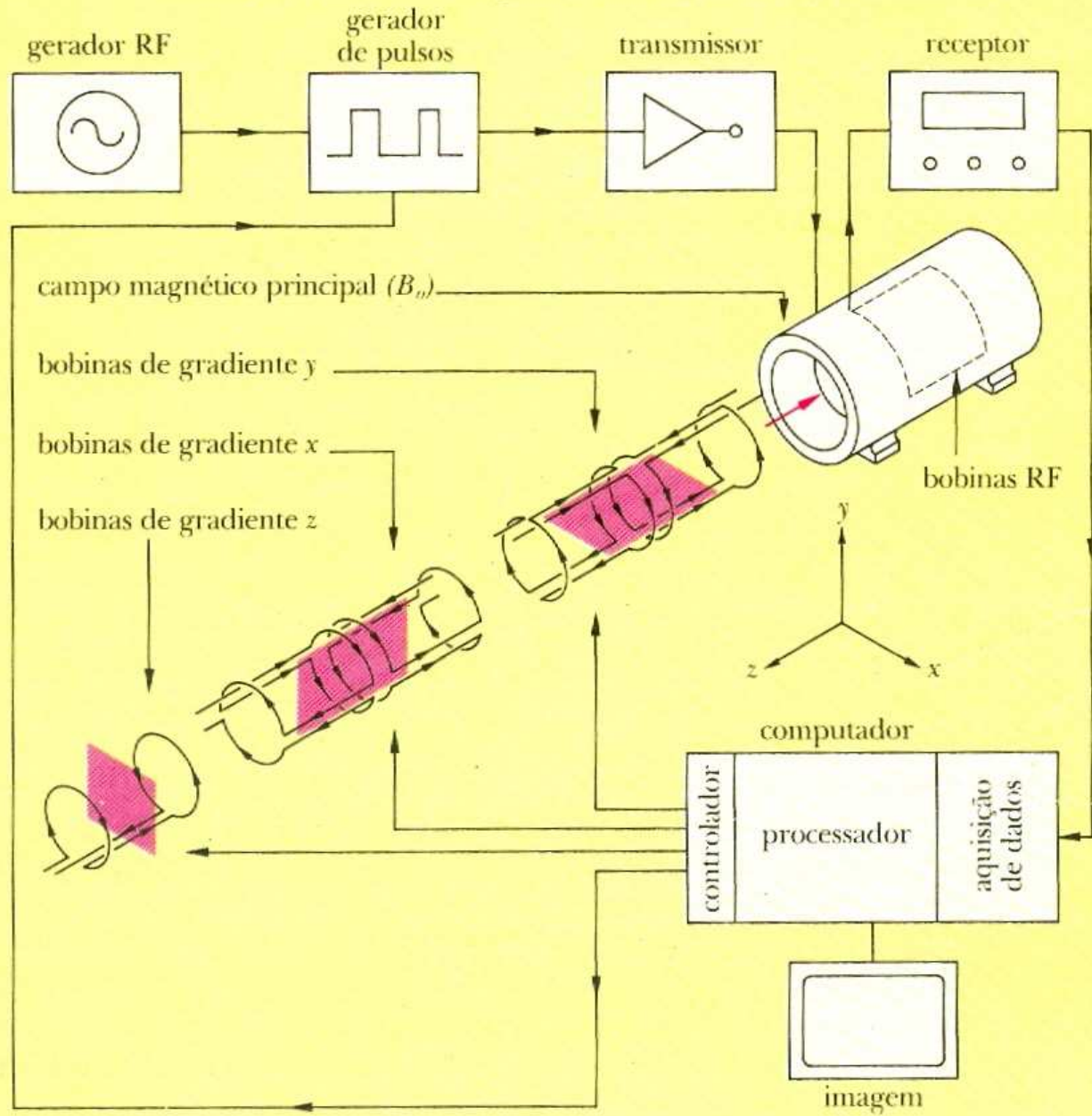
(d) espectro



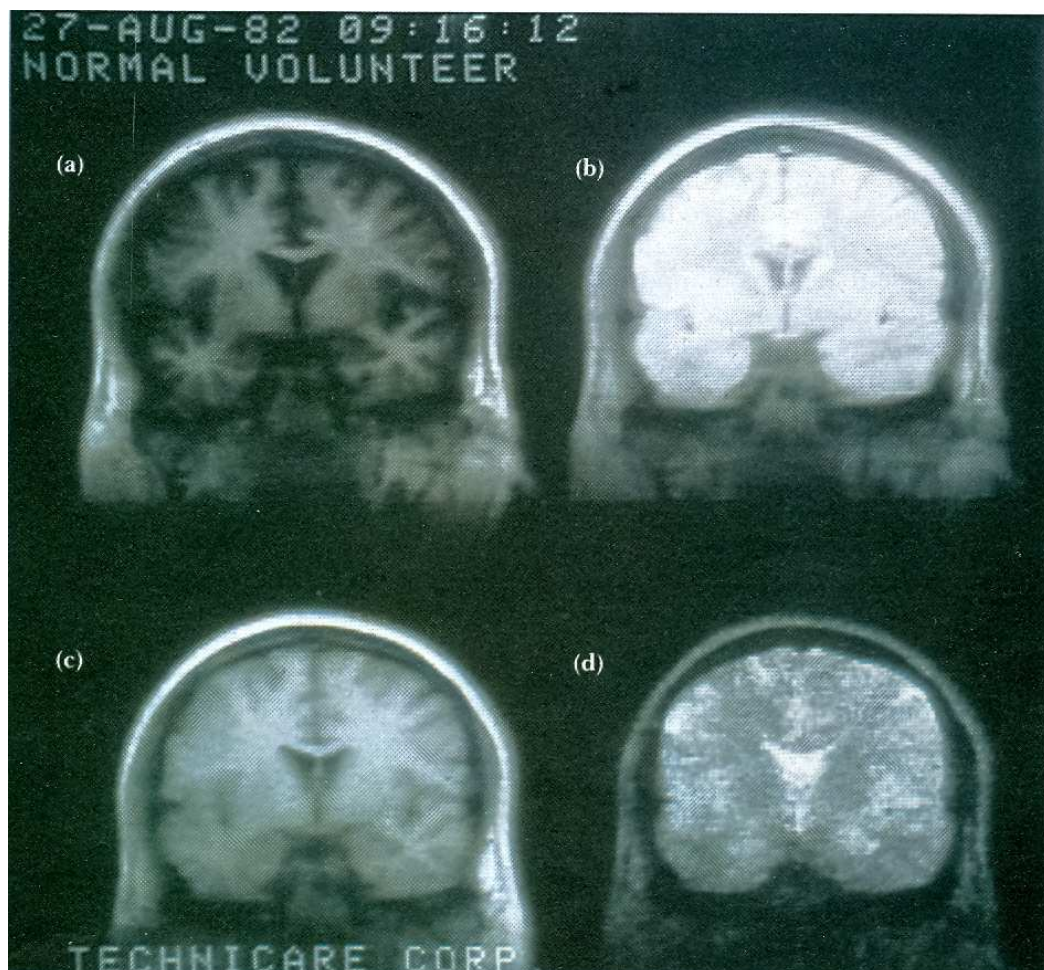
H.Panepucci, J.P. Donoso, A. Tannus, N. Beckman,
T. Bonagamba, *Ciência Hoje* 4 (20) 46 (1985)



sistema de ressonância magnética nuclear para imagens RMN



Anatomia craniana em corte coronal



Resultados das diferentes técnicas de pulso:

a) Inversão / recuperação. Contraste por T_1

b) Saturação / recuperação.

Contraste por T_1 com $\tau = 0.5$ s

c) idem com $\tau = 2$ s

d) tecnica de spin - eco, contraste por T_2

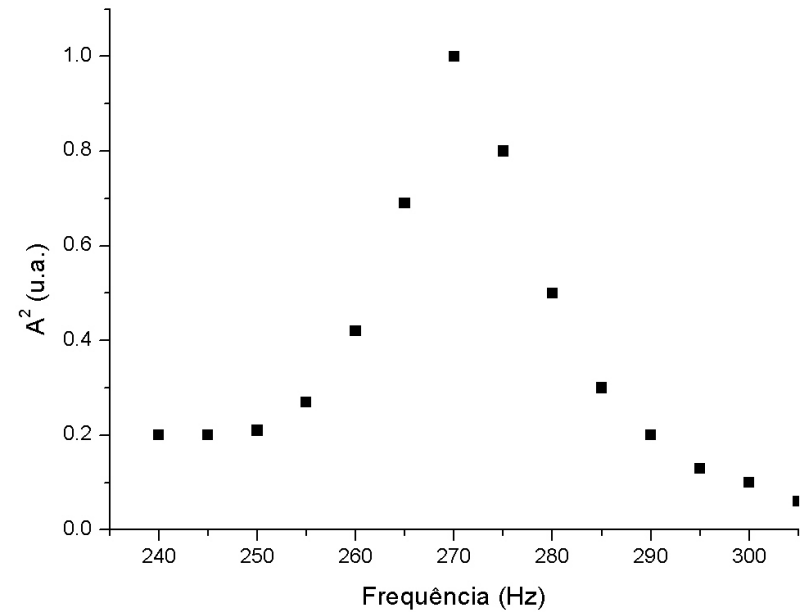
Tempo de relaxação longitudinal T_1 de prótons, medidos com $\omega = 100$ MHz, em tecidos humanos normais e portadores de tumores malignos. Tempo em segundos.

	Tumoral	Normal
Tórax	1,08	0,37
Pele	1,05	0,62
Músculo	1,41	1,02
Intestino	1,12	0,64
Fígado	0,83	0,57
Pulmão	1,11	0,79
Próstata	1,11	0,80
Ossos	1,03	0,55

Resonance: a universal phenomena



Acoustical resonator



Helmholtz resonance

	string 1	string 2	string 3	string 4	$f(A_o)$	Q
Violin	Sol ₃ 196.0 Hz	Re ₄ 293.7 Hz	La ₄ 440 Hz	Mi ₅ 659.3 Hz	275 Hz	13

Referências Bibliográficas

Atkins & de Paula, *Físico Química* (7ª ed) – Capítulo 18

Gil & Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear* (Calouste Gulbenkian)

Carrington & McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*

Cheetham & Day, *Solid State Chemistry: techniques*. Chap. 6

Drago, *Physical Methods for Chemists*

Levitt, *Spin Dynamics*

Haken & Wolf, *Physics of atoms and quanta*

Campbell & Dwek, *Biological Spectroscopy*.

I.L. Pykett: *Scientific American* **246** (5) 54 (may 1982)

H.Panepucci, J.P. Donoso, A. Tannus, N. Beckman, T. Bonagamba,
Ciência Hoje **4** (20) 46 (1985)