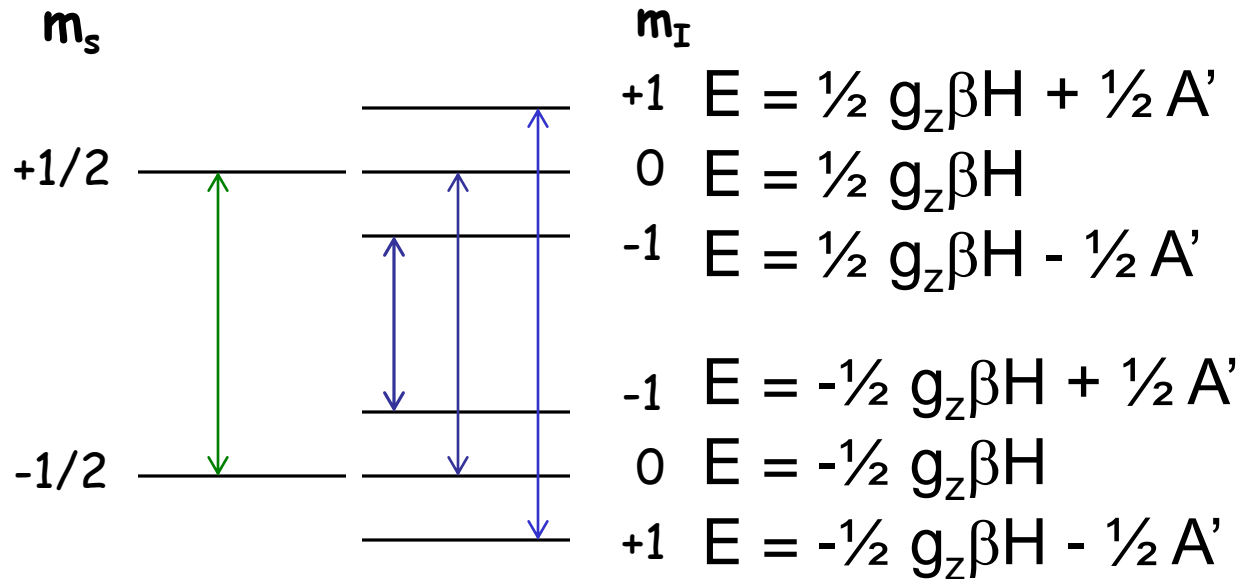


# 3ª aula Ressonância Magnética

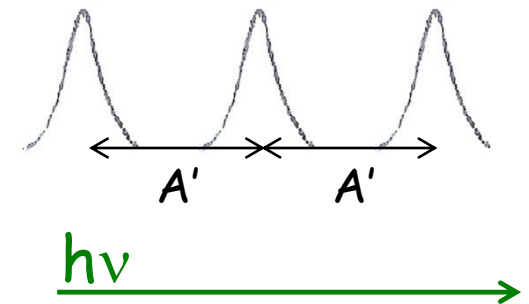
**RPE**

$$S = 1/2$$

Vamos olhar esse esquema novamente:



Em energia, separação das linhas =  $A'$

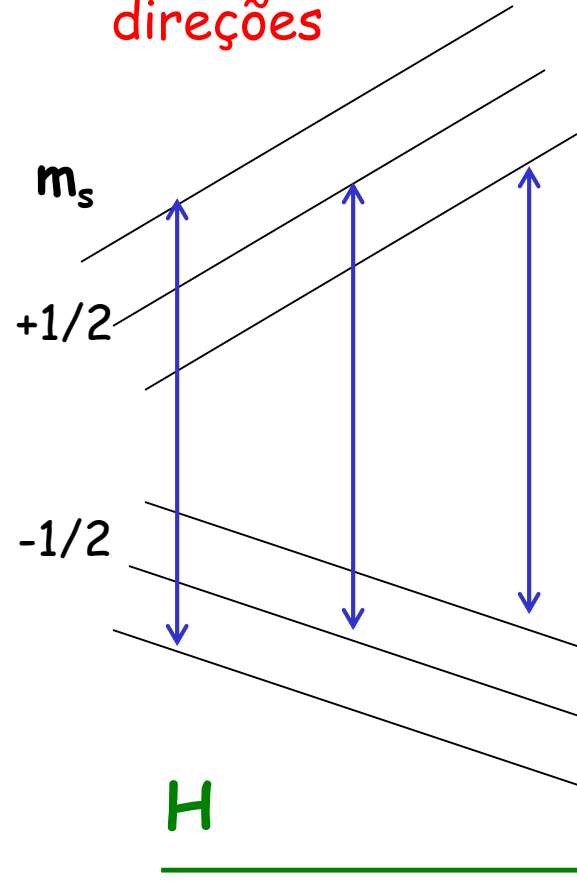


E variando o campo magnético e fixando a frequência:

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

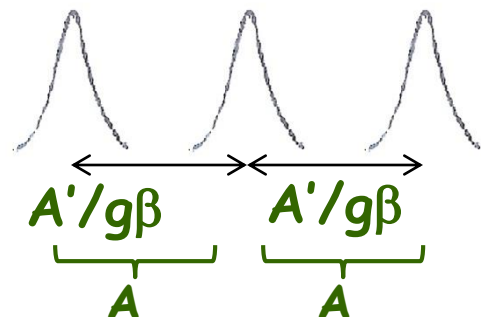
Separação em energia:  
 $\Delta A = \Delta A' / g\beta$   
 $\Delta A' = \Delta A g\beta = \Delta(h\nu)$   
 $\Delta(\nu) = \Delta A' / h = \Delta A g\beta / h$   
 $g\beta / h \approx 2.8 \times 10^{10} \text{ T}^{-1}/\text{s}$   
 $\Delta\nu \approx 7.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

Olhando para as linhas nas diferentes direções



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

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



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

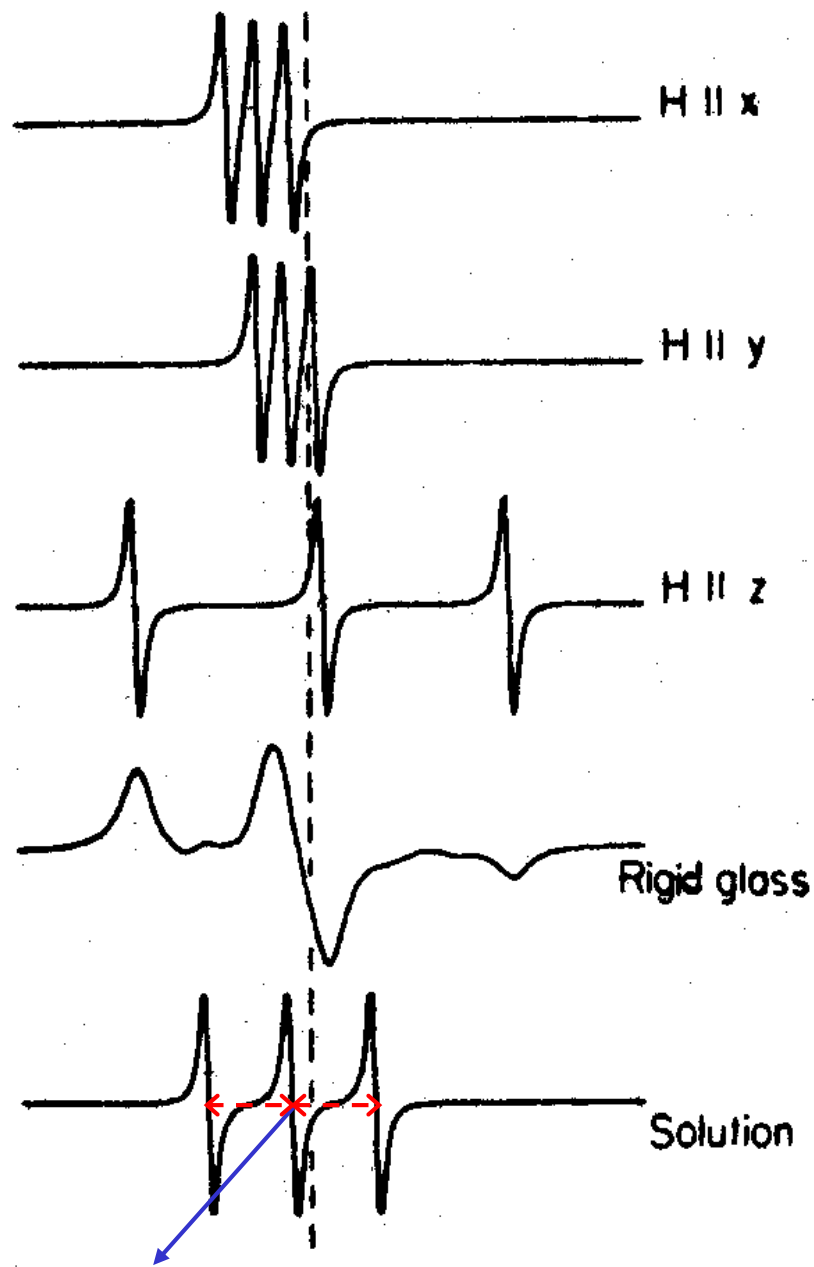
$\tau_c \ll 1/\Delta\nu \ll 2 \times 10^{-8} \text{ s}$

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:

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

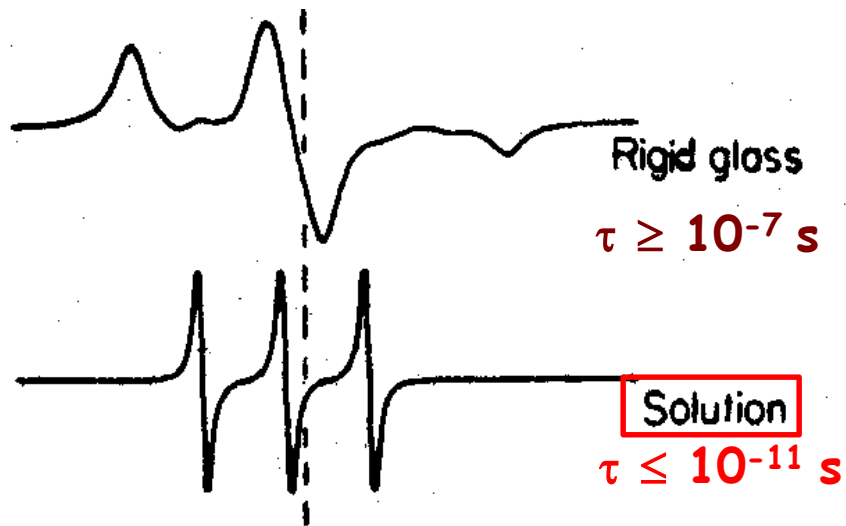
$$a_o = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3$$

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

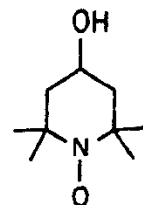
$$g_o = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3 \sim 2.006$$

dois extremos:

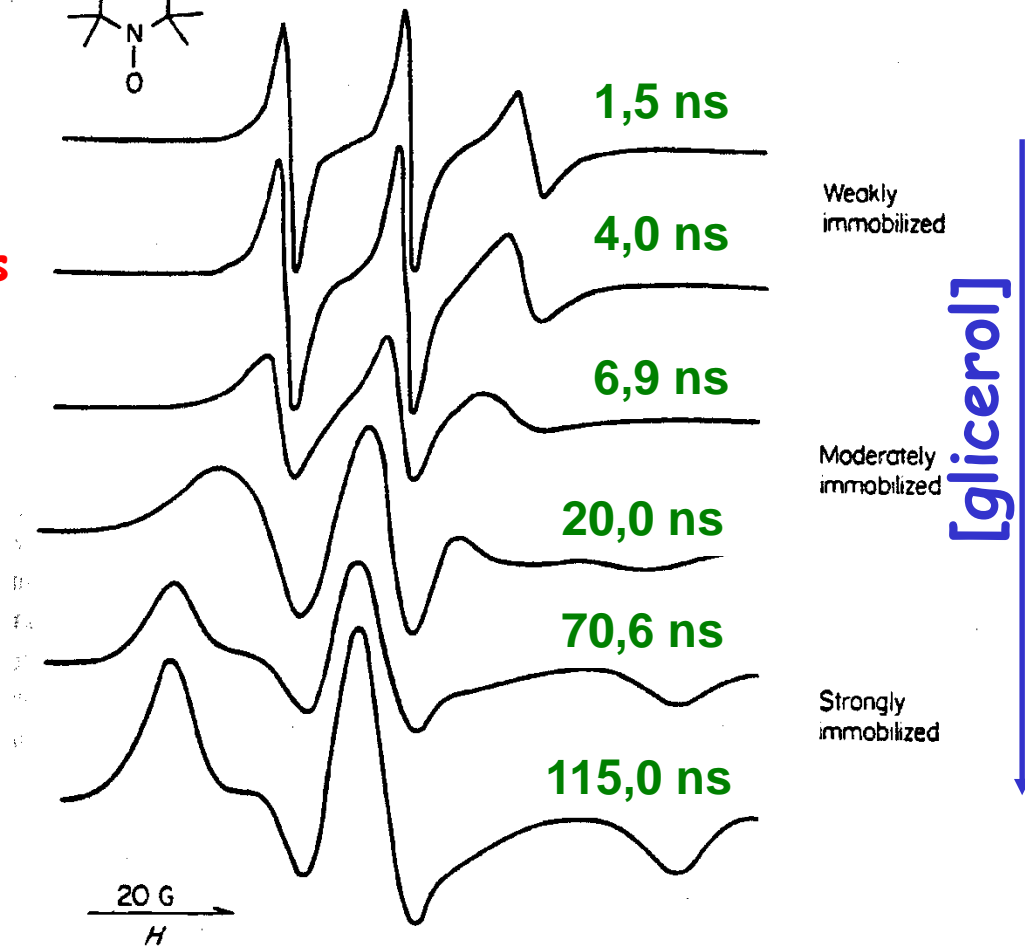
$\tau_c$  = tempo de correlação rotacional



3 linhas de mesma intensidade



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



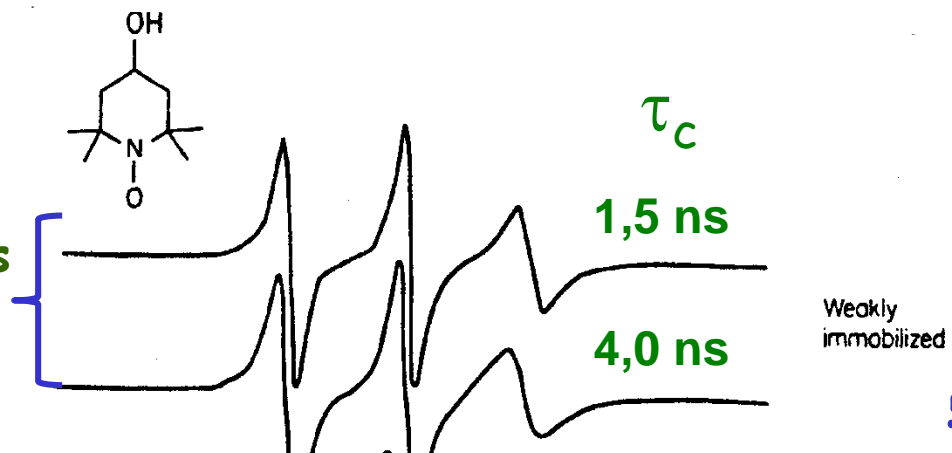
3 linhas de mesma intensidade

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



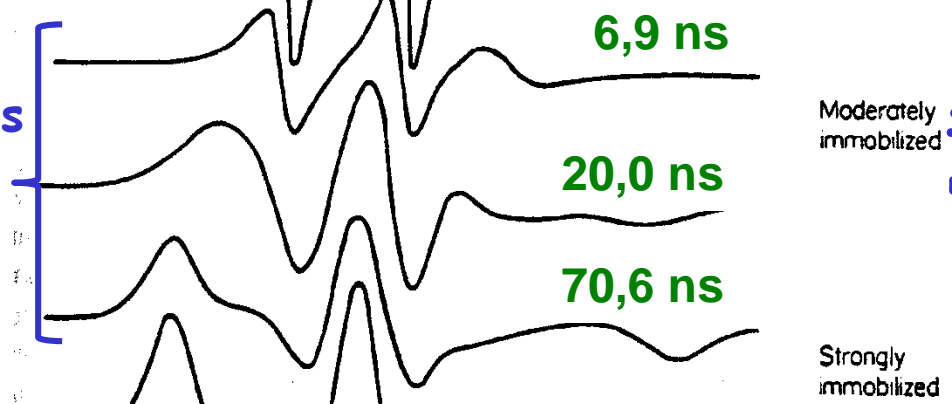
linhas alargam, mas não mudam de posição

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



linhas alargam e mudam de posição

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



espectro de pó

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



# Como analisar o sinal de RPE?

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

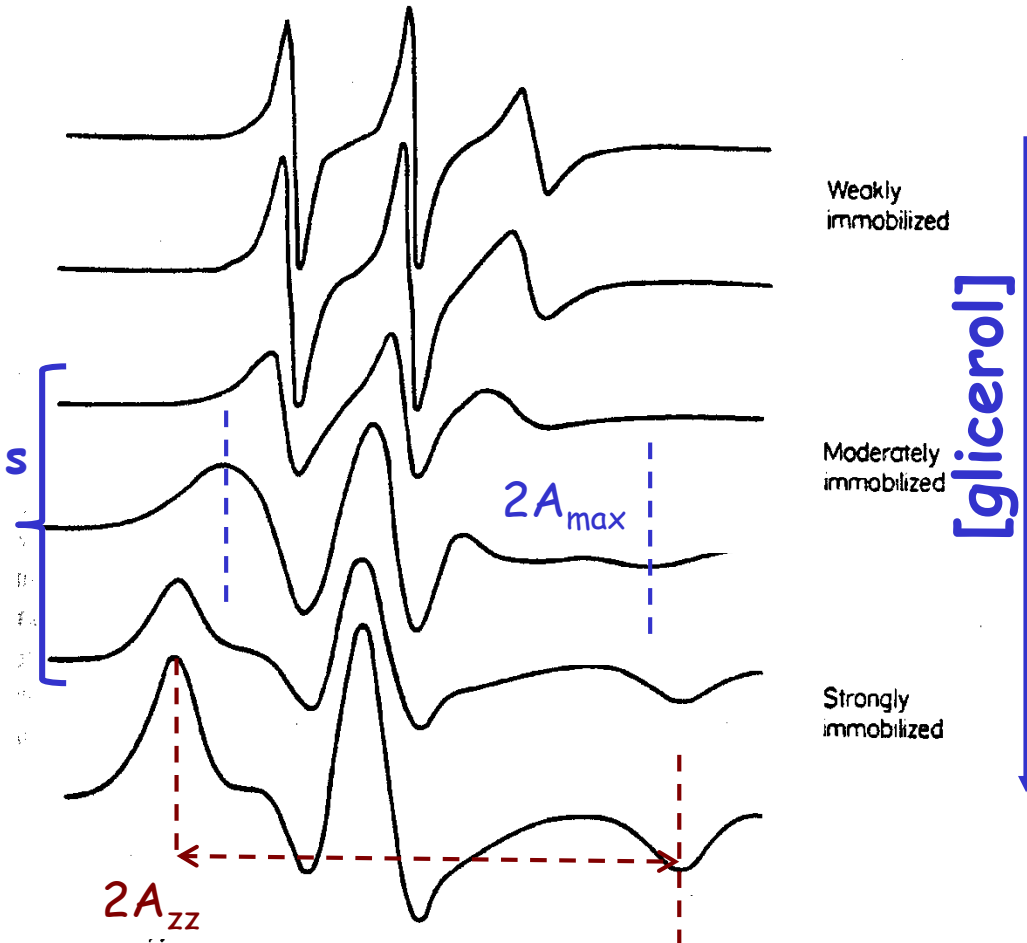
Por quê o  $A_{\max}$  diminui?

linhas  
alargam e  
mudam de  
posição

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

espectro  
de pó

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

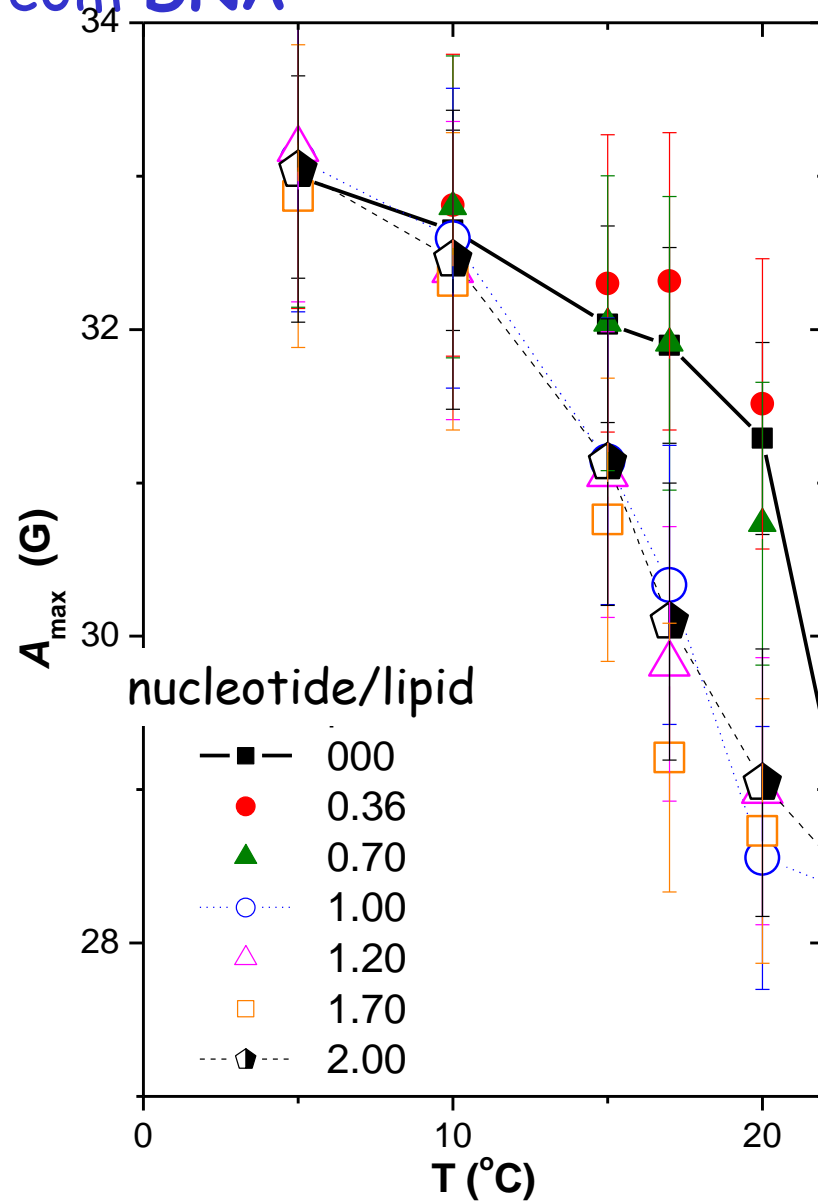
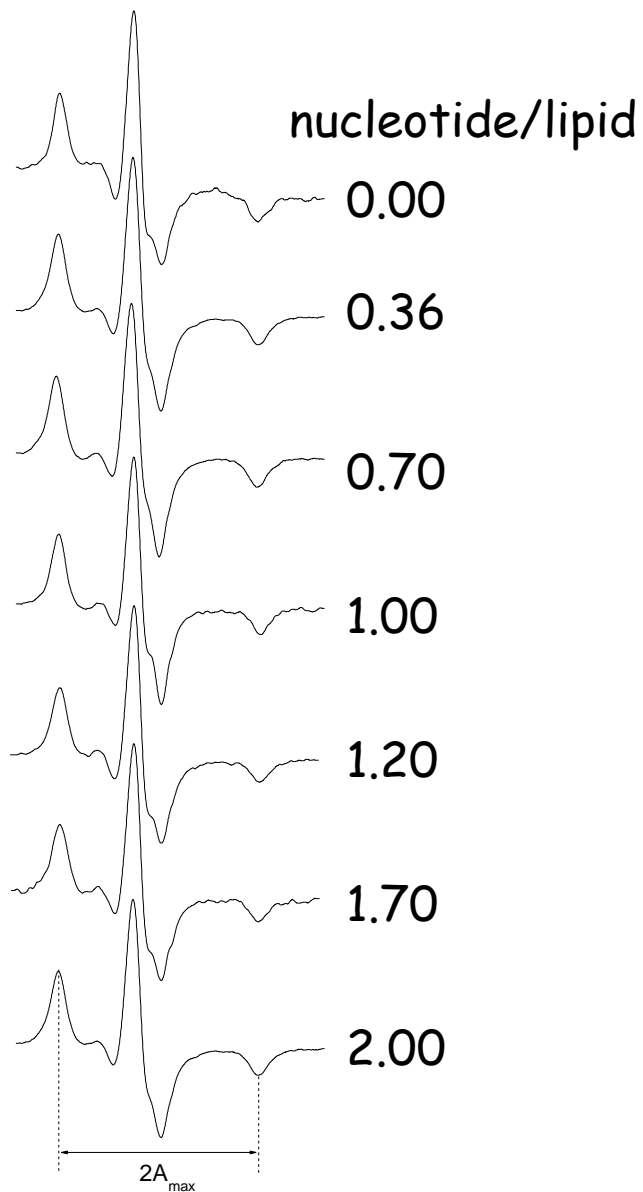




# 5-PCSL em dC14-amidina (catiônico) na fase gel

## 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?

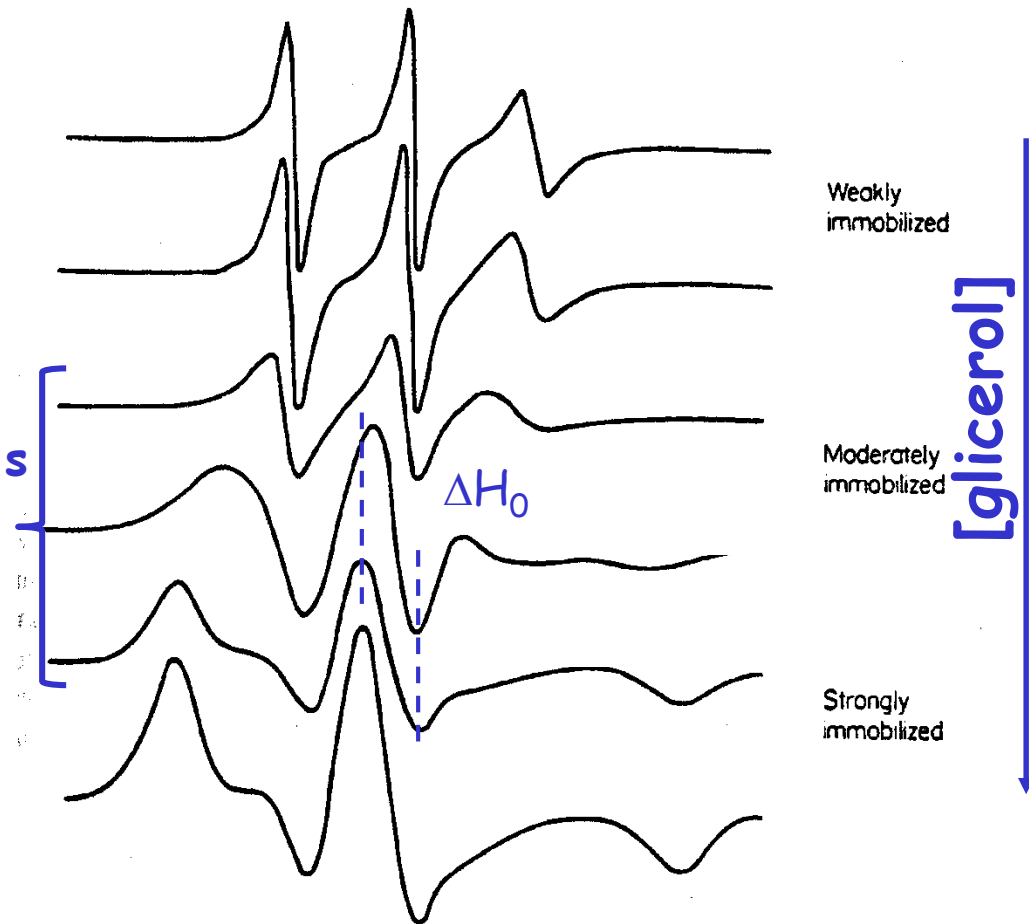
Às vezes medimos  $\Delta H_0$ , que, em geral, diminui à medida que a bicamada fica mais frouxa.

linhas  
alargam e  
mudam de  
posição

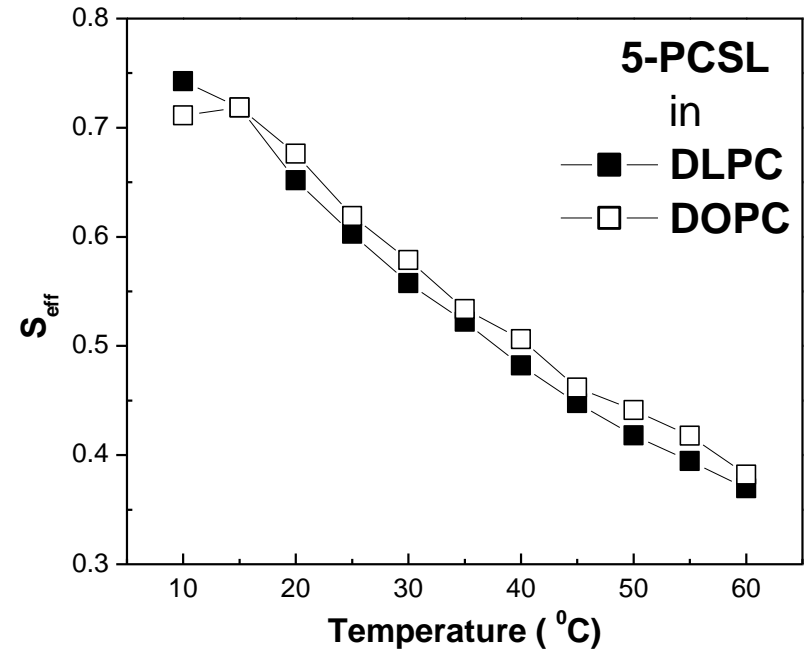
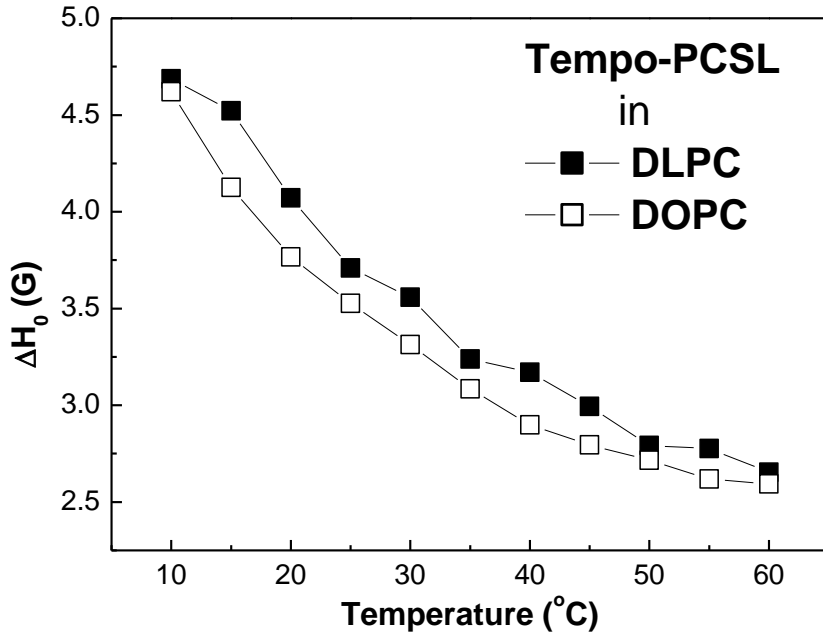
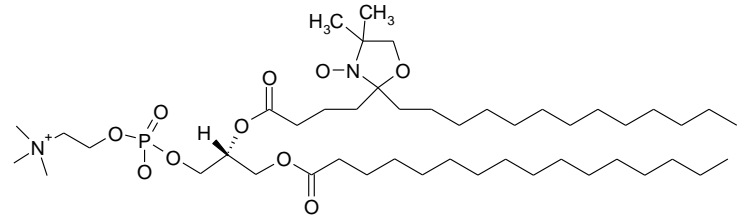
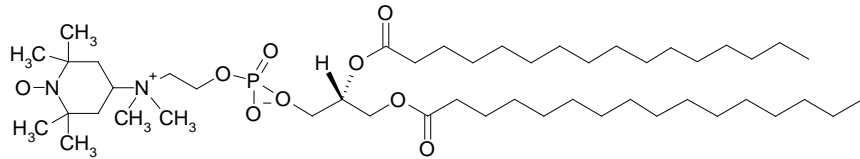
$$3 \times 10^{-9} \text{ s} \leq \tau_c \leq 10^{-7} \text{ s}$$

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.

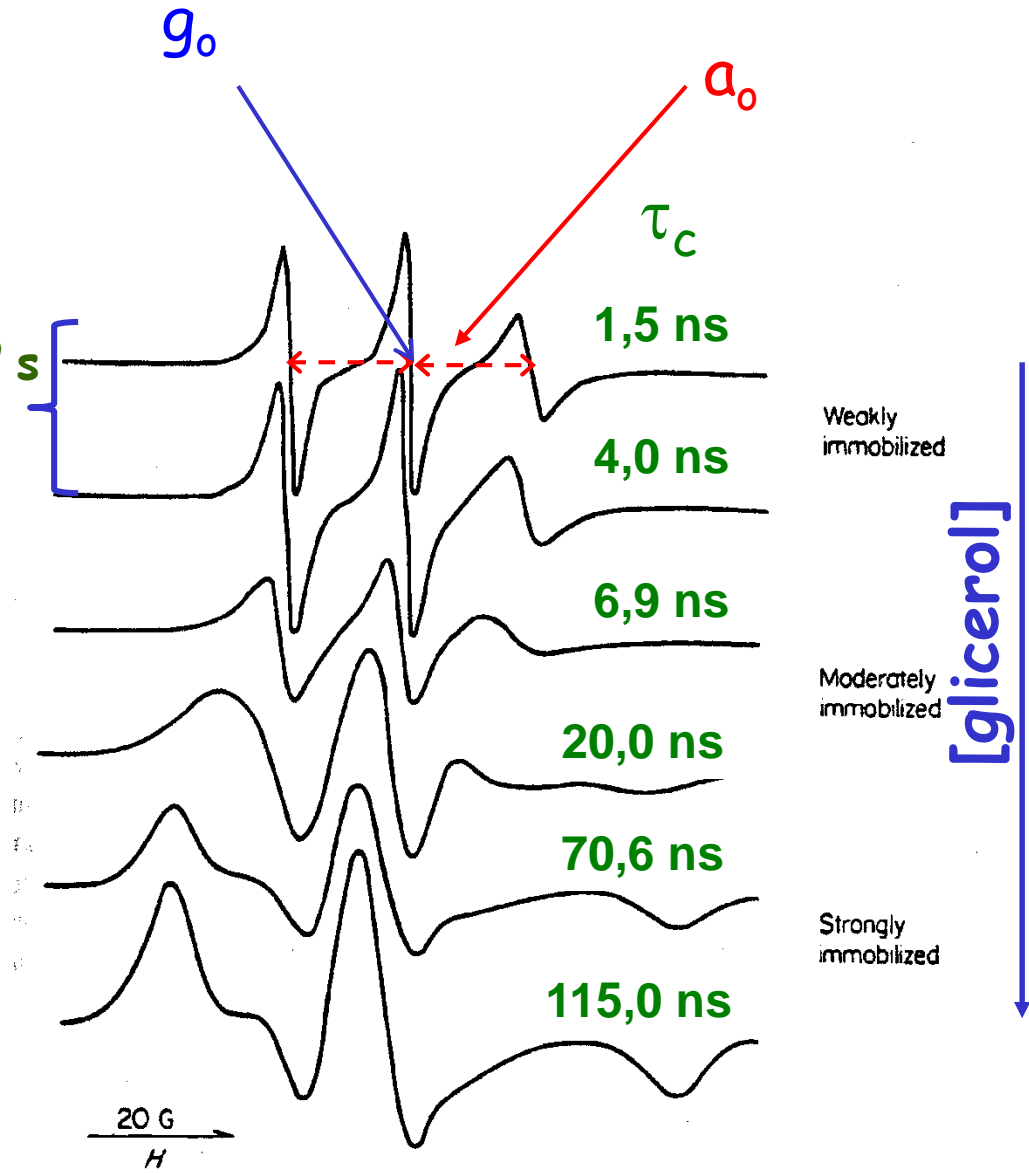
(Vequi-Suplicy et al., 2006)

# E na região do "motional narrowing"?

linhas alargam, mas não mudam de posição

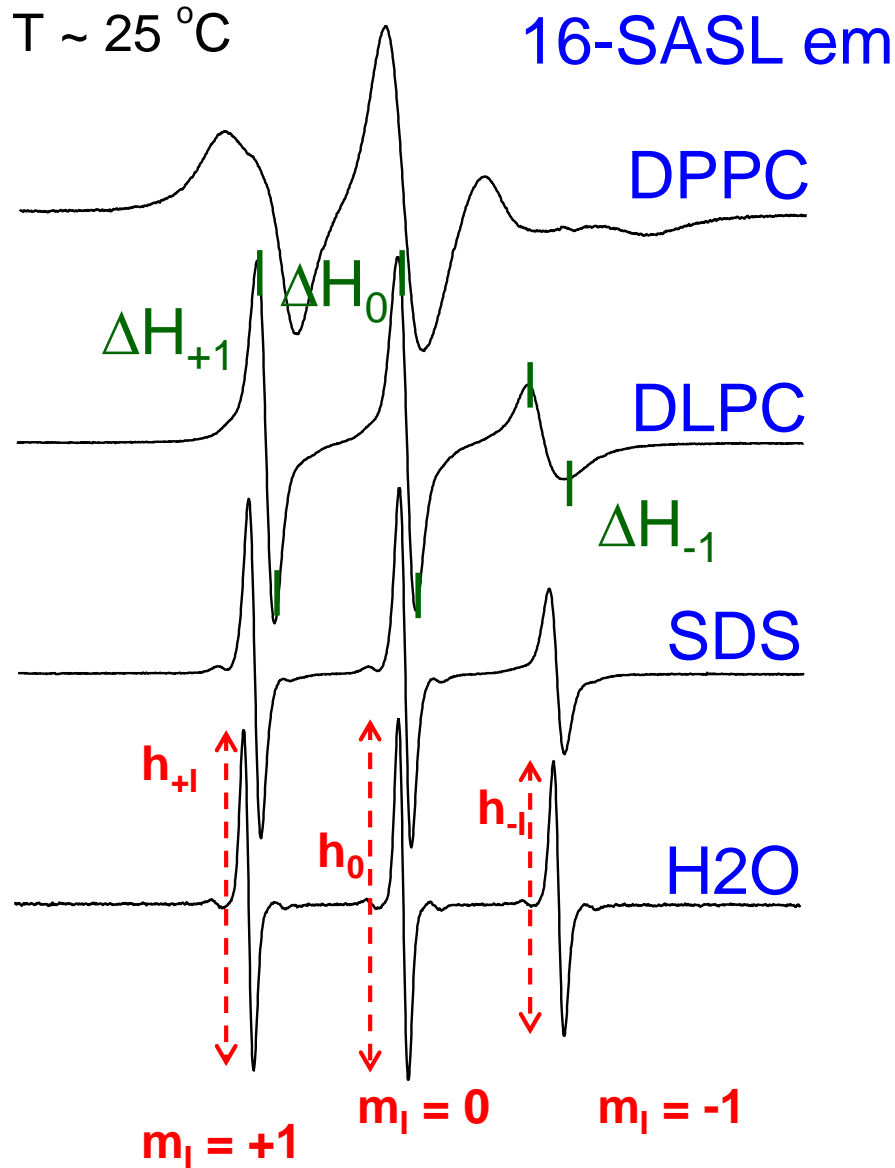
$10^{-11} \text{ s} \leq \tau_c \leq 3 \times 10^{-9} \text{ s}$   
"motional narrowing"

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

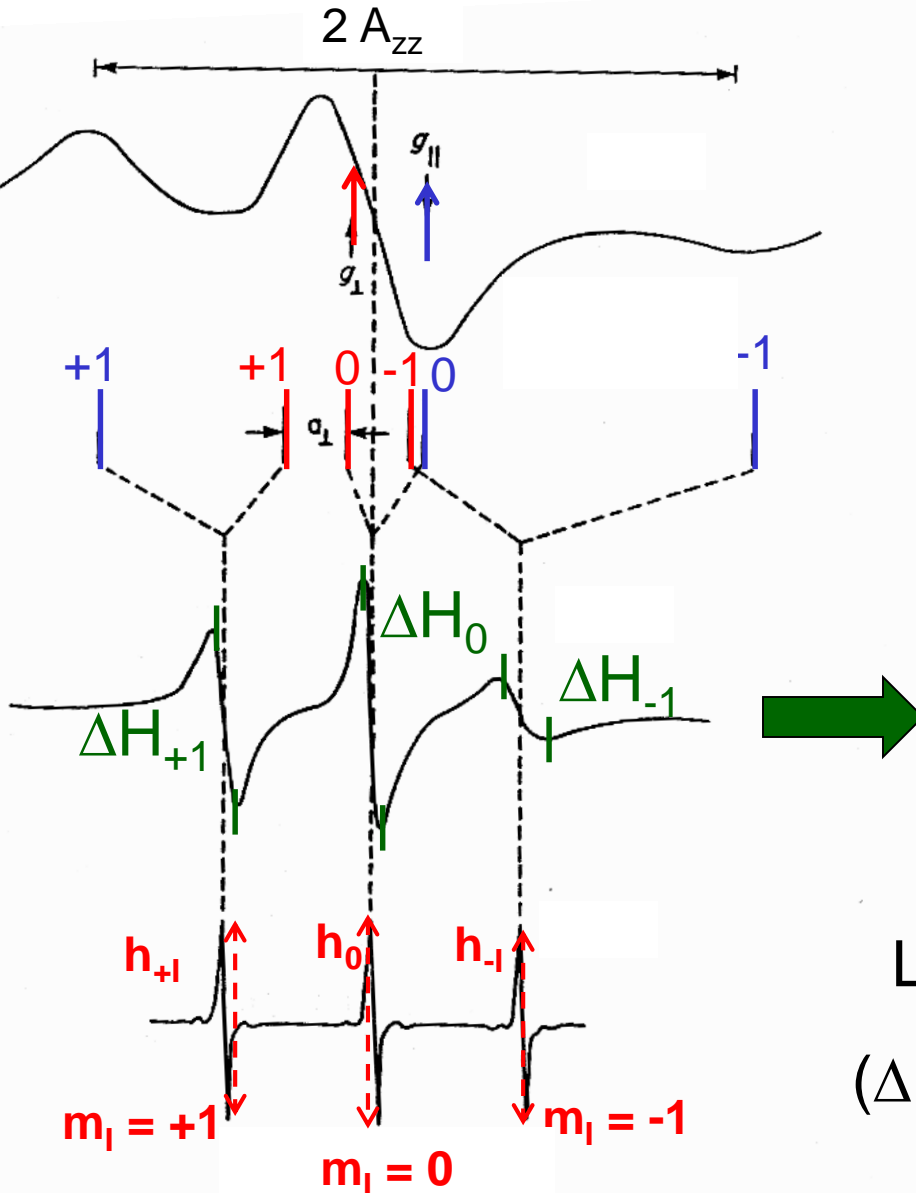
Em micelas

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

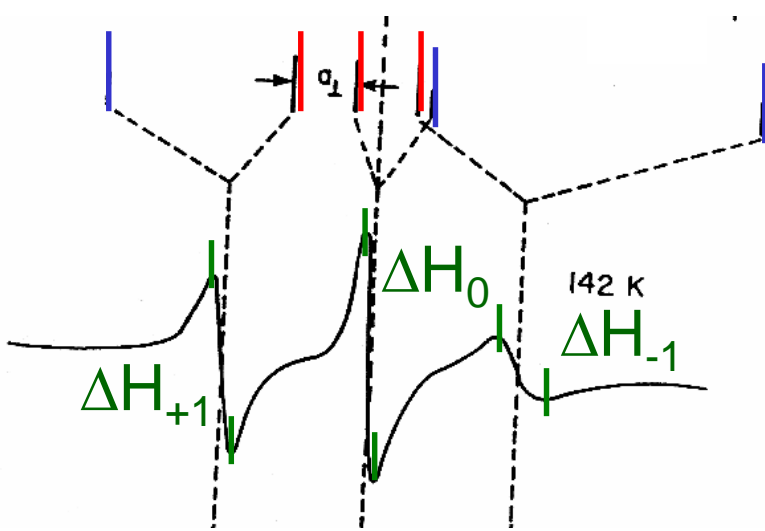
$H_2(t) \ll H_0$  : campo senoidal da microonda

**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**



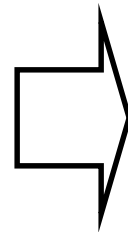
$$\Delta H^L(m_I) = A + Bm_I + Cm_I^2$$

$$A = \Delta H_0^L$$

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

