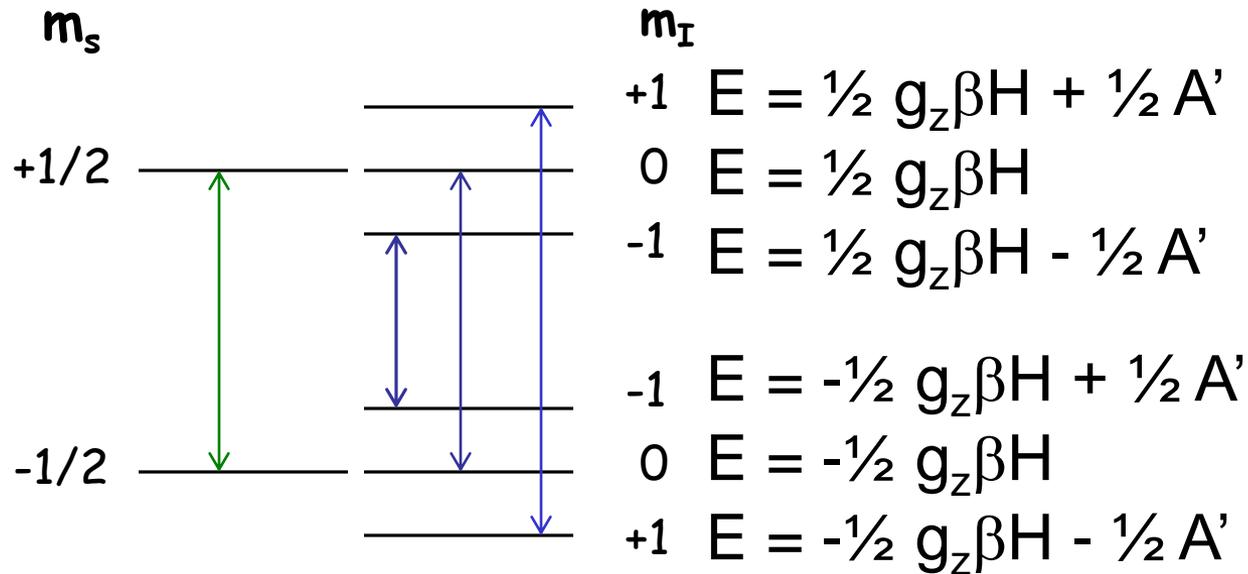


3ª aula Ressonância Magnética

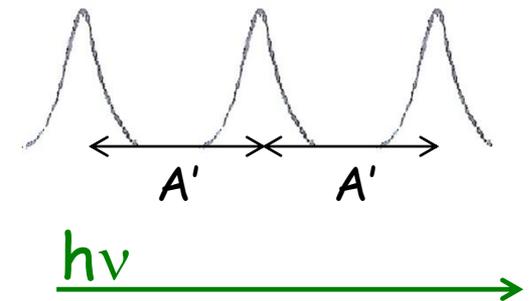
RPE

$$S = 1/2$$

Vamos olhar esse esquema novamente:



Em energia, separação das linhas = A'

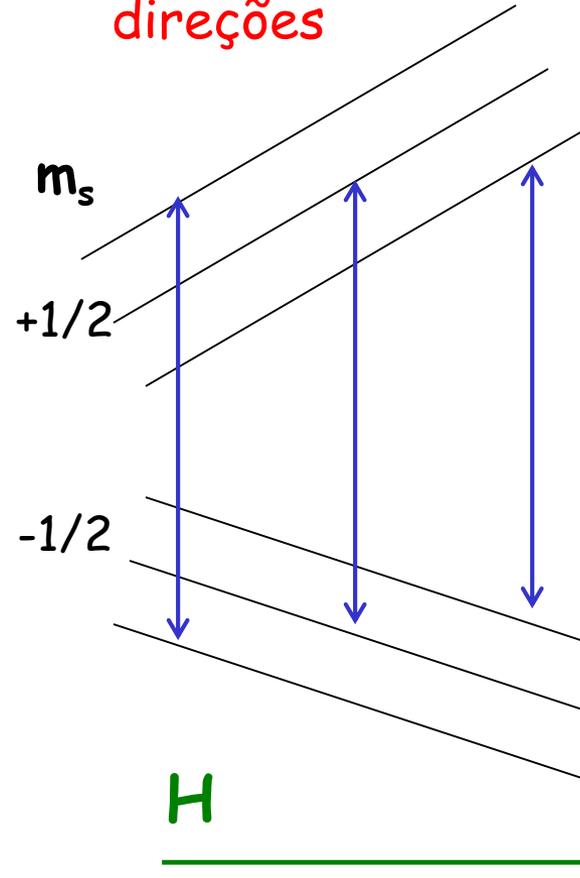


E variando o campo magnético e fixando a frequência:

$A_{zz} \approx 32\text{G}$
 $A_{xx} \approx A_{yy} \approx 6\text{G}$
 Separação em Gauss:
 $(32 - 6) \approx 26\text{G} \approx \Delta A$

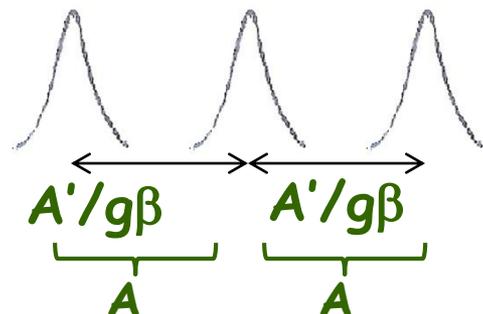
Separação em energia:
 $\Delta A = \Delta A' / g\beta$
 $\Delta A' = \Delta A g\beta = \Delta(h\nu)$
 $\Delta(\nu) = \Delta A' / h = \Delta A g\beta / h$
 $g\beta / h \approx 2.8 \times 10^{10} \text{ T}^{-1}/\text{s}$
 $\Delta\nu \approx 7.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

Olhando para as linhas nas diferentes direções



m_I
 $+1 \quad E = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} A'$
 $0 \quad E = \frac{1}{2} g\beta H$
 $-1 \quad E = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} A'$

$-1 \quad E = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} A'$
 $0 \quad E = -\frac{1}{2} g\beta H$
 $+1 \quad E = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} A'$



$1/\Delta\nu \approx 1.4 \times 10^{-8} \text{ s}$

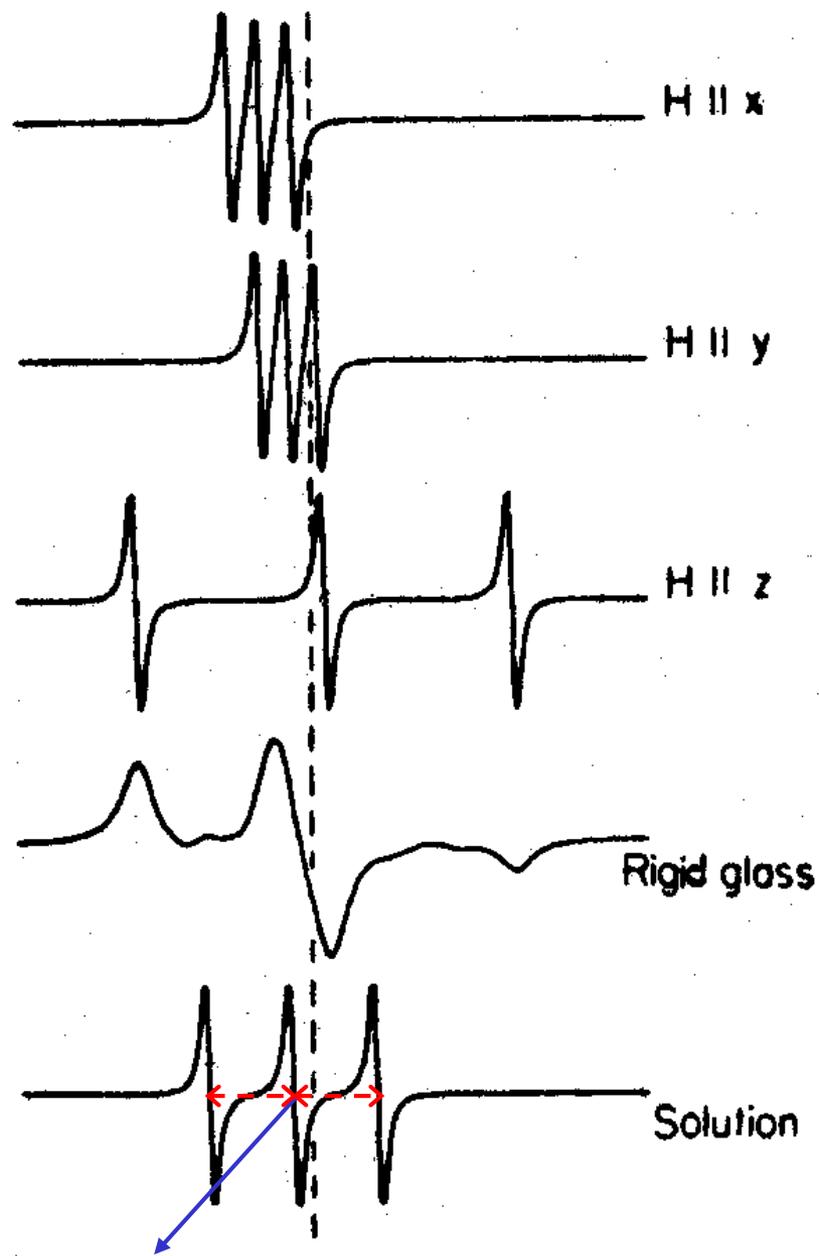
$\tau_c \ll 1/\Delta\nu \ll 2 \times 10^{-8} \text{ s}$

movimento rápido

movimento rápido:

$$\tau_c \leq 10^{-11} \text{ s}$$

Três linhas Lorentzianas iguais são encontradas quando o movimento é suficientemente rápido para o spin do elétron “sentir” todos os valores possíveis de campo local, num tempo muito curto comparado com o “spread” dos inversos das correspondentes frequências de Larmor.



movimento rápido:

$$\tau_c \leq 10^{-11} \text{ s}$$

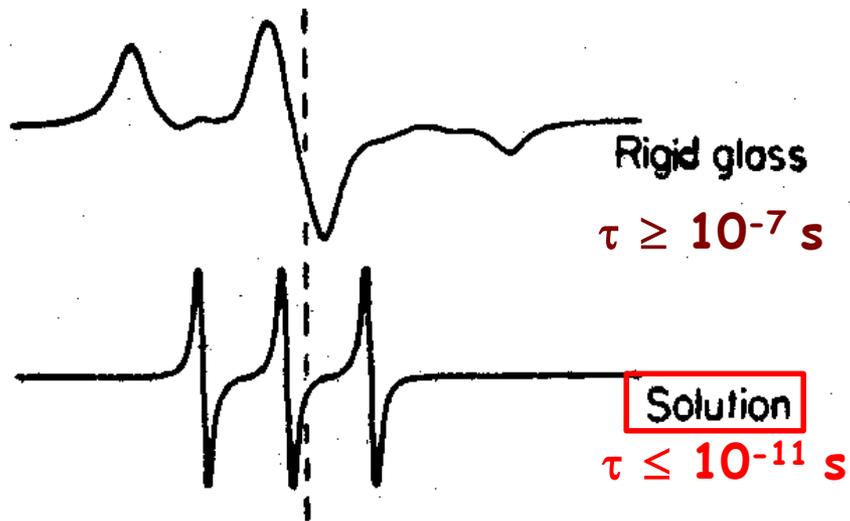
$$a_o = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3$$

$$a_o \sim 15 \text{ G}$$

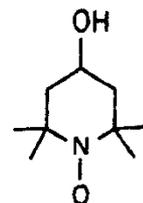
$$g_o = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3 \sim 2.006$$

dois extremos:

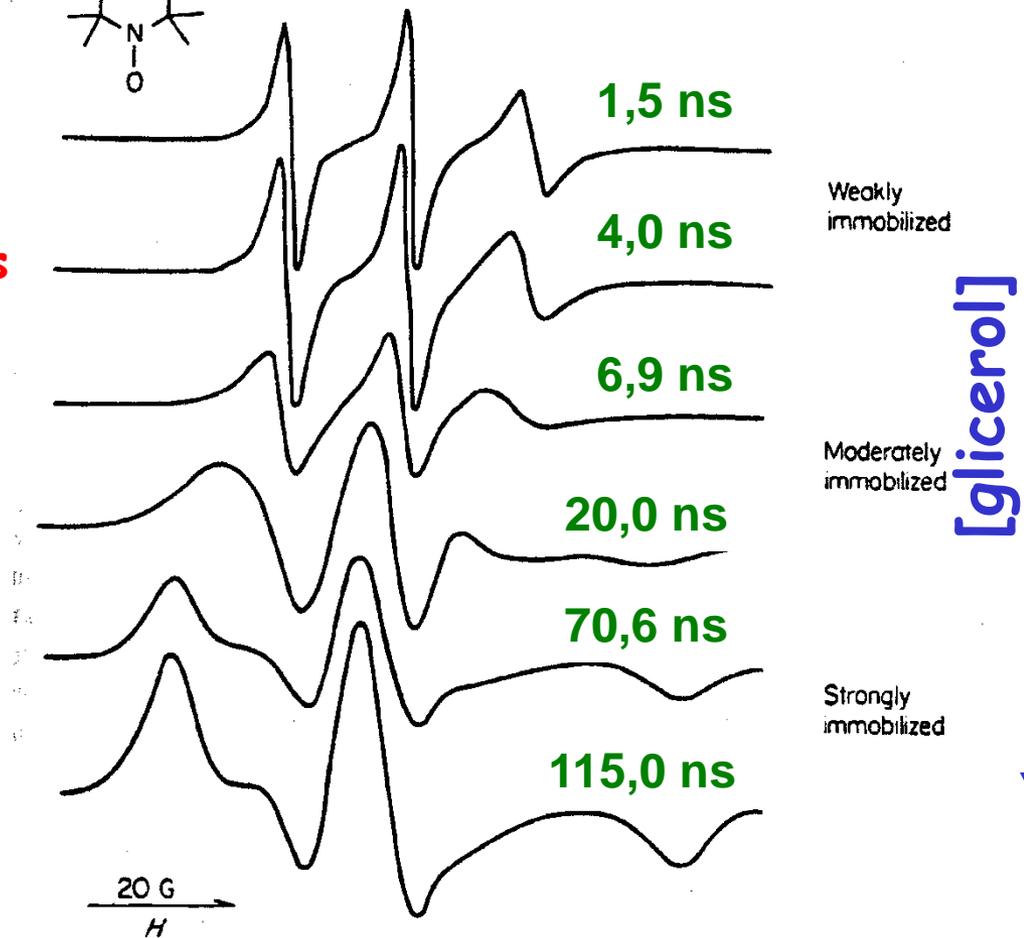
$\tau_c =$ tempo de correlação rotacional



3 linhas de mesma intensidade



$$\tau_c = 4\pi\eta r^3 / 3kT$$



Como analisar o sinal de RPE?

Podemos analisar diretamente o sinal, dependendo da "região", ou forma da linha de RPE:

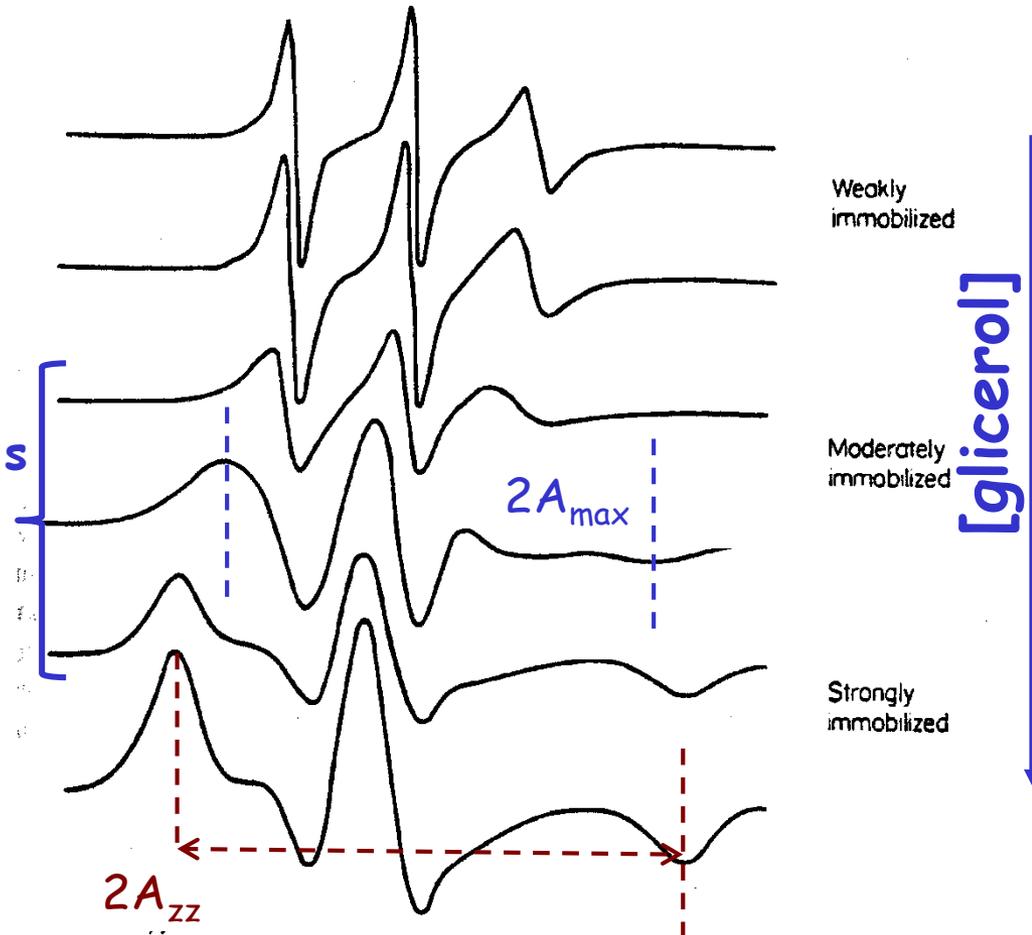
Por quê o A_{\max} diminui?

linhas
alargam e
mudam de
posição

espectro
de pó

$$3 \times 10^{-9} \text{ s} \leq \tau_c \leq 10^{-7} \text{ s}$$

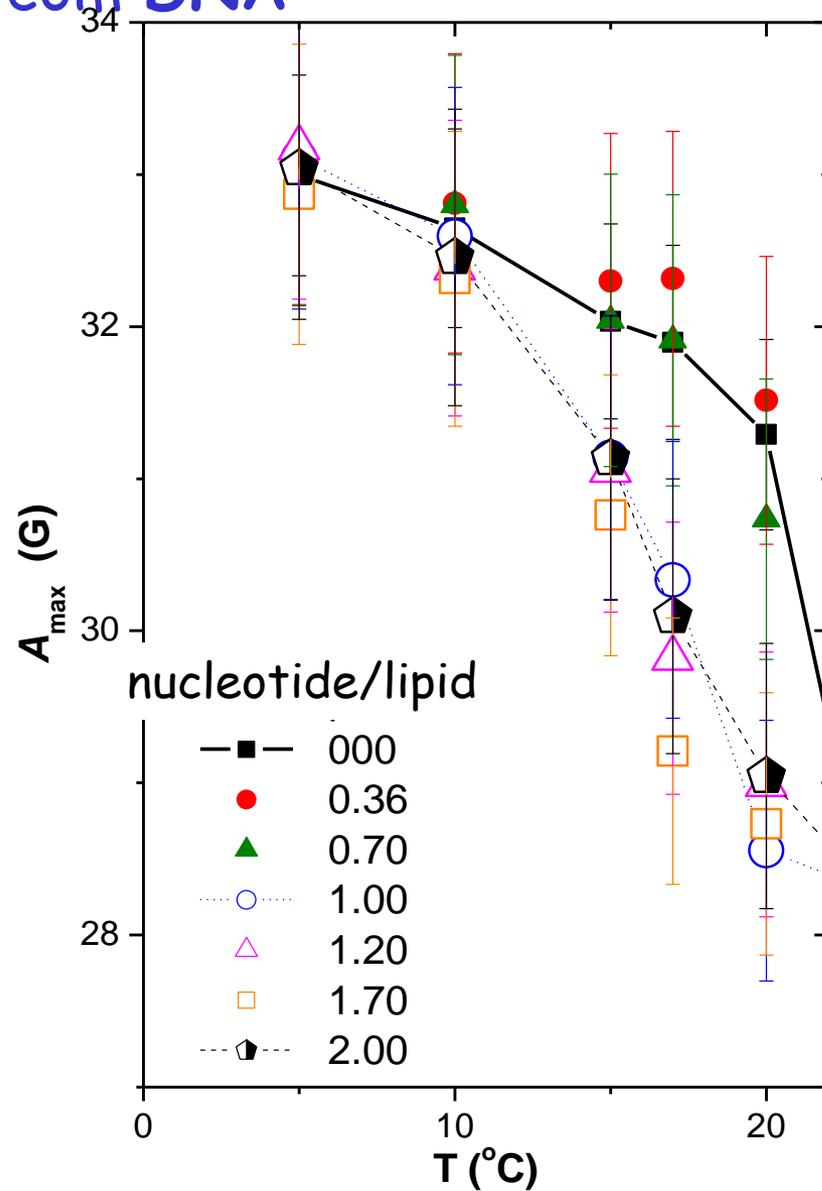
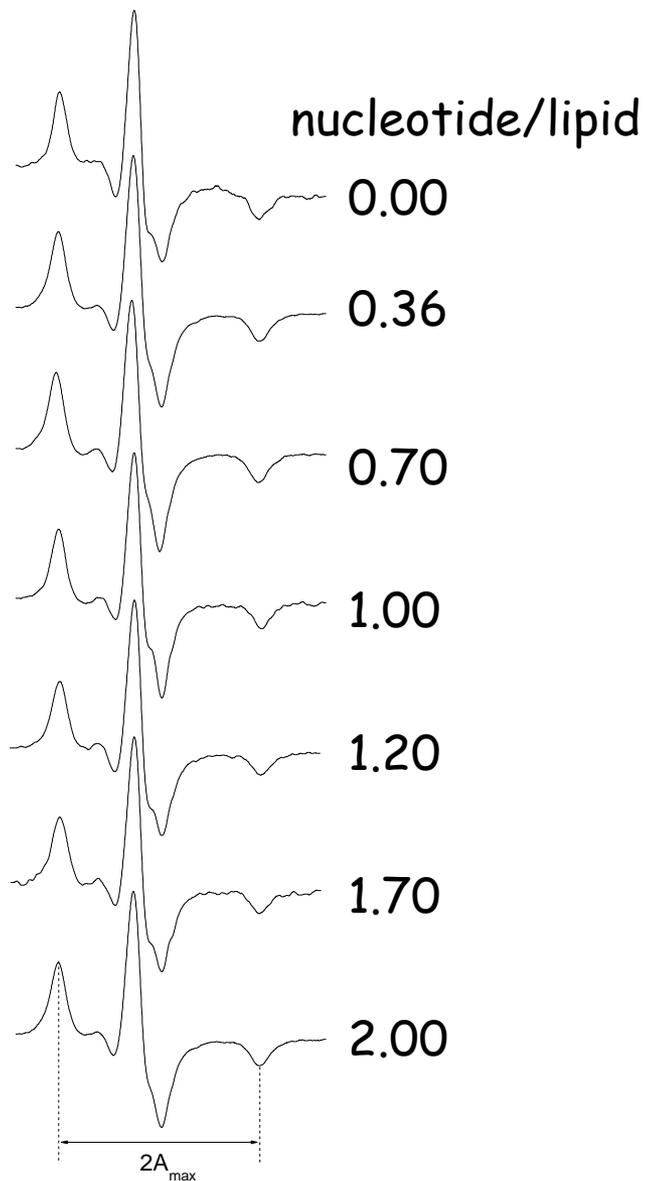
$$\tau_c \geq 10^{-7} \text{ s}$$



5-PCSL em dC14-amidina (catiônico) na fase gel

Interação com DNA

10 °C



(Benatti et al., 2009)

O que faz a interação do DNA na bicamada do anfifílico catiônico dC14-amidina na fase gel?

Diminui A_{\max} , portanto está "afrouxando" a bicamada.
Como isso pode acontecer?

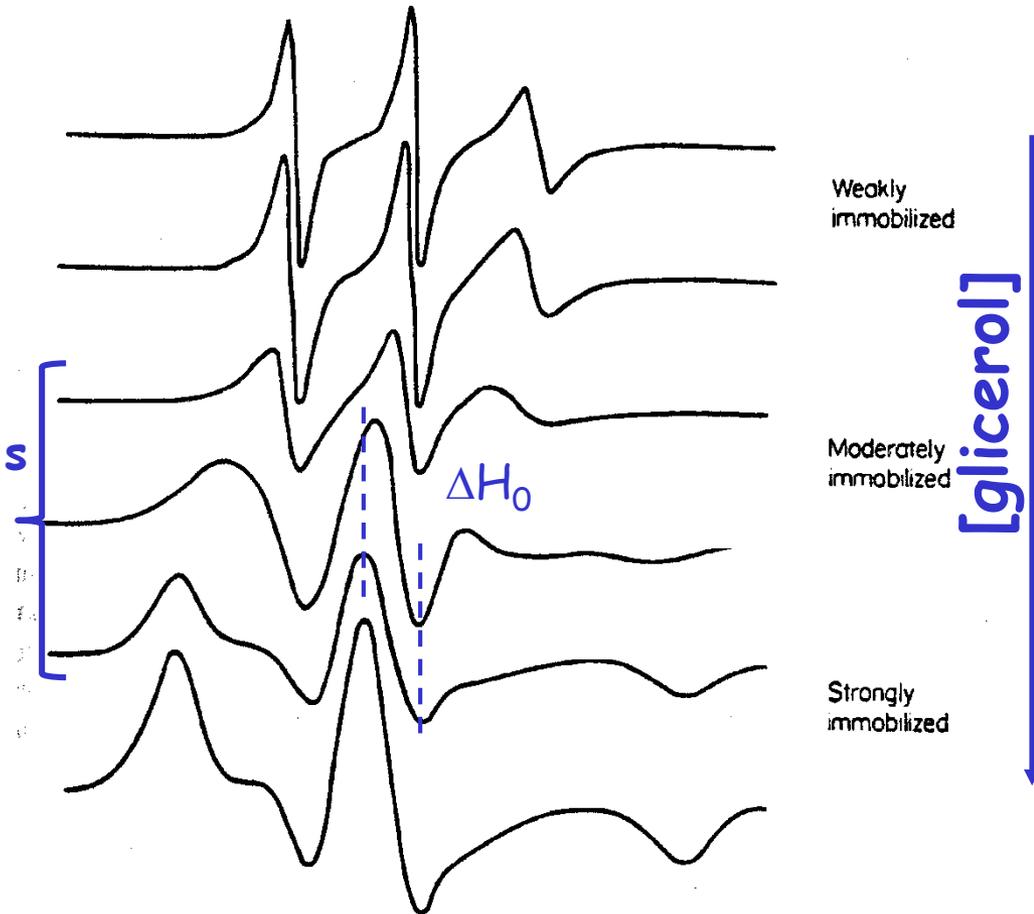
Às vezes medimos ΔH_0 , que, em geral, diminui à medida que a bicamada fica mais frouxa.

linhas
alargam e
mudam de
posição

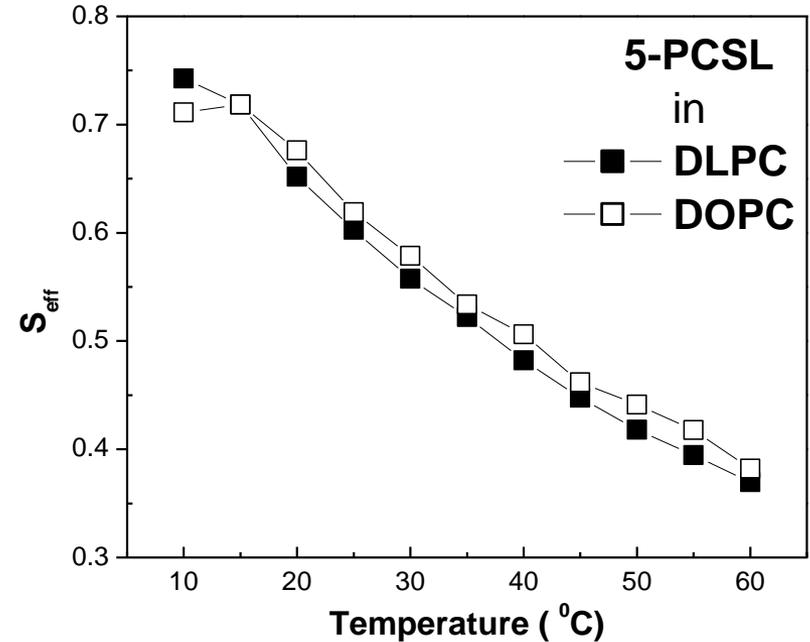
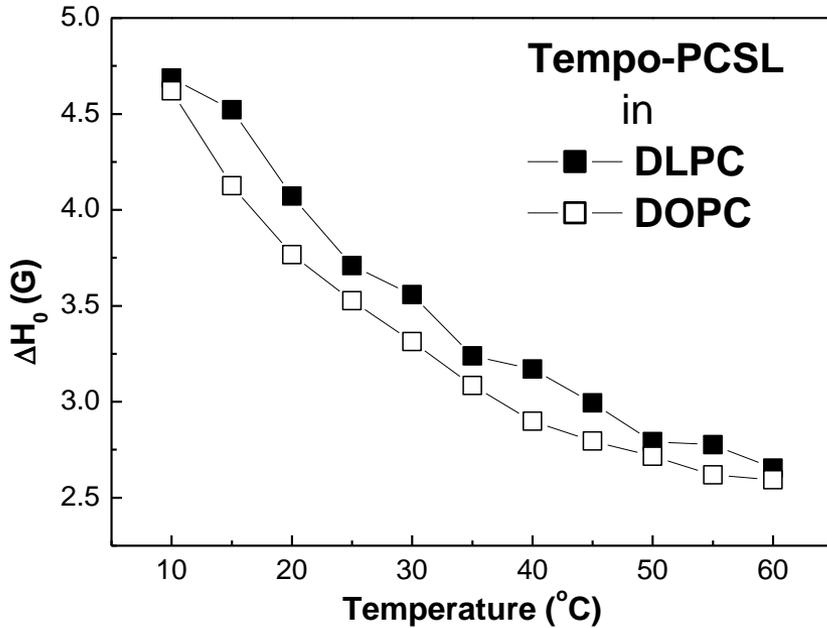
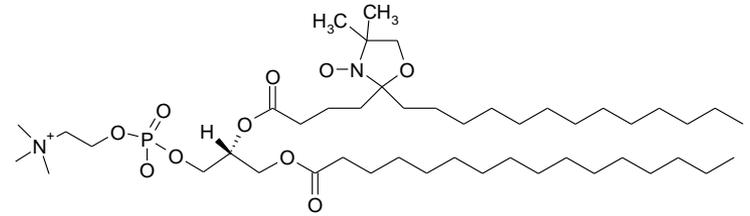
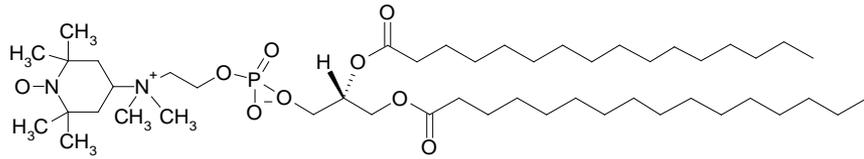
$$3 \times 10^{-9} \text{ s} \leq \tau_c \leq 10^{-7} \text{ s}$$

espectro
de pó

$$\tau_c \geq 10^{-7} \text{ s}$$



lipid packing monitored by spin lables



Yes, the packing of fluid bilayers decreases significantly as the temperature increases.

(Vequi-Suplicy et al., 2006)

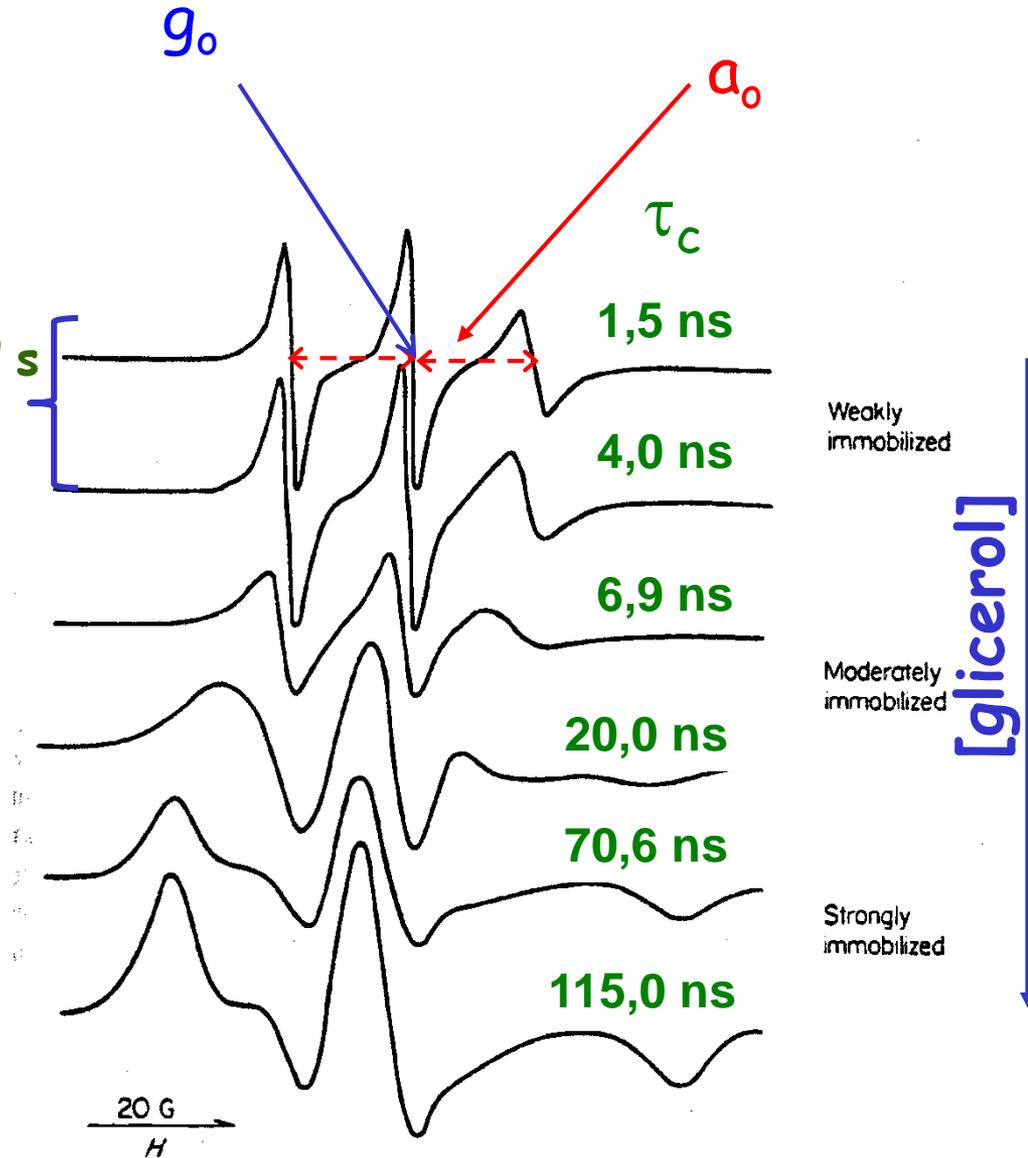
E na região do "motional narrowing"?

linhas
alargam,
mas não
mudam de
posição

$$10^{-11} \text{ s} \leq \tau_c \leq 3 \times 10^{-9} \text{ s}$$

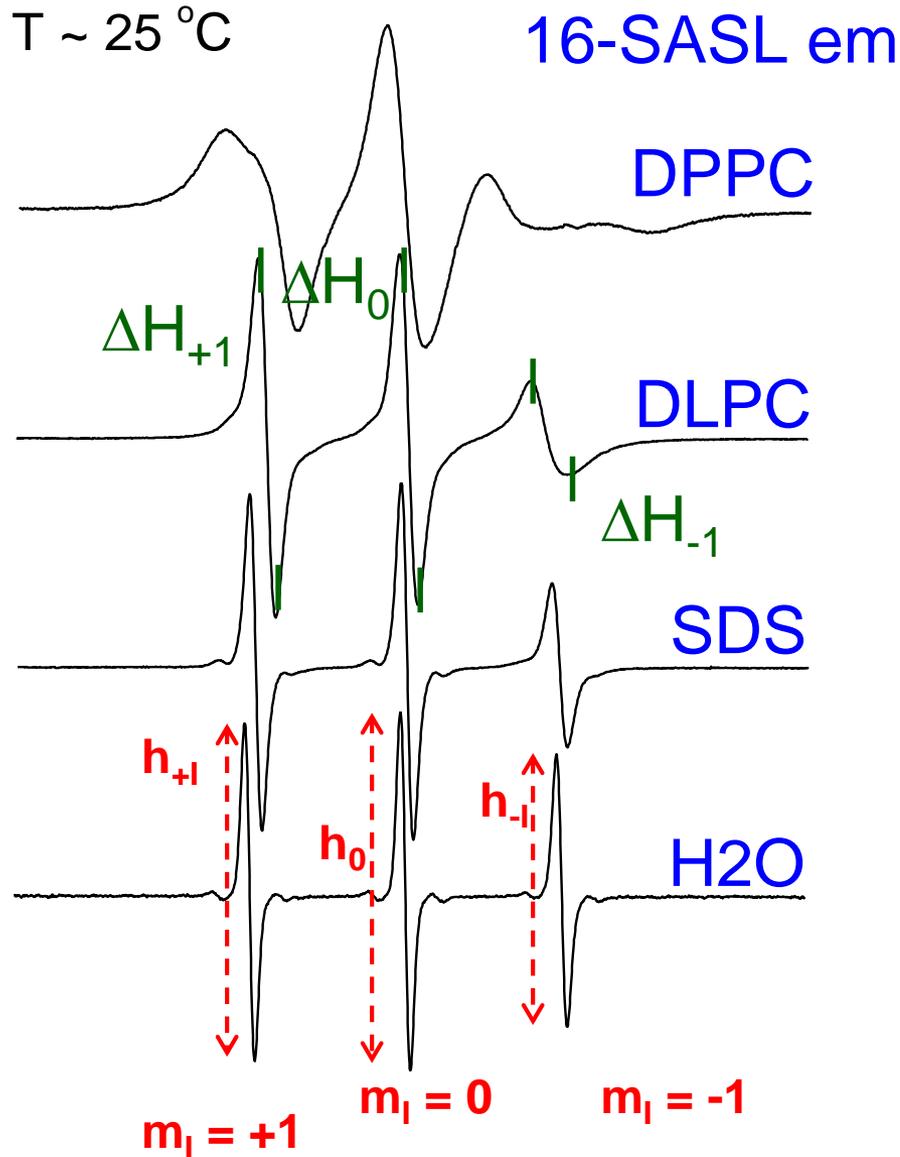
"motional
narrowing"

Além de a_o e g_o , o
que mais conseguimos
concluir da
observação das linhas
de RPE?



um exemplo:

alargamento diferencial das linhas



Em bicamada, abaixo da T_m do fosfolipídio

Em bicamada, acima da T_m do fosfolipídio

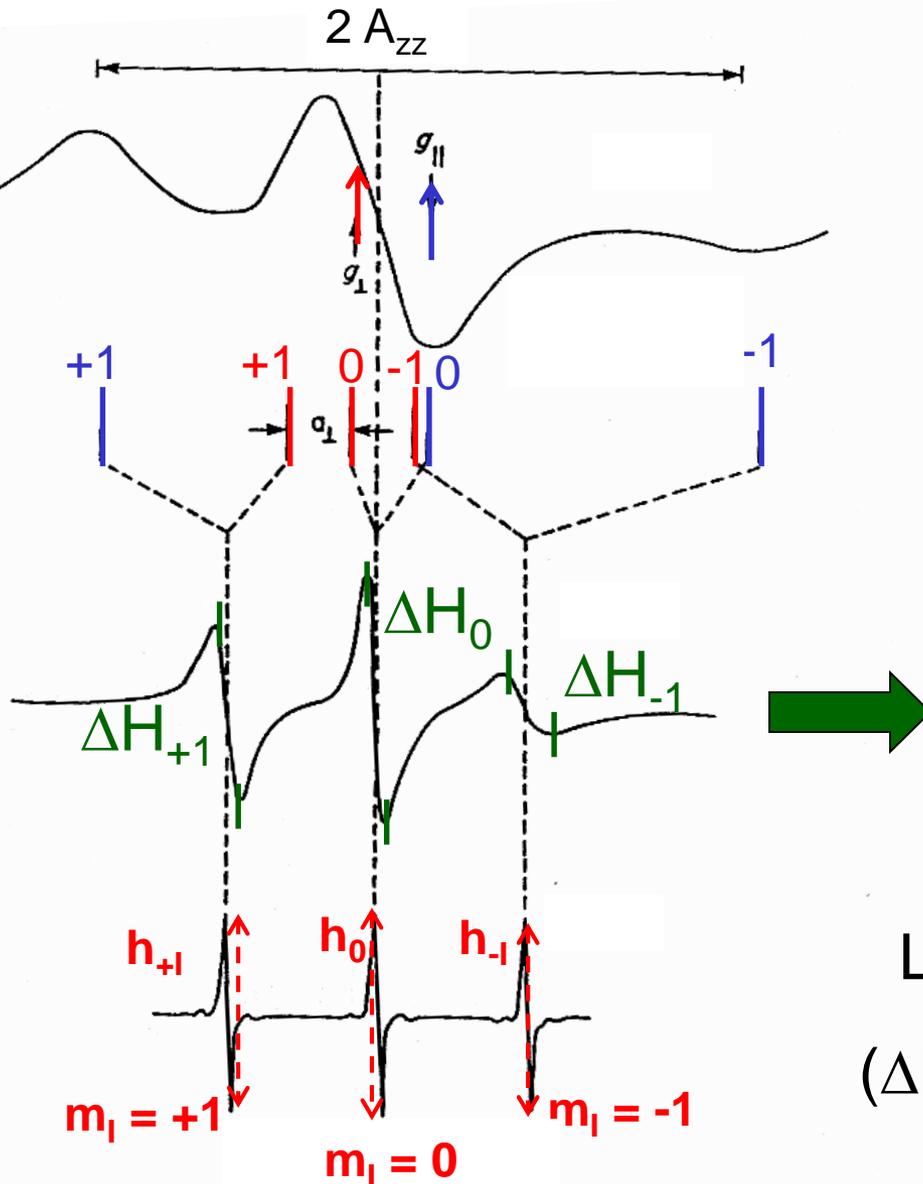
Em micelas

Livre, em solução

Explicação, aproximada, do alargamento diferencial das 3 linhas no "motional narrowing regime"

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$$

$$g_{\parallel} = g_{zz}$$



Alargamento diferencial das 3 linhas

Lorentzianas de mesma área:

$$(\Delta H_{+1})^2 h_{+1} = (\Delta H_0)^2 h_0 = (\Delta H_{-1})^2 h_{-1}$$

movimento rápido

$$h_{+1} = h_{-1} = h_0$$

Como, a partir da forma das linhas do sinal de RPE do nitróxido, inferir o movimento da molécula?

Usa-se a formulação da **Matriz Densidade**, para o cálculo da componente da magnetização:

$$\overline{\langle M_X \rangle} = \sum_{n,m} \overline{c_n c_m^*} \langle m | M_X | n \rangle$$

$$\text{sendo } \Psi(t) = \sum_n c_n(t) u_n$$

e os elementos da matriz densidade, $\rho_{nm} \equiv \langle n | \rho | m \rangle = \overline{c_n c_m^*}$

$$\text{tal que, } \overline{\langle M_X \rangle} = \text{Tr}\{\rho M_X\}$$

Pode-se mostrar que a equação de movimento da matriz densidade, para um sistema descrito por uma Hamiltoniana H:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] \quad \text{Equação de Liouville para sistemas quânticos}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] \quad \text{Equação de Liouville para sistemas quânticos}$$

$$H(t) = H_0 + H_1(t) + H_2(t)$$

H_0 : interações Zeeman e Hiperfina não dependentes do tempo

$H_1(t) \ll H_0$: flutuações aleatórias das componentes anisotrópicas das duas interações, causadas pelo movimento da molécula

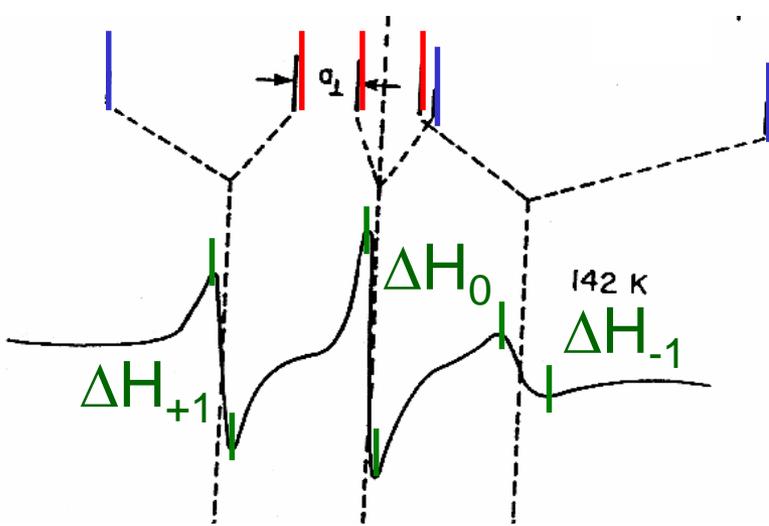
$H_2(t) \ll H_0$: campo senoidal da microonda

Teoria de Redfield: região do "motional narrowing"

Chega a expressões para as larguras de linha do sinal de RPE, em função do tempo de correlação rotacional da sonda de spin.

Cálculo de tempos de correlação rotacional

Teoria de Relaxação, com o uso da **matriz densidade** no cálculo dos efeitos perturbativos de campos aleatórios: **teoria de Redfield**



$$\Delta H^L(m_I) = A + Bm_I + Cm_I^2$$

$$A = \Delta H_0^L$$

$$\Delta H_0^L(0) = A$$

$$\Delta H_{+1}^L(+1) = A + B + C$$

$$\Delta H_{-1}^L(-1) = A - B + C$$



$$B = \frac{1}{2}(\Delta H_{+1}^L - \Delta H_{-1}^L)$$

$$C = \frac{1}{2}(\Delta H_{+1}^L + \Delta H_{-1}^L) - \Delta H_0^L$$

$$\tau_B^{\text{iso}}(\text{s}) = -1,22 \times 10^{-9} B(\text{G})$$

$$\tau_C^{\text{iso}}(\text{s}) = 1,19 \times 10^{-9} C(\text{G})$$

larguras das linhas \leftrightarrow tempo de correlação rotacional
 mostra-se que o tempo de correlação rotacional pode ser
 calculado por:

$$\tau_B^{\text{iso}} (\text{s}) = -1,22 \times 10^{-9} B(\text{G})$$

$$\tau_C^{\text{iso}} (\text{s}) = 1,19 \times 10^{-9} C(\text{G})$$

Sendo $\tau_B = \tau_C$ para movimento isotrópico

Pela facilidade da medida, muitas vezes usamos as alturas
 pico-a-pico para as medidas de tempos de correlação, sabendo
 que $(\Delta H_{+1})^2 h_{+1} = (\Delta H_0)^2 h_0 = (\Delta H_{-1})^2 h_{-1}$

$$B = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{pp}}^L (0) \left(\sqrt{h_0/h_{+1}} - \sqrt{h_0/h_{-1}} \right)$$

$$C = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{pp}}^L (0) \left(\sqrt{h_0/h_{+1}} + \sqrt{h_0/h_{-1}} - 2 \right)$$

