



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Fundamentos

Lucas Colucci Ducati

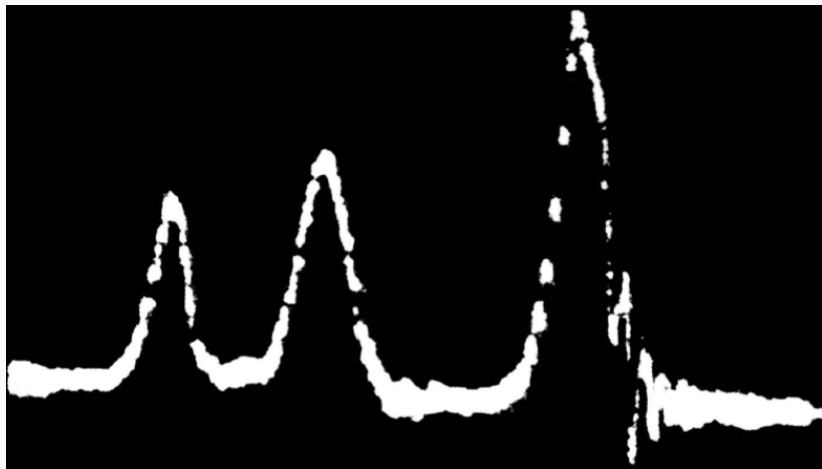
10 de maio de 2020

ducati@iq.usp.br - Sala 321 - Bloco 3

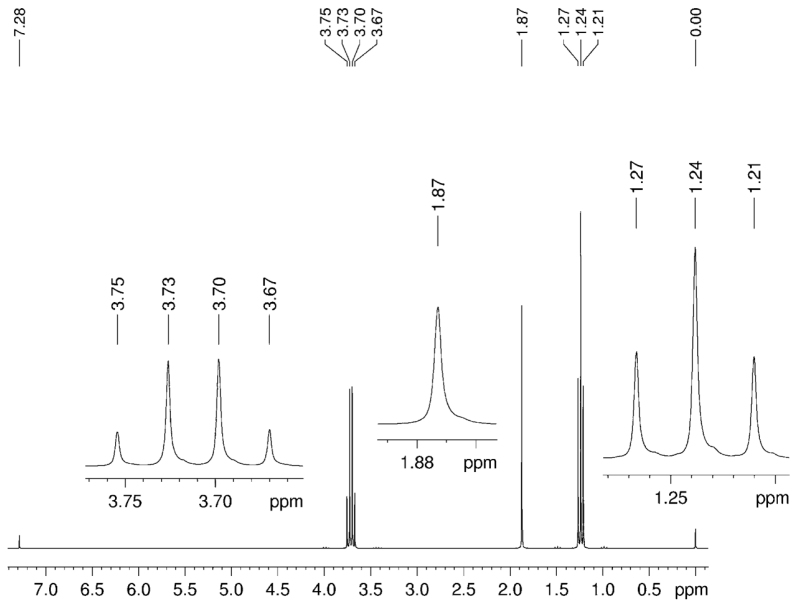
1. Passado e Presente
2. Propriedades Magnéticas de Núcleos Atômicos
3. Núcleos em Campos Magnéticos
4. Níveis de Energia de Estados de Spins Nucleares
5. Fenômeno de Ressonância e Condição de Ressonância
6. População de Estados de Spins
7. Mecanismos de Relaxação
8. Instrumentação

Passado e Presente

Espectro de ^1H do Etanol



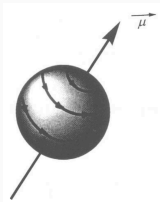
Espectro de ^1H do Etanol



Propriedades Magnéticas de Núcleos Atômicos

Propriedades Magnéticas de Núcleos Atômicos

- Núcleo:
 - “esférico rotante” (modelo simplificado)
 - carga positiva uniformemente distribuída na superfície
 - alguns casos a carga gira ao redor do eixo nuclear
 - gera um dipolo magnético ao longo do eixo
- Dipolo magnético:
 - momento magnético μ
 - momento angular (P) associado
 - $\mu = \gamma P$
 - γ - razão magnetogírica



Número Quântico de Spin dos Elementos (I)

- Dependem de A e Z do núcleo
 - A e Z pares
 - $I = 0$
 - inativos
 - Ex: $^{12}_6\text{C}$
 - A e Z ímpares ou A ímpar e Z par
 - I é múltiplo de $\frac{1}{2} \rightarrow I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$
 - ativos
 - Ex: ^1_1H ; $^{13}_6\text{C}$; $^{15}_7\text{N}$; $^{17}_8\text{O}$ e $^{19}_9\text{F}$
 - A par e Z ímpar
 - I é múltiplo de 1 $\rightarrow I = 1, 2, 3, 4, 5$
 - ativos
 - Ex: ^2_1H (^2_1D) e $^{14}_7\text{N}$
- Exemplo:
 - $I = \frac{1}{2}$: 2 possíveis orientações
 - $-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$
 - \uparrow ou \downarrow

Núcleos em Campos Magnéticos

Momento Angular (P) e Dipolo Magnético (μ)

- Lembrando que:
 - P é **quantizado** na mecânica quântica!
 - $P = \frac{h}{2\pi} m$
 - m sendo o **número quântico magnético** temos que:
 - $m = (2l + 1)$
 - $m = -l, (-l + 1), (-l + 2), \dots, 0, (l + 1), (l + 2), +l$
 - $\Delta m = 1$
 - Ex: ^1H (próton)
 - dois números quânticos (dois alinhamentos no campo magnético H_0)
 - $m = (2\frac{1}{2} + 1) = 2 \rightarrow m_1 = +\frac{1}{2}$ e $m_2 = -\frac{1}{2}$
- Logo:
 - μ também será **quantizado**!
 - $\mu = \gamma P = \gamma \frac{h}{2\pi} m$

Níveis de Energia de Estados de Spins Nucleares

Energia do Dipolo Magnético (μ) no Campo Magnético (H_0)

- Sendo H_0 representado por \uparrow
- Energia de μ é definida como:
 - $E = \mu H_0$
 - $E = \gamma \frac{h}{2\pi} m H_0$
- Concluimos que:
 - energia é **quantizada**
 - só **depende** de m
- Ex: ^1H :
 - 2 estados de energia!
 - 2 alinhamentos dos spins!
 - **paralelo** \uparrow e **antiparalelo** \downarrow !
- Ex: ^2D :
 - 3 estados de energia!
 - 3 alinhamentos dos spins!

Alinhamento de Spins do tipo $I = \frac{1}{2}$ na Presença de H_0

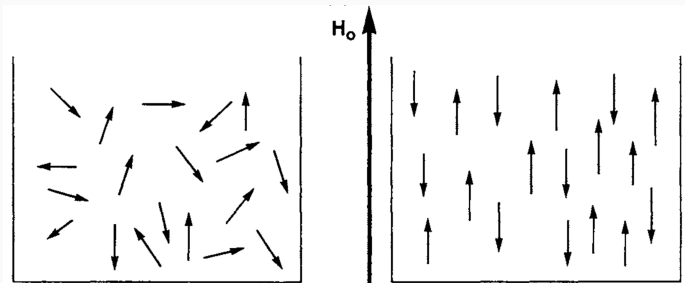


Figura 1: Orientação dos momentos magnéticos na ausência e presença de H_0 .

Níveis de Energia do μ do ${}^1\text{H}$ ($I = \frac{1}{2}$) em H_0

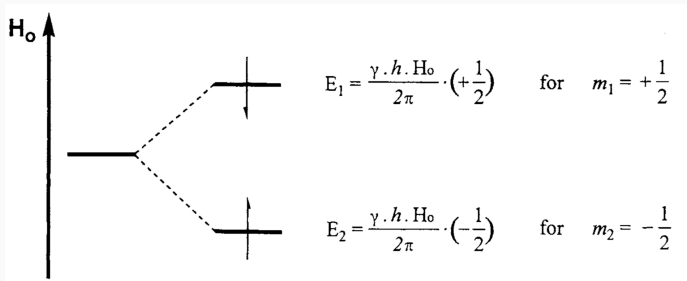


Figura 2: Níveis de energia dos spins nucleares do ${}^1\text{H}$ em um campo magnético homogêneo H_0 .

Níveis de Energia do μ do ^2D ($l = 1$) em H_0

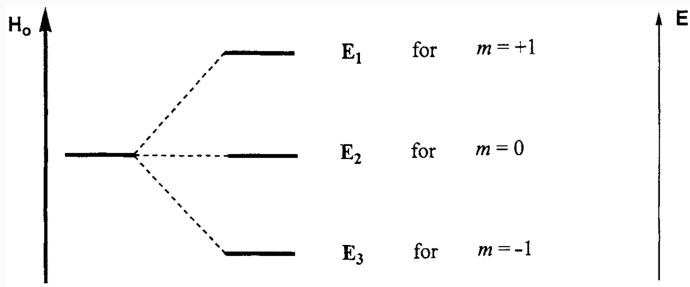


Figura 3: Níveis de energia dos spins nucleares do ^2D em um campo magnético homogêneo H_0 .

Fenômeno de Ressonância e Condição de Ressonância

Energia dos Estados de Spin de um Núcleo com $I = \frac{1}{2}$

- A diferença dos níveis de energia é importante!
- Irradiação com a radio frequência correta acarreta em:
 - absorção de energia
 - transição de um estado de spin de baixa para alta energia
 - mudança de população de spins
- Qual é esta frequência?
 - dada pela diferença de energia entre os estados de spins!
- As energias são dadas por:

$$\uparrow \mathbf{H}_0 \quad ; \quad E_{\uparrow} = \gamma \frac{h}{2\pi} \mathbf{H}_0 \left(-\frac{1}{2} \right) \quad ; \quad E_{\downarrow} = \gamma \frac{h}{2\pi} \mathbf{H}_0 \left(+\frac{1}{2} \right)$$

Relação entre ΔE e H_0

- Diferença de energia é facilmente obtida:

$$\Delta E_{\downarrow-\uparrow} = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 \left(\frac{1}{2} \right) - \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 \left(-\frac{1}{2} \right) = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

- Separação de energia entre 2 estados:
 - só depende da **força** do H_0
 - **aumentará proporcionalmente** ao H_0
- Aumento no ΔE será refletida na:
 - diferença de população dos estados de spin.
 - sensibilidade do aparelho
 - $H_0 = 0 \rightarrow \Delta E = 0$, ou seja, estados degenerados

Relação entre ΔE e H_0

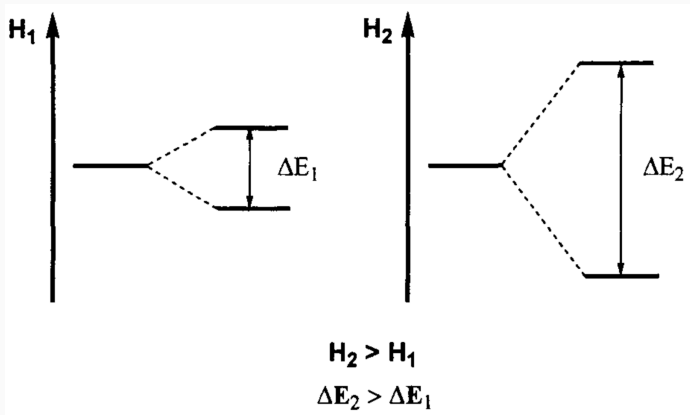


Figura 4: Diferença de energia ΔE entre dois estados de spin em função do H_0 .

Equação Fundamental da RMN e Condição de Ressonância

- Com os dois níveis de energia estabelecidos
 - introduz-se energia na forma de radio frequência em MHz
 - afeta a transição entre os níveis
- Lembrando que:

$$E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$
$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

- Essa é a **equação fundamental da RMN!**
 - diz qual a condição necessária de ressonância

Resumindo para ^1H ($I = \frac{1}{2}$)

- núcleos em H_0 externo e homogêneo
- 2 orientações possíveis
 - paralelo (\uparrow) ao H_0 (menor energia)
 - antiparalelo (\downarrow) ao H_0 (maior energia)
- energia necessária para mudança de estados de spin
 - suprida pela radiação eletromagnética de radio frequência
- sistema irradiado com ν apropriado **acarretará** na
 - excitação dos núcleos no estado de spin de baixa para alta energia
- núcleos são ditos estar em **ressonância**

População de Estados de Spins

População dos níveis de energia de núcleo com $I = \frac{1}{2}$

- Sabendo dos **alinhamentos** dos spins e ΔE
 - Quais fatores influenciam na distribuição das populações?
- Para que haja a ressonância há **excesso de população de spins**
 - # de spins em $\uparrow >$ # de spins em \downarrow
- Se o sistema está em **equilíbrio térmico** (termodinâmica):
 - há dois níveis de energia
 - há diferença de população entre os estados

- **Relação de Boltzmann:**

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\Delta E/kT}$$

- Substituindo ΔE da expressão da equação fundamental da RMN

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\gamma h H_0 / 2\pi kT} \approx 1 - \frac{\gamma h H_0}{2\pi kT}$$

Excesso de população e diferença de energia

- ΔE é bem **pequena**!
- Para o ^1H em $T = 298 \text{ K}$:
 - $H_0 = 14.100 \text{ G}$ (1,4 T)
 - $\Delta E = 0,024 \text{ kcal mol}^{-1}$
 - $H_0 = 23.500 \text{ G}$ (2,3 T)
 - $\Delta E = 0,040 \text{ kcal mol}^{-1}$
 - $N_\alpha/N_\beta = 0,999984$
 - Com 400.003 núcleos:
 - 200.000 em α
 - 200.003 em β
 - excesso de **3 núcleos** que determinam:
 - probabilidade de transição
 - **sensibilidade** do experimento

Magnetização Resultante na Presença de H_0

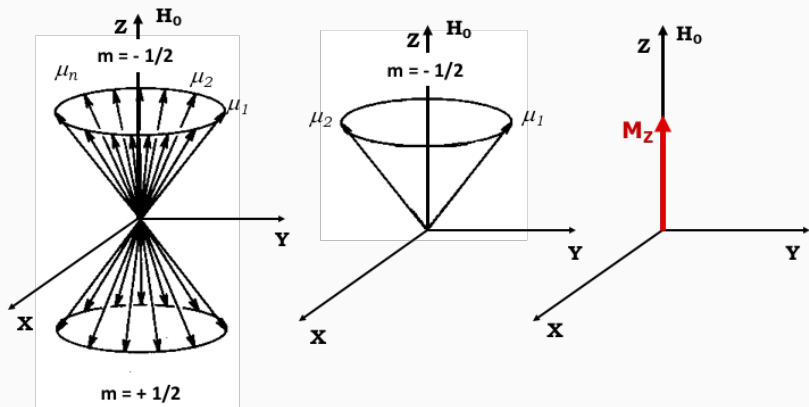


Figura 5: Orientação dos momentos magnéticos e magnetização M_Z resultante do excesso da população na presença de H_0 .

Fatores que afetam a população dos níveis de energia

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1 - \frac{\gamma h H_0}{2\pi k T}$$

- Pela equação há 2 variáveis para mudar as populações
 - T
 - H_0
- Diminuir T :
 - piora solubilidade
 - aumenta viscosidade do solvente (sinais largos)
 - “congela” algum processo dinâmico
- Aumentar o H_0 :
 - aumenta gap entre os níveis de energia
 - aumenta a diferença entre as populações
 - maior intensidade

População dos níveis de energia em função do campo

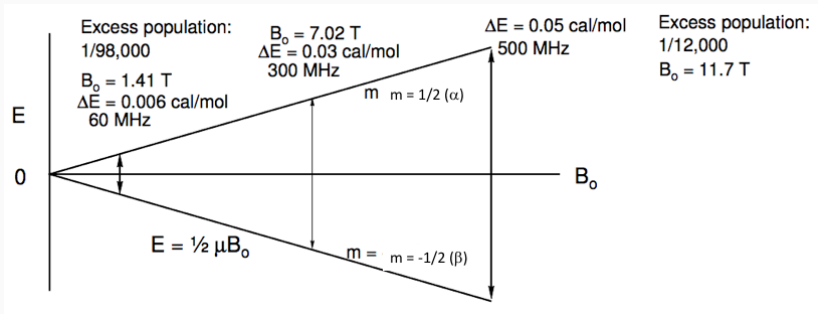


Figura 6: População em função de H_0 .

Mecanismos de Relaxação

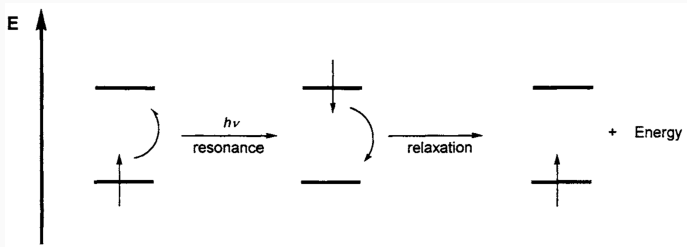


Figura 7: Processo de relaxação.

- Após a excitação dos núcleos
 - há a perda de energia
 - as populações voltarão ao equilíbrio térmico
- Há vários processos de perda de energia
 - chamado de relaxação
 - importante processo
- Relaxação
 - determina a qualidade de um espectro
 - tempo de aquisição
 - largura dos sinais
 - facilidade em observar o núcleo de interesse
- Mecanismos de relaxação
 - spin-rede T_1 (relaxação longitudinal)
 - rede = agregados de átomos ou molécula em solução
 - spin-spin T_2 (relaxação transversal)

Mecanismos de Relaxação

- Spin-rede T_1

- transferência de energia dos núcleos excitados para a rede da vizinhança
- movimentos de rotação de translação de espécies da rede com $\mu \neq 0$
 - movimentos associados com a flutuação do campos magnéticos
- se a $\nu_{rede} = \nu$
 - transferência de energia para energia cinética e térmica da rede
- varia com o tipo de núcleo e ambiente
- em líquidos $T_1 = 10^{-2} - 10^2$ s
- compostos orgânicos $T_1 < 1$ s

- Spin-spin T_2

- transferência de energia entre núcleos em precessão
- determina a largura natural dos sinais no espectro
 - impurezas magnéticas nas amostras (espécies paramagnéticas)

Relaxação e a qualidade do sinal no espectro

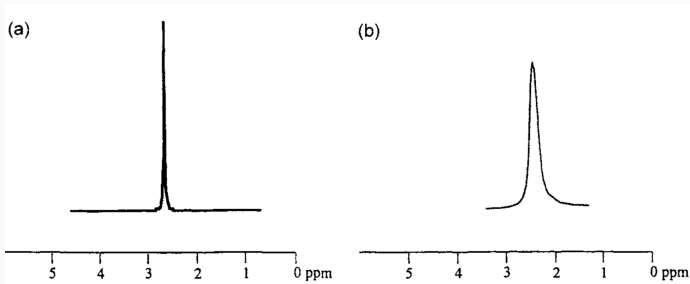


Figura 8: Formato dos sinais: **(a)** relaxação T_2 longa; **(b)** relaxação T_2 curta.

Relaxação e a qualidade do sinal no espectro

- Relaxação:
 - curta
 - picos **largos** e pouco intensos
 - longa
 - picos **intensos** e finos
- Relação entre tempo e largura de sinal
 - princípio da incerteza de **Heisenberg** (produto das incertezas)
 - $\Delta E \Delta t$ é maior ou igual a uma constante. Fiquemos só com igual.
 - lembrando: $\Delta E = h \Delta \nu$

$$\Delta E \Delta t = \frac{h}{2\pi}$$

$$h \Delta \nu \Delta t = \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{\Delta t 2\pi}$$

Instrumentação

Tipos de espectrômetros

- Há dois tipos de espectrômetros
 - Onda contínua (CW)
 - Transformada de Fourier (FT)
- Requisitos básicos para aparelho de alta resolução
 - magneto para gerar um H_0 homogêneo e estático
 - gerador de rádio-frequência
 - receptor de rádio-frequência
 - detector
- Espectromêtro CW (sweep)
 - composto irradiado com rádio-frequência constante
 - variação do H_0
 - um a um os ^1H são levados à ressonância
 - 5 min para obtenção de um espectro

Espectrômetro de onda contínua

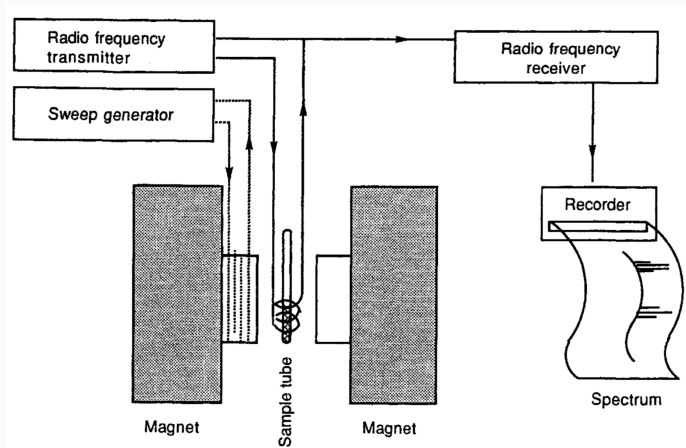


Figura 9: Diagrama esquemático de um espectrômetro de RMN de onda contínua.

- Espectromêtro FT
 - amostra colocada em um campo H_0 homogêneo e constante
 - supercondutores para gerar altos H_0
 - *shim* para ajustar a homogeneidade
 - razão entre H_0 e transmissor de radio-frequência deve ser constante
 - *locking* do aparelho com um forte e fino sinal que compensa a variação do H_0 com o tempo (*drift*)
 - usado o sinal do ^2D
 - amostra irradiada com pulso de curta duração e de alta potência
 - excitação de todos os ^1H de uma só vez
 - $\Delta\nu = \frac{1}{\Delta t 2\pi}$ (Heisenberg!)
 - 2 – 3 s para obter um espectro
 - aumento da sensibilidade pela obtenção de milhares de espectros
 - obtenção de FID (*Free Induction Decay*)
 - $FID(t) = \text{sen}(\omega_0 t)e^{-t/T_2}$
 - aplicação da FT para obter o espectro

Aquisição de sinal em um espectrômetro de FT

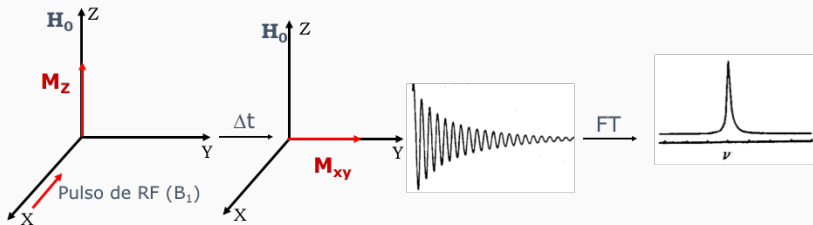


Figura 10: Diagrama esquemático da aquisição de sinal em espectrômetro de RMN de FT.

Espectrômetro de transformada de Fourier

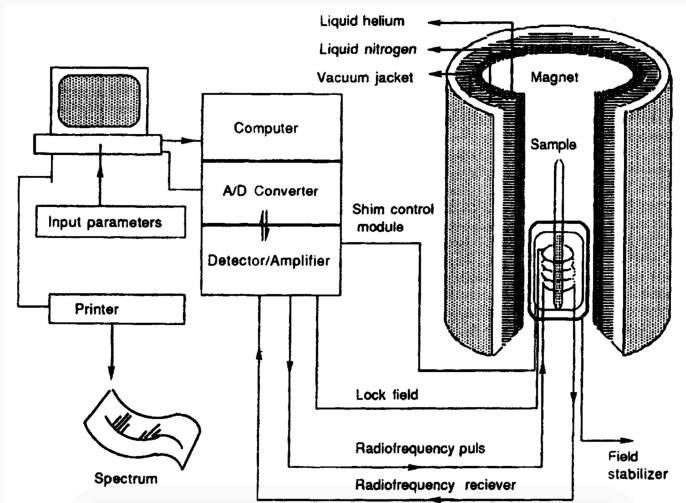


Figura 11: Diagrama esquemático de um espectrômetro de RMN de FT.