

Técnicas Espectroscópicas em Biofísica Molecular, 4300435, 2015
6ª lista de exercícios – Ressonância Magnética

1. O que é a Ressonância Magnética? Discuta as semelhanças e diferenças desta técnica com a espectroscopia de absorção óptica.
2. Quais as principais semelhanças e diferenças entre as espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)?
3. **a)** Mostre que uma partícula de carga q e massa m , em movimento circular uniforme, obedece à equação $\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m}\mathbf{J}$, mostrando que o momento de dipolo magnético é proporcional ao momento angular. **b)** Dado uma partícula com momento angular \mathbf{J} e momento de dipolo magnético $\boldsymbol{\mu}$, sendo $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$ ($\gamma \equiv$ fator giromagnético), mostre que, na presença de um campo magnético \mathbf{H} , chega-se à seguinte equação de movimento: $\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma\mathbf{H}$. Discuta o movimento do vetor $\boldsymbol{\mu}$.
4. Que tipo de átomos, moléculas ou materiais, podem ser monitorados por RPE? Por quê? E por RMN? Por quê?
5. O que é um “marcador de spin”? Para quê é usado?
6. Desenhe o esquema de níveis de energia para um sistema de $S = \frac{1}{2}$ em presença de um campo magnético estático H_0 externo. Escreva os possíveis valores de energia em função do fator g e do magneton de Bohr β . Qual o significado do fator g ? Discuta porque o fator g pode ser anisotrópico. Dê exemplos com **a)** metal paramagnético com elétrons no orbital d ; **b)** radical nítróxido.
7. Faça um esquema da dependência dos níveis Zeeman de um elétron desemparelhado com o campo estático aplicado. Discuta como é feito o experimento de RPE de onda contínua. Deixe claro como pode ser medido o “fator g ” no espectro de RPE, e que informação ele dá.
8. O que é a interação hiperfina? Discuta as origens físicas da interação. Por que ela pode ser anisotrópica?
9. Faça o esquema dos níveis de energia de um centro paramagnético de $S = 1/2$ interagindo com um spin nuclear $I = 1/2$ (p. ex., um hidrogênio). Calcule os valores de energia para os vários níveis. Quantas linhas de absorção você espera ver em um espectro de RPE, caso sua molécula esteja “tombando” rápido no meio ($\tau_c < 10^{-10}$ s). Por quê? Calcule os valores das energias dos fótons absorvidos nas transições. Faça, então, o esquema da variação destes níveis de energia com o campo magnético externo. Mantendo fixa a frequência de microondas, mostre as linhas de absorção observadas experimentalmente, e calcule as posições de campo magnético onde elas ocorrem, em função do fator g_0 isotrópico do elétron, e do desdobramento hiperfino A_0 isotrópico. Deixe claro como você mede g_0 e A_0 no espectro de RPE.
10. Faça o esquema dos níveis de energia de um centro paramagnético de spin $S = \frac{1}{2}$, interagindo com um spin nuclear $I = 1$ (p. ex., um nitrogênio). Calcule os valores de energia para os vários níveis. Caso esta molécula esteja incorporada em um cristal, e você aplicar o campo magnético estático em uma determinada direção, quantas linhas de absorção você espera ver? Por quê? Calcule os valores das energias dos fótons absorvidos nas transições, caso você mantenha o campo magnético externo, H_0 , constante. (pode deixar em função do magneton de Bohr, do fator g do elétron, e do desdobramento hiperfino A). Faça, então, o esquema da variação destes níveis de energia com o campo magnético externo, mantendo a frequência da microonda constante. Ainda fixa a frequência de microondas, mostre as linhas de absorção observadas experimentalmente, e calcule as posições de campo magnético onde elas ocorrem. Deixe claro seu raciocínio.

11. Considere o esquema dado em sala do nitróxido, usado como marcador de spin. Considere esta molécula dentro de um cristal, como impureza. Caso você aplique o campo magnético externo paralelo ao eixo z da molécula, ou paralelo ao eixo x (veja esquema dado em sala) você obtém valores diferentes de g e A. Explique este resultado.

12. Considere uma molécula muito pequena (raio ~ 0.4 nm), que contenha o grupo nitróxido, e que esteja em solução aquosa a 25 °C. Como você espera que seja seu sinal de RPE? Por quê? O que você pode medir neste sinal? Caso esta molécula seja colocada em uma solução com alta concentração de glicerol, e também seja solúvel neste solvente, quais as semelhanças e diferenças que você espera observar nos dois espectros de RPE da molécula, em água e nesta outra solução? Por quê?

13. E se no problema acima, você congelar a solução aquosa, como você espera que seja o sinal de RPE? Por quê?

14. Explique, com suas palavras, o que mede o “tempo de correlação rotacional” que você pode calcular a partir do espectro de RPE. Considerando os sistemas discutidos nos exercícios 12 e 13 acima, em água, em qual deles você espera que a molécula tenha um tempo de correlação rotacional maior? Por quê?