1 Relaxação em RMN

A diferença muito pequena de energia entre os estados α e β de uma orientação de spin nuclear em um campo magnético resulta em uma população excessiva muito pequena de núcleos estado fundamental em relação aos estados excitados (geralmente menos de 1 em cerca de 10000 moléculas). Para muitos núcleos, a relaxação, ou seja, o retorno do estado de spin de maior energia (excitado) para o estado de spin de menor energia (fundamental), é um processo muito lento, com meias-vidas da ordem de 0,1 a 100 segundos para um núcleo com spin $\boldsymbol{I} = {}^1\!/_2$, principalmente de compararmos isso com micro, pico e femtossegundos para relaxar transições eletrônicas e vibracionais. Deste modo, é muito fácil saturar uma transição de RMN, ou seja equalizar populações de estado excitado e fundamental, perdendo a detecção áreas ou regiões de certos sinais.

As linhas de RMN são extremamente finas e próximas (em termos energéticos) em comparação com métodos espectroscópicos de alta energia. Tanto que o aumento da incerteza de Heisenberg, que é uma função da vida útil de um determinado estado de energia e, assim das taxas de relaxação, é uma característica dominante em muitos espectros de RMN, podendo limitar a capacidade de medir e interpretar espectros. Quando a relaxação é muito rápida, as linhas de RMN são largas, e a constante de acoplamento J pode não ser resolvida, sendo difícil ou impossível de detectar em alguns casos.

O sucesso de muitos experimentos multipulsos, especialmente espectros 2D e 3D, depende crucialmente da consideração apropriada dos tempos de relaxação.

1.1 Mecanismos de Relaxação T1 e T2

Dois tipos ou mecanismos de relaxação estão presentes na RMN. Spin-rede T1, que é conhecido como relaxação longitudinal ou relaxação na direção z; e o Spin-Spin T2, também chamado de relaxação transversal ou relaxação no plano xy.

A relaxação T1 corresponde ao processo de estabelecer, ou restabelecer a distribuição populacional normal dos estados de spin α e β no campo magnético. Já T2 é a perda de coerência de fase entre os núcleos, e este é menor ou igual a T1 (R - taxa de relaxação, $R2 = 1/T2, R2 \leq R1$). Isto se dá pois o retorno da magnetização para a direção z causa inerentemente a perda de magnetização no plano xy. A largura da linha de um sinal de RMN é determinada por T2. Assim, um T2 curto significa linhas mais largas ($\nu_{1/2} = {}^1\!/_{\pi T2}$, $\nu_{1/2}$ - largura a meia altura). A taxa máxima de repetição durante a aquisição de um sinal de RMN é governada por T1, pois um T1 curto significa que a magnetização se recupera mais rapidamente e um espectro pode ser adquirido em menos tempo.

1.2 Alargamento de sinais na RMN - Relaxação T1 e T2

Algumas fontes que provocam alargamento nos sinais:

1. Problemas instrumentais

- sintonização da sonda
- tubo NMR malformado

2. Problemas de amostra:

   - não homogenidade da amostra - baixa solubilidade, partículas sólidas
   - gradientes de temperatura na amostra
   - impurezas paramagnéticas

3. **Relaxação T1**

   - ganho e perda de magnetização na direção z
   - linhas largas especificadas pelo Princípio da Incerteza de Heisenberg
   - tempo de vida inerente dos estados de spin (a largura real é governada por T2)
   - maioria dos spin $sfrac12$, T2 está entre 0,2 e 50 segundos.

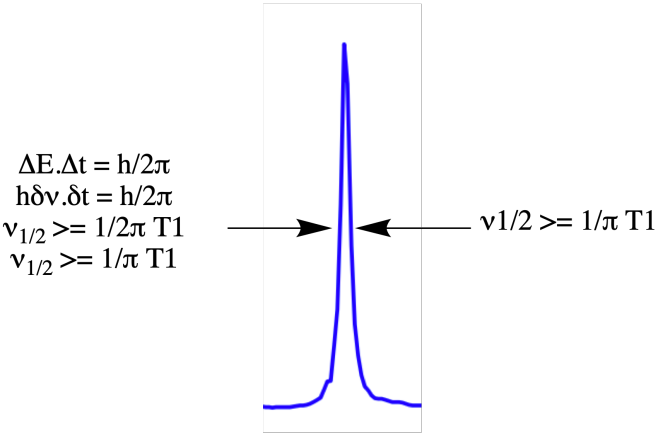
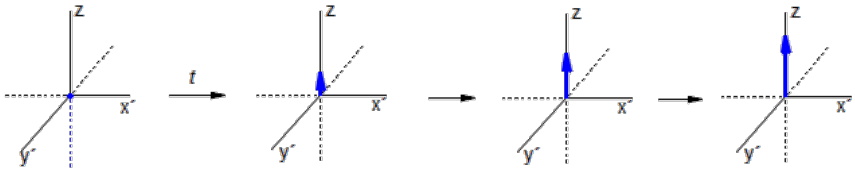
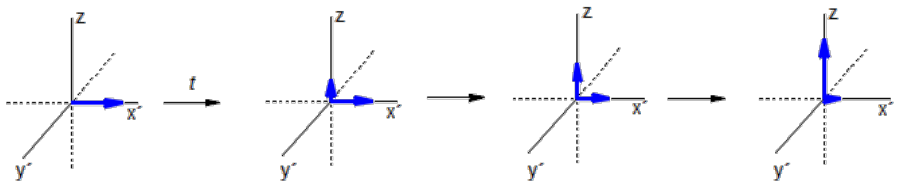


Figura 1: Largura do sinal devido a impurezas paramagnéticas é um caso especial de relaxação por T1

Colocando uma amostra no campo magnético estabelece-se o equilíbrio de Boltzmann entre os estados de spin α e β, com uma constante de equilíbrio é de primeira ordem $k = {}^{1}/_{T1}, M_z = M_\infty(1 - e^{-t/T1})$.



Assim aplica-se um pulso de 90°, deixando o sistema de spins retornar ao equilíbrio térmico em que a magnetização encontra-se no eixo z: $M_z = M_\infty(1 - e^{-t/T1})$



A taxa de relaxação espontânea dos estados de spin nuclear é quase nula. A relaxação T1 é causada por campos magnéticos transitórios (geralmente devido ao movimento molecular) na frequência de precessão de Larmour. Na maioria das situações, a relaxação T1 é ideal se a taxa média de reorientação molecular no espaço estiver na frequência de precessão de Larmour. Em líquidos com baixa viscosidade à temperatura ambiente, as taxas médias de rotação molecular são várias ordens de magnitude superiores a ν_0. Deste modo, apenas uma fração muito pequena dos movimentos está na frequência adequada, acarretando a uma relaxação muito ineficiente (T1 longo). Para moléculas grandes e soluções mais viscosas, os movimentos moleculares são mais lentos resutando em uma relaxação mais eficientes (T1 curto). Contudo, em algum momento, os movimentos moleculares médios se tornam mais lentos que ν_0 e T1 se torna mais longo novamente (Figura 2).

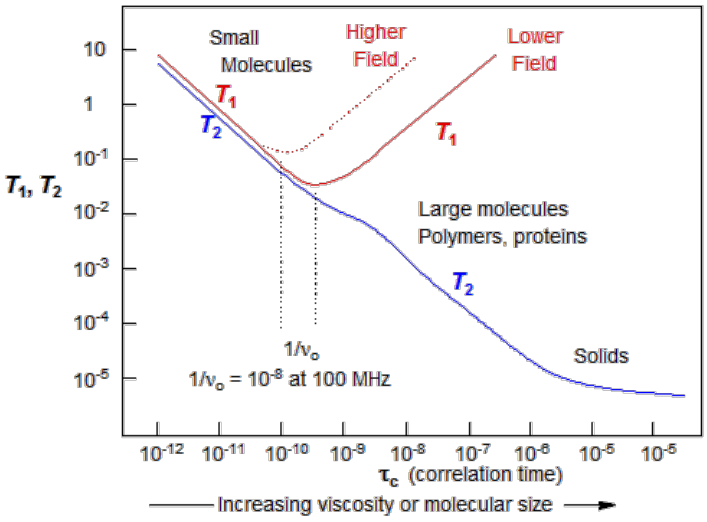
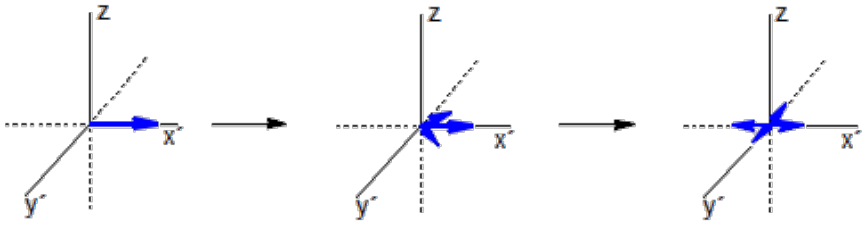


Figura 2: Comportamento de T1 e T2 em função do tempo de correlação para núcleos com spin $sfrac12$ relaxando pelo mecanismo Dipolo-Dipolo. τ = Tempo de correlação molecular: o tempo em média que a molécula leva para rotacionar um radiano (adaptado de Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound "Efeitos de Relaxamento na Absorção por Ressonância Magnética Nuclear" Physical Review 1948, 73, 679-746)

4. **Relaxação T2**

Alargamento dos sinais se deve ao tempo de vida da coerência de spins: ganho e perda de magnetização na direção x, y. Sendo $\nu_{1/2} = {}^1/_{\pi}T2 \quad T2 \leq T1$.

Para ^{1}H, T2 tem um valor entre 1 e 10 segundos. $T2 = 1s, \nu_{1/2} = {}^1/_{\pi} = 0,3Hz$ ou $T2 = 10s, \nu_{1/2} = {}^1/_{10\pi} = 0,03Hz$



A relaxação T2 é causada por campos magnéticos transitórios (geralmente devido ao movimento molecular) em qualquer frequência. Deste modo, o T2 diminui à medida que as velocidades de reorientação molecular diminuem (Figura 2).

T2 também é causada pela troca de mudanças de deslocamento químico ou constantes de acoplamento devido à troca química ou interconversão de conformações. O alargamento de linha devido à troca química fornece uma ferramenta importante para medir as velocidades de uma variedade de processos moleculares.

Uma terceira fonte de relaxação T2 é a interconversão dos estados de spin de um núcleo quadrupolar quando o núcleo se encontra acoplado.