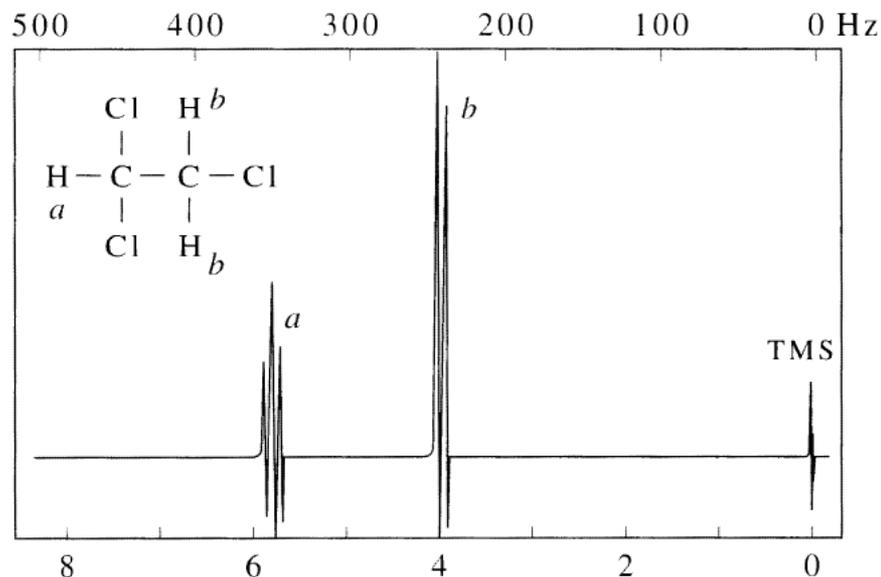


Acoplamento spin-spin e formação de multipletos no espectro RMN

tricloroetano



Esperado:

- 3 prótons: 2 equivalentes + 1
- 2 picos com razão de áreas 2:1

Real: sinais desdobrados

- 2 grupos picos
- 1 grupo com 3 linhas próximas (triplete)
- 1 grupo com duas linhas próximas (dubleto)
- Razão de áreas 2:1

Porque ocorre este desdobramento? Ação do campo magnético gerado por cada hidrogênio sobre os núcleos vizinhos ($B_{ext} + B_{elec} + B_{viz}$)

Interação spin-spin causa o desdobramento de sinal

Descrição quantitativa

- Consideremos uma moléculas com 2 átomos de hidrogênio em diferentes ambientes químicos
- Na ausência de interação spin-spin, o operador Hamiltoniano de spin consiste de 2 termos:

$$\hat{H} = -\gamma B_0 (1 - \sigma_1) \hat{I}_{z1} - \gamma B_0 (1 - \sigma_2) \hat{I}_{z2} \quad \Rightarrow \quad \text{Não há termos relacionados à interação spin-spin}$$

Devemos considerar a interação entre 2 dipolos magnéticos: momento de dipolo magnético (μ)

$$\mu = \gamma \mathcal{I}$$

$$\hat{H} = -\gamma B_0 (1 - \sigma_1) \hat{I}_{z1} - \gamma B_0 (1 - \sigma_2) \hat{I}_{z2} + \frac{hJ_{12}}{\hbar^2} \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2$$

*J- Constante de acoplamento spin-spin
h/h²- unidade Hz*

- Tratamento em termos da teoria da perturbação de 1ª ordem

$$\hat{H}^{(0)} = -\gamma B_0 (1 - \sigma_1) \hat{I}_{z1} - \gamma B_0 (1 - \sigma_2) \hat{I}_{z2} \quad \text{Termo não-perturbado}$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{hJ_{12}}{\hbar^2} \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 \quad \text{Termo de perturbação}$$

- Funções de onda do termo não-perturbado

$$\psi_1 = \alpha(1)\alpha(2) \quad \psi_2 = \beta(1)\alpha(2) \quad \psi_3 = \alpha(1)\beta(2) \quad \psi_4 = \beta(1)\beta(2)$$

- A energia de 1ª ordem é dada por:

$$E_j = E_j^0 + \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_j^* \hat{H}^{(1)} \psi_j \quad \tau\text{-variável de spin}$$

- A energia E_j^0 é dada por:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_j = E_j^0\psi_j$$

- Exemplo, cálculo de E_1^0 , utilizando-se $\hat{I}\alpha(j) = \frac{\hbar}{2}\alpha(j)$ para $j=1$ e 2

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(0)}\psi_1 &= \hat{H}^{(0)}\alpha(1)\alpha(2) = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1}\alpha(1)\alpha(2) - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2}\alpha(1)\alpha(2) \\ &= \frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_1)}{2}\alpha(1)\alpha(2) - \frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_2)}{2}\alpha(1)\alpha(2) \\ &= E_1^{(0)}\alpha(1)\alpha(2) = E_1^{(0)}\psi_1\end{aligned}$$

- Portanto,

$$E_1^{(0)} = -\hbar\gamma B_0\left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)$$

- Exemplo, cálculo de $E_3^{(0)}$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{(0)}\psi_3 &= \hat{H}^{(0)}\alpha(1)\beta(2) = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1}\alpha(1)\beta(2) - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2}\alpha(1)\beta(2) \\
 &= \frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_1)}{2}\alpha(1)\beta(2) - \frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_2)}{2}\alpha(1)\beta(2) \\
 &= \frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)\alpha(1)\beta(2)
 \end{aligned}$$

$$E_3^{(0)} = \frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)$$

- De maneira similar:

$$E_2^{(0)} = -\frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)$$

$$E_4^{(0)} = \hbar\gamma B_0\left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)$$

- Para cálculo das correções de 1ª ordem, devemos avaliar integrais do tipo:

$$H_{ii} = \frac{\hbar J_{12}}{\hbar^2} \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_i^* \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2^{(1)} \psi_i$$

- O produto dos operadores momento angular de spin é:

$$\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 = \hat{I}_{x1} \cdot \hat{I}_{x2} + \hat{I}_{y1} \cdot \hat{I}_{y2} + \hat{I}_{z1} \cdot \hat{I}_{z2}$$

- Podemos calcular facilmente a integral no eixo z para Ψ_1 , pois:

$$\hat{I}_{z1} \cdot \hat{I}_{z2} \alpha(1) \alpha(2) = \left[\hat{I}_{z1} \alpha(1) \right] \left[\hat{I}_{z2} \alpha(2) \right] = \frac{\hbar}{2} \alpha(1) \frac{\hbar}{2} \alpha(2) = \frac{\hbar}{4} \alpha(1) \alpha(2)$$

- Então:
$$\begin{aligned}
 H_{z,11} &= \frac{hJ_{12}}{\hbar^2} \int d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2) \hat{I}_{z1} \cdot \hat{I}_{z2} \alpha_1(1)\alpha_1(2) \\
 &= \frac{hJ_{12}}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4} \int d\tau_1 \alpha^*(1)\alpha(1) \int d\tau_2 \alpha^*(2)\alpha(2) \\
 &= \frac{hJ_{12}}{4}
 \end{aligned}$$

- De maneira similar:
$$H_{z,44} = \frac{hJ_{12}}{4} \qquad H_{z,22} = H_{z,33} = -\frac{hJ_{12}}{4}$$

- Os termos x e y do momento angular de spin não contribuem para o termo de energia de 1ª ordem
- Portanto, a energia de 1ª ordem de cada nível é:

$$E_1 = -h\nu_0 \left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) + \frac{hJ_{12}}{4}$$

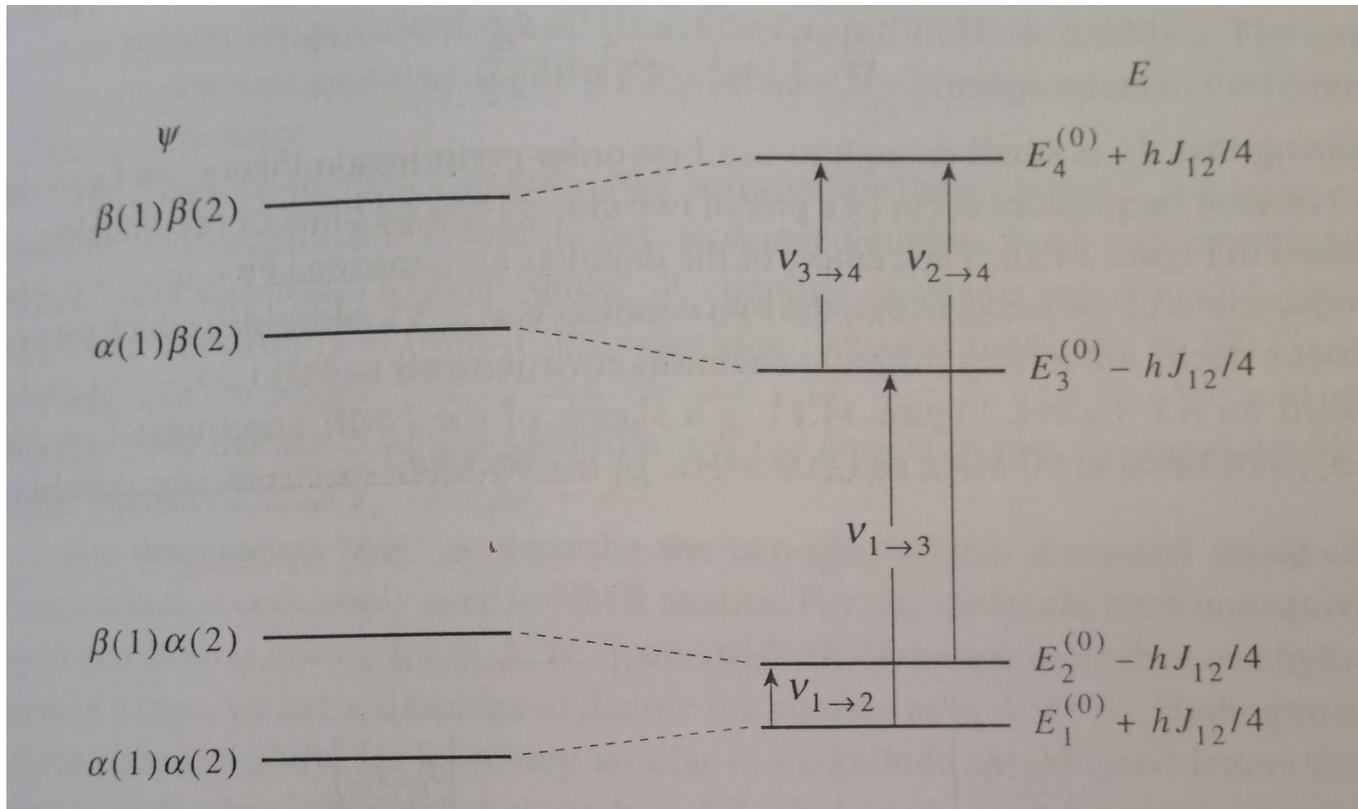
$$E_2 = -\frac{h\nu_0}{2} (\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{hJ_{12}}{4}$$

$$E_3 = \frac{h\nu_0}{2} (\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{hJ_{12}}{4}$$

$$E_4 = h\nu_0 \left(1 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) + \frac{hJ_{12}}{4}$$

$$\nu_0 = \frac{\lambda B_0}{2\pi}$$

Níveis de energia para um sistema de 2 spins calculados pela teoria de perturbação de 1ª ordem



Transições permitidas de spin: 1 tipo de núcleo muda de spin de cada vez

$$\alpha(1)\alpha(2) \longrightarrow \beta(1)\alpha(2) \quad (1 \rightarrow 2)$$

$$\alpha(1)\alpha(2) \longrightarrow \alpha(1)\beta(2) \quad (1 \rightarrow 3)$$

$$\beta(1)\alpha(2) \longrightarrow \beta(1)\beta(2) \quad (2 \rightarrow 4)$$

$$\alpha(1)\beta(2) \longrightarrow \beta(1)\beta(2) \quad (3 \rightarrow 4)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = \nu_0(1 - \sigma_1) - \frac{J_{12}}{2}$$

$$\nu_{1 \rightarrow 3} = \nu_0(1 - \sigma_2) - \frac{J_{12}}{2}$$

$$\nu_{2 \rightarrow 4} = \nu_0(1 - \sigma_2) + \frac{J_{12}}{2}$$

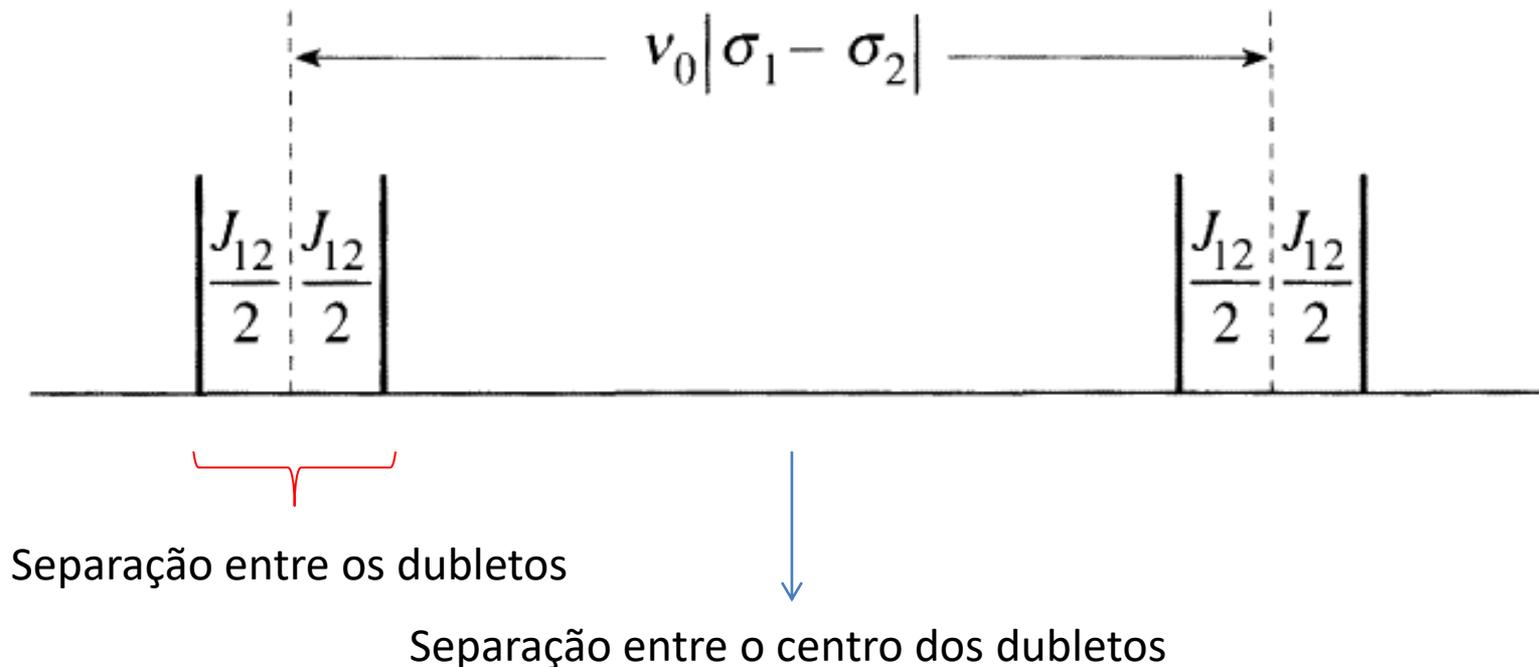
$$\nu_{3 \rightarrow 4} = \nu_0(1 - \sigma_1) + \frac{J_{12}}{2}$$

$$\nu_1^\pm = \nu_0(1 - \sigma_1) \pm \frac{J_{12}}{2}$$

$$\nu_2^\pm = \nu_0(1 - \sigma_2) \pm \frac{J_{12}}{2}$$

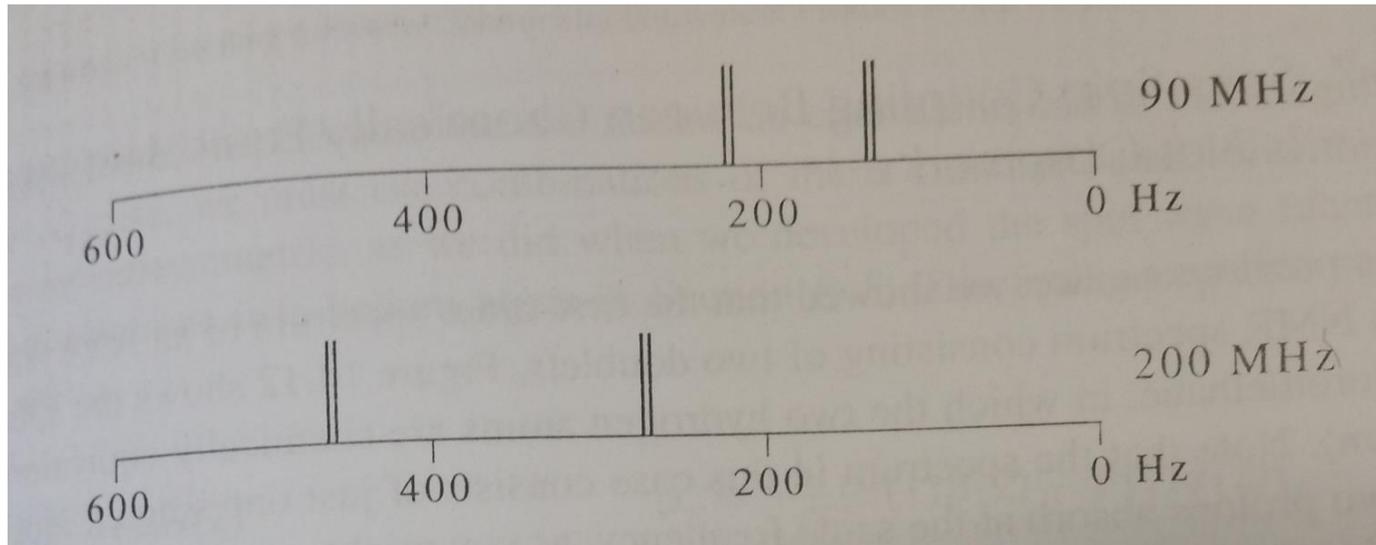
Frequências associadas às transições permitidas

Padrão de desdobramento em um espectro de 1ª ordem



- Sistema **AX**: 2 prótons em ambientes químicos muito distintos
- $J \ll \nu_0 (\sigma_1 - \sigma_2)$. Valores típicos de $J \sim 5$

Espectros para sistema AX obtidos em 90 MHz e 200 MHz



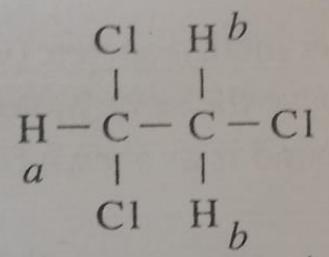
Centro do dubleto 1: 130 Hz no equipamento de 90 MHz

Centro do dubleto 2: 210 Hz no equipamento de 90 MHz

Espaçamento as linhas dos dubletos: 6,5 Hz (não muda)

Exercício: Calcule o espaçamento entre os dubletos em um equipamento de 200 MHz. A separação de linhas nos dubletos (J) varia?

500 400 300 200 100 0 Hz



110 Hz
↔

J = 6 Hz

TMS

8 6 4 2 0

