Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos

Implementação das Técnicas de Overhauser e Desacoplamento em Espectroscopia por RMN

Ricardo Alberto Giannoni

Orientador:
Prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
e Química de São Carlos para obtenção do
título de Mestre em Física Aplicada

USP / IFQSC / SBI
8-2-000919

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos—1991

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FISICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTAGAO DE MESTRADO DE RICARDO ALBERTO GIANNONI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 23.05.91

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.José Pedro Donoso Gonzalez

Prof.Dr.Alberto Tannus

Prof.Dr.Flavio Cesar G.Gandra

Cx. Postal, 369 - FONE (0162) 71-1016 - Fax (0162) 72-2218 - CEP 13560 - São Carlos - SP - Telex 162374 - FQSC - BR - BRASIL

Agradecimentos

Ao Prof. Tito J. Bonagamba pelo convite para estudar espectroscopia de RMN, por toda a Co-orientação, dedicação e paciência ao longo deste período de trabalho.

Ao Prof. Dr. J. P. Donoso Gonzalez pela orientação e dedicação nesta fase final do trabalho.

Ao Prof. Dr. H. C. Panepucci pela orientação inicial.

Aos Prof. Dr. Cláudio Magon e Alberto Tannús pelas discussões.

Ao engenheiro M. J. Martins pelo auxílio com software

Ao engenheiro Edson L. G. Vidoto pelo auxílio em instrumentação e companheirismo.

Ao corpo de técnicos do grupo de RMN, João G. da Silva, José Menegazo, J. Carlos Gazziro, Odir A. Canevarollo, pela colaboração.

Aos colegas do grupo de RMN, B. Muniz, G. Moretto, M. Gorette, P. Frare, V. Fadel, T. Auler.

Ao Apoio do IFQSC–USP e CNPQ pelos subsídios necessários à realização desta dissertação.

Aos demais colegas e professores do Grupo de RMN, aos meus colegas e professores de graduação e demais "... ombros em que me apoiei... ".

Abstract

The one dimensional double resonance technique for high resolition in liquids is the main purpose of this work. For this we have built a double resonance probe, suitable for heteronuclear ^{13}C-{^{1}H} experiment. Some pulse sequences are employed to allow the NOE and decoupling between ^{1}H and ^{13}C to be measured. The NOE is employed in order to obtain a three-fold enhancement of the ^{13}C NMR signal; decoupling is employed to eliminate the fine structure arising from spin coupling between ^{1}H and ^{13}C. A short review about theory is included to provide unified treatment with applications. The experimental techniques are discussed and some spectra are shown to illustrate the main results.

Resumo

A técnica de dupla ressonância unidimensional para alta resolução em líquidos constitui o objetivo deste trabalho. Para isto construiu-se uma sonda de dupla ressonância, apropriada para experiências heteronucleares do tipo ^{13}C-{^{1}H}. Empregam-se algumas seqüências de pulsos para permitir as medidas do EON e do desacoplamento nuclear entre ^{1}H e ^{13}C. Emprega-se o EON com a finalidade de obter um aumento na intensidade do sinal de RMN do ^{13}C; emprega-se o desacoplamento para eliminar a estrutura fina que surge devido ao acoplamento nuclear entre ^{1}H e ^{13}C. Inclui-se uma breve revisão sobre a teoria com a finalidade de unificar o tratamento desta com as aplicações. As técnicas experimentais são discutidas e alguns espectros são mostrados para ilustrar os principais resultados.

Tabela de Conteúdo

Agradecimentos ii

Abstract iii

Resumo iv

Lista de Figuras & Tabelas viii

Introdução xi

Capítulo I

1.1. Introdução *1*

1.2. Conceitos Básicos *1*

1.3. Interações relevantes de spin nuclear *8*

1.3.1. Deslocamento Químico 9

1.3.2. Acoplamento J—Interação spin-spin Indireta 10

1.3.3. Interação Dipolar 12

Capítulo II

2.1. Introdução *13*

2.2. Desacoplamento *13*

2.3. Efeito Overhauser Nuclear *17*

2.4. Equações de Solomon *20*

2.5. Efeito Overhauser Nuclear para Dois Spins *23*

2.6. Influências dos Mecanismos de Relaxação nas Probabilidades de Transição W_{is} 27

2.6.1. Hamiltoniano Dipolar 27

2.6.2. Acoplamento J 29

2.6.3. Deslocamento Químico Anisotrópico 29

2.6.4. RelaxaçÃo intermolecular 30

2.6.5. Conclusões 31

Capítulo III

3.1. Introdução 32

3.2. Etapas Fundamentais de uma Experiência de RMN Pulsada 32

3.2.1. Etapa de Excitação 32

3.2.2. Aquisição de dados - Detecção em quadratura 34

3.2.3. Processamento 36

3.3. O Espectrômetro de RMN 36

3.4. A Sonda de RMN 40

3.4.1. Seqüências de Transformações Série-Paralelo 40

3.4.2. A Sonda Desenvolvida no Grupo de RMN-IFQSC 42

3.4.3. Características da Sonda de RMN 45

Capítulo IV

4.1. Introdução 47

4.2. Resultados Experimentais 47

4.2.1. Seqüências de Pulsos de RF 47

4.2.1.1. Técnica de Desacoplamento 48

4.2.1.2. Técnica de Overhauser Nuclear 49

4.2.1.3. Técnica de EON com Desacoplamento 52

4.3. Comentando nossos Resultados 54

Conclusão 59

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FISICA

Apêndice A **61**

Probabilidade de transição *61*

Função de correlação *64*

Apêndice B **66**

Apêndice C **68**

Referências **69**

Lista de Figuras & Tabelas

Figura I.1— Espectro do ácido fórmico de ^{13}C acoplado e com desacoplamento de prótons. Pode-se ver um ganho de EON proximo a 2,98 vii

Figura I.2— Espectro do acetato de vinila intensificado através da técnica de overhauser. Pode-se ver na parte superior o espectro intensificado e na inferior o espectro normal. viii

Figura I.3— Espectro do "Lisozyme" de ovo branco de galinha. O traço superior indica o espectro obtido e o inferior o espectro simulado.....x

Figura I.4— Espectro simulado de ^{13}C clupeine YI .a) acoplado b) Desacoplado.....x

Figura 1.1— Um núcleo dotado de momento magnético comporta-se como um microscópico pião de brinquedo.....3

Figura 1.2— Pulso de $\pi/2$ e seu efeito sobre a magnetização M. 5

Figura 1.3— a) Referencial do laboratório. b)Referencial girante.....7

Figura 1.4— Processo de defasamento da magnetização transversal.....8

Figura 1.5— Elemento de corrente elétrica induzida por B_0 em um átomo e elemento de campo magnético dB' por ele criado.....10

Figura 2.1— Efeito do desacoplamento. Devido à rápida rotação do momento magnético, m, do ^1H o campo local, hloc, é reduzido a zero, em média, para o ^{13}C. 14

Figura 2.2— O Campo efetivo atuando sobre os spins S so seu sistema girante de coordenadas como resultado de $(B_1)_s$. 15

Figura 2.3— Diagrama de níveis de energia para um sistema de dois spins 1/2. 18

Figura 2.4— Relações geométricas entre dois spins nucleares.....28

Figura 2.5— Caminhos de relaxação devido ao mecanismo de interação dipolar. 28

Figura 2.6— Caminhos de relaxação devido ao mecanismo escalar. 29

Figura 2.7— Caminhos de relaxação devido a uma interação do tipo deslocamento químico anisotrópico. 30
Figura 3.1— Transformada de Fourier de um pulso retangular no domínio do tempo. 33
Figura 3.2— Decaimento senoidal e respectiva transformada de Fourier. 34
Figura 3.3— Diagrama de blocos de um receptor com detcção em quadratura. 34
Figura 3.4— Sinal de RMN no espaço do tempo e sua correspondência com o espaço de freqüências. Indica-se o tempo de aquisição T_a e o tempo de amostragem t_a. 35
Figura 3.5— Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN utilizado. 37
Figura 3.6— Circuito tanque básico para a sintonia de uma sonda de RMN. 40
Figura 3.7— Transformação série paralelo do circuito de sintonia. a) circuito básico tipo T. b) circuito básico após a transformação série-paralelo. 41
Figura 3.8— Seqüência da transformação série paralelo 41
Figura 3.9— Transformação série paralelo da figura 3.8. 42
Figura 3.10— Circuito da sonda de dupla ressonância .O lado esquerdo é o circuito de sintonia para carbono-13, correspondendo a faixa de 21 MHz e o lado direito o circuito de sintonia para o próton, correspondendo a faixa de 85 MHz. 43
Figura 3.11— Diagrama de blocos do circuito utilizado para caracterizar a sonda de RMN. 46
Figura 4.1— Seqüência de pulsos para obter o espectro de carbono-13 desacoplado a) Pulso de 90 graus necessário à excitação do carbono-13 b) Pulso responsável pelo intervalo de aquisição do "FID" c) Pulso de desacoplamento. 48
Figura 4.2— Espectro acoplado do Terci-butanol. 49
Figura 4.3— Comparação, em escala expandida, do espectro desacoplado do grupo CH_3 do terci-butanol com o espectro acoplado. O pico correspondente ao espectro desacoplado foi deslocado em freqüência para facilitar a correção de linha de base do mesmo 50

Figura 4.4— Seqüência de pulsos do experimento de EON. a) Pulso de overhauser b) Pulso de excitação do carbono-13 c) Aquisição do sinal do "FID" 51
Figura 4.5— Superposição em escala expandida do Terci-butanol do espectro com EON ao espectro sem overhauser....51
Figura 4.6— Espectro superposto do CH_3 do Terci-butanol, com e sem EON 52
Figura 4.7— Espectro em escala expandida do COH do Terci-butanol com e sem efeito overhauser....53
Figura 4.8— Seqüência de pulsos para a obtenção do EON com desacoplamento a) Pulso de overhauser b) Pulso de excitação do carbono-13 c) Pulso para desacoplar o sinal de carbono-13 do próton d) Aquisição do sinal de RMN do carbono-13 53
Figura 4.9— Superposição em escala expandida do CH_3 do terci-terci-butanol. Compara-se a técnica de desacoplamento com overhauser em relação ao desacoplamento usual. 54
Figura A.1— Níveis de energia para um sistema de dois spins 1/2 e respectivas freqüências de transição 63
Figura A.2— Variação da função de densidade espectral $J(\omega)$ em função de ω para vários valores do tempo de correleção τ_c....64
Figura B.1— Campo magnético efetivo no sistema girante de coordenadas....67

Tabela 2.1— Resumo das transições dipolares no sistema de spins da figura 2.5....28
Tabela 2.2— Mecanismos de relaxação e respectivas contribuições....30

Introdução

Este trabalho destina-se ao estudo de algumas técnicas de dupla ressonância magnética nuclear com o objetivo de aprendê-las e implantá-las no laboratório de espectroscopia do grupo de *RMN* do IFQSC-USP. Com implantá-las quer se dizer, torná-las operacionais a fim de que estas, mais tarde, possam ser funcionalmente utilizadas em aplicacões específicas de interesse. As técnicas aqui discutidas são o efeito overhauser nuclear (*EON*) e o desacoplamento nuclear, sobre as quais discorreremos nos capítulos seguintes.

Utiliza-se o método de dupla ressonância, o qual é um tipo de espectroscopia onde um sistema é excitado simultaneamente em duas freqüências diferentes. No nosso caso serão excitados dois núcleos quimicamente distintos, em particular os núcleos de carbono-13 e hidrogênio, os quais, possuem freqüências de ressonâncias individuais. Outros tipos de experiências de dupla ressonância, tais como, ressonância simultânea de spin eletrônico e nuclear estão fora dos objetivos deste trabalho, onde a discussão retringe-se a estudos de *RMN* unidimensionais em líquidos. Este método representa uma forma de operacionalizar as técnicas acima citadas, que são uma forma poderosa de obter-se informações para a interpretação de um espectro de *RMN* e permite ao espectroscopista modificar o espectro de uma forma controlada. Estas técnicas tem como aplicação imediata o auxílio na interpretação de um espectro de ressonância magnética, através do efeito overhauser nuclear, que se apresenta como uma intensificação no sinal de *RMN* adquirido e o desacoplamento nuclear, com ou sem efeito overhauser, que causa um "colapso" nos multipletos espectrais observados, de forma que estas servem como ferramentas na interpretação de espectros de *RMN*. Também é possível obter-se informações indiretas, qualitativas e quantitativas a respeito da configuração molecular de uma amostra como comentaremos a seguir.

As técnicas de dupla ressonância foram primeiro sugeridas por Bloch (1). Virginia Royden (2) determinou a razão giromagnética do carbono-13 com respeito a do prótons, calculando a freqüência para um ótimo "colapso" do desdobramento devido a interação indireta carbono-hidrogênio (J_{CH}), no CH_3I . Bloom e Shoorley (3) deram um tratamento teórico aproximado para o caso de dois núcleos, ambos com spin 1/2. Uma descrição completa do efeito de dupla ressonância foi mais tarde apresentada por Bloch (4). Anderson (5) aplicou as técnicas de dupla ressonância para determinar a intensidade de um campo oscilatório, como sugerido por Bloch. Ele verificou adicionalmente que as técnicas podiam ser usadas para "colapsar" a estrutura de multipletos causados pelo acoplamento dos spins de prótons com deslocamento químico distintos.

O termo efeito overhauser nuclear refere-se originalmente a polarização dinâmica de núcleos em metais(6) quando a ressonância dos elétrons era saturada. A primeira aplicação deste efeito em um sistema contendo somente spins nucleares foi feita por Solomon e Bloembergen (7) em estudos de troca química no *HF*.

Um dos primeiros usos do *EON* surgidos na literatura era a determinação de linhas em um espectrômetro de *RMN*. Usualmente é possível determinar a maioria das linhas no espectro de um composto de estrutura conhecida baseado nas informações de deslocamento químico, constante de acoplamento J e utilizando-se também o desacoplamento nuclear. Anet e Bourn (8) executaram a determinação de linhas no "*dimethilformamide*" e no "*Half-cage acetate*" levando em conta a relação espacial do *EON*, pois apareciam linhas no espectro que surgiam a partir de spins com posições muito diferentes na molécula cuja determinação não podia ser feita somente com as informações citadas acima. Eles determinaram então as linhas desses compostos, as quais já haviam sido determinadas por outros métodos.

Bell e Saunders (9) mostraram uma relação direta entre os ganhos do efeito overhauser nuclear e as distâncias internucleares. Schimer, Noggle, Davis e Hart (10) demonstraram que as distâncias internucleares relativas, podem ser determinadas quantitativamente a partir de medidas de *EON* em sistemas contendo três ou mais spins.

Khulman et al. (11) estudaram o tempo de relaxação no carbono-13 e o *EON* para ^{13}C-{^{1}H} no adamantano. Nesse trabalho eles mostraram que o *EON*(no carbono-13, quando saturados os prótons) de um único carbono relaxando

principalmente através da interação dipolar com um grupo de prótons equivalentes, poderia ser independente do número de prótons no grupo.

A partir da incorporação das técnicas pulsadas à *RMN*, estas foram utilizadas para estudar os mecanismos de relaxação, para por exemplo, analisar a dinâmica molecular. Um exemplo deste tipo de trabalho foi feito por Lyerla, Grant, e Harris utilizando diversas substâncias químicas (12). Nos dias atuais os experimentos pulsados, que passaram a dominar a espectroscopia de *RMN*, devido a utilização da transformada de Fourier pela espectroscopia e a rápida evolução da instrumentação eletrônica, são largamente utilizados em *RMN* de estado sólido (13) e alta resolução em líquidos (14).

Apresentaremos agora alguns resultados publicados na literatura que utilizaram as técnicas aqui estudadas.

Iniciaremos por um dos trabalhos mais citados desenvolvido por Kuhlmann e Grant (15). Estes obtiveram o espectro ^{13}C, enriquecido 23%, do ácido fórmico (HCOOH) aplicando as técnicas de desacoplamento e overhauser.

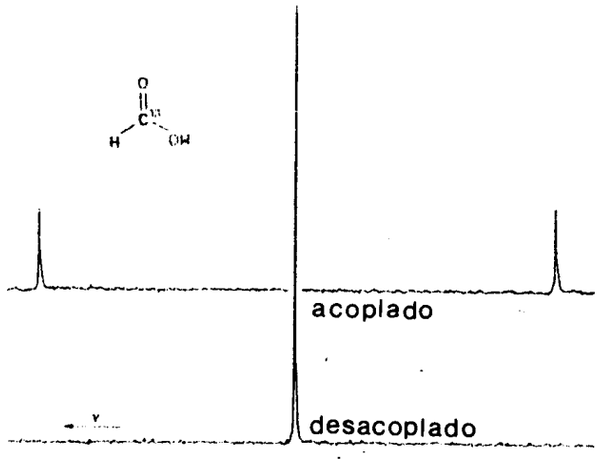


Figura I.1 — **Espectro do ácido fórmico de ^{13}C acoplado e com desacoplamento de prótons. Pode-se ver um ganho de *EON* proximo a 2,98.**

O ganho de *EON* foi determinado através da comparação do espectro com e sem efeito overhauser. Neste trabalho os autores além de obter um resultado excepcionalmente concordante para o ganho de overhauser (2,8±0,15) com aquele esperado quando assumido que o mecanismo de relaxação dipolar é o dominante, o

que nos leva a assumir todos os outros mecanismos de relaxação como sendo desprezíveis no ácido fórmico, apresentam uma breve discussão a respeito da eficiência do mecanismo dipolar para o conjunto próton carbono-13 em função da dependência com a distância que a separação entre C-H exerce para estabelecer a grandeza dessa relaxação e sugerem que a baixa intensidade obtida em carbonos de cadeias aromáticas policíclicas, possa ser explicado por esse fato .

Freeman e Hill (16) aplicaram também estas técnicas ao acetato de vinila. Existem situações onde a informação contida na constante de acoplamento J é interessante. Nestes casos a simplicidade espectral obtida com o desacoplamento nuclear fica em segundo plano, portanto mantêm-se o espectro acoplado e aplica-se apenas a técnica de overhauser nuclear a fim de obter uma intensificação nos picos componentes do espectro.

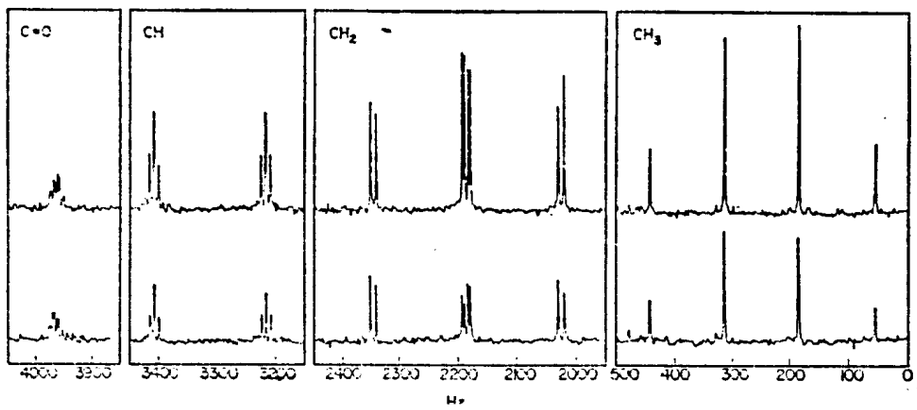


Figura I.2— **Espectro do acetato de vinila intensificado através da técnica de overhauser. Pode-se ver na parte superior o espectro intensificado e na inferior o espectro normal.**

A figura I2 mostra na parte superior o espectro do acetato de vinila obtido com efeito overhauser nuclear e na parte inferior da figura temos o espectro obtido sem *EON*. Vemos claramente uma diferença relativa nas intensidades dos espectros em ambas partes do espectro. Isto sugere que podemos determinar o fator de ganho para o *EON* dos grupos químicos assinalados na figura. Os autores encontraram nesse caso os seguinte ganhos: "carbonyl" = 1,01, "methine" = 1,96, metileno = 2,77 e metilo = 1,77. Eles ainda discutem a influência da geometria molecular no baixo ganho de overhauser para o grupo "carbonyl".

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Estes dois exemplos anteriores, evidenciam o interesse e vantagens que estas técnicas podem trazer não somente na simplificação de espectros facilitando a interpretação destes, mas também no interesse em outras informações contidas nos espectros de *RMN*, como por exemplo o acoplamento *J*. A seguir daremos um exemplo da aplicação destas técnicas na pesquisa de materiais biológicos.

A interpretação de espectros de *RMN* de prótons em biopolímeros traz dificuldades, pois mesmo em pequenas proteínas, somente poucas ressonâncias de ^{1}H podem ser resolvidas e o resto se sobrepõe resultando em largos picos impossíveis de interpretar. Como o deslocamento químico do ^{13}C é maior que o do próton e embora predições detalhadas sejam difíceis de se fazer, o alargamento de linha devido a interação dipolo-dipolo é menor para o ^{13}C. Portanto as ressonâncias do carbono-13 podem ser reduzidas a somente uma linha através da técnica de desacoplamento. Por isso espera-se que o espectro de *RMN* do ^{13}C de proteínas e outros biopolímeros exibam maior resolução que os espectros de ^{1}H.

Lautebur, Runde e Blitzer (17) aplicaram, a fim de mostrar a possibilidade do uso destas técnicas em biopolímeros, a técnica de desacoplamento e também simularam alguns espectros de proteínas e aminoácidos. A figura I2 mostra o espectro de carbono-13 da "lisozyme" de um ovo branco de galinha. No traço superior da figura esta o espectro de *RMN* obtido dessa amostra, e no traço inferior o espectro simulado da mesma substância.

Os autores ainda fizeram a simulação para o amino ácido "*Clupeine YI*", visto na figura I4. Claramente se verifica a simplificação causada no espectro de carbono-13 devido ao desacoplamento com o próton. Ocorre também intensificação do sinal devido ao efeito overhauser, ou seja, temos *EON* com desacoplamento dos prótons. Verifica-se também que a aplicação desta técnica não altera a aparência do espectro a menos que diferentes picos sofram diferentes ganhos de *EON*. Isto pode ocorrer mas não é possível estimar "*a priori*" o grau de importância no espectro de polímeros desacoplados.

Desta forma a aplicação destas técnicas tornaram a espectroscopia de *RMN* em biopolímeros uma realidade na pesquisa desses materiais.

O formalismo utilizado neste trabalho, em especial no tratamento do efeito overhauser, fez uso basicamente da teoria de perturbação dependente do tempo,

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E

como será visto no capítulo 2 e no apêndice A. Existe um segundo método para tratar-se este tema, o da matriz densidade, o qual nada mais é que o operador ρ conhecido da estatística quântica, que também está relacionado com a teoria convencional de perturbação dependente do tempo, utilizada neste trabalho, sendo que ambos enfoques são totalmente equivalentes.

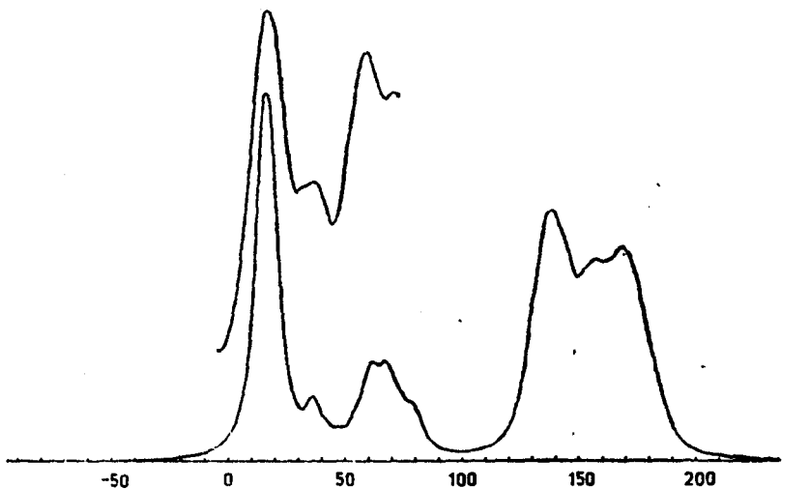


Figura I.3— Espectro do "Lisozyme" de ovo branco de galinha. O traço superior indica o espectro obtido e o inferior o espectro simulado.

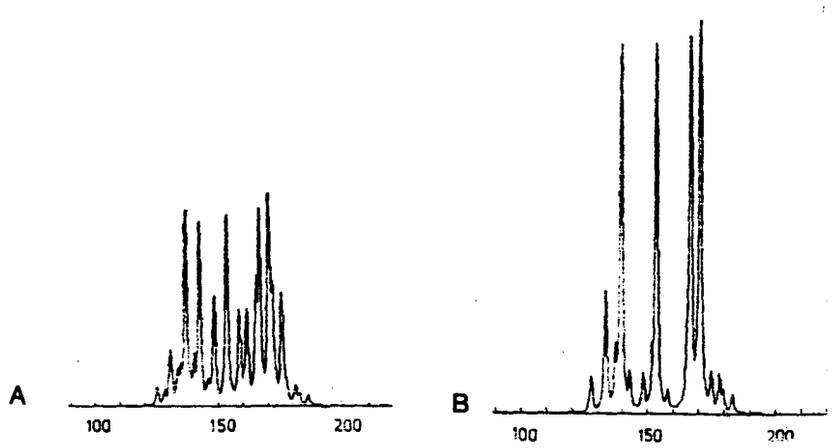


Figura I.4— Espectro simulado de ^{13}C *clupeine YI*. a) acoplado b) Desacoplado.

No capítulo 1 desta dissertação introduzimos os conceitos básicos de *RMN* fazendo-se uma análogia da condição de *RM* com a mecânica clássica, mostrando que um campo de *RF* aplicado pode funcionar como um pulso para a magnetização, inicialmente ao longo do campo magnético estático, que agora é girada em direção,

por exemplo ao longo do plano *XY*. Comenta-se também as vantangens de se utilizar um referencial girante de coordenadas na análise da ação de um pulso sobre a magnetização. Em seguida introduzem-se os conceitos das principais interações que desempenham papel fundamental neste estudo, as interações spin-spin direta (dipolar), indireta (acoplamento J) e o deslocamento químico.

No capítulo 2, discorre-se sobre a ressonância dupla, damos uma noção intuitiva através de um exemplo "pictórico" do conceito de desacoplamento nuclear e em seguida mostra-se uma análise vetorial clássica do mesmo problema. Inicia-se o estudo do *EON* por meio de uma análise qualitativa verificando-se como varia a população num sistema de dois spins. Segue-se o estudo quantitativo do efeito overhauser nuclear primeiramente deduzindo as equações de Solomon para um sistema fracamente acoplado de dois spins 1/2, até obter-se a condição de máximo ganho de overhauser (máxima intensificação do sinal de *RMN*) devido a este efeito. Finaliza-se o capítulo comentando as influências de alguns mecanismos de relaxação relevantes de consideração no tratamento deste estudo.

No capítulo 3 descrevem-se as principais etapas de uma experiência de *RMN* pulsada, apresenta-se o espectrômetro através de um diagrama de blocos seguido de um comentário dos elementos componentes do mesmo. Mostra-se também o procedimento de cálculo seguido para o projeto do ressoador utilizado na sonda de *RMN* empregada neste trabalho de dissertação, a qual, foi inteiramente desenvolvida no grupo de *RMN-IFQSC*.

O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos, utilizando-se como amostra o alcool butílico terciário, $(CH_3)_3COH$, descrevendo-se as seqüências de pulsos empregadas na operacionalização das técnicas do efeito overhauser nuclear e do desacoplamento nuclear. Mostram-se também alguns dos espectros e resultados obtidos seguidos da discussão destes.

No apêndice A complementam-se as informações quanto a função de densidade espectral ($J(\omega)$), função de correlação $G(\tau)$ e a condição de extreitamento extremo, necessárias para melhor esclarecer o desenvolvimento do capítulo 3.

Capítulo I

1.1. Introdução

Iniciamos este primeiro capítulo fazendo-se uma analogia clássica para mostrar a condição de ressonância magnética nuclear e prossegue-se analisando o efeito da interação da magnetização com um campo de *RF* a fim de se introduzir o conceito de relaxação. A seguir comentam-se os mecanismos de relaxação mais importantes com respeito a este estudo de *RMN*.

1.2. Conceitos Básicos

Consideremos um sistema onde os núcleos possuem um momento magnético nuclear proporcional ao momento angular de spin *I*, relacionados da seguinte forma,

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} \qquad 1.1$$

onde *gama* (γ) é dita constante giromagnética

$$\gamma = \frac{g_n \mu_n}{\hbar} \qquad 1.2$$

onde, g_n indica o fator g nuclear e μ_n indica o magneton nuclear

Na presença de um campo magnético, os vários estados de spin nuclear abandonam suas degenerecências e adquirem energias diferentes.

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B_0} \qquad 1.3$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Quanticamente podemos escrever para um núcleo de spin *I* que pode ter 2I+1 distintos valores, sua energia como

$$E = \gamma m_I \hbar B_0 \qquad 1.4$$

portanto,

$$E_\alpha = -(1/2)\,\gamma\hbar B_0 \qquad 1.5a$$

$$E_\beta = (1/2)\,\gamma\hbar B_0 \qquad 1.5b$$

$$E = E_\beta - E_\alpha = \gamma\hbar B_0 \qquad 1.5c$$

onde E_α e E_β representam os autovalores de

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad 1.6$$

Este desdobramento dos níveis de energia em um campo magnético é chamado de efeito Zeeman nuclear, analogamente ao efeito Zeeman em níveis eletrônicos.

A radiação eletromagnética apropriada induz transições ascendentes (absorção) ou descendentes (emissão) entre os níveis com idêntica probabilidade. Se numa amostra macroscopica a população dos dois estados não for a mesma poderá haver um efeito que se salde por absorção ou emissão.

De acordo com a distribuição de Boltzman a razão das populações de equilíbrio dos estados de spin α e β são

$$\left(\frac{n_\alpha}{n_\beta}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \approx 1 + \left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad 1.7$$

a aproximação é feita, pois, ΔE é muito pequeno em comparação com kT a temperaturas normais. Portanto existirá um excesso de núcleos com spin α sobre os spins β que embora pequeno, permite a detecção de absorção de energia quando a condição de Bohr é realizada.

A detecção dessa absorção de energia exige a existência de um mecanismo de interação com o sistema em estudo. Tratando-se de um sistema de núcleos magnéticos é a componente magnética da radiação eletromagnética que intervem primeiramente nesta interação. O campo oscilatório $\mathbf{B}_1$, aplicado externamente, associado a radiação eletromagnética varia periodicamente com uma freqüência. Para que haja uma interação eficaz entre $\mathbf{B}_1$ e os momentos magnéticos nucleares $\boldsymbol{\mu}$, é necessário que alguma componente de $\boldsymbol{\mu}$ varie periodicamente com a mesma freqüência de $\mathbf{B}_1$.

Os momentos nucleares na presença de um campo B_0 sobre μ, executam um movimento de precessão , sem alterar a energia.

Então temos,

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0 \qquad 1.8a$$

ou

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0 \times \boldsymbol{\mu} \qquad 1.8b$$

Esta expressão identifica-se com a que descreve a precessão do vetor $\boldsymbol{\mu}$ em torno de $\mathbf{B}_0$ com velocidade angular ω_0.

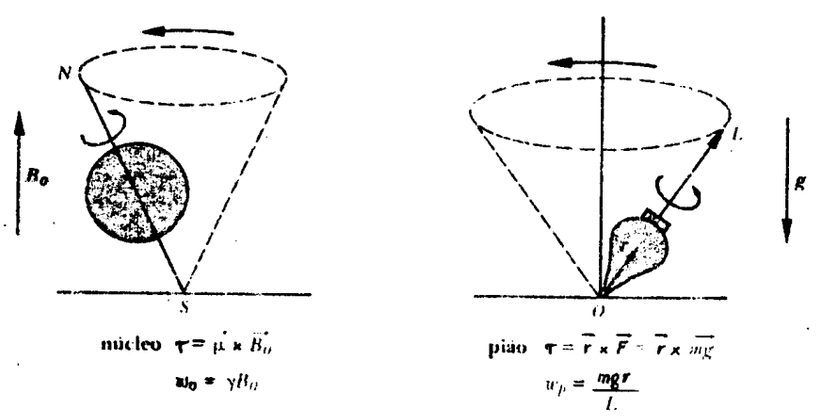


Figura 1.1 — Um núcleo dotado de momento magnético comporta-se como um microscópico pião de brinquedo.

Podemos fazer uma analogia do movimento de precessão destes momentos nucleares imaginando o movimento dos núcleos atômicos como se fossem piões de brinquedo a executar um movimento de precessão, da mesma forma como a força da gravidade faz precessionar este pião, de modo que este movimento desenhe um cone no espaço.

Lembrando sempre que esta "analogia" é apenas uma forma pictórica de visualizar a situação, tendo em vista que as causas que fazem com que o piao gire, ou seja, as forças que neste atuam como por exemplo a reação de apoio em sua base não existem no caso nuclear.

Desta forma temos da mecânica clássica que

$$\frac{dL}{dt} = \omega_0 \times \mu \qquad 1.9$$

portanto por analogia temos,

$$\frac{d\mu}{dt} = \omega_0 \times \mu \qquad 1.10$$

desde que façamos $\omega_0 = -\gamma B_0$.

A freqüência deste movimento de precessão nuclear (ω_0), é dita freqüência de *Larmor*.

$$\nu_1 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \qquad 1.11$$

comparando com a condição de Bohr, $\Delta E = h.\nu$ e substituindo nesta a expressão 1.5c, segue que

$$\nu = \frac{B_0}{2\pi} \qquad 1.12$$

logo, temos que

$$\nu_1 = \nu \qquad 1.13$$

é a freqüência que satisfaz a condição de Bohr e igual a freqüência de precessão nuclear. Portanto quando a freqüência de variação de $\mathbf{B}_1$ é igual a freqüência de precessão de $\boldsymbol{\mu}$, ocorre o fenômeno de ressonância.

Os valores de ΔE relativos as transições nucleares são muito pequenos (10^{-8} eV), por isso, caem na faixa de radiofreqüência.

Até aqui vimos as condições fundamentais para a compreensão de uma experiência de *RMN*. Vejamos agora como podemos experimentalmente, aplicar o campo perturbativo $\mathbf{B}_1$ aos níveis de energia nucleares a fim de obter o fenômeno de ressonância magnética(RM).

Há duas técnicas para se obter a informação espectral em *RMN*: a técnica pulsada e a técnica de onda contínua. Nesta última se faz uma varredura de campo ou de freqüência, passando pela condição de ressonância $\omega = \gamma B_0$, obtendo dessa forma o espectro de *RMN*, portanto se precisassemos 1Hz de resolução sobre uma largura espectral de 1000Hz, teríamos de esperar o tempo do experimento, ou seja 1000s para obter todo o espectro. Suponha que seja possível analisar a resposta de uma amostra, a um pulso de *RF*, obtendo o espectro num intervalo de tempo muito menor. Neste caso estaremos medindo todas as freqüências simultaneamente ao invés de uma após outra. Esta constitui uma das principais vantagens da técnica de *RMN* pulsada. Uma discusão detalhada sobre este assunto é encontrada na referência número 32.

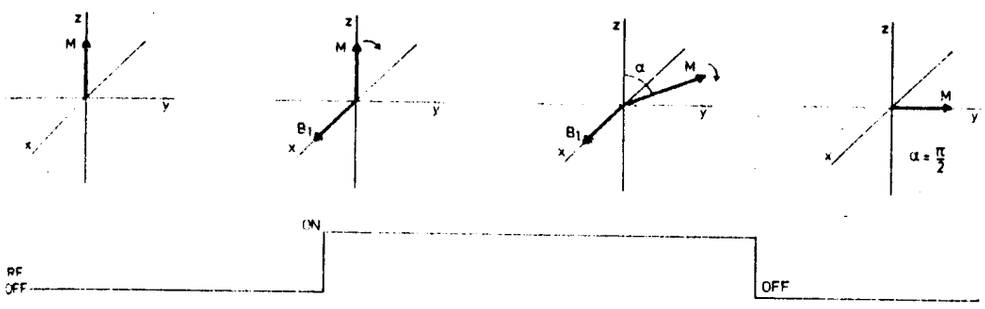


Figura 1.2 — Pulso de $\pi/2$ e seu efeito sobre a magnetização M.

Em experiências de *RMN* pulsadas, um pulso de radiofreqüência, no sistema de referência do laboratório, é aplicado à amostra. A magnetização será girada por um ângulo $\gamma B_1 t$. Um campo $\mathbf{B}_1$ de apropriada amplitude e duração produz uma

rotação de 90° ou pulso de $\pi/2$. Podemos também conseguir pulsos de 180°(π), 270 ou 360 graus.

Para analisar o movimento da magnetização escolhe-se um referencial adequado de forma a eliminar o problema de diversas rotações no sistema. Isto pode ser feito escolhendo um conjunto de coordenadas que gire com a precessão nuclear. Se este conjunto girante de coordenadas possuir a mesma velocidade e direção da precessão nuclear cada momento magnético comportar-se-á estaticamente neste referencial. Aparentemente agora não há precessão e a causa desta era o campo $\mathbf{B}_0$, concluimos então que o campo $\mathbf{B}_0$ neste sistema desapareceu. A magnetização resultante da amostra ao longo do eixo z não é alterada. O sistema girante de coordenadas será visto com mais detalhes no apêndice B.

Quando ligamos nosso transmissor de *RF* e aplicamos à amostra um campo $\mathbf{B}_1$, este produz um campo magnético linearmente polarizado. Este campo linear pode ser decomposto em dois campos circulares em sentidos opostos. Desta forma teremos uma componente estática no plano *XY*, desde que a freqüência de *RF* foi escolhida igual aquela da precessão de larmor. A outra que originalmente movia-se com igual velocidade, porém em sentido oposto, neste sistema de referência esta se movendo com o dobro da freqüência de larmor e não produz efeito significativo sobre a *RMN*.

Originalmente esta transformação de coordenadas foi introduzida como forma de simplificar a solução das equações que descrevem o movimento da magnetização.

Designemos portanto o sistema cartesiano de coordenadas do laboratório como *XY* e *Z* e o sistema girante de coordenadas como *X'*, *Y'* e *Z'*.

Suponha que apliquemos a uma amostra em um campo inomogeneo um pulso de 90 graus. Devido a inomogeneidade do campo alguns dos núcleos começarão a precessionar mais rápido que outros causando um defasamento da magnetização até que o equilíbrio térmico seja novamente restabelecido. O resultado disto é que a magnetização líquida ao longo do eixo *Y'* decai para zero a medida que os spins se defasam no plano *X'Y'*, como existe uma bobina no plano *XY*, a mesma utilizada para aplicar o pulso de *RF*, haverá pela lei de Faraday, uma

tensão induzida nesta bobina. Depois que o pulso de *RF* foi desligado, a magnetização vai precessionar livremente no plano *XY*. Na experiência a magnetização decai por causa de vários mecanismos, os quais são geralmente objeto de estudos de *RMN*. Na bobina de *RF* que tem seu eixo perpendicular ao campo B_0 o decaimento da magnetização gera uma corrente elétrica na freqüência de larmor. Este sinal induzido na bobina é o sinal que precessiona livremente, conhecido da expressão inglesa como "*Free Induction Decay*"(*FID*).

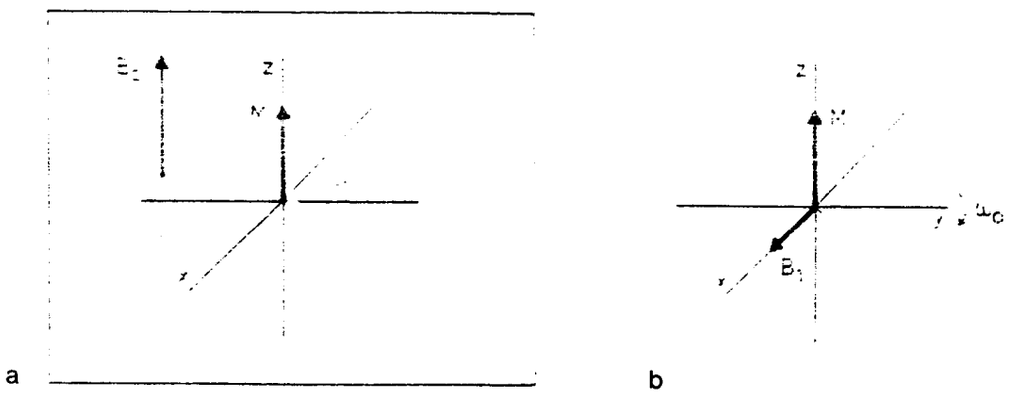


Figura 1.3 — a) Referencial do laboratório. b)Referencial girante.

A constante de tempo que descreve o decaimento da magnetização no plano *XY* é T_2^*. Podemos definir um tempo de relaxação intrínseco característico do decaimento da magnetização como o tempo de relaxação spin-spin ou transversal T_2. Estes dois tempos estão relacionados por

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2} \qquad 1.14$$

onde $\gamma \Delta B_0$ é a variação na freqüência de larmor devido a inomogeneidade de campo B_0, portanto, se tivermos um campo homogêneo temos $T_2^* = T_2$.

Esta relaxação spin-spin não envolve qualquer troca de energia com a vizinhança. Ao contrário da relaxação spin-rede que depende da vizinhança. A relaxação spin-rede depende dos mecanismos disponíveis para que os spins nucleares transfiram energia a outros "reservatórios" de energia térmica como translações, rotações e vibrações, que são chamados coletivamente de *rede*, ou seja,

mais geralmente o termo rede refere-se a outros graus de liberdade do nosso sistema, além daqueles diretamentes relacionados com spin. Este processo de relaxação resulta das flutuações das interações entre um par de spins nucleares e depende geralmente da existência de um mecanismo que gere flutuações aleatórias de campo magnético.

Após a aplicação do pulso $\pi/2$ se esperarmos o tempo necessário, a magnetização se restabelecerá ao longo da direção Z em equilíbrio com o campo aplicado. Este tempo caracteristico de relaxação devido a interação spin-rede é denominado tempo de relaxação T_1.

Como a bobina de amostra é sensível somente a componente da magnetização no plano XY, por construção, não podemos detectar a magnetização reestabelecida ao longo do eixo Z' devido ao processo de T_1. Para medir este tempo de relaxação será necessário então usar uma técnica específica.

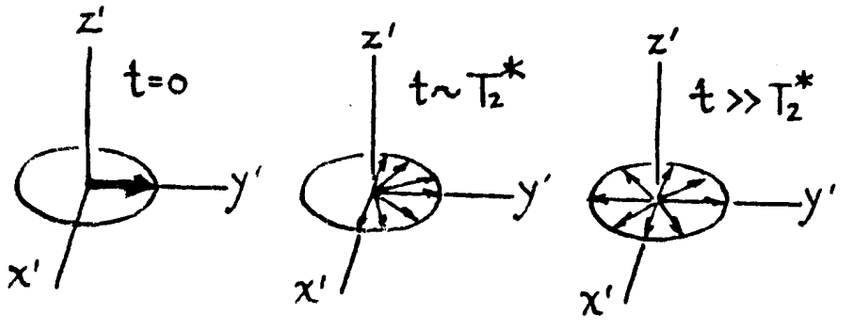


Figura 1.4 — **Processo de defasamento da magnetização transversal.**

O decaimento da magnetização no plano XY é usualmente menor ou igual que o decaimento ao longo da direção Z. O processo de relaxação spin-spin contém contribuições devidas ao processo de relaxação spin-rede de forma que $T_1 >> T_2^*$ na maioria dos sólidos, enquanto que $T_1 \approx T_2^*$ na maioria dos líquidos.

1.3. Interações relevantes de spin nuclear

A técnica de RMN produz espectros que possuem informações interessantes. Neste item introduziremos os conceitos de: a) Deslocamento Químico, técnica de

larga aplicação em química na identificação de estruturas de substâncias, pois os grupos químicos possuem freqüências de ressonâncias características. b) Acoplamento *J* ou interação indireta spin-spin, visualizado como um desdobramento do sinal de *RMN* sendo a sua magnitude, a constante *J*, fonte de informacões químicas e físicas. c) Interação dipolar, interação direta entre os spins nucleares do tipo dipolo-dipolo que desempenha papel fundamental na técnica aqui estudada como veremos adiante.

1.3.1. Deslocamento Químico

A relação $\omega = \gamma B_0$ nos fornece a freqüência de ressonância do núcleo a observar. Dado que a razão magnetogírica é uma caracteristíca de cada núcleo, a condição de ressonância implica freqüências diferentes para distintos núcleos, mantido o campo $\mathbf{B_0}$ constante. No entanto núcleos da mesma espécie, em geral, apresentam freqüências diferentes de *RMN*. Este efeito é denominado de *deslocamento químico* e pode ser justificado como segue: na presença do campo magnético externo $\mathbf{B_0}$ a distribuição eletrônica do átomo precessiona em torno da direção de aplicação deste campo. Este deslocamento químico pode ser explicado então como uma blindagem que resulta do efeito magnético causado pelas correntes eletrônicas induzidas no átomo pelo campo externo $\mathbf{B_0}$. Isto produz um campo magnético secundário proporcional a $\mathbf{B_0}$, oposto ou não a este ao longo da direção *Z*. Portanto a indução "vista" pelo núcleo será um campo efetivo dado pela soma de $\mathbf{B_0}$ e o campo magnético secundário na posição do núcleo.

O campo secundário é dado por

$$\mathbf{B'} = -\sigma \mathbf{B_0} \qquad 1.15$$

onde σ é uma constante adimensional independente de $\mathbf{B_0}$ mas que depende da vizinhança química (eletrônica). A constante σ é dita constante de proteção magnética.

Então para cada um dos núcleos *i* em uma molécula temos,

$$\mathbf{B_i} = \mathbf{B_0} + \mathbf{B'_i} \qquad 1.16$$

substituindo 1.15 segue,

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

$$B_{iZ} = (1-\sigma)B_0 \qquad 1.17$$

com B_0 definindo a direção Z.

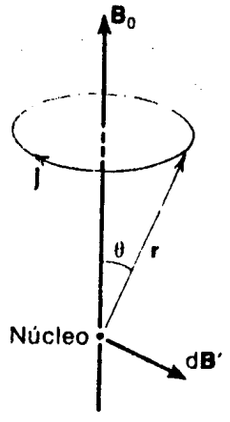


Figura 1.5— Elemento de corrente elétrica induzida por B_0 em um átomo e elemento de campo magnético *d* B' por ele criado.

Em uma molécula, σ passa a ser uma quantidade tensorial, porque a distribuição eletrônica agora não tem simetria esférica devido a existência de vários núcleos atômicos. Em amostras com movimentos moleculares mais restritos, como nos sólidos, podem-se obter informações estruturais a partir das componentes desse tensor (25). Em nosso caso, estudo de líquidos, onde os movimentos moleculares são rápidos e isotrópicos, a posição do sinal de *RMN* é determinado pelo valor médio do campo local, portanto nos interessa apenas o valor médio do tensor σ.

1.3.2. Acoplamento J—Interação spin-spin Indireta

Nas primeiras pesquisas em *RMN* os espectroscopitas encontraram que certas substâncias apresentavam mais linhas que aquelas requeridas pelas considerações de deslocamento químico devido ao número de núcleos não equivalentes (18), como podemos ver exemplificado na figura número I1. O fato característico nesses espectros era que a separação entre os componentes de um multipleto, medido em uma escala de freqüências, era independente do campo aplicado B_0. Propuseram então que esses multipletos surgiam a partir da interação entre spins nucleares vizinhos, proporcional ao produto escalar $I_i \cdot I_j$, onde I representa o momento angular de spin. Mostrou-se então que essa era uma interação spin-spin indireta que se origina via camadas eletrônicas da seguinte

forma: um momento nuclear μ_1 produz um campo que distorce a camada eletrônica. A camada distorcida produz um campo B^* proporcional a grandeza de μ_1 sobre outro momento nuclear μ_2 que resulta em uma interação recíproca entre μ_1 e μ_2.

Podemos expressar fenomenologicamente a expressão para a energia de um conjunto de spins nucleares de uma molécula sujeita a um campo B_0. Classicamente podemos escrever a energia magnética nuclear total por,

$$E_i = \sum_i E_i + \sum_{i<j} E_{ij} \qquad 1.18$$

onde E_i é a energia magnética de cada núcleo *i*, excluido a interação com outros núcleos e E_{ij} é a energia de interação ou acoplamento entre os spins *i* e *j*.

$$E_i = -\mu_{1z} \cdot B_i = -\gamma\hbar I_{iz} \cdot B_i = -\nu_i\hbar I_{iz} \qquad 1.19$$

onde $B_i = B_0(1-\sigma_i)$ é o campo magnético local em *i* já corrigido pela constante de proteção magnética σ_i.

E_{ij} é proporcional a interação $I_i \cdot I_j$ dos momentos angulares de spin de *i* e *j*, portanto

$$E_{ij} = hJ_{ij}\, I_i \cdot I_j \qquad 1.20$$

onde J_{ij} é a constante de acoplamento dada diretamente pelo desdobramento dos sinais de *RMN* medidos em unidades de freqüência (Hz).

A rigor a interação spin-spin (acoplamento J) não se resume a $I_{i\alpha} \cdot I_{j\alpha'}$ (α=x,y,z) mas inclui também termos $I_{i\alpha} \cdot I_{j\beta}$ (α=x,y,z e $\alpha \neq \beta$), indicando que a constante J é um tensor. Em nosso caso, no estudo de líquidos, onde as moléculas apresentam rotações rápidas aleatórias e isotrópicas, consideramos o valor médio deste tensor e é essa quantidade que determina o desdobramento spin-spin dos espectros de *RMN*.

1.3.3. Interação Dipolar

Resta-nos verificar a interação direta entre os núcleos. Além do campo estático $\mathbf{B}_0$ cada núcleo esta sujeito a um campo dipolar local devido ao seu vizinho. Classicamente podemos determinar a energia de interação entre dois dipolos pontuais cuja expressão é

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi}\left[\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}\right] \qquad 1.21$$

onde r é a distância entre os núcleos. Quanticamente substituindo $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$ temos

$$H_d = \frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_1\gamma_2(\hbar)^2\left[\frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{r^3} - \left(\frac{(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}\right)\right] \qquad 1.22$$

A interação entre dois spins nucleares, portanto, depende da magnitude e orientação de seus momentos magnéticos e também sobre o comprimento e orientação do vetor que descreve suas posições relativas .Logo o efeito desta interação depende se este vetor está fixo no espaço ou sujeito a rápidas mudanças devido ao movimento relativo dos núcleos, que corresponde ao nosso caso particular. O acoplamento dipolar alarga muito os espectros de *RMN* de sólidos, porém em líquidos no caso de reorientação isotrópica rápida o valor médio desta interação é zero, não afetando as freqüências ou intensidades do espectro de *RMN* (19). Esta interação, modulada pelos movimentos moleculares, é o mais importante mecanismo de relaxação e aquele que em nosso caso predominará sobre os demais possíveis mecanismos fazendo com que o efeito overhauser nuclear obtenha seu ganho máximo, como será explicado no capítulo seguinte.

Capítulo II

2.1. *Introdução*

Os conceitos até aqui apresentados se referem a aplicação de um campo de *RF*, $\mathbf{B}_1$, que é o campo responsável pelas transições de spin causando o correspondente sinal de *RMN*. As técnicas por nós estudadas nesta monografia exigem a aplicação de um segundo campo de *RF*. Estas situações são denominadas de excitação dupla ou ressonância dupla, a qual passa a ser levada em consideração e com o auxílio desta, estudaremos a relaxação de dois spins de espécies diferentes, spin I e spin S, causado pelo acoplamento mútuo entre eles e dependente do tempo devido ao movimento aleatório das moléculas em um líquido. A relaxação é descrita por um conjunto de equações acopladas conhecidas como equações de *Solomon* que serão desenvolvidas nesta secção.

2.2. *Desacoplamento*

Embora a constante de acoplamento J seja uma fonte de informação química, os desdobramentos causadas por sua existência, em sistemas com muitos deslocamentos químicos, complicam a aparência do espectro. Portanto freqüentemente deseja-se remover estes desdobramentos, conforme podemos ver pelo exemplo da figura 4.2. Este processo de desacoplamento é realizado pela técnica de dupla ressonância, onde um campo de *RF*, na freqüência de ressonância do núcleo que se quer observar, é aplicado sobre este .Enquanto isso durante a aquisição do sinal os outros núcleos a serem desacoplados são fortemente excitados em suas respectivas freqüências de ressonância.

Podemos visualizar a situação de uma forma pictórica, no caso de dois spins, digamos ^{13}C e ^{1}H, onde queremos observar o sinal *RMN* de carbono-13 desacoplado do próton, da seguinte forma:

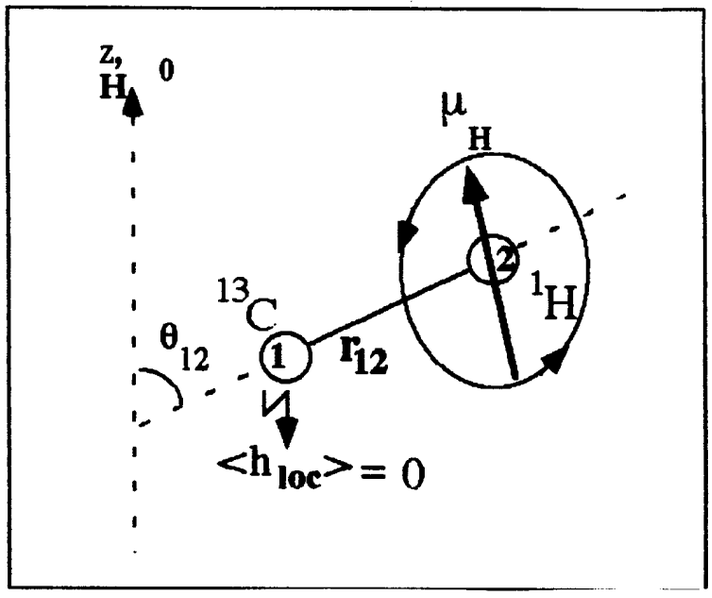


Figura 2.1 — Efeito do desacoplamento. Devido à rápida rotação do momento magnético, μ, do ^{1}H o campo local, h_{loc}, é reduzido a zero, em média, para o ^{13}C.

Geralmente queremos que todos os carbono-13 da amostra estejam desacoplados dos prótons. Para isto utilizamos uma ampla distribuição de freqüências na região dos prótons. Passemos agora a discutir uma explicação um pouco mais rigorosa deste fenômeno.

Tomemos o seguinte Hamiltoniano

$$H = -\gamma_I \, h B_0 \cdot I_z - \gamma_s \, h B_0 S_z + J I_z \cdot S_z - \gamma_s \, h (B_1)_s (S_x \cos \omega_s t - S_y \sin \omega_s t) \qquad 2.1$$

onde aparecem os termos devido a interação zeeman dos dois spins, seu acoplamento spin-spin indireto (J) e a interação do campo magnético $(H_1)_s$ com os spins-S.

Considerando o problema em um duplo sistema de referência, ou seja, o referencial do laboratório para o spin I, e o referencial girante para o spin S.

Tendo que H obedece a

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi \qquad 2.2$$

definimos uma função de onda transformada ψ' e o Hamiltoniano transformado H' por

$$\psi' = \exp[-i\,\omega_s\,t\,S_z]\,\psi \qquad 2.3$$

Portanto

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi'}{\partial t} = H'\,\psi' \qquad 2.4$$

$$H' = -\gamma_I\hbar\,B_0\cdot I_z - \gamma_s\hbar\left\{\left[B_0 - \left(\frac{\omega_s}{\gamma_s}\right)\right]S_z + B_{1s}\cdot S_x\right\} + J\,I_z\,S_z \qquad 2.5$$

Definindo

$$(B_0)_s = B_0 - \left(\frac{\omega_s}{\gamma_s}\right) \qquad 2.6$$

$$(B_{eff})_s = B_{1s}\,\hat{i} + B_{0s}\,\hat{k} \qquad 2.7$$

obtemos

$$H = -\gamma_I\hbar\,B_0\cdot I_z - \gamma_s\hbar\,B_{efs}\cdot S + J\,I_z\,S_z \qquad 2.8$$

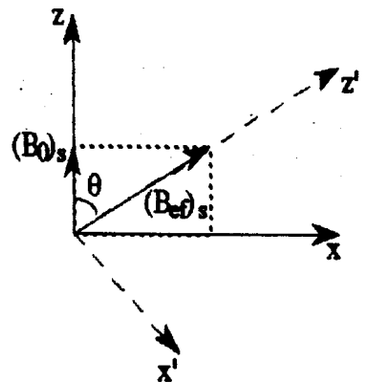


Figura 2.2— O Campo efetivo atuando sobre os spins S so seu sistema girante de coordenadas como resultado de $(B_1)_s$.

Suponha agora que apliquemos um forte campo de RF sobre nosso sistema de spins tal que,

$$\gamma \hbar (B_{eff})_s >> J \qquad 2.9$$

e tratamos o termo JI_zS_z como uma perturbação.

É conveniente definir eixos (x', y', z') tais que z' esteja ao longo $(B_{ef})_s$ e que os eixos y e y' sejam coincidentes logo,

$$S_z = S_{z'} \cos\theta - S_{x'} \operatorname{sen}\theta \qquad 2.10$$

$$\cos\theta = \frac{(B_0)_s}{\left[(B_1)_s^2 + (B_0)_s^2\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad 2.11$$

O Hamiltoniano H_0' agora será,

$$H_0' = -\gamma_I \hbar B_0 I_z - \gamma_s (B_{ef})_s S_{z'} \hbar \qquad 2.12$$

e a perturbação torna-se

$$J I_z S_z = J I_z (S_{z'} \cos\theta - S_{x'} \operatorname{sen}\theta) \qquad 2.13$$

Porém o termo $S_{x'}$ possui autovalores de energia dados por

$$E'_{m_I m_s} = -\gamma_I \hbar B_0 m_I - \gamma_s \hbar (H_{ef})_s m_{s'} + J m_I m_{s'} \cos\theta \qquad 2.14$$

Sintonizando um campo de RF na freqüência de ressonância do spin I, induzimos segundo a seguinte regra de seleção, as transsições

$$\langle m_I m_{s'} | I_x | m'_I m'_{s'} \rangle = \langle m_I | I_x | m'_I \rangle \delta_{m_{s'} m'_{s'}} \qquad 2.15$$

De forma que

$$\Delta E(m_{s'}) = \gamma_I \hbar B_0 - J m_{s'} \cos\theta \qquad 2.16$$

substituindo $\cos\theta$

$$\Delta E(m_{s'}) = \gamma_I \hbar H_0 - J m_{s'} \frac{(B_0)_s}{\left[(B_0)_s^2 + (B_1)_s^2\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad 2.17$$

O espectro de ressonância do spin I é composto de duas linhas correspondendo aos dois valores de $m_{s'} = \pm 1/2$. Quando sintonizamos o spin s em sua exata freqüência de ressonância, fazemos com que $(B_0)_s = 0$.

Desta forma,

$$\Delta E(m_{s'}) = \gamma_I \hbar B_0 \qquad 2.18$$

e o espectro de ressonância do spin I apresenta uma única linha em seu espectro que é o "colapso" das duas linhas anteriormente existentes.

Vimos então que a aplicação de um segundo campo de rádio freqüências na condição de *RM* sobre os prótons durante a aquisição do *FID* de carbono-13 causa um desacoplamento entre os núcleos *I* e *S*, respectivamente ^{13}C e ^{1}H. Desta forma o campo sentido pelo carbono-13 devido a presença do próton será em média nulo resultando este efeito em uma ferramenta para simplificar a interpretação de espectros de *RMN* conforme veremos adiante em nossos resultados experimentais.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

2.3. *Efeito Overhauser Nuclear*

O *EON* é essencialmente uma relaxação nuclear do tipo relaxação spin-rede. Seu efeito é uma alteração na intensidade do sinal de uma ressonância quando as transições de outras são perturbadas de alguma forma. Em nosso caso desejamos eliminar a diferença de população entre algumas transições irradiadas, aplicando a estas o campo apropriado, enquanto observamos os sinais de outras transições. O *EON* é então uma tentativa do sistema de reestabelecer seu estado de equilíbrio.

Neste efeito, que implica a alteração nas populações dos estados de spin, a intensidade do sinal do núcleo a observar, no caso carbono-13, que está ligado diretamente ao próton pode tornar-se cerca de três vezes maior.

Antes de considerarmos como este fenômeno pode ocorrer, examinemos o efeito de um campo de *RF* sobre um único spin nuclear. Um núcleo com spin 1/2 em um campo magnético de intensidade B_0, terá dois níveis de energia definidos por α (spin 1/2) e β (spin -1/2), que diferem entre si pela quantidade expressa pela relação 1.5c. Se o campo de *RF* em ressonância com estes spins é aplicado, transições serão induzidas entre dois níveis de energia. O número de transições $\alpha \rightarrow \beta$ causado pelo campo de *RF* será proporcional a P_α que é a população do estado α. O número de transições $\beta \rightarrow \alpha$ similarmente será proporcional a P_β, população do estado β. A intensidade líquida de absorção é proporcional a diferença de populações P_β-P_α. Portanto o nível mais baixo de energia terá população maior de forma que o número de transições em direção ao nível menos populado supera o número de transições na direção oposta. Quando o campo de *RF* for suficientemente forte este processo resultará em saturação, ou seja, as populações dos dois níveis de energia tornar-se-ão iguais, cessando a absorção de energia de *RF*.

Discutiremos agora qualitativamente o *EON* em um sistema de dois spins 1/2 denominados *I e S*, onde podemos fazer a associação ao noso caso de forma que *I* corresponda ao carbono-13 e *S* corresponda ao próton. Os correspondentes níveis de energia serão:

nível 1	spin I = α;	spin S = α	-$\alpha\alpha$
nível 2	spin I = α;	spin S = β	-$\alpha\beta$
nível 3	spin I = β;	spin S = α	-$\beta\alpha$

nível 4 spin I = β; spin S = β -ββ

A figura 2.3 mostra esquematicamente os níveis de energia do sistema de spins descrito acima, bem como as probabilidades de transição (W), definidas a seguir e atribuidas aos possíveis mecanismos de relaxação, tais como, acoplamento J, relaxação dipolar e etc.

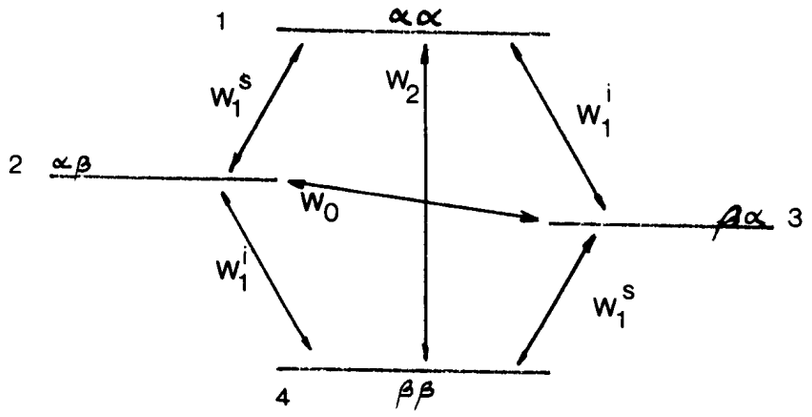


Figura 2.3 – Diagrama de níveis de energia para um sistema de dois spins 1/2.

Em relação a figura 2.3, definimos:

W_1^i – Probabilidade de transição quântica que o spin I vá de α→β (ou β→α) enquanto o estado de spin S permanece inalterado.

W_1^s – Probabilidade de transição quântica para o spin S quando o spin I permanece inalterado.

W_2 – Probabilidade de transição de dois quantum para que os dois spins relaxem simultaneamente na mesma direção, ou seja, αα↔ββ

W_0 – Probabilidade de transição de zero quantum para a mudança mútua dos spins, isto é, αβ↔βα.

Definimos ainda as populções P^0, como as populações de equilíbrio e P_i como as populações fora de equilíbrio. A *RMN.* do spin *S* consistirá de duas transições, *1-2 e 3-4.* Da mesma forma temos para o spin *I* as transições de *1-3 e 2-4.*

A intensidade de absorção do spin *I* será proporcional a quantidade,

$$(P_3 - P_1) + (P_4 - P_2) \qquad 2.19$$

Aplicando-se um campo de *RF* adequado na freqüência de ressonância do spin *S*, este spin será saturado de forma que

$$P_1 = P_2 \quad \text{e} \quad P_3 = P_4 \qquad 2.20$$

W_1^I causa relaxação entre os níveis *1-3 e 2-4*. Contudo a saturação sobre o spin *S* deixa esses níveis em equilíbrio uns com os outros, de forma que

$$P_1 - P_3 = P_1^0 - P_3^0 \qquad 2.21$$

e

$$P_2 - P_4 = P_2^0 - P_4^0 \qquad 2.22$$

e não teremos mudanças líquidas nas populações devido apenas a W_1^I.

W_1^S causa relaxação entre *1-3 e 2-4*. Porém enquanto a *RF* estiver causando saturação sobre esses níveis W_1^S será ineficaz na alteração das populações.

Por outro lado a diferença $P_4 - P_1$ é menor que o valor de equilíbrio $P_4^0 - P_1^0$ .O efeito de W_2 será de tentar reestabelecer o equílibrio aumentando P_4 e diminuindo P_1, de forma que tenhamos uma certa quantidade de população transferida do nível 1 para o nível 4, suficiente para que a intensidade de absorção do spin *I* seja aumentada em relação ao seu valor de equilíbrio.

Analogamente o efeito de W_0 será aumentar P_2 e diminuir P_3. Se a população é transferida do nível 3 ao nível 2, devido a relaxação spin-rede, o efeito agora será diminuir o sinal de *RMN* do spin *I*.

Vimos então de forma qualitativa que o *EON* provocará uma transferência de população de forma que haja um aumento ou decréscimo na intensidade de absorção do sinal relativo ao spin *I* dependendo das vias de relaxação dominantes.

No caso real, obviamente, todas as probabilidades de transição serão simultanamente efetivas. Mais adiante faremos uma análise mais detalhada deste processo quantitativamente.

2.4. *Equações de Solomon*

Consideremos um sistema fracamente acoplado onde a condição $J_{is} << \delta_{is}$ deve ser obedecida, onde J_{is} é a constante de acoplamento escalar e δ_{is} o deslocamento químico. Esta condição expressa simplesmente que a separação entre sinais devido ao deslocamento químico é muito maior que os desdobramentos causados pelo acoplamento spin-spin indireto (acoplamento J). Quando estas duas grandezas, forem comparáveis, o aspecto dos espectros obtidos será bastante diferente daqueles que desejamos obter quando estamos na condição de acoplamento fraco. Estas alterações serão nas intensidades relativas dos picos e até no número deles(33).

A magnetização longitudinal $\mathbf{M_Z}$ é relacionada ao valor médio do operador de spin nuclear $< \mathbf{I_Z} >$ por

$$\mathbf{M_Z} = N\gamma\hbar < \mathbf{I_Z} > \qquad 2.23$$

onde N é o número de spins por unidade de volume. A magnetização de um dado spin k é dada por

$$\langle I_z(k) \rangle = \sum_i M_k^i P_i \qquad 2.24$$

onde M_k^i é o número quântico de $I_z(k)$ do nível i e P_i sua respectiva população.

Portanto conforme a figura 2.3, temos

$$\langle I_z \rangle = \left(\frac{1}{2}\right)\left[(P_1 - P_3) + (P_2 - P_4)\right] \qquad 2.25$$

$$\langle S_z \rangle = \left(\frac{1}{2}\right)\left[(P_1 - P_2) + (P_3 - P_4)\right] \qquad 2.26$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Introduzindo a equação mestra (23) que fornece a taxa de troca de população P_i

$$\left(\frac{dP_i}{dt}\right) = \sum_i W_{ij}\left(P_j - P_j^0\right) - \left(P_i - P_i^0\right)\sum_j W_{ij} \qquad 2.27$$

onde W_{ij} é a probabilidade de transição por unidade de tempo, devido a modulação que as interações nucleares existentes impõem ao sistema de spins.

Aplicando 2.27 a cada nível P_i de nosso sistema de spins e calculando a taxa dos momentos magnéticos macroscópicos I_z e S_z obtemos,

$$\begin{aligned}\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = &-(W_{13}+W_{14})\left(P_1 - P_1^0\right) - (W_{24}+W_{23})\left(P_2 - P_2^0\right) + \\ &+(W_{13}+W_{23})\left(P_3 - P_3^0\right) + (W_{14}+W_{24})\left(P_4 - P_4^0\right)\end{aligned} \qquad 2.28$$

onde o valor de equilíbrio de $< I_z >$ é assumido como

$$I_0 = \frac{1}{2}\left(P_1^0 + P_2^0 - P_3^0 - P_4^0\right) \qquad 2.29$$

Definindo:

$W_{13} = W_{24} = W_1^I$ para as probabilidades de transição do spin I com $\Delta m = \pm 1$.

$W_{12} = W_{34} = W_1^S$ para as probabilidades de transição do spin S com $\Delta m = \pm 1$.

$W_{23} = W_0$ para as probabilidades de transição de zero *quantum* com $\Delta m = 0$.

$W_{14} = W_2$ para as probabilidades de transição de dois *quantum* com $\Delta m = \pm 2$.

e definindo ainda os termos

$$\langle I_z\rangle + \langle S_z\rangle = P_1 - P_4$$

$$\langle I_z\rangle - \langle S_z\rangle = P_2 - P_3$$

$$\rho_i = 2W_1^i + W_0 + W_2$$

$$\rho_s = 2W_1^s + W_0 + W_2$$

$$\sigma_{is} = \sigma_{si} = W_2 - W_0$$

podemos escrever a expressão 2.28 de uma forma mais conveniente,

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\rho_i\left(\langle I_z\rangle - I_0\right) - \sigma_{is}\left(\langle S_z\rangle - S_0\right) \qquad 2.30$$

e analogamente para o spin S obtemos

$$\frac{d\langle S_z\rangle}{dt} = -\rho_i\left(\langle S_z\rangle - S_0\right) - \sigma_{is}\left(\langle I_z\rangle - I_0\right) \qquad 2.31$$

as quais são conhecidas como equações de *Solomon.*

A partir de 2.28 as soluções $P_i(t)$ serão em geral expressas através da superposição de exponenciais decrescentes, ao contrário do que usualmente implica a definição do tempo de relaxação spin-rede T_1, através da relação

$$\frac{dM_z}{dt} = -\left(\frac{1}{T_1}\right)(M_z - M_0) \qquad 2.32$$

onde M_z e M_0 são as magnetizações longitudinais e de equilíbrio, conforme 2.24.

Portanto o par de equações diferenciais acopladas, *equações de Solomon*, indicam que em geral se o sistema de spins é perturbado a relaxação não será uma simples exponencial. Por isto T_1 não possui uma definição simples. Ainda destas equações podemos ver que elas diferem de 2.32 a menos que W_2 e W_0 (ou $\sigma_{is} = \sigma_{si}$) sejam nulas. Para que estes termos sejam diferentes de zero um mecanismo de relaxação que acople os spins I e S deve estar presente .Como veremos adiante o mais interessante deles é a relaxação dipolo-dipolo, cujo mecanismo quando predominante é o que nos permitirá obter o máximo ganho de *EON.*

2.5. *Efeito Overhauser Nuclear para Dois Spins*

Conforme comentado anteriormente, para se conseguir o *EON* é necessário irradiar com um campo de *RF* na freqüência de ressonância do spin *S* (em nosso caso o próton), de forma a satisfazer a condição de saturação 2.20 de forma que

$$\langle S_z \rangle = 0 \qquad 2.33$$

Paralelamente a saturação de S_z atingimos uma condição estacionária para I_z, esperando o tempo adequado para que isto ocorra. Em geral as duas condições são atingidas com tempos de ordens de grandezas diferentes, pelo que podemos escrever

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = 0 \qquad 2.34$$

substituindo 2.33 e 2.34 nas equações de *Solomon*, 2.30 e 2.31 obtemos para o spin *I* (em nosso caso carbono-13),

$$\langle I_z \rangle = I_0 + \left(\frac{\sigma_{is}}{\rho_i}\right) \cdot S_0 \qquad 2.35$$

Vemos então que a magnetização do spin *I* é acrescida de seu valor de equilíbrio I_0, por mais uma quantidade fornecida pelo segundo termo na parte à direita de 2.35.

Este termo, $(\sigma_{is}/\rho_i).S_0$ será o responsável pelo ganho de *EON* que mediremos a partir de nossos espectros .Nele estão os termos que dizem respeito as probabilidades de transição por unidade de tempo *W* que descrevem os caminhos de relaxação em nosso sistema de spins.

Analisemos agora quanto será o valor máximo que se pode obter para o *EON* em função desses caminhos de relaxação esquematizados na figura 2.3.

De acordo com 2.23, substituindo M pela sua expressão derivada da lei de *Curie* (23) verifica-se que

$$I_0 \propto I(I+1)\gamma_I \qquad 2.36$$

$$S_0 \propto S(S+1)\gamma_S \qquad 2.37$$

Define-se um *Fator de Overhauser Nuclear (FON)* que é a fração de aumento na intensidade de I ($\langle I_z \rangle$), quando S é saturado, em relação a intensidade de equilíbrio I_0.

$$\eta = \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{I_0} \qquad 2.38$$

de 2.35 temos que

$$\eta = \left(\frac{\sigma_{IS}}{\rho_I}\right) \cdot \left(\frac{S_0}{I_0}\right) \qquad 2.39$$

então

$$\eta = \left\{\left[\frac{(W_2 - W_0)}{(2W_1^I + W_0 + W_2)}\right] \cdot \left[\frac{\gamma_S\, S\,(S+1)}{\gamma_I\, I\,(I+1)}\right]\right\} \qquad 2.40$$

Estas probabilidades de transição estão associadas com as funções de densidade espectral. O processo de cálculo das expressões para W_0, W_1 e W_2 são indicadas no apêndice A, resultando nas expressões abaixo:

$$W_0 = \frac{1}{20}(2\pi R)^2 \cdot J(\omega_I - \omega_S) \qquad 2.41$$

$$W_1^I = \frac{3}{40}(2\pi R)^2 \cdot J(\omega_I) \qquad 2.42$$

$$W_2 = \frac{3}{10}(2\pi R)^2 \cdot J(\omega_I + \omega_S) \qquad 2.43$$

que substituídas em η resultam,

$$\eta = \frac{\left[\dfrac{6\tau_c}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\cdot\tau_c^2}\right]-\left[\dfrac{\tau_c}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\cdot\tau_c^2}\right]}{\left[\dfrac{\tau_c}{1+(\omega_S-\omega_I)^2\cdot\tau_c^2}\right]+\left[\dfrac{3\tau_c}{1+(\omega_I\cdot\tau_c)^2}\right]+\left[\dfrac{6\tau_c}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\cdot\tau_c^2}\right]}\cdot\frac{\gamma_S}{\gamma_I} \qquad 2.44$$

Como os movimentos moleculares no líquido são muito rápidos obtemos uma condição dita de *estreitamento extremo* que matematicamente pode ser expressa pela condição

$$\omega\cdot\tau_c \ll 1 \qquad 2.45$$

Fisicamente esta condição diz que, por exemplo, no caso de um fluido de baixa viscosidade, o tempo de correlação dos movimentos moleculares são curtos, da ordem de 10^{-9}s. Conforme a discussão apresentada no apêndice A, esta condição implica que as densidades espectrais envolvidas nas expressões de número 2.41 a 2.43 serão independentes da freqüência, ou seja constantes, resultando disto que

$$\eta = \frac{1}{2}\cdot\frac{\gamma_S}{\gamma_I} \qquad 2.46$$

Este é portanto o máximo *FON*(η) que pode-se conseguir para um mecanismo de relaxação predominante do tipo dipolar.

O aumento de intensidade devido ao ganho por efeito overhauser nuclear é medido em termos do fator η.

De 2.34 temos

$$\langle I_z\rangle = 1+\left(\frac{\sigma_S}{\rho_I}\right)\cdot\left(\frac{S_0}{I_0}\right) \qquad 2.47$$

$$EON = 1+\eta \qquad 2.48$$

No caso ^{13}C-{^{1}H}, os quais possuem as seguintes constantes giromagnéticas

$$^{13}C = 6{,}7283.10^{7}\ \text{rad}\ T^{-1}\ s^{-1}$$

$$^{1}H = 26{,}7519.10^{7}\ \text{rad}\ T^{-1}\ s^{-1}$$

o fator η em 2.46, é η = 1.988. Resultando para o *EON* neste caso em,

$$EON_{max.} = 2{,}988 \qquad 2.49$$

Este é o valor máximo de ganho de intensidade na presença de um mecanismo de relaxação puramente dipolar .Porém é interessante lembrar-se que a expressão 2.40 é válida para qualquer mecanismo de relaxação. Quando outros mecanismos estiverem presentes, conforme sumariza a tabela 2.2, pode-se ter um decréscimo do ganho de *EON*. Por exemplo se a interação escalar for o mecanismo dominante, somente W_0 contribuirá para a relaxação e teremos ganho de $EON = 1 - \gamma_s/\gamma_i$. Passaremos então a verificar que caminhos são utilizados por estes outros mecanismos de relaxação.

2.6. *Infuências dos Mecanismos de Relaxação nas Probabilidades de Transição W_{is}*

2.6.1. Hamiltoniano Dipolar

Este hamiltoniano, conforme 1.22, quando expandidos os seus produtos escalares e passando para coordenadas polares, pode ser expresso em termos dos operadores levantadores e abaixadores de ordem, resultando na expressão:

$$H_d = \frac{\gamma_I \gamma_s h^2}{r^3} \cdot \left[A + B + C + D + E + F\right] \qquad 2.50$$

onde os termos do "*alfabeto dipolar*" definidos por

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

$$B = -\frac{1}{4} \cdot \left(I_{1+} \cdot I_{2-} + I_{1-} \cdot I_{2+}\right) \cdot \left(1 - 3\cos^2\theta\right)$$

$$C = -\frac{3}{2} \cdot \left(I_{1-} \cdot I_{2z} + I_{1z} \cdot I_{2+}\right) \cdot \text{sen}\,\theta \cdot \cos\theta \cdot \exp(-i\phi) \qquad 2.51$$

$$D = -\frac{3}{2} \cdot \left(I_{1-} \cdot I_{2z} + I_{1z} \cdot I_{2-}\right) \cdot \operatorname{sen}\theta \cdot \cos\theta \cdot \exp(-i\phi)$$

$$E = -\frac{3}{4} \cdot \left(I_{1+} \cdot I_{2+}\right) \cdot \operatorname{sen}^2\theta \cdot \exp(-i\phi)$$

$$F = -\frac{3}{4} \cdot \left(I_{1-} \cdot I_{2-}\right) \cdot \operatorname{sen}^2\theta \cdot \exp(-i2\phi)$$

com r representando a distância entre os núcleos e θ o ângulo entre o vetor internuclear r e B_0 conforme a figura 2.4.

Cada um dos termos *A à F* contém um fator de spin e um fator geométrico que serão melhor discutidos no apêndice A. Em líquidos os fatores geométricos destas interações dipolares são afetados pelos movimentos moleculares. No caso de reorientação isotrópica rápida o valor médio do hamiltoniano dipolar é zero porque $\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle = \langle \exp(\pm i\phi)\rangle = \langle \exp(\pm 2i\phi)\rangle = 0$ (25). Desta forma as interações dipolares não afetam as freqüências dos espectros de *RMN*.

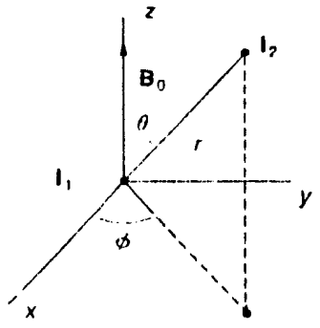


Figura 2.4 — Relações geométricas entre dois spins nucleares.

Os termos do alfabeto dipolar atuam sobre nosso sistema de spins, conforme o esquema abaixo (34).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

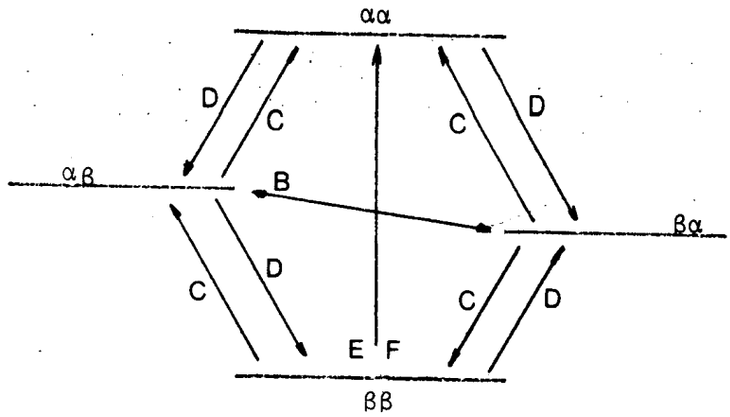


Figura 2.5 — Caminhos de relaxação devido ao mecanismo de interação dipolar.

Utilizando o termo de spin da expressão A.4, com as funções de estado para este caso, *αα*, *αβ*, *βα* e *ββ* podemos verificar as transições resumidas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 — Resumo das transições dipolares no sistema de spins da figura 2.5

Transição	Termo Dipolar	Taxa de Transição	Densidade Espectral
αα ↔ ββ	C, D	W_1^i	$J(\omega_i)$
αα↔ βα			
βα ↔ ββ	C, D	W_1^s	$J(\omega_s)$
αα ↔ αβ			
αβ ↔ ββ	B	W_0	$J(\omega_i - \omega_s)$
αα ↔ ββ	E, F	W_2	$J(\omega_i + \omega_s)$

2.6.2. Acoplamento J

Para a relaxação devido ao acoplamento escalar cujo hamiltoniano (25)

$$H = h \cdot J \cdot I_i \cdot I_s \qquad 2.52$$

que pode ser escrito

$$H = h \cdot J \cdot I_{iz} \cdot I_{Iz} + \left(\frac{h \cdot J}{2}\right) \cdot \left(I_{s+} \cdot I_{I-} + I_{s-} \cdot I_{I+}\right) \qquad 2.53$$

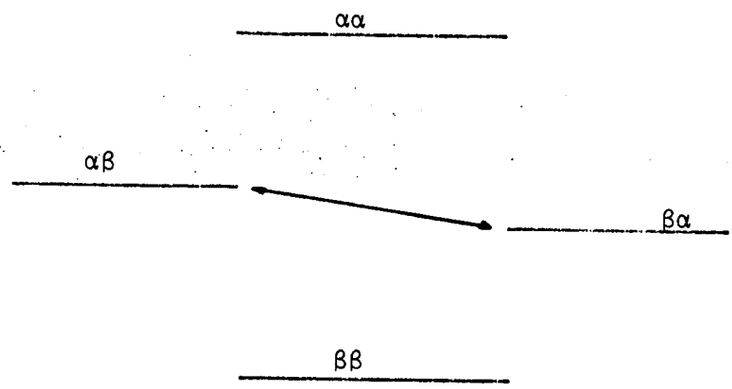


Figura 2.6 — Caminhos de relaxação devido ao mecanismo escalar.

Tal qual fizemos anteriormente, utilizando as funções de estado de nosso sistema de spin, verificamos que o único caminho de relaxação possível para uma interação do tipo escalar será a transição $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$. Isto é obtido fazendo-se o "*sanduiche*" do operador Hamiltoniano com os estados de spin do nosso sistema (base), verifica-se que os operadores do lado direito da expressão 2.53 (operadores de subida e descida) farão com que o "*sanduiche*" não se anule para a transição citada acima, como pode ser visualizado pela figura 2.6.

2.6.3. Deslocamento Químico Anisotrópico

Para uma interação do tipo deslocamento químico anisiotrópico o hamiltoniano (25) corresponde a

$$H_\sigma = h \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma_0) I_z + h \cdot \tilde{\sigma} \cdot I \qquad 2.54$$

Analogamente aos itens anteriores, verifica-se neste caso, que os caminhos de relaxação possíveis correspondem as transições $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$ e $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$.

Esquematicamente temos

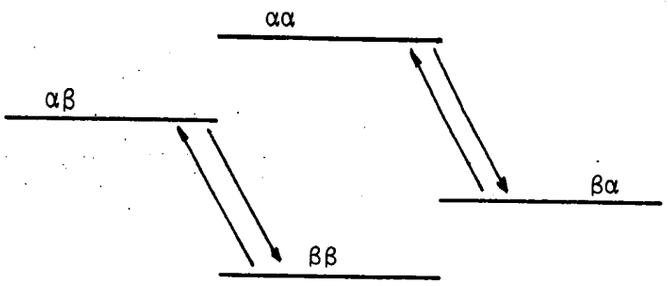


Figura 2.7— Caminhos de relaxação devido a uma interação do tipo deslocamento químico anisotrópico.

2.6.4. RelaxaçÃo intermolecular

Até aqui discutimos a interação dipolar entre núcleos na mesma molécula, que designamos por intramolecular. Interações intermoleculares envolvem distâncias maiores, mas isto não implica em desprezar suas contribuições.

Em uma experiência de *EON* as fontes mais importantes de relaxação dipolo-dipolo intermolecular são: a) Solução de moléculas idênticas, onde apenas a concentração (spins por cm^3) de spins *S* (em nosso caso os prótons) desempenha papel importante e está sujeito ao controle do experimentador. b)impurezas paramagnéticas, como por exemplo oxigênio dissolvido na amostra.

Tabela 2.2— Mecanismos de relaxação e respectivas contribuições.

Interação	Contribuição	FON (n)
Dipolar	W_2, W_1 e W_0	$\gamma_s/2 \cdot \gamma_i$
Acoplamento J	W_0	$-\gamma_s/\gamma_i$
Deslc. Químico anisiotrópico	W_1	0

Como os núcleos de carbono-13 não está normalmente sobre a periferia da molécula, exceto talvez em moléculas planares ou lineares, eles são inacessíveis à prótons em outras moléculas. Portanto a distância entre estes ^{13}C e prótons de outras moléculas será maior que a distância intramolecular *C-H* para núcleos diretamente ligados. Resta avaliar a influência de impurezas paramagnéticas em nosso trabalho, tema que será comentado na discussão do trabalho experimental.

2.6.5. Conclusões

Vemos na tabela 2.1 a contribuição de cada mecanismo às probabilidades de transição Wis. Notamos que exceto o mecanismo dipolar, os outros fornecem contribuições menores aos termos W_{is}. Se na expressão 2.40 substituirmos as contribuições sumarizadas na tabela 2.2, verifica-se que os valores para $_s$ (F.O.N.) nunca são maiores que os encontrados para a interação dipolar. Portanto a observação de um sinal de *RMN* com efeito overhauser nuclear é uma maneira de verificar se existem outros mecanismos de relaxaçáo competindo com o mecanismo dipolar. Assim por exemplo, se o ganho de *EON* for menor que 2,988, no caso ^{13}C-$\{^{1}H\}$, será uma evidência que a interação dipolar não é o único mecanismo de relaxação existente. Desta forma o *EON* pode servir como um mecanismo de detecção para avaliar se a relaxação é ou não puramente dipolar.

Capítulo III

3.1. *Introdução*

Neste capítulo apresentam-se as etapas necessárias a compreensão de uma experiência de *RMN* abordando seu aspecto instrumental onde dá-se uma idéia da importância que o método matemático de transformada de Fourier representa. Comenta-se os processos de excitação, aquisição e processamento de dados, os quais conduzem a introdução de conceitos importantes para o espectroscopista, como por exemplo, tempo de aquisição e resolução espectral. Na seqüência mostra-se o diagrama de blocos do espectrômetro de *RMN* utilizado neste trabalho, especificando-se algumas características de seus elementos e o processo de cálculo utilizado para o projeto dos circuitos de sintonia do ressoador, da sonda desenvolvida especificamente para este trabalho, bem como suas características.

3.2. *Etapas Fundamentais de uma Experiência de RMN Pulsada*

A técnica de *RMN* pulsada com transformada de Fourier compreende três etapas fundamentais :

a) Excitação de RF
b) Aquisição de dados
c) Processamento de dados

3.2.1. Etapa de Excitação

Nesta etapa a amostra é excitada por um pulso de *RF* ou por um número de pulsos intervalados por um tempo t_r. Cada pulso de *RF* é caracterizado pelos

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

parâmetros: a) a freqüência do transmissor b) a amplitude do campo B_1 c) o tempo de duração do pulso t_p.

Considere-se agora como a magnetização é afetada por essa excitação e como isto produz o espectro resultante. O tratamento desse problema é através da análise matemática de transformada de Fourier (24). Esta técnica de análise matemática nada mais é que uma forma de correspondência entre o dominio do espaço temporal e o dominio do espaço das freqüências. Uma representação pode ser transformada na outra através das expressões,

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\exp(-2i\pi\nu t)\,dt \qquad 3.1$$

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu)\exp(+2i\pi\nu t)\,d\nu \qquad 3.2$$

que definem a chamada transformada de Fourier. $F(\nu)$ é a transformada de Fourier de $F(t)$.

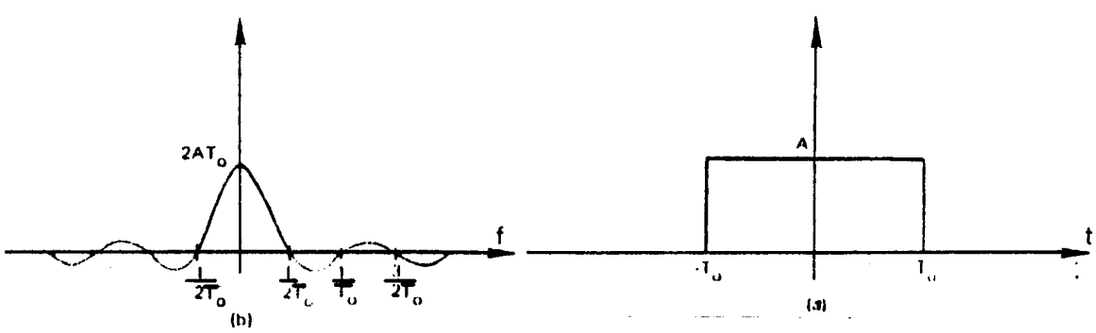


Figura 3.1 — Transformada de Fourier de um pulso retangular no dominio do tempo.

Estas duas representações, amplitude vs. tempo e amplitude vs. freqüência, ambas contém a mesma informação, sendo que uma pode ser transformada na outra pelas expressões 3.1 e 3.2 acima.

Considere uma molécula com um único grupo de spins equivalentes e apliquemos um pulso de 90° sobre a magnetização devida a esses núcleos. Esta decairá no plano *XY* com constante de tempo T_2^*. O *FID* é então digitalizado e feita a transformada de Fourier por meio de um computador. O resultado será uma linha lorentziana, que corresponde ao espectro da molécula, conforme é exemplificado na figura 3.2.

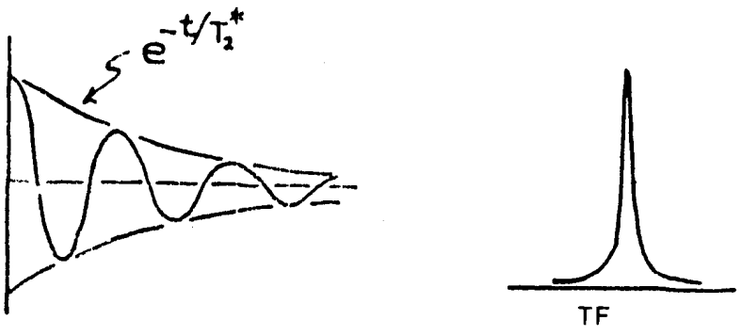


Figura 3.2 — Decaimento senoidal e respectiva transformada de Fourier.

3.2.2. Aquisição de dados - Detecção em quadratura.

Um espectrômetro de *RMN* mede a componente transversal da magnetização através de uma bobina solenoidal que detecta a variação de fluxo magnético pela rotação da mesma em torno do campo $\mathbf{B_0}$

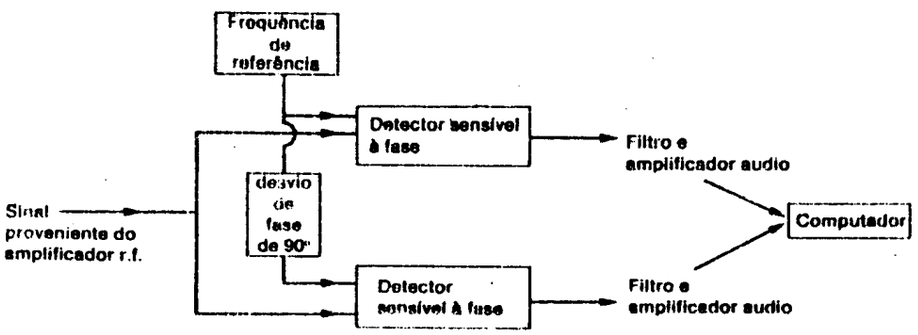


Figura 3.3 — Diagrama de blocos de um receptor com detecção em quadratura.

Neste tipo de detecção, o sinal de *RMN* é pré-amplificado e dividido em dois canais de mesma fase através de um divisor de potência. Estes dois sinais

produzidos são misturados com a referência, que por sua vez foi também dividido em dois canais, porém agora em fase e quadratura. Desta forma produzimos dois sinais de *RMN* na faixa de áudio e em quadratura de fase, os sinais de saída diferem em fase por 90°. Ambos são filtrados e amplificados antes de entrarem em canais separados para a digitalização e ser efetuada a transformada de Fourier (*TF*).

Para que seja possível utilizar um computador digital nas operações de *TF* e outros tipos de processamento, o sinal de *RMN*(*FID*), deve ser armazenado digitalmente, através de um conversor analógico-digital ligado depois do receptor de *RF*. Existem dois parâmetros ajustáveis que determinam este processo de digitalização, o número total de pontos N e o tempo de amostragem t_a.

As medidas do sinal de *RMN* são feitas no domínio do tempo, porém uma vez que os dados tenham sofrido a *TF*, é conveniente pensar em termos de freqüência. Se denominarmos o intervalo entre pontos de dados nesse espaço por R_d (resolução digital) temos a seguinte relação,

$$R_d = \frac{1}{T_a} \qquad 3.3$$

onde $T_a = N.t_a$ é o tempo de aquisição.

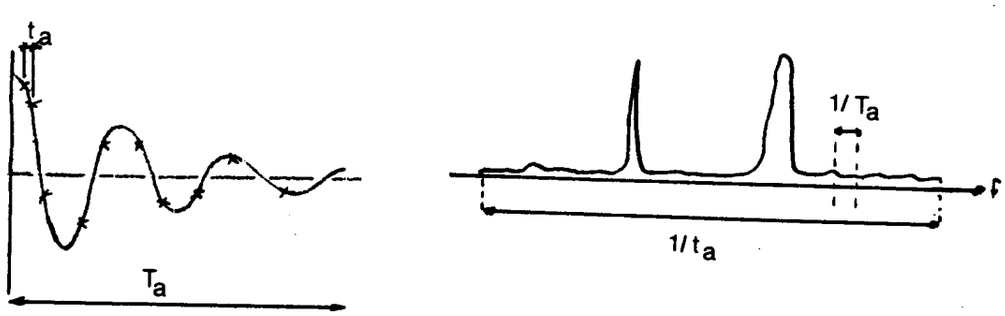


Figura 3.4 — Sinal de *RMN* no espaço do tempo e sua correspondência com o espaço de freqüências. Indica-se o tempo de aquisição T_a e o tempo de amostragem t_a.

Portanto a correspondente resolução digital será,

$$R_d = \frac{1}{T_a} = \frac{1}{N\,t_a} \qquad 3.5$$

A freqüência de amostragem mínima para que o espectro seja fielmente reproduzido por *TF* é determinado pelo teorema da amostragem (ou teorema de Nyquist)(24). Este mostra que uma onda senoidal deve ser amostrada no tempo pelo menos duas vezes por ciclo para poder ser adequadamente digitalizada. O máximo espaçamento entre pontos amostrados será,

$$T_a = \frac{1}{\Delta H_z} \qquad 3.6$$

Por exemplo, um espectro com largura de 5KHz deve ser digitalizado em 10 KHz de forma que o tempo de duração entre pontos t_a seja de 100 micro segundos.

3.2.3. Processamento

Depois que o "*FID*" foi adquirido e digitalizado ele é processado pelo computador para que possamos obter o espectro de *RMN*. Portanto a transformada de Fourier desempenha o papel principal neste processo. A computação utiliza uma soma truncada de um número finito de pontos e não a integral vista na definição 3.1 e 3.2. As transformadas de Fourier discretas são feitas pela técnica de transformada rápida de Fourier que utiliza o algoritmo de Cooley e Tukey. Este algoritmo iterativo requer que o número de pontos seja uma potência de dois. Ele usa a memória do computador de uma forma mais eficiente devido a seu modo iterativo de operação. Este assunto pode ser encontrado com mais detalhes na referência número 24.

3.3. O Espectrômetro de RMN

Neste tópico descreve-se brevemente o espectrômetro utilizado neste trabalho. Na figura 3.5, mostra-se o diagrama de blocos de toda a instrumentação necessária para a execução das experiências de *RMN*.

As fontes de sinal de *RF* para transmissão e referência na detecção são os sintetizadores modelo 5130A e 5120A da Wavetec, os quais geram sinais de 0,1 a 160 MHz com ganho de +3dbm até +13dbm. Os sinais emitidos por ambos sintetizadores são enviados ao modulador de *RF*, que esta dividido em duas faixas

de freqüências de operação. A primeira abrange o intervalo de 2 a 50 MHz, onde se situa a freqüência de ressonância do carbono-13 e a segunda abrange o intervalo de 55 a 90 MHz, onde se situa a freqüência de ressonância do próton. Este transmissor tem basicamente a função de permitir o chaveamento de *RF* para podermos enviar pulsos de *RF* ao ressoador. Maiores detalhes sobre este transmissor pode ser encontrado na referência 26.

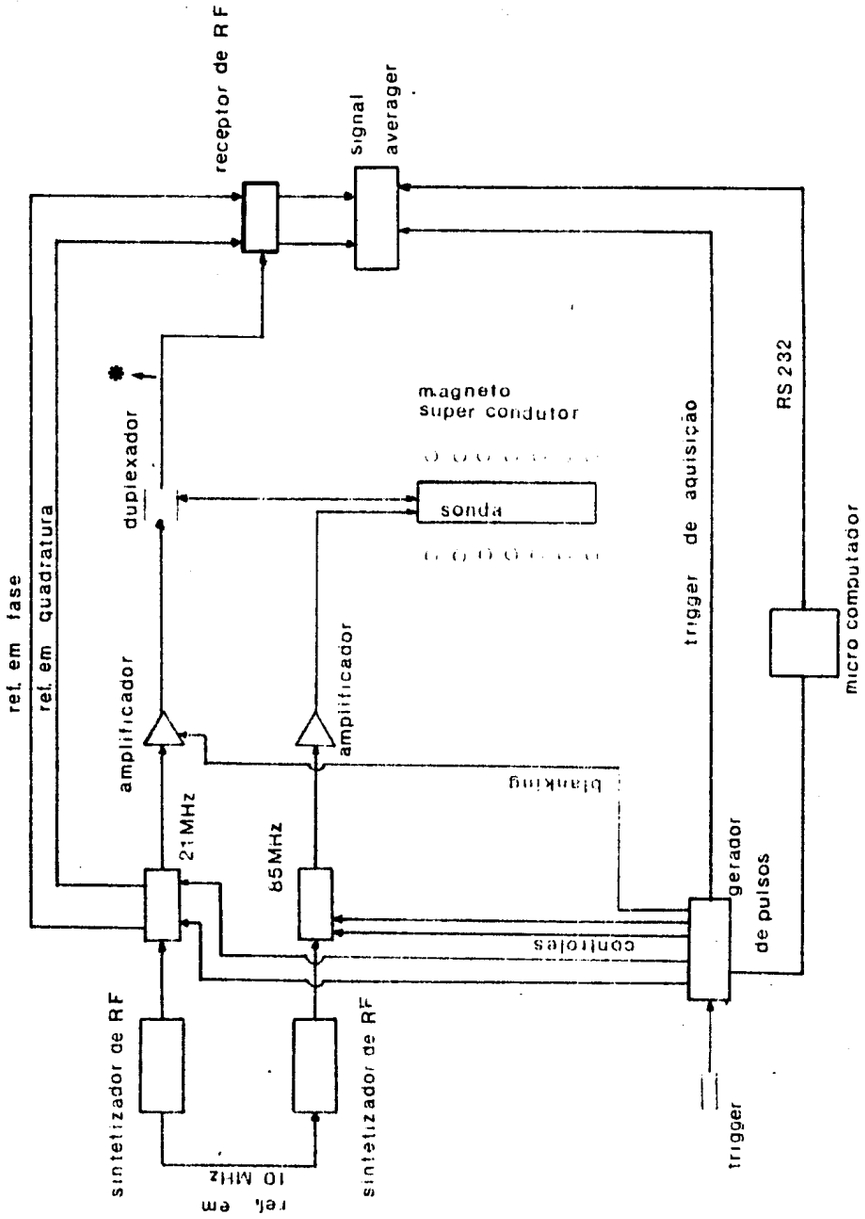


Figura 3.5 — Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN utilizado.

* Vide apêndice C.

O gerador de pulsos, possui oito canais independentes sendo que o número de eventos em uma seqüência pode chegar a 16, podendo a seqüência ser repetida até 999 vezes. Este gerador tem como função fornecer ao sistema de controle as seqüências de pulsos necessárias ao espectrômetro. Maiores detalhes sobre o gerador são encontrados na referência 27.

Cada canal do gerador de pulsos esta destinado a uma função básica da seqüência de pulsos utilizado. Dois canais são utilizados para o controle do circuito do transmissor na faixa de freqüências de 55 a 90 MHz, correspondente a freqüência do próton, que serão usados para se conseguir a condição 2.21 na experiência do *EON* e na experiência de desacoplamento para obter-se o efeito exemplificado na figura 2.1. Para o controle da faixa de 2 a 50 MHz (ressonância do carbono-13), necessita-se outro canal para poder-se aplicar os pulsos de 90° de ^{13}C. O amplificador de potência usado no circuito de 21 MHz necessita também de um pulso de controle para sua função "*Blanking*", cuja funciona como uma "chave" interruptora de potência que quando ligada mantém um sinal estável na saída.

Necessitamos ainda dois outros pulsos. Um utilizado para disparar a base de tempo ("*trigger*") de um osciloscópio destinado a observar toda a seqüência e outro canal para enviar o pulso de controle ao sistema de aquisição de dados. Para fornecer um pulso de disparo ("*trigger*") ao gerador de pulsos mencionado acima, utilizamos outro gerador de pulsos modelo 110D da Systron Doner. Verifica-se portanto que dos oito canais disponíveis do gerador de pulsos foram necessários apenas seis deles.

A amplificação do sinal destinado a excitação de carbono-13 é feita por um amplificador de potência de *RF* modelo 200L da Amplifier Research que pode fornecer até 500 Watts de potência em operação pulsada, de banda larga até 200 MHz.

O sinal de *RF* destinado a excitar os prótons foi amplificado por um outro amplificador de potência modelo 3100L da Eletronic Navigation Industries (ENI) que pode fornecer acima de 100 Watts de potência operando na faixa de 250KHz a 105 MHz.

Estes sinais amplificados são enviados a sonda da seguinte forma: o sinal para a excitação do carbono-13 é dirigido a um duplexador. Este dispositivo

mantém uma isolação entre o circuito de recepção e o circuito de transmissão da ordem de 30 db. O sinal destinado ao próton é enviado diretamente ao ressoador.

O duplexador tem como função dirigir ao circuito tanque, na sonda, pulsos de potência de *RF* durante a excitação e o sinal de *RMN* produzido pela amostra, ao receptor durante a aquisição deste. A figura 3.11 mostrada adiante exemplifica a utilização deste dispositivo. Utilizou-se para isto o modelo ZSC-2 da Mini Circuits.

O receptor de *RF* é composto por um estágio de amplificação de *RF*, um estágio de demodulação e um filtro amplificador na faixa de áudio freqüência (passa baixa até 300 KHz). Este receptor é mostrado em mais detalhes na refêrencia 28. Ainda utilizamos outro filtro de áudio, modelo 442 Wavetec (passa baixa até 10KHz), em série com o existente no receptor, utilizando-o em sua faixa limite (300KHz), porque o filtro Wavetec nos proporcionava intervalos menores de seleção de faixas de freqüências de áudio do que o primeiro.

A aquisição e digitalização do sinal foi realizada por um "*signal averager*" modelo 4202 da Princeton Applied Reseach (P.A.R.). Este possui dois canais capazes de armazenar 1024 pontos por cada um, sendo que cada canal possui um conversor analógico digital de 8 *bits* e "*tempo de amostragem*" minímo de 5 micro segundos .

O micro computador modelo Nyda 200 da Monydata foi empregado no processamento dos sinais digitalizados e na programação da seqüência de pulsos enviada ao gerador de pulsos citado anteriormente. O processamento do sinal digitalizado foi feito utilizando-se a técnica de transformada rápida de Fourier inserido em "*software*" desenvolvido no grupo de ressonância magnética do IFQSC (29).

O magneto supercondutor utilizado, modelo horizontal 85/310HR da Oxford, fornece um campo magnético estático $\mathbf{B}_0$ com intensidade de campo de aproximadamente 2,0 tesla.

3.4. *A Sonda de RMN*

A figura 3.6, mostra o circuito básico, que através de um procedimento de sintonia, por meio dos capacitores variáveis C_s e C_p convertem a reatância da bobina L em uma resistência pura de determinado valor, em nosso caso 50 ohms.

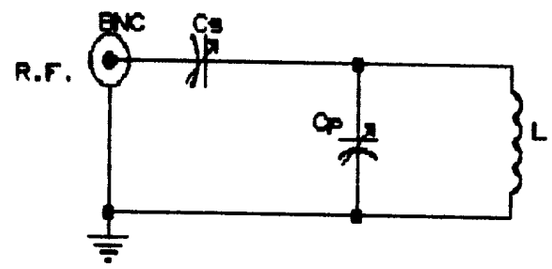


Figura 3.6 — Circuito tanque básico para a sintonia de uma sonda de *RMN*.

Deseja-se que a impedância total da sonda seja resistiva com 50 ohms porque nosso sistema de aparelhos eletrônicos é especificado para trabalhar nessa impedância Assim quando faz-se a sintonia, igualam-se as impedâncias do espectrômetro e da sonda de forma que se tenha a máxima transferência de potência e a amostra absorva o máximo de energia irradiada sobre ela .

O capacitor C_p muda a freqüência de ressonância do circuito enquanto que C_s muda sua impedância .Este tipo de circuito é conhecido como circuito tipo T .

3.4.1. Seqüências de Transformações Série-Paralelo

Mediante a seqüência de transformações representadas abaixo podemos determinar os valores dos capacitores C_s e C_p para este tipo de circuito. Medindo o fator de qualidade Q do indutor através de um "Q-meter", podemos realizar as transformações a seguir a fim de determinar os capacitores C_s e C_p .

De acordo com as relações gerais (30),

$$R_p = R_s.(1 + Q^2) \qquad 3.7$$

$$X_p = X_s\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) \qquad 3.8$$

podemos efetuar as transformações série-paralelo .Os índices *p* e *s* indicam paralelo ou série respectivamente, *R* a resistência e *X* a reatância .

Portanto podemos fazer:

a) Transformação série-paralelo.

A figura 3.7a mostra o mesmo circuito da figura 3.6, onde os capacitores cumprem identicas funções, a bobina de amostra agora designada por L_a e a representação de sua respectiva resistência R_a. A figura 3.7a mostra o circuito a ser transformado à configuração paralelo. A figura 3.7b mostra a configuração paralelo obtida por meio das expressões 3.7 e 3.8. De forma análoga as figuras a seguir mostram as demais transformações necessárias

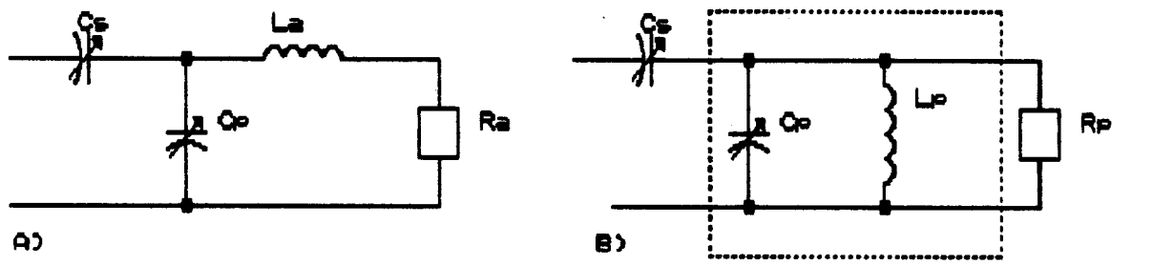


Figura 3.7 — Transformação série paralelo do circuito de sintonia. a) circuito básico tipo *T*. b) circuito básico após a transformação série-paralelo.

b) Calcula-se agora o trecho destacado em pontilhado na figura 3.7b de forma a obter o esquema abaixo:

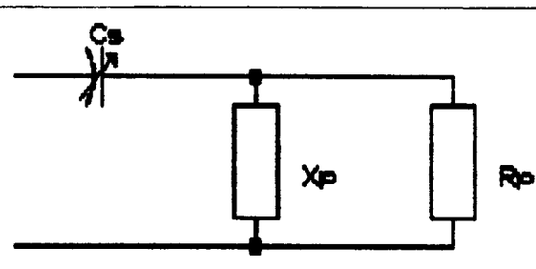


Figura 3.8 — Seqüência da transformação série paralelo .

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Com uma nova transformação série-paralelo obtem-se:

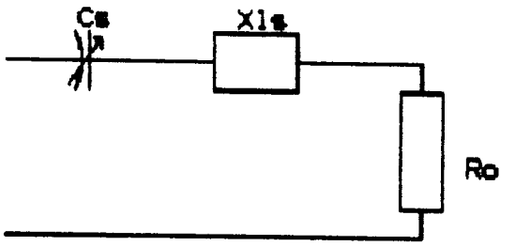


Figura 3.9 — Transformação série paralelo da figura 3.8.

Desta forma quando a reatância XC_s for igual a XL_s podemos obter R_0. Por meio destas operações verifica-se que os valores dos capacitores serão,

$$\frac{1}{X_{cp}} = \frac{1}{X_{la}} \cdot \left[\frac{X_{la} \cdot Q_{la} - R_0}{(X_{la} \cdot Q_{la})^2 \cdot R_0} \right]^{1/2} \qquad 3.9$$

$$X_{cs} = (R_p \cdot R_0 - R_0^2)^{1/2} \qquad 3.10$$

onde,

XC_p — Reatância do capacitor C_p
XC_s — Reatância do capacitor C_s
XL_a — Reatância da bobina L_a
QL_a — Fator de qualidade da bobina L_a
R_0 — Resitência de 50 ohms

3.4.2. A Sonda Desenvolvida no Grupo de RMN-IFQSC

Em nosso caso desenvolveu-se uma sonda de dupla ressonância especificamente para a realização deste trabalho. Nela existem dois circuitos eletricamente independentes conforme mostra a figura 3.10.

Foram introduzidos filtros para atenuar freqüências irradiadas de um circuito à outro .

No circuito de 21 MHz a bobina solenoidal L_{a1} é responsável pela transmissão do sinal que excitará a amostra e também pela recepção do sinal de *RMN* emitida por esta. Foi montada sobre um tubo de ensaio (recipiente de amostra) de tamanho apropriado, conforme mostra a foto número 2.

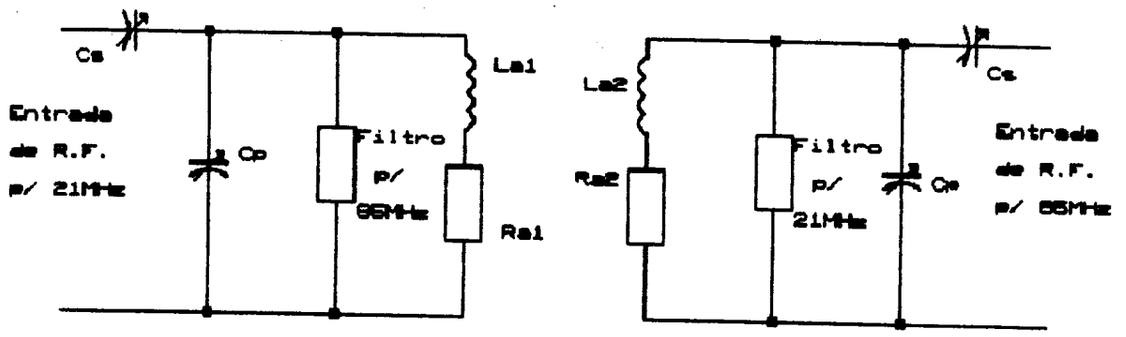


Figura 3.10— Circuito da sonda de dupla ressonância .O lado esquerdo é o circuito de sintonia para carbono-13, correspondendo a faixa de 21 MHz e o lado direito o circuito de sintonia para o próton, correspondendo a faixa de 85 MHz.

A bobina L_{a2} utilizada para irradiar os prótons, é uma bobina do tipo sela, montada em suporte apropriado de forma que esta esteja desacoplada magneticamente da bobina L_{a1} respectiva ao circuito de 21 MHz. Pode-se ver nas fotos número 1 e 2 o suporte construído em nylon para a bobina tipo sela.

É importante lembrar que, os filtros e os circuitos de sintonia foram mecanicamente montados em compartimentos separados, a fim de minimizar as interferências eletromagnéticas de um sobre os outros. A geometria utilizada na construção da sonda foi a cilíndrica devido a geometria do magneto supercondutor. Portanto dividimos a sonda em quatro quadrantes, separados por chapas de aluminio, correspondendo a cada quadrante um circuito elétrico, a saber: filtro para 85 Mhz, filtro para 21 MHz, circuito de sintonia na faixa de 21 MHz e circuito de sintonia na faixa de 85 MHz. Mostra-se na foto número 3 o deta-lhe dessas divisões internas, aparecendo a separação física entre o circuito de sintonia da faixa de 85MHz e o filtro de 85MHz existente no circuito de 21MHz, conforme visto na figura 3.10. Todos os circuitos foram ainda envoltos externamente por uma chapa de aluminio, conforme mostra a foto número 2, também com a finalidade de blindar os circuitos contidos de radiações de *RF*.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

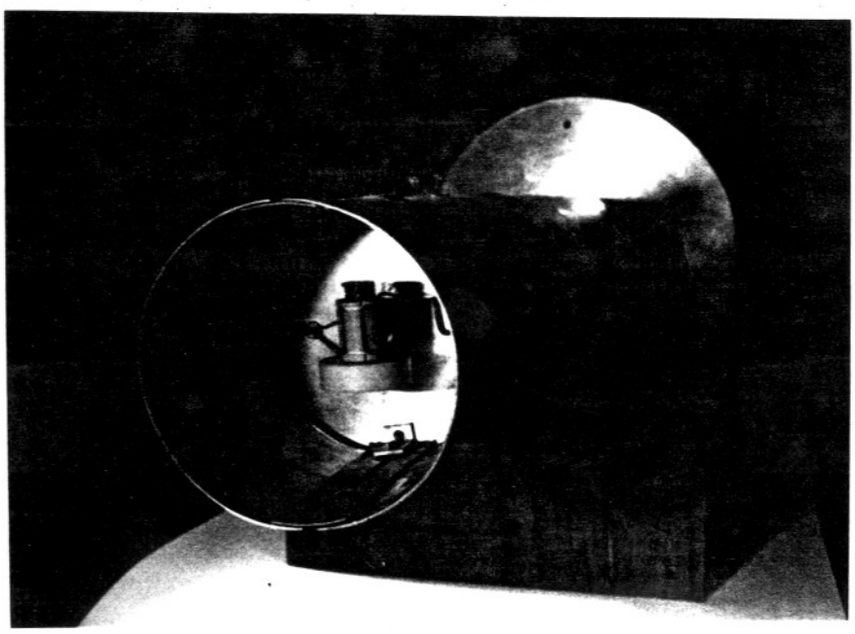


Foto número 1 — Vista da sonda de *RMN*. Pode-se visualizar o corpo da sonda onde estão contidos os circuitos de sintonia descritos na figura 3.9. Ve-se ainda a bobina tipo sela sob seu suporte plástico dentro do qual esta a bobina solenoidal de amostra.

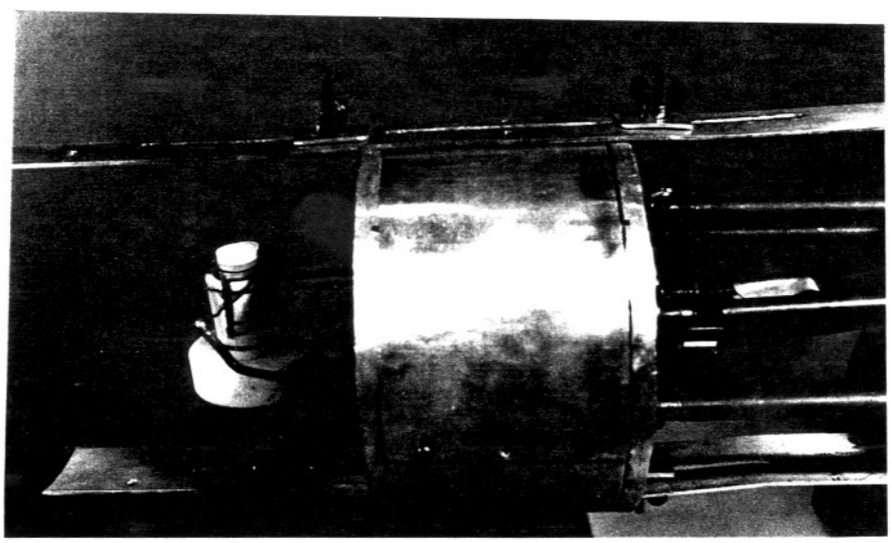


Foto número 2 — Pode-se ver nesta a bobina tipo sela, seu suporte, o recipiente de amostra contido no tubo de ensaio onde esta enrolada a bobina solenoidal de amostra. Também se vê o setor da sonda onde se situam os circuitos de sintonia protegidos por uma chapa de aluminio que serve como blindagem à *RF*. Desse setor saem os cabos e controles mecânico para se efetuar os ajustes de sintonia sobre os capacitores.

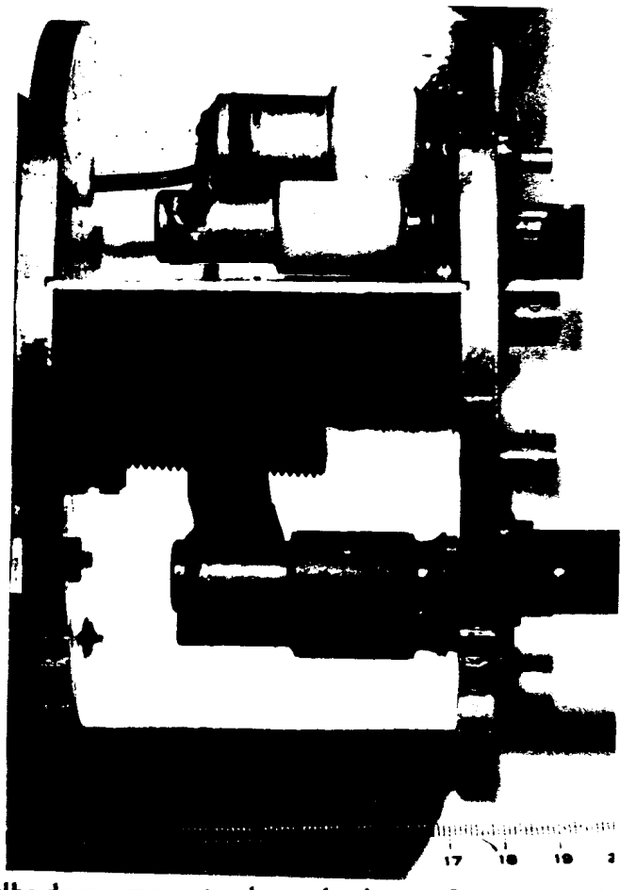


Foto número 3—Detalhe do mesmo setor da sonda visto na foto número 2 sem a chapa externa que serve de blindagem. São vistos os circuitos de sintonia da faixa de 85 MHz, na parte superior desta foto e do filtro para 85MHz existente no circuito de sintonia da faixa de 21MHz, conforme a figura 3.9. Pode-se ver também as divisões internas que servem como blindagens aos circuitos elétricos.

3.4.3. Características da Sonda de RMN

Como já citado anteriormente a sonda possui dois circuitos de sintonia eletricamente isolados. Estes possuem um desacoplamento geométrico entre as bobinas de amostra e bobina tipo sela da ordem de 30db.

A atenuação de um circuito de sintonia em relação ao outro foi medida injetando-se um sinal de *RF* em um dos circuitos e verificando-se através de um "*spectrum analyser*" (modelo 8590A da H.P.), quanto deste sinal existia no outro. Para medir a intensidade de *RF* na faixa de 85MHz sai pelo circuito de sintonia de 21MHz, injeta-se 85MHz em seu respectivo circuito (circuito de excitação dos prótons) e conecta-se o circuito de 21MHz ao "*analayzer*", conforme a figura 3.11 abaixo. Desta forma mediu-se uma atenuação do sinal 85MHz no circuito de 21MHz de aproximadamente 74db de atenuação.

De maneira análoga a atenuação no circuito de 85MHz devido ao sinal de *RF* de 21MHz é de aproximadamente 80db de atenuação.

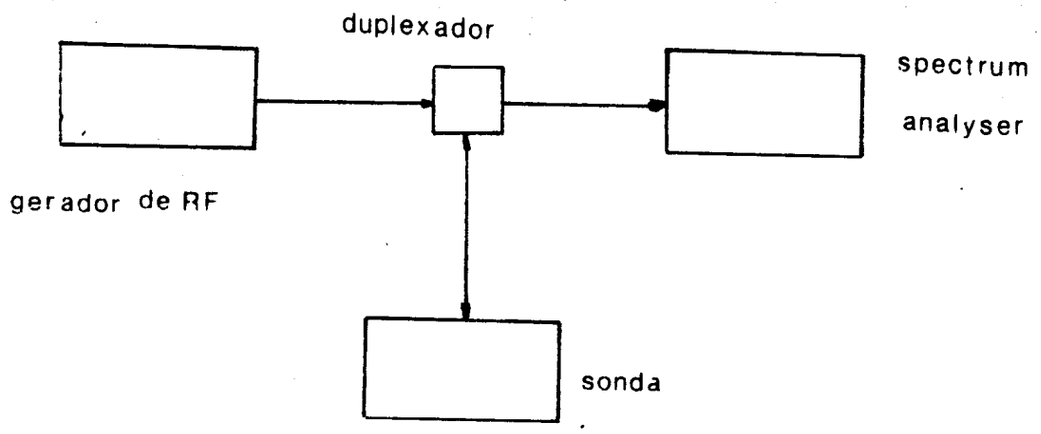


Figura 3.11 — Diagrama de blocos do circuito utilizado para caracterizar a sonda de *RMN*.

Capítulo IV

4.1. Introdução

Neste capítulo se apresentarão os resultados obtidos, bem como as seqüências de pulsos utilizadas no trabalho de implantação das técnicas discutidas nos capítulos anteriores, e por último discutiremos os resultados obtidos.

Os espectros foram obtidos utilizando-se como amostra o alcool butílico terciário (terci-butanol), cuja fórmula química é $(CH_3)_3COH$.

Observou-se o sinal de *RMN* devido ao carbono-13 à temperatura ambiente e as freqüências de ressonância para o carbono-13 e o próton sintonizadas foram,

carbono-13 — 21.433,00 KHz
próton — 85.234,98 KHz

em um campo aproximado de 2,0 tesla.

Outras características quanto a aquisição do sinal de *RMN* são o "*tempo de amostragem*" igual a 200 micro segundos, o número de médias igual a 100 e o número de pontos *N* igual a 1024 por cana do "*signal averager*".

4.2. Resultados Experimentais

4.2.1. Seqüências de Pulsos de RF

Introduzem-se as seguintes técnicas em seu aspecto operacional. a) técnica de desacoplamento b) técnica de overhauser c) técnica de overhauser com desacoplamento.

4.2.1.1. Técnica de Desacoplamento

Excitamos a amostra através de pulsos de *RF* com a seguinte seqüência.

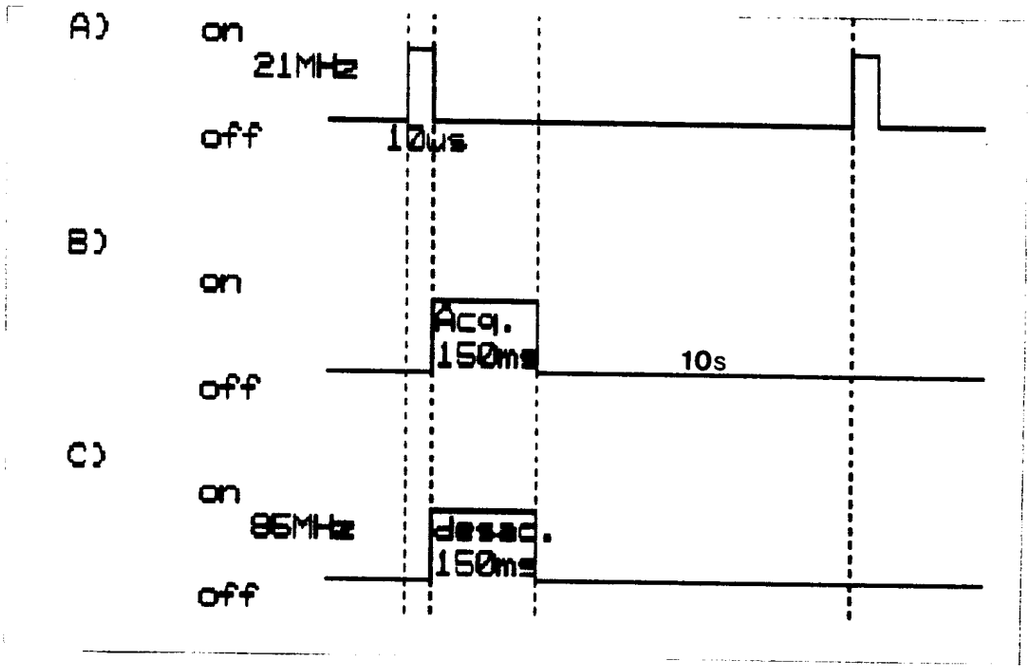


Figura 4.1— Seqüência de pulsos para obter o espectro de carbono-13 desacoplado a) Pulso de 90 graus necessário à excitação do carbono-13 b) Pulso responsável pelo intervalo de aquisição do "FID" c) Pulso de desacoplamento.

O desacoplamento é obtido excitando-se logo após o pulso de 90° sobre o carbono-13, os prótons na faixa dos 85 MHz, através do respectivo circuito elétrico correspondente na sonda de *RMN*, do qual faz parte a bobina tipo sela. O sinal de *RMN* emitido pelo carbono-13, através da bobina solenoidal de amostra em seu respectivo circuito elétrico na sonda, é adquirido enquanto ao mesmo tempo permanece ligado o pulso de desacoplamento, com igual duração de 150ms, conforme a figura 4.1.

A figura 4.2 mostra o espectro do *terci-butanol* acoplado onde veem-se os quatro picos devido ao grupo CH_3 e um pico menor correspondente ao carbono-13 do grupo *COH*. A figura 4.3 mostra o espectro desacoplado sobreposto ao espectro acoplado, em escala expandida, apenas do grupo CH_3 do *terci-butanol*.

Como resultado obteve-se um fator de desacoplamento médio, definido por <DEC> de,

$$\langle DEC \rangle = 2.8 \pm 0,2$$

realizado em uma série de 28 medidas cada uma com 100 médias por aquisição.

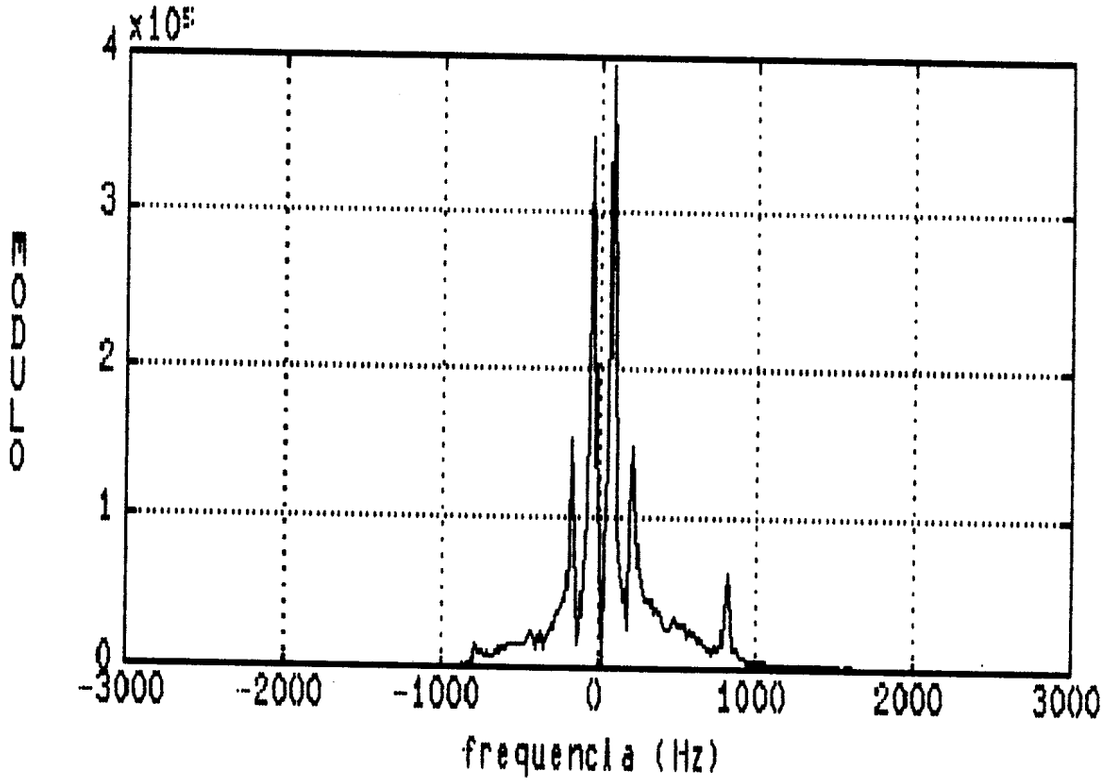


Figura 4.2 — Espectro acoplado do *Terci-butanol.*

4.2.1.2. Técnica de Overhauser Nuclear

Abaixo representa-se funcionalmente a seqüência de pulsos utilizada para se obter o *EON* .Mostra-se um largo pulso de *RF*, dito pulso de overhauser, enviado através da bobina tipo sela ligada no circuito de 85 MHz. Segue-se o pulso de 90° sobre o carbono-13, que produzirá o sinal de *RMN* captada pela bobina solenoidal e pelo pulso de aquisição. Após estes espera-se o tempo necessário para que a magnetização restabeleça seu valor de equilíbrio e a seqüência possa ser repetida.

Como resultado obteve-se para o ganho devido ao *EON* um valor médio de,

$$\langle BON \rangle = 2.87 \pm 0,03$$

para o grupo metilo (CH_3) do *terci-butanol* .

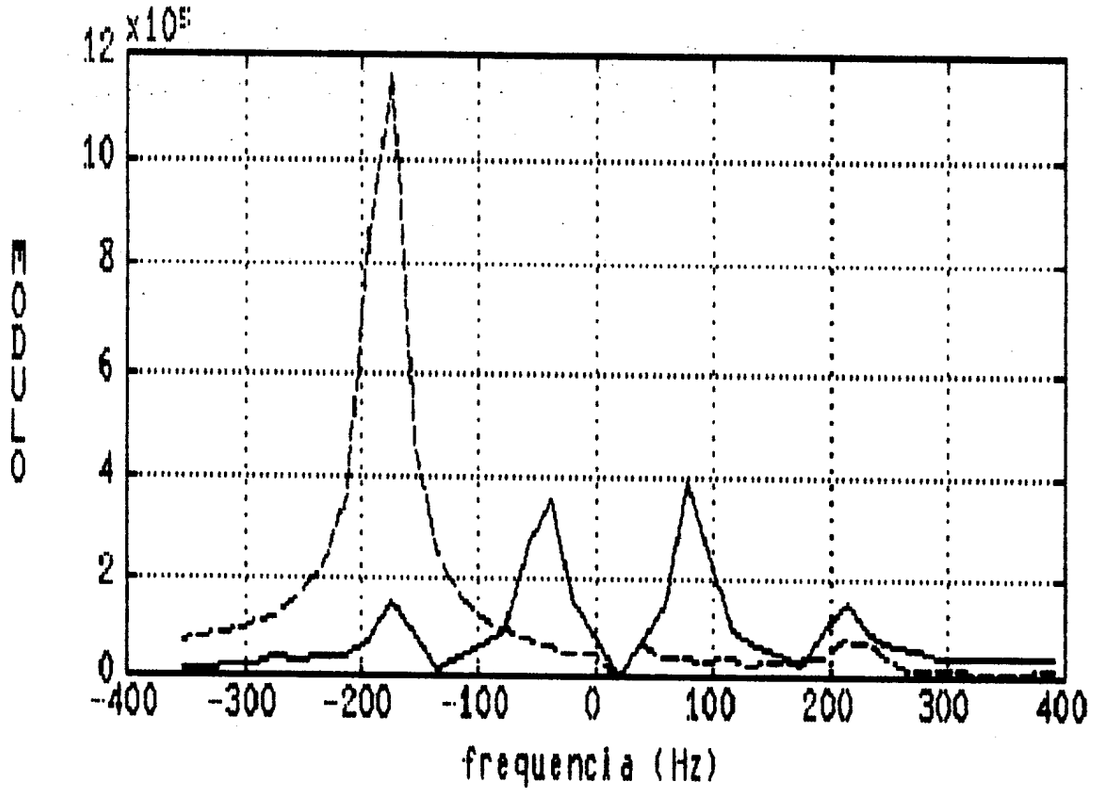


Figura 4.3— Comparação, em escala expandida, do espectro desacoplado do grupo CH_3 do terci-butanol com o espectro acoplado. O pico correspondente ao espectro desacoplado foi deslocado em freqüência para facilitar a correção de linha de base do mesmo

Para o carbono-13 do grupo *COH* obteve-se um ganho médio de,

$$\langle EON \rangle = 2{,}3 \pm 0{,}1$$

Estes resultados foram obtidos em uma série de 15 medidas, cada uma com 100 médias por aquisição.

As figuras a seguir, 4.5 a 4.7, mostram primeiramente em escala expandida (figura 4.5), a sobreposição dos espectros de *terci-butanol* com e sem efeito overhauser, onde se evidência os resultados acima apresentados correspondentes a ambos grupos químicos, o CH_3 e o *COH* .A figura 4.6 detalha em escala expandida o ganho apenas do grupo metil(CH_3) e analogamente a figura 4.7 mostra o ganho correspondente ao carbono-13 do grupo *COH*.

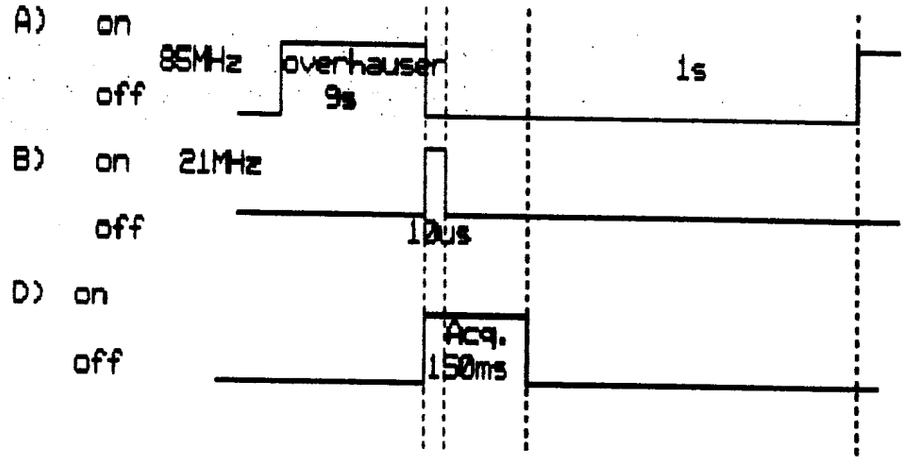


Figura 4.4— Seqüência de pulsos do experimento de *EON*. a) Pulso de overhauser b) Pulso de excitação do carbono-13 c) Aquisição do sinal do "*FID*"

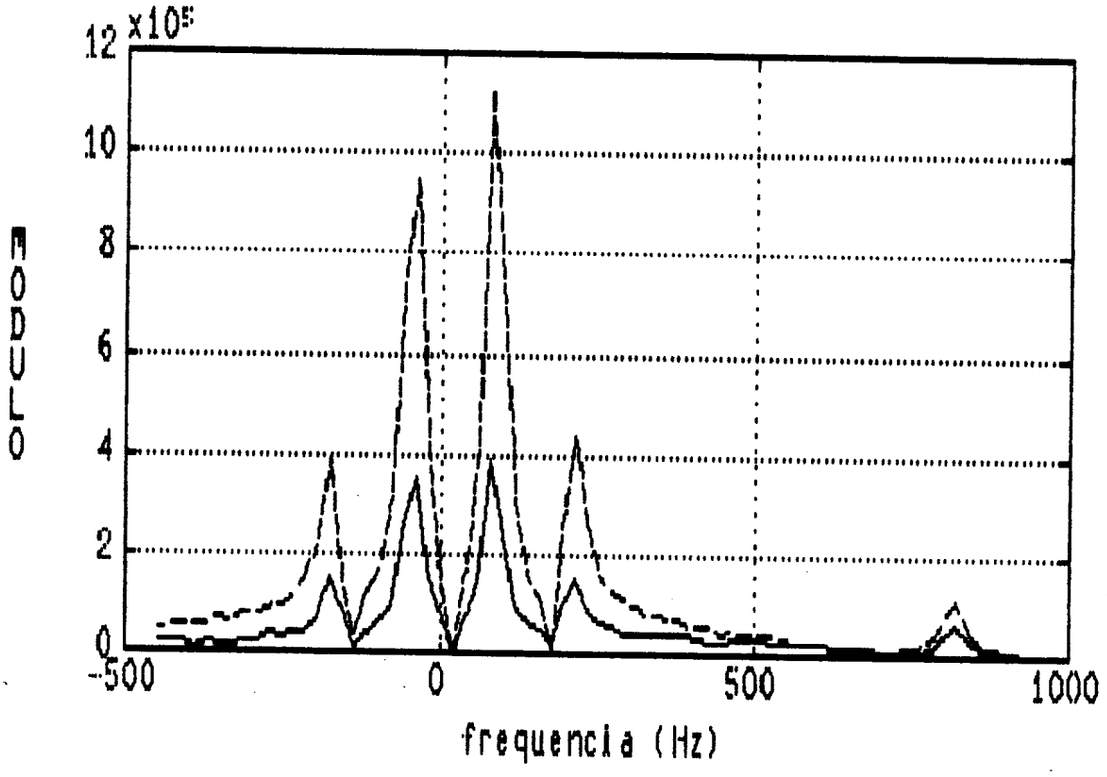


Figura 4.5— Superposição em escala expandida do *Terci-butanol* do espectro com *EON* ao espectro sem overhauser

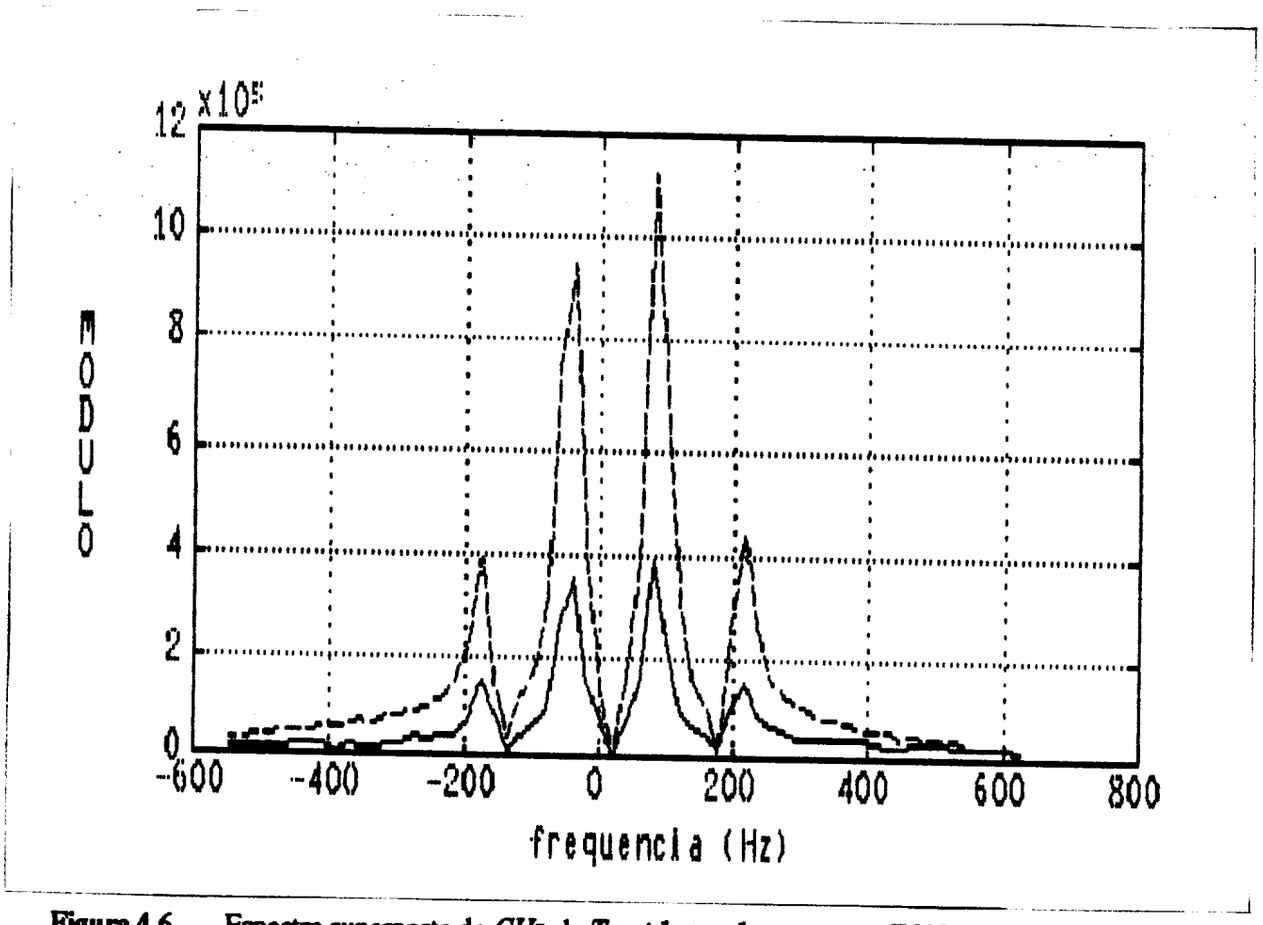


Figura 4.6 — Espectro superposto do CH_3 do *Terci-butanol*, com e sem *EON*

4.2.1.3. Técnica de EON com Desacoplamento

A figura 4.8 abaixo, analogamente as anteriores, mostra os pulsos necessários para a aplicação desta técnica. Pela comparação das seqüências das figuras 4.1 e 4.4 verificamos que a figura 4.8 nada mais é que a sobreposição destas duas, ou seja, temos a preparação do sistema de spins (linha *a* da figura 4.8) através do pulso de overhauser e somente depois aplicamos o pulso de 90° para obter o sinal de carbono-13. Obtido este, liga-se a aquisição e simultaneamente durante esta ativa-se o pulso de desacoplamento, de forma que temos um sinal de *RMN* com efeito overhauser e também deacoplado.

Na figura 4.8 as linhas *a*, *b*, e *c* compoem a mesma seqüência de pulsos mostrada anteriormente na figura 4.1 para a realização da técnica de desacoplamento. As linhas *a*, *b* e *d*, analogamente, compõem a seqüência de pulsos para se obter o *EON* conforme a figura 4.4.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

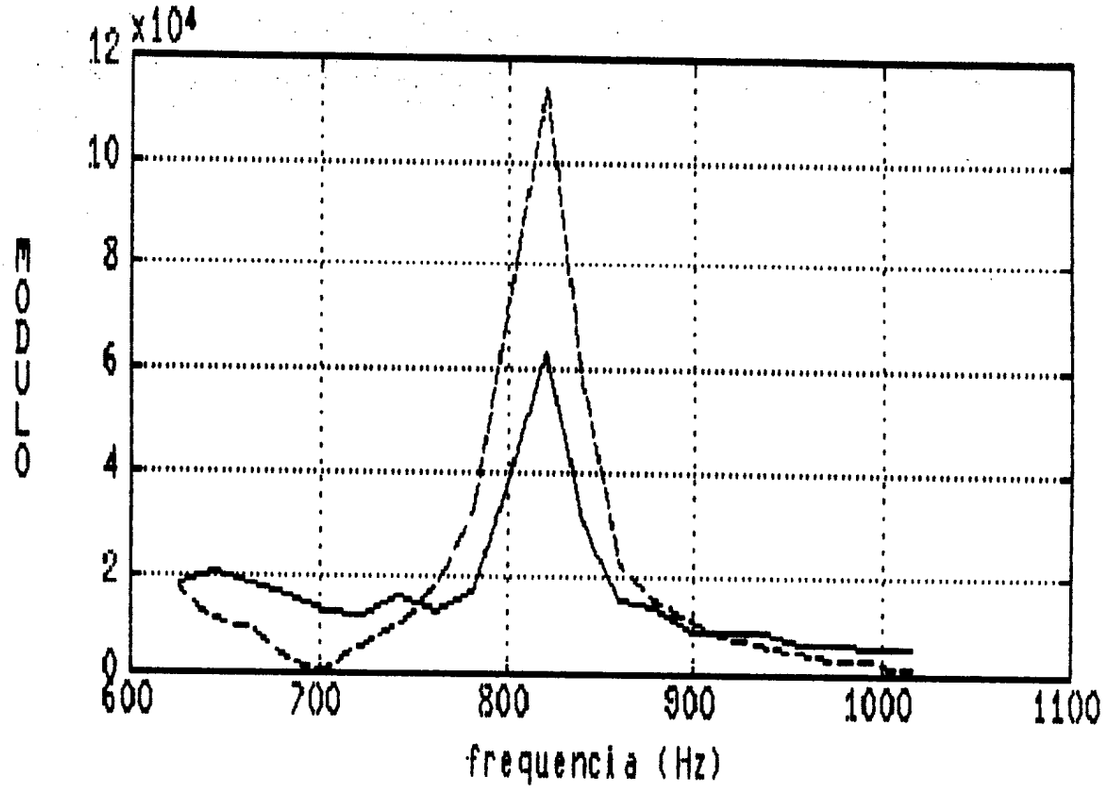


Figura 4.7— Espectro em escala expandida do *COH* do *Terci-butanol* com e sem efeito overhauser.

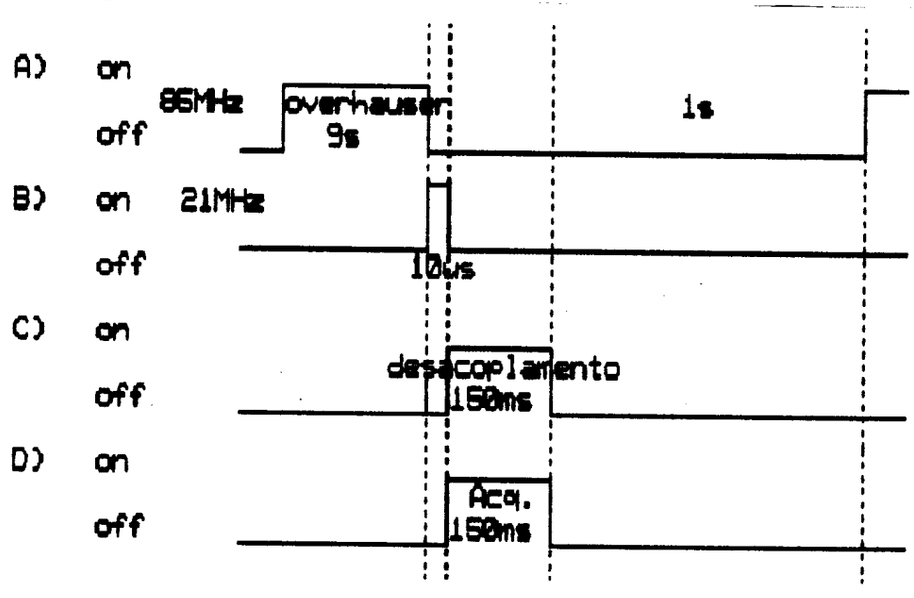


Figura 4.8— Seqüência de pulsos para a obtenção do *EON* com desacoplamento a) Pulso de overhauser b) Pulso de excitação do carbono-13 c) Pulso para desacoplar o sinal de carbono-13 do próton d) Aquisição do sinal de *RMN* do carbono-13 .

A figura 4.9 sobrepõe os espectros, em escala expandida, das técnicas de desacoplamento com e sem *EON*. Como era de se esperar o pico mais intenso corresponde a esta última técnica, da figura 4.8, intensificada devido ao efeito overhauser e o menos intenso corresponde ao desacoplamento simples, através da seqüência de pulsos da figura 4.1. O fator de desacoplamento nesta figura 4.9 é 2,72.

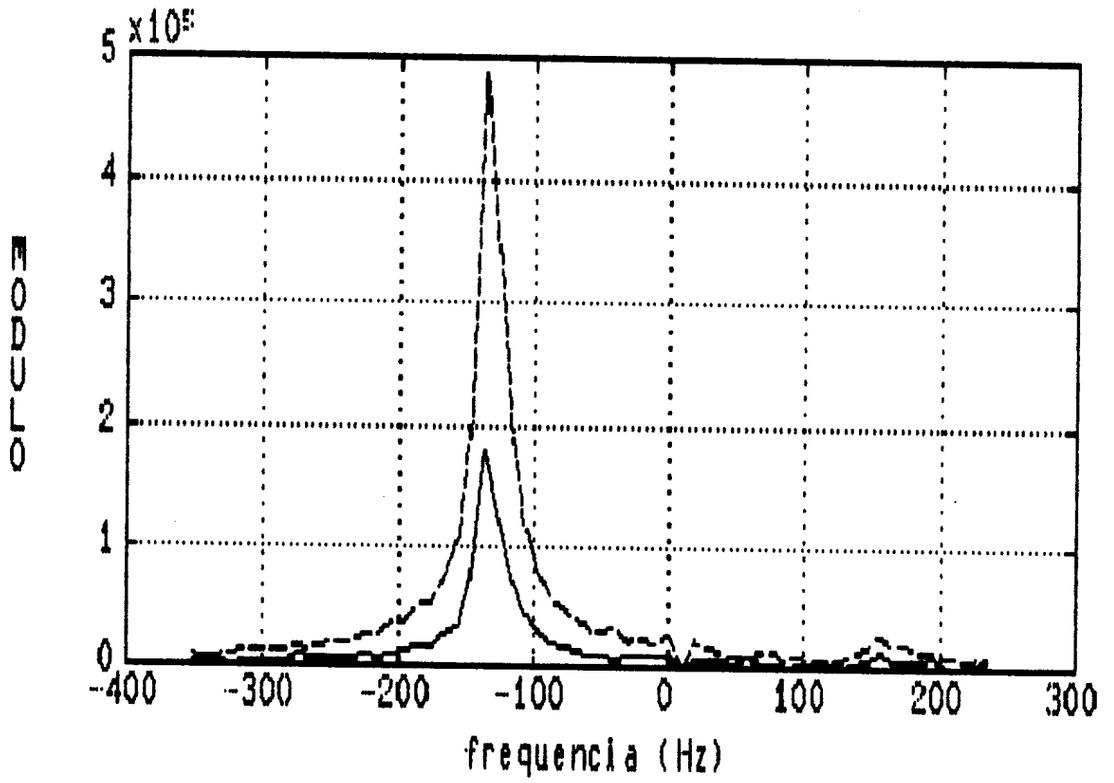


Figura 4.9 — **Superposição em escala expandida do CH_3 do terci-terci-butanol. Compara-se a técnica de desacoplamento com overhauser em relação ao desacoplamento usual.**

4.3. Comentando nossos Resultados

Se um núcleo estiver acoplado a um grupo de *n* núcleos equivalentes de spin *I*, obteremos um sina de *RMN* com $2nI+1$ picos .O quarteto observado em nossos espectros segue esta regra onde o número de estados de spin possíveis devido aos tres prótons diretamente ligados ao carbono-13 do grupo CH_3 são os seguintes:

Estado de spin	spin total
ααα	3/2
αβα βαα αββ	1/2
βαβ αββ ββα	-1/2
βββ	-3/2

onde *β* representa os estados de spin para baixo e *α* spin para cima.

As intensidades destes picos estão na razão de 1:3:3:1, pois vemos que existem três vezes mais estados moleculares onde temos estados de spin opostos (+1/2 e -1/2) do que com spins paralelos (+3/2 e -3/2).

Para obtermos espectros desacoplados excitamos os prótons simultaneamente durante a aquisição do sinal de *RMN* do carbono-13, com o mesmo intervalo de tempo usado para a aquisição, de forma que o ^{13}C "veja" um campo médio nulo devido aos prótons. A intensidade do campo de *RF* necessária para obter a condição de desacoplamento é da ordem de 20 mG para um acoplamento escalar com constante J da ordem de 100Hz. No experimento o campo de *RF* estimado é da ordem de décimos de Gauss, que envolveu potências de *RF* estimads na ordem de mW.

O efeito overhauser, ao contrário do desacoplamento, não acontece instantaneamente, ele deve ser "construido", ou seja é necessário um intervalo de tempo suficiente para que consigamos a saturação de $\langle S_z \rangle$ e o $\langle I_z \rangle$ seja estacionário de forma que os caminhos de relaxação W_0 e W_2 atuem em uma tentativa do sistema retomar o equilíbrio. Como o *EON* é um fenômeno de relaxação longitudinal e não transversal, este tempo de overhauser não afetará o sinal de *RMN* captado que é um fenômeno de relaxação transversal. Conforme a figura 4.4 o tempo de overhauser corresponde a irradiação na freqüência de ressonância do próton, antes do pulso de excitação (90°) sobre o carbono-13. Este deve ser da ordem do tempo necessário para que W_0 e W_2 levem o sistema de spins ao estado estacionário, conforme se indica na figura 4.4 o tempo de 9s.

Após a aquisição deixamos um intervalo suficiente para que a magnetização volte ao seu estado de equilíbrio, tanto no desacoplamento como overhauser e a seqüência possa ser repetida o número de vezes desejado.

O ganho de *EON* foi determinado através da razão entre os picos dos espectros, com e sem efeito overhauser. A figura 4.5 ilustra, em escala expandida, esta situação. Da mesma forma foi feito para a técnica de desacoplamento, seja com ou sem efeito overhauser.

Outra informação importante obtida dos espectros acoplados é o valor da constante de acoplamento escalar (J), a qual é medida pela separação dos picos de um determinado grupo químico no espectro. Neste caso para o grupo metil encontramos o valor de aproximadamente 130 Hz.

Como vimos na tabela 2.2, o mecanismo de relaxação dominante é o dipolar, visto que o ganho de *EON* aproxima-se, dentro dos desvios experimentais, bastante do valor 2,988. Porém ao longo de nossas tentativas de obter este ganho máximo, verificamos que algum outro mecanismo de relaxação estava presente, pois estávamos distantes desse valor com a instrumentação funcionando a contento, ou seja, não tínhamos dificuldade para observar um sinal de carbono-13 intenso. Restava-nos então verificar as contribuições devido a relaxação dipolo-dipolo intermolecular. Como já vimos a contribuição deveria ser por causa da presença de alguma impureza paramagnética dissolvida na amostra. O mais provável causador seria oxigênio dissolvido no ***terci-butanol***, já que não utilizamos solventes ou marcadores. Submetemos então o ***terci-butanol*** a um processo de expulsão do oxigênio borbulhando nitrogênio através da amostra sob vácuo e lacrando imediatamente o recipiente de amostra (31). Após este processo efetuado verificamos que estas amostras de ***terci-butanol*** apresentavam o ganho de overhauser superior as anteriores e bastante experiênciass do valor esperado, conforme pode ser visto na figura 4.5, a qual compara os espectros acoplados com e sem ganho de overhauser.

Quanto ao carbono-13 ligado a hidroxila, vemos uma única linha porque o movimento de troca do próton do *OH* entre moléculas diferentes, em média faz com que o campo visto pelo carbono-13 devido a este seja nulo, resultando no espectro em uma única linha.

As interações carbono-carbono, não aparecem pois a amostra de terci-butanol utilizada continha abundância natural de carbono-13, em torno de 1%. Se houvessemos utilizado amostras enriquecidas com carbono-13 seria possível "ver" esta interação.

A área sob os picos componentes do espectro representam o número de spins envolvidos no processo medido .Portanto no espectro da figura 4.2 (espectro acoplado) sua área em relação ao espectro da figura 4.3, que mostra ambos espectros acoplados e desacoplados sobrepostos em escala expandida, deve manter-se já que o número de spins deve se conservar. Espera-se então que o espectro acoplado apresente um pico de intensidade oito vezes maior que as linhas exteriores do espectro acoplado da figura 4.2. Analogamente a relação 8:3 para as linhas interiores se mantém. O espectro acoplado do grupo CH_3 apresenta uma relação de intensidades de 1:3:3:1 entre suas linhas, daí a relação 8:1 e 8:3 citada.

A distância entre spins nucleares tem grande importância no *EON* desde que as probabilidades de transição por unidade de tempo (W_{is}) são inversamente proporcionais a distância intermolecular ($1/r^6_{is}$). Os núcleos de carbono-13 não estão normalmente na periferia da molécula, exceto para algumas moléculas planares ou lineares, desta forma tornam-se inacessíveis para prótons de outras moléculas porque os núcleos de carbono-13 diretamente ligados a núcleos de hidrogênio estão muito mais experiênciass que qualquer outro próton não diretamente ligado a um carbono-13.

Verifica-se que os núcleos de carbono-13 não diretamente ligados a prótons geralmente apresentam um ganho de *EON* reduzido em relação aos diretamente ligados. Como a relaxação intermolecular deveria atuar sobre ambas espécies de carbono, significa que a relaxação intramolecular domina, pois os núcleos diretamente ligados não sofreram diminuição de ganho de *EON*. Isto é o que se verifica em nossos espectros onde conseguimos um ganho para o grupo CH_3 muito experiências dentro dos limites de desvios experimentais do valor calculado 2,988 e para o carbono-13 do grupo *COH*, o qual não está diretamente ligado ao próton, obtivemos um ganho de *EON* menor, aproximadamente 2,3 o que confirma nossa discussão.

As linhas de *RMN* em um espectro possuem uma largura natural. Contudo na observação de núcleos de spin 1/2 em moléculas de peso molecular pequeno, em

soluções não viscosas, a contribuição da largura de linha natural para a linha observada é praticamente insignificante (da ordem de 0,02 Hz). Os fatores mais importantes que determinam essa largura na linha espectral são o campo magnético estático, a sonda e a própria amostra. A proximidade de partes da sonda, como as bobinas de amostra e tipo sela, que na realidade possuem susceptibilidade diferente de zero, acarretarão distorções no campo magnético estático. Um segundo aspecto na construção da sonda é a inomogeneidade do campo de *RF* $\mathbf{B}_1$ e $\mathbf{B}_2$. A própria amostra também origina distorções no campo magnético estático a partir de regiões desta onde a sua susceptibilidade varia. Espera-se que isto ocorra no topo e no fundo da coluna de líquido onde existe uma mudança para o ar ou para o vidro do recipiente de amostra. Particularmente em nosso caso procurou-se minimizar estes fatores, por isso tomou-se o cuidado de manter a bobina receptora centrada no tubo de ensaio de forma que a coluna de líquido de amostra fosse maior que o comprimento da bobina. Ambas as bobinas, a de amostra e a tipo sela, foram situadas na sonda de forma que quando no interior do magneto supercondutor estas se encontrem na região especificada pelo fabricante como sendo a de maior homogeneidade de campo magnético estático.

A construção do corpo da sonda obedeceu a geometria do magneto supercondutor e por esta razão é cilíndrica. Evitou-se na medida do possível, mudanças abruptas de geometria nas proximidades das bobinas de amostra (solenoidal) e tipo sela.

Também pode-se comentar que a potência de *RF* usada para se obter a condição de desacoplamento nuclear e a duração do pulso de overhauser, aquecem a amostra criando correntes de convecção que seriam uma contribuição a mais à inomogeneidade de campo. Porém no nosso caso, pode-se dizer que mesmo levando em conta todos os fatores acima discutidos em relação a largura da linha e suas possíveis influências, o principal fator que contribui à largura de linha é a inomogeneidade do campo magnético estático $\mathbf{B}_0$ porque todos os demais fatores, na ordem de resolução em que trabalhamos influenciam muito pouco.

Conclusão

Conforme os resultados apresentados no capítulo 4, verificou-se que as técnicas estudadas ao longo deste trabalho foram aplicadas de forma satisfatória a nosso sistema. Os ganhos de *EON* e o "colapso" das linhas espectrais, por meio da técnica de desacoplamento, mantendo a proporção de 8:3 e 8:1, refletem a afirmação acima.

Dentro de nossos propósitos, podem-se considerar os espectros como sendo de espectroscopia de alta resolução porque conseguiu-se resolver as linhas espectrais de maneira a apresentarem o desdobramento causado pela interação spin-spin indireta (acoplamento J). Poderia-se fazer algumas resalvas neste item criticando-se a largura de linha, porém uma largura menor do que a conseguida, em nosso caso, não é a preocupação principal, porque isto pode ser obtido através da homogeneização do campo magnético estático na região da amostra através da utilização das bobinas de "*shimming*".

A técnica de overhauser possui como desvantagem o fato de que a intensidade do sinal de ^{13}C varia não só como função do número de núcleos de carbono com deslocamentos químicos diferentes que estão presentes, mas também conforme os valores do ganho de *EON*, que variam para os diferentes carbonos existentes nos diversos grupos químicos (36). Isto fará com que a intensidade dos sinais não seja mais proporcional as concentrações nucleares.

O valor do ganho de *EON* apresentado neste trabalho, apesar de muito experiências de 2,988, indica que o processo utilizado para a retirada de oxigênio do *terci-butanol* e a selagem das amostras necessita ser aprimorado.

A sonda de *RMN* comportou-se além de nossas expectativas, conforme as características apresentadas no capítulo 3. Algumas hipóteses foram levantadas a

respeito da otimização desta, como por exemplo, manter fora do corpo da sonda os capacitores variáveis necessários ao processo de sintonia com a finalidade de ter-se maior estabilidade mecânica no ressoador e facilitar alguns aspectos práticos, como por exemplo, manutenção e o processo de sintonia. Desta forma fica aqui a sugestão para um trabalho posterior sobre o problema.

Esta dissertação teve como função dar início a técnica de espectroscopia de alta resolução em líquidos utilizando as técnicas de dupla ressonância, desacoplamento e overhauser. Futuramente serão implementadas outras técnicas de dupla ressonância tais como, por exemplo, *INEPT e DEPT* (37).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Apêndice A

Probabilidade de transição

Verificamos como se comportam as probabilidades de transição por unidade de tempo, visto que na expressão 2.39 os spins *I* e *S* ambos possuem spin 1/2 com γ_I e γ_S constantes.

Recorrendo a teoria de perturbações dependente do tempo podemos obter a probabilidade que o sistema faça uma transição de um estado *r* para outro *s* em um tempo *t* genericamente por,

$$|c(t)|^2 = \left(\frac{1}{\hbar^2}\right) \cdot \int_0^t dt' \int_0^t \langle \psi_r | H(t') | \psi_s \rangle \langle \psi_s | H(t'') | \psi_r \rangle \cdot \exp[-i\omega_{rs}(t' - t'')] \cdot dt \qquad \text{A1}$$

Nosso interesse específico é em relação as transições que ocorrem durante a relaxação spin-rede. Neste caso o hamiltoniano H(t) representa uma interação de variação aleatória que flutua muitas vezes num intervalo de tempo *t*.

Os elementos do hamiltoniano responsáveis pela relaxação podem ser escritos pelo produto de fatores de spin independentes do tempo, fatores dependentes do tempo e constantes. No caso do hamiltoniano dipolar, para um sistema heteronuclear de dois spins temos,

$$H_d = \sum_{m=-2}^{2} \cdot Y_{2,m} \cdot A_m \cdot h^2 \cdot \gamma_I \cdot \gamma_s \cdot r_{Is}^{-3} \cdot \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \qquad \text{A2}$$

portanto podemos escrever A1 da seguinte forma

$$|c(t)|^2 = (2\pi R)^2 \cdot \sum_m \overline{\langle\psi_r|A_m|\psi_s\rangle^2} \int_0^t dt \int_{-t}^{t-t'} \cdot \overline{Y_{2,m}(t+\tau) \cdot Y(t)} \cdot \exp(-i\omega_{rs} \cdot \tau) \cdot d\tau \qquad \text{A3}$$

com
$$R = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \cdot \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right) \cdot \gamma_s \cdot \gamma_I \cdot r^{-3}$$

$Y_{2,m}$ é a parte espacial do hamiltoniano dipolar dependente do tempo devido aos movimentos moleculares, expresso como harmônicos esféricos de segunda ordem. A_m é a parte de spin do hamiltoniano dipolar.

Em nosso caso, estudo de líquidos, onde o hamiltoniano representa uma interação aleatória com valor médio nulo, que flutua muita vezes no intervalo de tempo *t*, a barra em A3 indica uma média estatística sobre um "*ensamble*" de spins.

A segunda integral em A3 depende apenas de τ, de forma que os limites de integração devem ser estendidos para $\pm\infty$. Nesta integral a quantidade $\overline{Y_{2m}(t+\tau)\, Y_{2m}(t)}$ é conhecida como função de correlação $G(\tau)$. Portanto a taxa de transição por unidade de tempo, para a qual temos usado o símbolo W_{rs}, será

$$W_{rs} = (2\pi R)^2 \cdot \sum_m \overline{\langle\psi_r|A_m|\psi_s\rangle^2} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \cdot \exp(-i\omega_{rs}) \cdot d\tau \qquad \text{A4}$$

Do alfabeto dipolar visto em 2.51, constatamos que os termos de *A* a *F* contém fatores de spin e fatores geométricos que nos permitiram escrever o hamiltoniano na forma A2. Podemos então verificar que os termos A_m são:

$$A_0 = \left(\frac{4}{5}\right)^{1/2} \cdot \left[\hat{I}_{rz} \cdot \hat{I}_{sz} - \frac{1}{4} \cdot \left(\hat{I}_{r+} \cdot \hat{I}_{s-} + \hat{I}_{r-} \cdot \hat{I}_{s+}\right)\right] \qquad \text{A5}$$

$$A_{\pm 1} = \left(\frac{3}{10}\right)^{1/2} \cdot \left(\hat{I}_{r\pm} \cdot \hat{I}_{sz} + \hat{I}_{rz} \cdot \hat{I}_{s\pm}\right) \qquad \text{A6}$$

$$A_{\pm 2} = \left(-\frac{3}{10}\right)^{1/2} \cdot \left(\hat{I}_{r\pm} \cdot \hat{I}_{s\pm}\right) \qquad \text{A7}$$

portanto

$$\langle \psi_r | A_0 | \psi_s \rangle^{1/2} = \left(\frac{4}{5}\right) \cdot \left(\frac{1}{16}\right) \qquad \text{p/ } W_0$$

$$\langle \psi_r | A_{\pm 1} | \psi_s \rangle^{1/2} = \left(\frac{3}{10}\right) \cdot \left(\frac{1}{4}\right) \qquad \text{p/ } W_1 \qquad \text{A8}$$

$$\langle \psi_r | A_{\pm 2} | \psi_s \rangle^{1/2} = \frac{3}{10} \qquad \text{p/ } W_2$$

Substituindo estes valores em A.4 e utilizando as freqüências de ressonância adequadas, temos

$$W_0 = \frac{1}{20} \cdot (2\pi R)^2 \cdot J(\omega_I - \omega_s)$$

$$W_1^I = \frac{3}{40} \cdot (2\pi R)^2 \cdot J(\omega_I) \qquad \text{A9}$$

$$W_2 = \frac{3}{10} \cdot (2\pi R)^2 \cdot J(\omega_I + \omega_s)$$

Conforme os níveis de energia esquematizados na figura A.1, verificamos que as freqüências apropriadas para W_0 são aquelas envolvidas entre os níveis de energia $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$, cuja diferença corresponde a $\omega_i - \omega_s$. Analogamente para W_2 a freqüência apropriada será $\omega_i + \omega_s$ e para W_1^i será obviamente a freqüência ω_i.

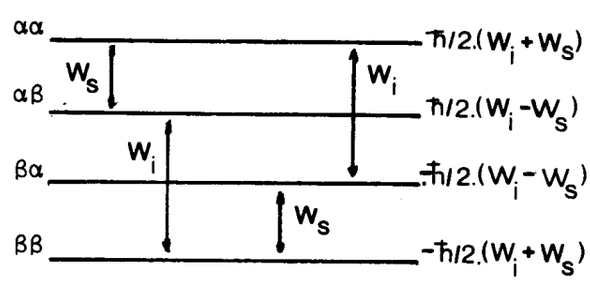


Figura A.1 — **Níveis de energia para um sistema de dois spins 1/2 e respectivas freqüências de transição.**

Função de correlação

A função de correlação mede a persistência da flutuação, pois mede durante quanto tempo uma dada propriedade persiste até ser anulada pelo movimento das moléculas.

O movimento térmico em um líquido cobre um largo espectro e nós necessitamos alguma forma de medir sua distribuição de freqüências. Assumindo uma função de correlação $G(t) \propto exp(-t/\tau)$, para um líquido isotrópico, onde τ é o tempo de correlação (que é uma medida do tempo entre as flutuações do campo). Esta forma particular resulta de flutuações aleatórias que mostra que as chances de não experimentar uma flutuação por um tempo t, decaem exponencialmente.

Podemos então definir uma função densidade espectral $J(w)$

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \cdot \exp(-i \cdot \omega_m \cdot \tau)\, d\tau \qquad \text{A4}$$

onde $J(\omega)$ é a transformada de Fourier de $G(\tau)$ para $G(t) \propto exp(-t/\tau)$.

$$J(\omega) = \frac{2 \cdot t}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad \text{A5}$$

A função $J(\omega)$ nada mais é que a correspondência da função temporal $G(\tau)$ no espaço das freqüências. É interessante olharmos o gráfico de $J(\omega)$ *vs* ω.

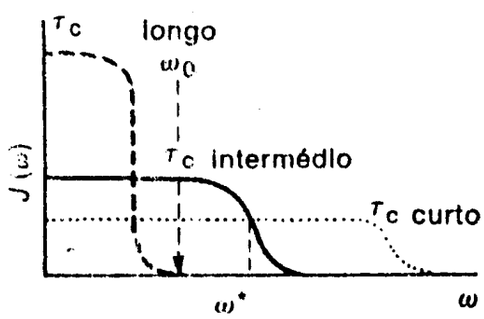


Figura A.2 – Variação da função de densidade espectral $J(\omega)$ em função de ω para vários valores do tempo de correleção τ_c.

Notamos que a porção plana ocorre quando $(\omega \cdot \tau_c) << 1$ de forma que a condição de estreitamento extremo se mantém. Esta situação se caracteriza por tempos de correlação extremamentes pequenos, ou seja, o processo aleatório tem lugar em um tempo muito mais curto que o período de precessão nuclear. Neste caso a densidade espectral é independente da freqüência sobre o intervalo de interesse, como pode ser visto da aplicação de 2.45 em 2.44.

Apêndice B

A equação de movimento de um spin de momento magnético nuclear I, no referencial do laboratório é,

$$\frac{\hbar dI}{dt} = \mu \times B = \gamma\hbar I \times B \qquad \text{B1}$$

Utilizando a conhecida relação derivada do movimento relativo, para qualquer vetor dependente do tempo (x(t)), entre a derivada temporal dx/dt no sistema do laboratório e δx/δt definida no referencial girante(23), podemos escrever para o momento magnético nuclear I a seguinte relação(22):

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\delta I}{\delta t} + \omega \times I \qquad \text{B2}$$

onde ω é a velocidade angular do referencial girante de coordenadas. Rearranjando a equação B2 temos,

$$\frac{\hbar \delta I}{\delta t} = \gamma\hbar I \times \left(\frac{B + \omega}{\gamma}\right) = \gamma\hbar I \times B_{ef} \qquad \text{B3}$$

onde B_{ef} é o campo efetivo no sistema girante.

O efeito de usar este referencial é de trocar o campo **B** pelo campo efetivo $B_{ef} = B + \omega/\gamma$.

Se agora considerarmos a equação de movimento de um spin incluindo os efeitos do campo estático B_0 e do campo $B_2(t)$, o campo de radiofreqüências utilizado para excitar o próton, em sua freqüência de ressonância, a fim de obter o desacoplamento entre $C^{13} - \{^1H\}$, obtemos

$$\frac{\hbar dI}{dt} = \gamma\hbar I \times [B_0 + B_2(t)] \qquad \text{B4}$$

Analogamente utilizando a transformação para um referencial girante na mesma freqüência de $B_2(t)$,

$$\frac{\hbar dI}{dt} = \gamma\hbar I \times (B_{ef} + B_2) \qquad \text{B5}$$

onde desta forma eliminamos a dependência temporal do campo oscilante B_2.

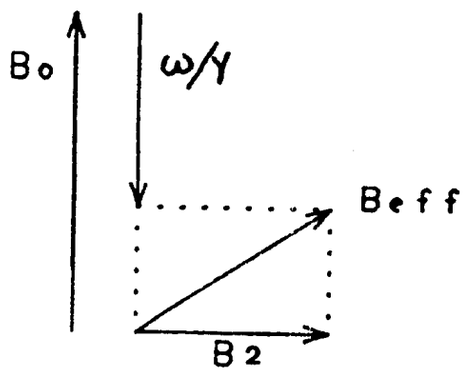
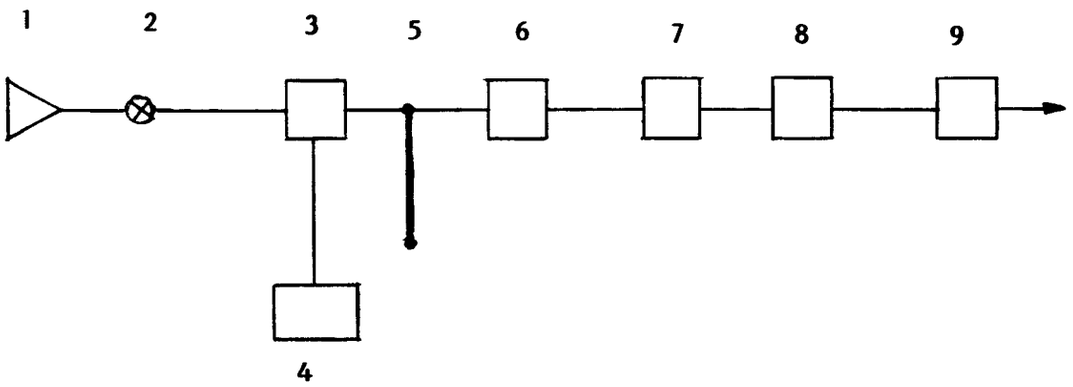


Figura B.1 — Campo magnético efetivo no sistema girante de coordenadas.

Apêndice C

Detalhe referente a figura 3.5.



1 - Amplificador de Potência

2 - Diodos cruzados

3 - Duplexador

4 - Sonda de Ressonância Magnética Nuclear

5 - Cabo /4

6 - Amplificador TRONTEC - 55db; NF = 1db

7 - Filtro NOT para 85 MHz - 0db

8 - Pré-amplificador sintonizado - (21 ± 1) MHz; 10db

9 - Filtro NOT para 85 MHz - 0db

Referências

(1) Bloch, Phys. Rev., 70, 460 (1946).

(2) Royden, Phys. Rev., 96, 543 (1954).

(3) L. Bloom e J.N Shoolery, Phys. Rev., 97, 1261 (1955).

(4) Bloch, Phys. Rev., 102, 104 (1956).

(5) W. Anderson, F. M. Pipkin e J. C. Baird, Phys. Rev., 116, 87 (1953).

(6) W. Overhauser, Phys. Rev., 92, 411 (1953).

(7) Solomon e N. Bloembergen, J. of Chem. Phys., 25, 261 (1956).

(8) A. L. Anet e A. J. R. Bourn, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5250 (1956).

(9) A. Bell e J. K. Saunders, Can. J. Chem., 48, 1114 (1970).

(10) E. Schirmer, J. H. Noggle, J. P. Davis e P. A. Hart, Amer. Chem. Soc., 92, 3266 (1970); erratum, 92, 7239 (1970).

(11) F. Kuhlman, D. M. Grant e R. K. Harris, J. of Chem. Phys., 52, 3439 (1970).

(12) J. R. Lyerla, R. K. Harris e D. M. Grant, J. of Phys. Chem., vol 75, número4 (1971).

(13) Mehring, High Resolution NMR spectroscopy in solids, Springer, Berlin, 2nd edn (1983).

(14) C. Farrar e E. D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, NY (1971).

(15) F. Kuhlmann e D. M. Grant, J. of Amer. Chem. Soc.,7355, 90, (1968).

(16) Freeman e H. D. N. Hill, J. of Mag. Resson., 5, 278 (1971).

(17) Franconi, ed, Magnetic Ressonances in Biological Research, NY, 1971.

(18) T. Arnold, Phys. Rev., 102, 136 (1956).

(19) Carrington e A. D. Mclachlan, Introduction to Magnetic Ressonance, Harper e Row, USA, 1967.

(20) A. Anderson e R. Freeman, J. of Chem. Phys., 37, 85 (1962).

(21) I. Rabi, N. F. Ramsey e J. Shwinger, Rev. of Modern Phys., 26, 167 (1954).

(22) R. Symon, Mecânica, Campus, RJ, 1986.

(23) Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1986.

(24) O. Brigham, The Fast Fourier Transform, Printice-Hall, USA, 1974.

(25) M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldes, Ressonância Magnética Nuclear, Calouste Gulbenkian, Coimbra, 1987.

(26) J. Bonagamba, Relatório do Periódo Probatório 88/90 - IFQSC-USP, Projeto de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN.

(27) S. V. Paiva, Construção de um Gerador de Pulsos Progamável para Experiências de RMN, tese 676, IFQSC-USP,1984.

(28) Tannús, Desenvolvimento da Tecnólogia de Tomografia por RMN, tese 748, IFQSC-USP, 1987.

(29) Documentação interna do grupo de RMN-IFQSC-USP, software escrito por M. J. Martins e T. J. Bonagamba.

(30) H. Hayt Jr. e J. E. Kemmerly, Análise de Circuitos em Engenharia, Mc Graw-Hill do Brasil, SP, 1975.

(31) S. Sandhu, J. Lees. e M. Bloom, Can. J. Chem., 38, 493 (1968).

(32) Fukushima e S. B. W. Roeder, Experimental Pulse NMR, Addison-Wesley Pub., USA, 1981.

(33) H. Noggle e R. E. Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect - Chemical Aplications, Academic Press, USA, 1971.

(34) P. Slichter, Principles of Magnetic Ressonance, Harper e Row Pub., NY, 1963.

(35) R. Ernst e W. A. Anderson, Rev. of Sci. Inst., 37, 93 (1966).

(36) K. Harris, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman Scientific & Technical, U.K., 1986.

(37) C. Farrar, An Introduction to Pulse NMR Spectroscopy, Farragut Press, Chicago, 1987.