

Tesis de Posgrado

Estudio de doble y triple resonancia magnética nuclear

Etcheverry de Milou, Marta I.

1981

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Etcheverry de Milou, Marta I.. (1981). Estudio de doble y triple resonancia magnética nuclear. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1685_EtcheverrydeMilou.pdf

Cita tipo Chicago:

Etcheverry de Milou, Marta I.. "Estudio de doble y triple resonancia magnética nuclear". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1981.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1685_EtcheverrydeMilou.pdf

1685

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Física, Laboratorio de RMN

Estudio de Doble y Triple
Resonancia Magnética Nuclear

Marta I. Etcheverry de Milou

Trabajo de Tesis presentado para optar al Título de
Doctor en Ciencias Físicas

- 1 9 8 1 -

1685
g = 2

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente:

Al Dr. V. J. Kowalewski, Director del Laboratorio de RMN, por el invaluable apoyo científico y humano que me brindara durante el transcurso de esta Tesis.

A la Dra. M. C. de Achterberg, Directora de Tesis y muy querida amiga, que alentó e hizo posible este trabajo, especialmente en sus comienzos, época de las mayores dudas e incertidumbres.

Al Sr. J. Palverde, por su amable y desinteresada colaboración en los gráficos.

A la Sra. M. A. Tancredi, por la dedicación y cariño con que realizó la tarea de pasar a máquina esta Tesis.

A todos aquellos, que no he de nombrar, pero que de muchas formas y sobre todo con su afecto, me acompañaron en este esfuerzo.

RESUMEN

En esta Tesis se analizan los diversos métodos de Resonancia Múltiple usados en la determinación de los signos relativos de las constantes de acoplamiento spin-spin J .

Uno de los métodos de Doble Resonancia, llamado INDOR, presenta en ciertos casos espectros anómalos que impiden su uso en la de terminación de signos.

Se propone un modelo teórico sencillo de INDOR, cuya aplicación al caso AX se detalla. Los resultados obtenidos, comparados con las mediciones realizadas muestran un buen acuerdo y permiten explicar las anomalías observadas. Se determinan las condiciones para un INDOR óptimo, útil en la determinación de signos.

La generalización del modelo a un caso más complejo AX_3 también muestra una correcta concordancia con los resultados experimentales.

En ciertos casos en que hay una sola constante J aislada dentro de un sistema multinuclear la Doble Resonancia no permite la determinación del signo de la misma y se usa la Triple Resonancia. Se propone un nuevo tipo de experiencia de Triple Resonancia, que se llamó TINDOR (Tickled INDOR) que permite resolver el problema de los signos de las constantes J , con ciertas ventajas sobre otro tipo de experiencia de Triple Resonancia ya conocida (Doble Tickling).

Se aplicaron los resultados anteriores a un caso particular de cuatro spins determinándose el signo buscado.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I:	
LA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	
1.1. Introducci3n b3sica	3
1.2. An3lisis cl3sico de la RMN	4
1.3. Tratamiento cu3ntico b3sico de la RMN	10
1.4. Relajaci3n spin-red	12
1.5. Ecuaciones de Bloch	17
CAPITULO II:	
ESPECTROS DE RMN DE ALTA RESOLUCION	
2.1. Generalidades	20
2.2. Hamiltoniano	20
2.3. C3lculo del espectro de Alta Resoluci3n	27
2.4. Espectro AB	35
CAPITULO III:	
DETERMINACION DE LOS SIGNOS RELATIVOS DE LAS CONSTANTES J	
3.1. Generalidades	42
3.2. Experiencias de Doble Resonancia	45
3.3. Desacople. Desacople parcial 6 Selectivo	46
3.4. Tickling	52
3.5. INDOR	57
CAPITULO IV:	
TICKLING Y DESACOPLE	
4.1. Generalidades	60
4.2. Hamiltoniano de spin de Doble Resonancia	60
4.3. C3lculo del espectro de Doble Resonancia en el caso AX	63
4.4. Desacople	69
4.5. Tickling sim3trico	70

CAPITULO V:

INDOR

5.1. Generalidades	73
5.2. Explicación cualitativa del INDOR de un sistema AX	73
5.3. Redistribución de Poblaciones. Ecuación Maestra	78
5.4. Circuito equivalente de Bloch. Caso AX	81
5.5. Consideraciones sobre espectros INDOR	85
5.6. Modelo de Espectros INDOR	89
5.7. Modelo INDOR en un sistema de dos spines $\frac{1}{2}$ acoplados	91
5.8. Resultados teóricos y experimentales	97
5.9. Conclusiones en el caso de dos spines acoplados	109
5.10. Modelo INDOR en sistemas AX _n	110

CAPITULO VI:

TRIPLE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

6.1. Generalidades	112
6.2. Estudio experimental de TINDOR en sistemas AMX	115
6.3. Espectros TINDOR en un sistema ABCX	128
6.4. Conclusiones	135

CAPITULO VII:

METODO DE DETECCION DEL ESPECTROGRAFO UTILIZADO

7.1. Resumen	137
7.2. Solución de las ecuaciones de Bloch en el caso de H_0 fijo y rf ω_1 variable	138
7.3. Registro gráfico en el caso de H_0 fijo y rf ω_1 variable	140
7.4. Soluciones de las ecuaciones de Bloch en el caso de modulación del campo H_0 ($H_0 + H_m \cos \omega_m t$)	143
7.5. Registro gráfico en el caso de modulación de H_0	145
7.6. Registro gráfico en Doble y Triple Resonancia	151

CONCLUSIONES	154
--------------	-----

REFERENCIAS	158
-------------	-----

INTRODUCCION

La Resonancia Magnética Nuclear permite obtener información sobre procesos a nivel molecular. Mucha de esta información se puede concluir a partir de los espectros directos de RMN. (1,2,3).

Sin embargo, a veces es necesario recurrir a técnicas más elaboradas, para hallar la información buscada (17).

La Resonancia Múltiple (Doble, Triple,..) constituye una técnica adicional en RMN y el estudio de sus espectros agrega información útil e imposible de obtener a partir de la resonancia simple.

El caso de la determinación de signos relativos de las constantes de acoplamiento spin-spin indirecto J , es un ejemplo claro de lo dicho antes. Es imposible obtener esta información a partir de un espectro directo de RMN (13).

Existen sí diversas técnicas de Doble Resonancia que en general permiten obtenerla. Entre estas, las más importantes son: Desacople Parcial, Tickling e INDOR. Hay estudios teóricos de Desacople Parcial (18,19) y de Tickling (22,24,27). No así del INDOR, del cual habitualmente se da una explicación cualitativa (26).

En estudios hecho sobre Espectros INDOR, se encontraron anomalías (30), que no se pueden explicar con el simple análisis cualitativo y que en muchos casos impiden usar el INDOR en la determinación de signos de las constantes de acoplamiento J .

Se propone en esta Tesis un modelo sencillo del INDOR, con la idea de poder explicar los cambios observados en los Espectros

y para tratar de determinar las condiciones experimentales óptimas para un INDOR útil en la determinación de signos buscada.

El modelo consiste esencialmente en superponer los efectos de Tickling y de Redistribución de Poblaciones, con la simplificación de suponer los efectos independientes.

Existen ciertas sustancias particulares en las cuales un cierto spin nuclear se acopla con uno sólo de todos los restantes spines nucleares del sistema (molécula) en las que la aplicación de la Doble Resonancia no permite la determinación del signo relativo de la constante J de ese acoplamiento. Se aplica en esos casos la Triple Resonancia llamada Doble Tickling (35). Ella ha sido usada en la determinación de signos relativos de las constantes J en un sistema de tres spines AMX ($J_{AX} = 0$; $J_{AM} \neq 0$; $J_{MX} \neq 0$).

Se presenta en esta Tesis otro tipo de Triple Resonancia que se denominó TINDOR (Tickled INDOR) y que muestra ventajas sobre el Doble Tickling.

Se aplicó el TINDOR en la determinación de signos relativos de las constantes J en un caso más general de cuatro spines acoplados ABCX, resultando J_{AX} del mismo signo que J_{EC} , J_{PX} y J_{CX} . ($J_{AB} = J_{AC} = 0$).

En la detección de todos los espectros se usó el método de modulación de campo magnético (37) para generar las radiofrecuencias requeridas.

CAPITULO I

La Resonancia Magnética Nuclear1.1. Introducción Básica

El fenómeno de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) aparece en sistemas que poseen momento magnético y momento angular. El término "resonancia", implica que se sintoniza el aparato de medición con alguna frecuencia natural del sistema, que en este caso es la correspondiente a la precesión giromagnética del momento magnético nuclear, alrededor de un campo magnético estático externo. Las frecuencias típicas en RMN están en la región de las radiofrecuencias. La resonancia magnética brinda información sobre procesos a nivel atómico y molecular.

Considérese un núcleo que posea un momento magnético $\vec{\mu}$ y un momento angular \vec{J} paralelos:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad 1.1.1$$

γ es un escalar, llamado relación giromagnética de unidad rad/sp. Gauss.

En la teoría cuántica $\vec{\mu}$ y \vec{J} son tratados como operadores. Se define un operador de spin \vec{I} adimensional, tal que:

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \quad 1.1.2$$

El módulo al cuadrado de \vec{I} , $(\vec{I})^2$ tiene autovalores $I(I+1)$ donde I toma valores enteros ó semienteros. Cualquier componente de \vec{I} (por ejemplo I_z) conmuta con $(\vec{I})^2$ y entonces se pueden

especificar simultáneamente autovalores de $(\vec{J})^2$ y de I_z , que se llaman $I(I + 1)$ y m respectivamente. m puede tomar $2I + 1$ valores.

Ambos tratamientos de la RMN, el clásico y el cuántico, se mostrarán brevemente a continuación.

1.2. Análisis clásico de la RMN

El campo \vec{H} ejerce una cupla sobre el momento magnético $\vec{\mu}$ de valor $\vec{\mu} \wedge \vec{H}$. Debido a la existencia de \vec{J} el sistema se comporta como un giróscopo. La ecuación que cumple el momento magnético resulta:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{H}$$

Reemplazando \vec{J} a partir de la ecuación 1.1.1 puede escribirse

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \gamma \vec{H} \quad 1.2.1$$

Esta ecuación puede resolverse por métodos standard de ecuaciones diferenciales, según la dependencia de \vec{H} con el tiempo, pero en el caso en que dicha dependencia es armónica es usual para resolverla pasar a un sistema de coordenadas rotantes.

Si los versores del sistema rotante, rotan con frecuencia angular $\vec{\Omega}$ resulta (1):

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{rot}} + \vec{\Omega} \wedge \vec{\mu} \quad 1.2.2$$

Reemplazando $\frac{d\vec{\mu}}{dt}$ a partir de la ecuación 1.2.1 en 1.2.2 y

reordenando resulta:

$$\left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{rot}} = \vec{\mu} \wedge (\gamma \vec{H} + \vec{\Omega}) \quad 1.2.3$$

Definiendo:

$$\vec{H}_{\text{efect}} = \vec{H} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad 1.2.4$$

se obtiene:

$$\left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{rot}} = \vec{\mu} \wedge \gamma \vec{H}_{\text{ef}} \quad 1.2.5$$

Para el caso particular de $\vec{\mu}$ en un campo estático

$$\vec{H} = H_0 \hat{k}_0 \quad 1.2.6$$

$$\text{y si se elige } \vec{\Omega} = -\gamma H_0 \hat{k}_0 \quad 1.2.7$$

resulta reemplazando las ecuaciones 1.2.6 y 1.2.7 en 1.2.4 que $\vec{H}_{\text{ef}} = 0$ y la ecuación 1.2.5 es:

$$\left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{rot}} = 0$$

Por lo tanto $\vec{\mu}$ es constante en este sistema rotante. El movimiento con respecto al sistema fijo (laboratorio) es entonces el de un vector de amplitud constante que rota con $\vec{\Omega} = -\gamma H_0 \hat{k}_0$, ó sea que $\vec{\mu}$ rota alrededor del eje \hat{k}_0 (fig. 1.1)

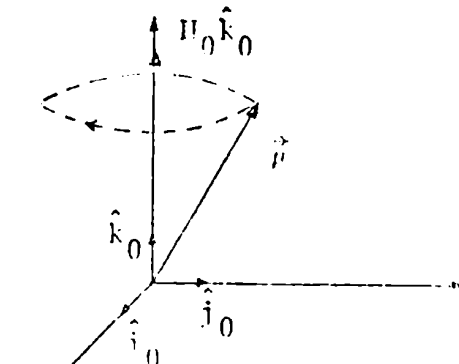


Fig. 1.1

La frecuencia angular de precesión γH_0 es la llamada frecuencia de Larmor y es una frecuencia natural característica del sistema.

Para obtener el fenómeno de resonancia, se agrega otro campo magnético, perpendicular a $H_0 \hat{k}_0$, dependiente del tiempo, que rota en sentido anti-horario, de frecuencia angular de rotación $\vec{\omega} = -\omega \hat{k}_0$

$$\vec{H}_1(t) = H_1 (\cos \omega t \hat{i}_0 - \text{sen } \omega t \hat{j}_0) \quad 1.2.8$$

La ecuación 1.2.1 es ahora:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \gamma [H_0 \hat{k}_0 + \vec{H}_1(t)]$$

y en un sistema rotante con $\vec{\Omega} = -\omega \hat{k}_0$ la ecuación 1.2.5 es:

$$\left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{rot}} = \vec{\mu} \wedge \gamma \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} + H_1 \hat{i} \right] \quad 1.2.9$$

En este sistema rotante se elimina la dependencia temporal de H_1 , ya que desde él el vector \vec{H}_1 , que rota a igual frecuencia, se ve fijo y en dirección del versor \hat{i} rotante.

Puede reescribirse 1.2.9 definiendo un \vec{H}_{ef} , en forma análoga a la hecha en 1.2.4

$$\vec{H}_{\text{ef}} = \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} + H_1 \hat{i} \quad 1.2.10$$

y entonces 1.2.9 resulta, como antes:

$$\left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{rot}} = \vec{\mu} \wedge \gamma \vec{H}_{\text{ef}}$$

El \vec{H}_{ef} en el sistema rotante elegido resulta constante y, de acuerdo al resultado obtenido en el ejemplo anterior, ello

implica que en el sistema rotante, $\vec{\mu}$ precesiona alrededor del \vec{H}_{ef} con frecuencia angular de módulo $\gamma \vec{H}_{ef}$ (fig. 1.2)

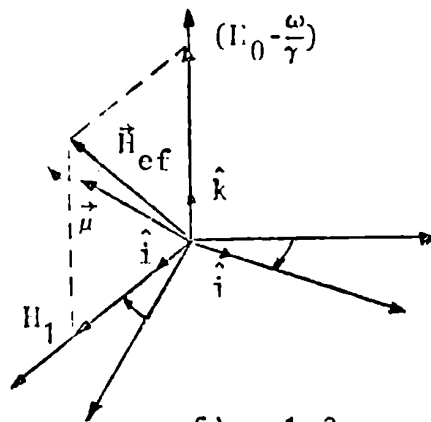


fig. 1.2

Se puede ver, analítica y experimentalmente, que sólo se obtiene resonancia con la presencia de un campo $\vec{H}_1(t)$ que rote en igual sentido que la precesión de Larmor. Si bien en la experiencia de Laboratorio se coloca un campo oscilante en dirección x , se estudia sólo el efecto de la componente de Fresnel, que está circularmente polarizada en el sentido de la precesión de Larmor.

Si la frecuencia angular de rotación $\vec{\omega}$ de esta componente cumple:

$$\vec{\omega} = -\gamma H_0 \hat{k} \quad 1.2.11$$

se produce la condición de resonancia, en la cual resulta, según la ecuación 1.2.1:

$$\vec{H}_{ef} = H_1 \hat{i}$$

y $\vec{\mu}$ en el sistema rotante precede alrededor de $H_1 \hat{i}$ con frecuencia angular de módulo γH_1 . Si inicialmente $\vec{\mu}$ es paralelo a \hat{k} , en condición de resonancia, rota alrededor de $H_1 \hat{i}$ perpendicularmente a dicho campo, en el plano \hat{j}, \hat{k} pasando periódicamente de la posición \hat{k} a la $-\hat{k}$ (fig. 1.3).

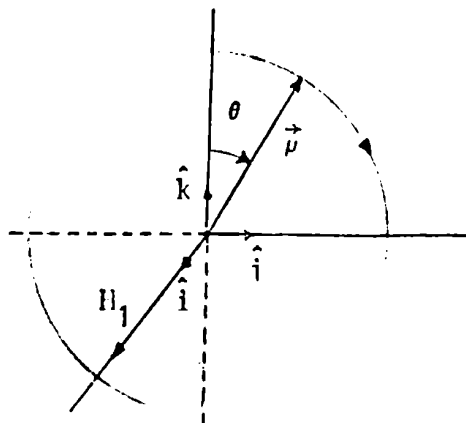


fig. 1.3

Con este modelo clásico, no se puede explicar la absorción neta de energía del campo rotante, que el sistema efectivamente hace. En las condiciones iniciales supuestas, al alejarse $\vec{\mu}$ de \hat{k} , aumenta el ángulo θ (fig. 1.3) y la energía potencial magnética cambia. Sin embargo, toda la energía necesaria para separar $\vec{\mu}$ de $H_0 \hat{k}$, es devuelta en un ciclo completo, al retornar $\vec{\mu}$ a su posición paralela a $H_0 \hat{k}$, no habiendo entonces absorción neta de energía, sino mas bien un juego alternado de recepción y entrega de energía.

Si se quiere describir el movimiento de $\vec{\mu}$, en resonancia, desde un sistema fijo (laboratorio), basta superponer el movimiento hallado en el sistema rotante (fig. 1.3), el movimiento de rotación del mismo respecto al sistema fijo. El movimiento resultante

se muestra en la fig.1.4. La frecuencia angular del movimiento alrededor de \hat{k} es γH_0 (cc. 1.2.11), que en el caso de protones es tal que $\gamma H_0/2\pi = 60$ MHz y resulta mucho mayor que la frecuencia angular del movimiento que tiende a separar $\vec{\mu}$ de $H_0 \hat{k}$, que es γH_1 (el orden de $\gamma H_1/2\pi$ usado comunmente es 0.1 Hz). Por lo tanto, resulta un tipo de movimiento como el indicado en la fig. 1.4 donde:

$$\theta = \gamma H_1 t \quad \text{y} \quad \psi = -\gamma H_0 t.$$

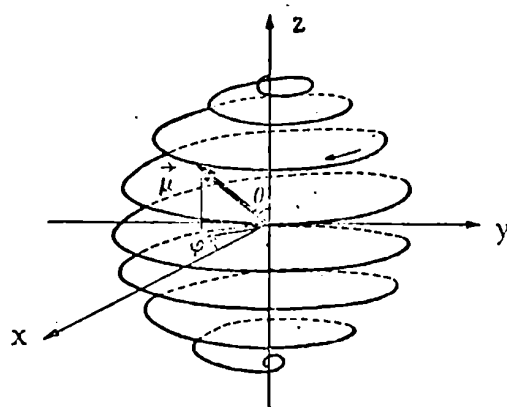


fig. 1.4

En el tratamiento clásico presentado, no se incluyó ninguna interacción ni entre los spines nucleares ni con el medio, ya que se trató el caso de un spin aislado.

En el caso de N núcleos por unidad de volumen, se define una magnetización nuclear total por unidad de volumen \vec{M} . Bloch (2) planteó ecuaciones fenomenológicas para \vec{M} , incluyendo los procesos de interacción con el medio. Aunque en principio estas ecuaciones fueren simplemente postuladas, se verifica que su solución reproduce muchas de las propiedades de los experimentos de RMN. Se presentarán luego de la descripción cuántica de la resonancia y de la definición de red o reservorio que ayudarán a comprender mejor el sentido de dichas ecuaciones.

1.3. Tratamiento cuántico básico de la RMN

La aplicación de un campo magnético \vec{H} a un núcleo con momento magnético $\vec{\mu}$ produce clásicamente una energía de interacción $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$. Resulta entonces, en lenguaje cuántico, un Hamiltoniano muy simple:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

Si $\vec{H} = H_0 \hat{k}$ y reemplazando $\vec{\mu}$ a partir de la ecuación 1.1.1:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad 1.3.1$$

cuyos autovalores son:

$$E = -\gamma \hbar H_0 m \quad 1.3.2$$

$m = I, I-1, \dots, -I$

La idea es ahora detectar la presencia de este grupo de

niveles por alguna forma de absorción espectral. Para satisfacer la conservación de energía, la interacción debe ser dependiente del tiempo y con una frecuencia angular tal que:

$$\hbar\omega = \Delta E$$

La interacción debe tener algún elemento de matriz no nulo que una los estados inicial y final.

Para producir la resonancia se aplica un campo magnético alterno perpendicular al campo estático; $2H_1 \cos \omega t \hat{i}$. El término perturbativo que se debe agregar al hamiltoniano es:

$$\mathcal{H}_p = -\gamma \hbar 2H_1 I_x \cos \omega t \quad 1.3.3$$

Por la teoría usual de probabilidades de transición (3), este campo puede dar lugar a transiciones inducidas entre m y m' correspondiendo a emisión o absorción con probabilidad $P_{mm'}$,

$$P_{mm'} = \gamma^2 H_1^2 |\langle m' | I_x | m \rangle|^2 \delta(\nu_0 - \nu) \quad 1.3.4$$

donde δ es la función de Dirac.

Esto predice un espectro de líneas de absorción ó emisión infinitamente angostas. En la práctica las líneas son ensanchadas por diversos factores (que no se pueden justificar con este modelo de un núcleo aislado). Se introduce entonces en forma semiempírica una función forma Lorentziana de línea $g(\nu)$ (4):

$$g(\nu) = \frac{2 T_2}{1 + 4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 T_2^2} \quad 1.3.5$$

donde:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

$\nu_0 = \omega_0/2\pi$ es la frecuencia central de resonancia

T_2 : tiempo de relajación transversal

T_2 se puede hallar empíricamente a partir de la forma de la línea observada de resonancia.

En todo el desarrollo de esta Tesis se usan frecuencias angulares ω o frecuencias $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$.

La ecuación 1.3.4 resulta ahora:

$$P_{mm'} = \gamma^2 \hbar^2 I_1^2 |\langle m' | I_x | m \rangle|^2 g(\nu) \quad 1.3.6$$

Ya que $\langle m' | I_x | m \rangle = 0$ excepto si $\Delta m = \pm 1$, resulta que las transiciones permitidas lo serán sólo entre niveles adyacentes, resultando:

$$h\omega = \gamma \hbar H_0$$

Es decir que se producen transiciones y por lo tanto, absorción ó emisión de energía del campo alterno, cuando este oscila con la frecuencia natural del sistema γH_0 , hecho que se había obtenido clásicamente como condición de resonancia en 1.2.11.

Respecto a la probabilidad de emisión espontánea de radiación, ella resulta despreciable frente a la inducida. (5)

1.4. Relajación spin-red

Hasta aquí se analizó cuanticamente un núcleo aislado. La muestra macroscópica en la cual se quiere observar resonancia es un sistema de núcleos que interactúan con los demás grados de libertad moleculares: traslacionales, vibracionales, etc. Al

conjunto de estos grados de libertad se los denomina red ó reservorio.

Por simplicidad se considera un sistema de spines $1/2$ y se mostrará la necesidad de introducir el concepto de red para que exista absorción neta, estacionaria. Dados N núcleos por unidad de volumen es necesario especificar el número de núcleos en los estados $+1/2$ y $-1/2$ y que se llaman N_+ y N_- respectivamente (fig. 1.5)

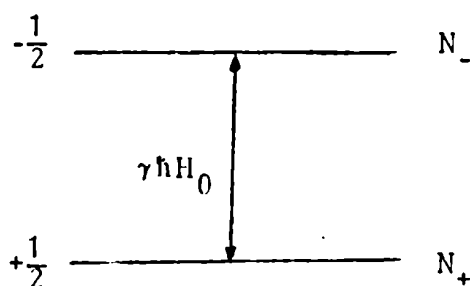


fig. 1.5

El número total de núcleos es constante ($N = N_+ + N_-$), pero la aplicación del campo magnético de radio frecuencia (rf) produce cambios en N_+ y N_- como consecuencia de la transición inducida. Si se llama $W_{- \rightarrow +}$ y $W_{+ \rightarrow -}$ a las probabilidades por unidad de tiempo (segundo) de inducir transiciones entre estados, la ecuación diferencial de la población N_+ es:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{- \rightarrow +} - N_+ W_{+ \rightarrow -} \quad 1.4.1$$

En forma más general las W 's se llamaron $P_{mm'}$, en 1.3.6;

$$P_{mm'} = \Gamma_{m'm}$$

Por lo tanto:

$$W_{++-} = W_{--+} = W$$

Entonces la ecuación 1.4.1 es:

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \quad 1.4.2$$

Si se introduce la variable $n = N_+ - N_-$ resulta:

$$\left. \begin{aligned} N_+ &= \frac{1}{2} (N+n) \\ N_- &= \frac{1}{2} (N-n) \end{aligned} \right\} \quad 1.4.3$$

y reemplazando en 1.4.1:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad 1.4.4$$

cuya solución es:

$$n = n(0)e^{-2Wt} \quad 1.4.5$$

Esta ecuación indica que la diferencia de población n tiende a desaparecer como consecuencia de las transiciones inducidas. La absorción de energía por segundo es:

$$\frac{dE}{dt} = N_+ \hbar\omega - N_- \hbar\omega = n\hbar\omega \quad 1.4.6$$

o sea que para tener absorción neta debe ser $n \neq 0$.

Si $n < 0$ (estado superior más poblado que el inferior), el sistema entrega energía en lugar de recibir. Si la ecuación 1.4.4 fuera correcta, la absorción resonante de energía se detendría al cabo de un tiempo t y desaparecería al igualarse las poblaciones de los niveles ($n = 0$). Es necesario postular un mecanismo para inducir transiciones entre N_+ y N_- que evite la

anulación de n y permita la absorción continua de energía ó sea la detección de una señal. Este mecanismo provendrá del acoplamiento de los spines a algún otro sistema (red ó reservorio).

Se llama W_{\uparrow} a la probabilidad/sg de transición, debida a este acoplamiento, entre los estados $S = 1/2 \rightarrow S = -1/2$, y W_{\downarrow} a la probabilidad/sg de transición de $S = -1/2 \rightarrow S = 1/2$. Se acostumbra referirse a ellas como probabilidades de transición térmicas o de relajación.

En presencia de H_0 (sin campo de rf) y considerando sólo la interacción con la red, la ecuación para N_{\pm} es, ahora:

$$\frac{dN_{\pm}}{dt} = N_{\mp} W_{\downarrow} - N_{\pm} W_{\uparrow} \quad 1.4.7$$

En el estado estacionario $\frac{dN_{\pm}}{dt} = 0$, y por lo tanto:

$$\frac{N_{-}^0}{N_{+}^0} = \frac{W_{\uparrow}}{W_{\downarrow}} \quad 1.4.8$$

Como en el equilibrio termodinámico las poblaciones relativas $\frac{N_{-}^0}{N_{+}^0}$ corresponden a la temperatura T de la red con la cual están intercambiando energía, resulta:

$$\frac{N_{-}^0}{N_{+}^0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-\gamma \hbar H_0/kT} \quad 1.4.9$$

reemplazando en 1.4.8:

$$\frac{W_{\downarrow}}{W_{\uparrow}} = e^{\gamma \hbar H_0/kT} \quad 1.4.10$$

Si se reemplazan las ecuaciones 1.4.3 en 1.4.7 se obtiene:

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \quad 1.4.11$$

que se puede reescribir así:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad 1.4.12$$

donde

$$n_0 = N \frac{(W_{\downarrow} - W_{\uparrow})}{(W_{\downarrow} + W_{\uparrow})} \quad \text{y: } \frac{1}{T_1} = (W_{\uparrow} + W_{\downarrow})$$

cuya solución es:

$$n = n_0 + (n - n_0)_{t=0} e^{-t/T_1}$$

n_0 representa la diferencia de población cuando hay equilibrio térmico y T_1 es un tiempo característico, asociado a la aproximación al equilibrio.

La diferencia entre el exceso de población n y su valor en el equilibrio n_0 es reducida en un factor e , al cabo de un tiempo T_1 , que se llama: tiempo de relajación de spin-red o longitudinal.

Si se combinan las ecuaciones 1.4.4 y 1.4.12, se tendrá en cuenta tanto las probabilidades de transición inducidas por el campo magnético como las provenientes de transiciones térmicas ó de relajación, resultando:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad 1.4.13$$

En el estado estacionario:

$$n = \frac{n_0}{1 + 2W T_1} \quad 1.4.14$$

Si $2\pi T_1 \ll 1$, $n \simeq n_0$ y la absorción de energía del campo alterno no perturba a las poblaciones, que continúan entonces en sus valores de equilibrio.

La absorción de energía por segundo es:

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_0\hbar\omega \frac{W}{1+2\pi T_1} \quad 1.4.15$$

Como W es proporcional a H_1^2 (ecuación 1.3.6) se puede aumentar la potencia absorbida por los núcleos, aumentando la amplitud H_1 , siempre que se cumpla que $2\pi T_1 \ll 1$. Si $2\pi T_1 > 1$ esto no es más cierto, y la potencia absorbida se estaciona pese a un aumento de H_1 , efecto conocido como saturación. Para evitar la saturación debe ser $H_1 \leq 10^{-5}$ Gauss, o sea para protones y expresado en rad/sg, $\gamma H_1 \leq 10^{-1}$ rad/sg. o en Hz, $\frac{10^{-1}}{2\pi} H_1 \simeq 0.01$ Hz

1.5. Ecuaciones de Bloch

La ecuación para el movimiento de un spin nuclear en presencia de un campo magnético \vec{H} fué presentada en 1.2.1. Sumando ecuaciones de ese tipo (y sin incluir los procesos de relajación) para todos los núcleos por unidad de volumen (N), resulta para la magnetización \vec{M} :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \wedge \vec{H}) \quad 1.5.1$$

En presencia de $\vec{H} = H_0 \hat{k}$ resulta:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma H_0 M_y \quad 1.5.2$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma H_0 M_x \quad 1.5.3$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0 \quad 1.5.4$$

Sin embargo, por analogía con la ecuación 1.4.12, que sí incluye relajación spin-red, en presencia de $H_0 \hat{k}$ ($\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}$) y recordando que $M_z = \gamma \frac{\hbar}{2} n$ parece razonable escribir:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad 1.5.5$$

Comparando con la ecuación 1.5.4, se observa como queda modificada por la relajación spin-red.

Por otro lado, para expresar el hecho experimental de que en el equilibrio térmico, bajo un campo estático, la magnetización tiende a ser paralela a $H_0 \hat{k}$, es decir que M_x y M_y tienden a anularse, parece también lógico agregar a las ecuaciones 1.5.2 y 1.5.3, además del efecto de la cupla producida por $H_0 \hat{k}$, algún término de decaimiento. Resulta entonces:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma H_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad 1.5.6$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma H_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad 1.5.7$$

Se introduce un tiempo T_2 diferente al T_1 . Es razonable que, en principio, el decaimiento de M_z (llamado longitudinal) sea diferente al de M_x y M_y (denominado transversal), si se piensa que, contrariamente al longitudinal, el transversal conserva la energía en el campo estático, o sea no está asociado a una transferencia de energía entre el sistema de spines y la red.

El postulado de que el decaimiento sea exponencial es arbitrario aunque se verifica, como se dijo antes, que las soluciones de las ecuaciones de Bloch reproducen muchos resultados experimentales en RMN.

En el caso de agregarse a $H_0 \hat{k}$ un campo magnético dependiente del tiempo $\vec{H}_1(t)$, resulta: $\vec{H} = H_0 \hat{k} + \vec{H}_1(t)$ y las ecuaciones 1.5.5, 1.5.6 y 1.5.7 serán:

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\vec{M} \wedge \vec{H})_z + \frac{M_0 - M}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (\vec{M} \wedge \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (\vec{M} \wedge \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad 1.5.8$$

Estas ecuaciones fueron propuestas primero por Bloch (2) y son las así llamadas ecuaciones de Bloch. Ellas juegan un papel importante en la comprensión del fenómeno de resonancia, ya que prevén una manera muy simple de introducir el fenómeno de relajación.

El T_1 que aparece en las ecuaciones es el mismo que el que aparece en la ecuación 1.4.12, estando por lo tanto vinculado al intercambio de energía entre los spins y la red, y como corresponde al decaimiento de M_z , suele llamárselo de spin-red ó longitudinal.

T_2 se llama, por corresponder al decaimiento exponencial de M_x y M_y , tiempo de relajación transversal.

CAPITULO II

Espectros de RMN de Alta Resolución2.1. Generalidades

El conjunto de transiciones entre los niveles nucleares origina el Espectro de RMN. Para predecir las transiciones y calcular las frecuencias e intensidades de las líneas como lo indica la mecánica cuántica, se debe plantear el Hamiltoniano adecuado.

2.2. Hamiltoniano

En líneas generales, al hamiltoniano simple que le corresponde a un sólo núcleo en presencia de $H_0 \hat{k}$: $\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z$ habrá que agregarle, cuando se trata de un sistema de núcleos, términos provenientes del entorno molecular.

Generalmente, el factor que más modifica el entorno magnético de un núcleo es el campo debido a los momentos magnéticos de núcleos vecinos en posiciones fijas, como ocurre en los sólidos. En este caso diferentes núcleos, en lugar de experimentar el mismo campo $H_0 \hat{k}$, experimentan diferentes campos (campos locales) y la resonancia ocurre entonces sobre un rango de frecuencias, resultando un ensanchamiento de las líneas (ensanchamiento dipolar, típicamente 10^4 Hz en el caso de protones).

En líquidos y gases, debido a los movimientos moleculares rápidos (10^{12} Hz) de gran magnitud y carácter al azar, estos campos se promedian a cero y ello se traduce en un espectro de

líneas de resonancia muy angostas ya que prácticamente desaparece el ensanchamiento dipolar.

El segundo efecto proveniente del entorno, corresponde a los electrones que rodean al núcleo. Si un átomo o una molécula es colocada en un campo magnético, se induce un movimiento orbital en sus electrones (Teorema general de Larmor). Estos electrones moviéndose constituyen corrientes efectivas dentro de la molécula (diamagnetismo) y producen un campo magnético local \vec{H}_{10c} sobre el núcleo, que resulta proporcional a H_0 (6)

$$\vec{H}_{10c_i} = -\vec{\sigma}_i H_0 \hat{k}$$

donde:

$\vec{\sigma}_i$: tensor de apantallamiento de segundo rango, adimensional e independiente de H_0 .

En líquidos y gases (debido a que están sometidas a movimientos muy rápidos) las moléculas sienten un apantallamiento medio:

$$\sigma_i = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

σ_i es la llamada constante de apantallamiento, y entonces:

$$\vec{H}_{10c_j} = -\sigma_i H_0 \hat{k} \quad 2.2.1$$

Si se colocan P núcleos de factor giromagnético γ_j , en presencia del campo $H_0 \hat{k}$, cada uno experimentará un campo dado por:

$$\vec{H} = H_0 \hat{k} + \vec{H}_{10c_j} = H_0 (1 - \sigma_j) \hat{k}$$

y el hamiltoniano será:

$$\mathcal{H}(0) = -\hbar \sum_{i=1}^P \gamma_i (1 - \sigma_i) H_0 I_z(i)$$

P: número de núcleos magnéticos en la molécula (suele ser un número pequeño). Uno, en el caso más simple. Del orden de 10 en el caso de las moléculas habitualmente estudiadas.

Si en lugar de expresar el hamiltoniano en energías se lo hace en hz, se obtiene:

$$\mathcal{H}(0) = - \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^P \gamma_i (1 - \sigma_i) H_0 I_z(i) \quad 2.2.2$$

La frecuencia de resonancia para el núcleo i resulta

$$\nu_i = \frac{\gamma_i}{2\pi} (1 - \sigma_i) H_0 \quad 2.2.3$$

En general no es σ_i sino δ_i (corrimiento químico) el parámetro que se determina en RMN, que es el corrimiento relativo respecto a la posición de una línea de referencia.

$$\delta_i = \frac{\nu_R - \nu_i}{\nu_R} \quad 2.2.4$$

Como referencia se usa una línea producida por un núcleo de la misma especie que aquellos cuya resonancia se desea medir ($\gamma_R = \gamma_i$), por ello la ecuación 2.2.4 se puede reescribir, reemplazando en ella la ecuación 2.2.3

$$\delta_i = \frac{\sigma_i - \sigma_R}{1 - \sigma_R}$$

La ventaja de medir δ_i y no σ_i es que resulta independiente de H_0 , permitiendo la comparación de estos parámetros cuando provienen de mediciones hechas a diferentes campos H_0 , por diferentes investigadores.

δ_i se suele medir en partes por millón (ppm)

Como σ_R es mucho menor que 1, se puede escribir, muy aproximadamente:

$$\delta_i = \sigma_j - \sigma_R \quad 2.2.5$$

Cuando dos o más núcleos de la misma especie (igual γ) dentro de una molécula, experimentan el mismo apantallamiento σ y dan lugar por lo tanto a resonancia en una única posición, se los llama magnéticamente equivalentes.

El espectro más simple de RMN se obtiene de moléculas que contienen una sola especie de núcleos magnéticos equivalentes, obteniéndose entonces una sola línea. Ejemplo: el benceno C_6H_6 .

Para una dada especie de núcleos con diferentes σ (núcleos no equivalentes), resultarán resonancias en diferentes partes del espectro para cada posición químicamente diferente. En tales casos suele definirse:

$$\delta \text{ (Hz)} = (\sigma_i - \sigma_j) \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad 2.2.6$$

donde σ_i y σ_j corresponden a los apantallamientos de dos núcleos no equivalentes, y se lo llama corrimiento químico expresado en Hz. En esta Tesis, cuando se hable de corrimientos químicos se referirá a este corrimiento expresado en Hz, que si bien no tiene la ventaja del anterior, ya que depende de H_0 , permite (de acuerdo a su magnitud respecto a otro parámetro aún no definido J) la clasificación del tipo de espectro a obtener.

Los primeros espectros con líneas separadas, de núcleos no equivalentes en una misma molécula, fueron hechos en alcoholes (7). El alcohol etílico CH_3CH_2OH es el que habitualmente

sirve de ejemplo.

La resonancia protónica consiste de tres "líneas" de intensidades relativas 3 : 2 : 1.

Hay en esta molécula tres tipos de protones:

3 protones equivalentes del grupo metilo $C H_3$

2 protones equivalentes del grupo metileno $C H_2$

1 protón del grupo oxidrilo $O H$

En condiciones de baja resolución, un espectro de RMN de esta sustancia aparece así: (fig. 2.1 a)

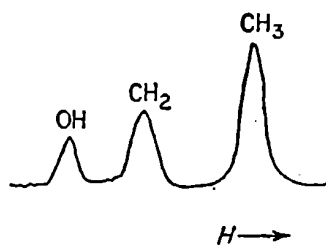


fig. 2.1 a

Esta estructura fina observada se explica por los diferentes apantallamientos que experimenta cada tipo de protones.

En líquidos se encontró que con ciertas sustancias y con mejor homogeneidad de campo, se obtenían más líneas de las que se esperaban según las consideraciones sobre núcleos no equivalentes dadas arriba. Se obtuvieron, por ejemplo, conjuntos de señales que tenían estructura de multipletes y además la separación entre las líneas del multiplete era independiente del campo H_0 . En el caso del alcohol etílico, en condiciones de mayor homogeneidad de campo, el espectro que presenta es el indi

cado en la fig. 2.1 b

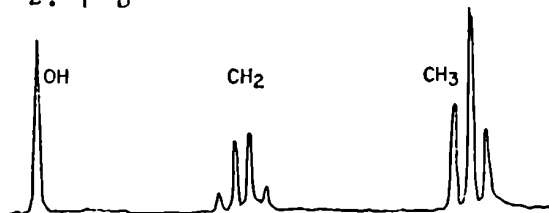


fig. 2.1 b

Sobre la base de una serie de resultados se propuso (8,9) que estos multipletes podían explicarse agregando al Hamiltoniano un término de interacción entre spins nucleares del tipo:

$$J_{ij} \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j)$$

independiente de la temperatura (10) y del campo exterior aplicado (11).

J_{ij} es la constante de acoplamiento spin-spin entre los núcleos i, j medida en Hz.

En el caso de un conjunto de núcleos:

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_i \sum_{j < i} J_{ij} \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j)$$

Contrariamente a la interacción directa entre dipolos, esta interacción no se promedia a cero cuando las moléculas rotan y por lo tanto su efecto se observa en los líquidos. El orden de magnitud de J es de aproximadamente 10 Hz.

La interpretación física de estas interacciones fué dada primero por Ramsey y Purcell (12) quienes mostraron que aparecen a partir del acoplamiento indirecto entre los spins nucleares, a través de los electrones de las moléculas. La estructura

de multipletes observada experimentalmente es producida por el acoplamiento J. En ciertos casos (espectros de primer orden) este efecto se traduce en el espectro en que la separación entre las líneas del multiplete es simplemente J y en el caso más general esta separación dependerá de J y de los corrimientos químicos.

Se observó experimentalmente que la interacción spin-spin indirecta entre núcleos equivalentes de un mismo grupo, no dan lugar a multipletes. Ejemplo: benceno ó metilo aislado.

El hamiltoniano completo será entonces, para líquidos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}$$

donde:

$$\mathcal{H}^{(0)} = - \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_i (1-\sigma_i) H_0 I_z(i)$$

2.2.7

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_i \sum_{j < i} J_{ij} \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j)$$

Se está ahora en condiciones de definir el término; "Espectro de RMN de Alta Resolución" como el espectro obtenido en líquidos, bajo condiciones de resolución tales que se puedan distinguir líneas provenientes de núcleos situados en sitios no equivalentes de una misma molécula y una estructura de multiplete debida a la interacción spin-spin indirecta.

Los espectros de muestras sólidas, por otro lado, debido a la interacción dipolar directa de los spines nucleares, dan lugar a señales muy anchas y se acostumbra denominarlos "Espectros de Banda Ancha".

Conviene recordar, cuando se dice hamiltoniano completo, que en realidad le falta el término perturbativo (ecuación 1.3.3), que según la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo no contribuye, en primera aproximación, a los niveles de energía (y por lo tanto al espectro), sino que da lugar a las transiciones inducidas. Por ello, y a los efectos del cálculo del espectro, se lo llama completo, ya que incluye las dos interacciones principales provenientes del entorno molecular.

2.3. Cálculo del espectro de Alta Resolución

Cálculo de un Espectro en el caso de P núcleos de spin 1/2 a partir del hamiltoniano propuesto \mathcal{H}

1) Se parte de un conjunto de 2^P funciones de base, productos del tipo:

$$\psi_n = \alpha \alpha \beta \dots \alpha$$

Si los núcleos fueran independientes, en presencia del campo magnético externo, éstas serían funciones de onda estacionarias, pero $\mathcal{H}^{(1)}$ causa mezcla entre las diferentes funciones producto.

Como las ψ_n son ortogonales entre sí, las funciones de en da estacionarias correctas ϕ_n son combinaciones lineales de es tos productos, que diagonalizan el hamiltoniano \mathcal{H} .

$$\phi_q = \sum_m a_{qm} \psi_m \quad q = 1, \dots, 2^P$$

donde los a_{qm} cumplen:

$$\sum_n H_{mn} a_{qn} = E_q a_{qm} \quad 2.3.1$$

$$H_{mn} = \langle \psi_m | \mathcal{H} | \psi_n \rangle$$

La condición de normalización de las funciones de onda implica que los a_{qm} deben cumplir también:

$$\sum_m a_{qm}^* a_{qm} = 1$$

2) Las energías E_q se hallan como solución de la ecuación secular:

$$|H_{mn} - E_q \delta_{mn}| = 0 \quad 2.3.2$$

$$\delta_{mn} = 1 \quad m = n$$

$$\delta_{mn} = 0 \quad m \neq n$$

A partir de las ecuaciones planteadas 2.3.1 y 2.3.2, se calculan los autovalores E_q y las autofunciones ϕ_q .

La ecuación 2.3.2, de orden 2^{Γ} , puede ser factorizada en un número de ecuaciones de orden menor si se clasifican las funciones de base producto de acuerdo a $F_z = \sum_i I_z(i)$. Todas las funciones producto son autofunciones de este operador y cada una corresponde a un valor definido de F_z . No hay elementos de matriz

(2) H_{mn} fuera de la diagonal entre funciones base correspondientes a diferentes valores de F_z . Entonces la matriz de elementos H_{mn} resulta factorizada en submatrices, cuyo orden se puede obtener a partir del triángulo de Pascal:

N° spines										
1		1		1			(dos submatrices de orden 1)			
2		1		2		1	(tres submatrices de ordenes 1, 2 y 1)			
3		1		3		3	1		
4		1		4		6	4	1	
5		1		5		10	10	5	1	etc.

Ejemplo: si se trata de dos spines $1/2$, $F_z = 1, 0, -1$, siendo las autofunciones de base $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, y $\beta\beta$, la matriz de 4×4 resulta:

	0	0	0
0			0
0			0
0	0	0	

La ecuación 2.3.2 se factoriza en $P+1$ ecuaciones, correspondiente a todos los valores posibles de F_z .

Otra factorización importante puede realizarse, en un alto grado de aproximación, en el caso en que haya más de una especie nuclear en el sistema (se define en tal caso un F_z para cada especie $F_z(X)$, $F_z(Y)$, ...), ó haya núcleos de la misma especie con corrimientos químicos muy grandes comparados con las constantes de acoplamiento J . Esta simplificación ocurre ya que los elementos de matriz entre funciones provenientes de núcleos de diferente especie ó de núcleos equivalentes con $\delta \gg J$ (llamados elemen

tes de matriz mezcla de funciones) son mucho menores que la correspondiente diferencia entre los elementos de matriz diagonales de \mathcal{H} . En tales casos se desprecian los elementos de matriz mezcla, quedando sólo los elementos diagonales.

En el caso de núcleos diferentes especies (no equivalentes) la componente total de spin es $F_z = F_z(X) + F_z(Y) + \dots$ y, en buena aproximación, ocurren mezclas sólo entre funciones producto que correspondan a los mismos valores de cada uno de los $F_z(X)$, $F_z(Y)$,... ya que la magnitud de los elementos fuera de la diagonal entre funciones con diferente $F_z(X)$, $F_z(Y)$,... es del orden de la constante de acoplamiento (usualmente 100 Hz) y resulta mucho menor que la diferencia entre los correspondientes elementos diagonales, que están dados principalmente por la diferencia entre las frecuencia de resonancia de cada especie (usualmente del orden de los MHz).

Entonces, para 2 núcleos de diferentes especies, por ejemplo, las mezclas entre $\alpha\beta$ y $\beta\alpha$ son despreciables y las funciones de onda estacionarias son simplemente las funciones de onda de base $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ y $\beta\beta$.

El mismo argumento se aplica a núcleos de igual especie, pero con $\delta \gg J$. En esos casos los elementos mezcla son del orden de J (< 1 Hz) y la diferencia entre los elementos diagonales del orden de los 100 Hz.

3) Los elementos de matriz de $\mathcal{H}^{(0)}$ entre funciones de base producto son:

$$\begin{aligned}
 H_{mm}^{(0)} &= \langle \psi_m | \mathcal{H}^{(0)} | \psi_m \rangle = \\
 &= - \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_i H_i [I_z^{(i)}]_m
 \end{aligned}$$

$$H_{mn}^{(0)} = 0 \quad m \neq n$$

donde $H_j = H_0(1 - \sigma_j)$

Los de $\mathcal{H}^{(1)}$ son:

$$H_{mm}^{(1)} = \langle \psi_m | \mathcal{H}^{(1)} | \psi_m \rangle = \frac{1}{4} \sum_i J_{ij} T_{ij}$$

$$H_{mn}^{(1)} = \langle \psi_m | \mathcal{H}^{(1)} | \psi_n \rangle = \frac{1}{2} U J_{ij} \quad m \neq n$$

$T_{ij} = 1$ ó -1 según i y j sean paralelos ó antiparalelos en ψ_m
 $U = 1$ si ψ_m difiere de ψ_n en un intercambio de spin i
 y j ó 0 en todo otro caso.

4) El número de transiciones posibles se obtiene a partir de la regla de selección:

$$\Delta F_z = \pm 1$$

Un caso importante es el de moléculas simétricas. Puede demostrarse que, en ese caso, sólo pueden ocurrir transiciones entre funciones de la misma simetría.

Cuando varias especies nucleares están presentes, las transiciones están permitidas sólo entre funciones que difieren en

uno sólo de los $F_z(X)$, $F_z(Y)$, ... ya que cada estado entre los que se produce la transición, corresponde a valores definidos del F_z de cada especie y en alta aproximación la regla $\Delta F_z = \pm 1$ corresponde en estos casos a que uno sólo de los F_z cambie en ± 1 . Si se trata de $\Delta F_z(X) = \pm 1$, se llama a esa transición, transición X.

5) Las intensidades centrales de las líneas provenientes de las transiciones permitidas, se hallan como el cuadrado del elemento de matriz de la componente x del momento angular total.

Las simplificaciones que resultan en los casos de núcleos de diferentes especies ó con corrimientos químicos grandes, hacen a los espectros de tales sistemas más fáciles de interpretar. En esos casos, el espectro se llama espectro de primer orden. Este nombre proviene de la teoría de perturbaciones independiente del tiempo.

$$\text{Si: } \mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}$$

y $\mathcal{H}^{(1)}$ es considerada la perturbación, los autovalores E_n de \mathcal{H}

$$\mathcal{H} \phi_n = E_n \phi_n$$

serán:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} - E_n^{(2)}$$

donde:

$E_n^{(0)}$ es el autovalor de $\mathcal{H}^{(0)}$, $\mathcal{H}^{(0)} \psi_n = E_n^{(0)} \psi_n$

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n | \mathcal{H}_1 | \psi_n \rangle \quad (\text{corrección de 1er. orden})$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m | \mathcal{H}_1 | \psi_n \rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0} \quad (\text{corrección de 2do. orden})$$

Si

$$|\langle \psi_m | \mathcal{H}_1 | \psi_n \rangle| \ll (E_m^0 - E_n^0)$$

Se desprecia $E^{(2)}$ y se deja E_n hasta primer orden, ó sea:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$$

El espectro que se obtiene a partir de las transiciones que, según las reglas de selección se produce entre estos niveles, se llama espectro de primer orden y es sencillo de calcular. En el caso de dos núcleos de diferente especie o de igual especie pero $\delta \gg J$ el hamiltoniano resulta:

$$\mathcal{H} = -\frac{\gamma_1}{2\pi} (1-\sigma_1) H_0 I_z(1) - \frac{\gamma_2}{2\pi} (1-\sigma_2) H_0 I_z(2) + J_{12} \vec{I}(1) \cdot \vec{I}(2)$$

Las autofunciones de base producto se hacen autofunciones de $F_z(1) = I_z(1)$ y $F_z(2) = I_z(2)$ separadamente y sólo ocurren transiciones entre $\Delta F_z(1) = \pm 1$ y $\Delta F_z(2) = \pm 1$ llamándose unas transiciones 1 y las otras 2.

El elemento:

$$\langle \psi_{m_1 m_2} | \vec{I}(1) \cdot \vec{I}(2) | \psi_{m_1 m_2} \rangle = m_1 m_2$$

y la energía del estado correspondiente a m_1, m_2 será en primer orden:

$$E_{m_1 m_2} = -\nu_1 m_1 - \nu_2 m_2 + J_{AX} m_1 m_2$$

donde

$$\nu_1 = \frac{\gamma_1}{2\pi} (1-\sigma_1)H_0 \quad \text{y} \quad \nu_2 = \frac{\gamma_2}{2\pi} (1-\sigma_2)H_0$$

Las frecuencias de las transiciones 1 ($\Delta m_1 = \pm 1$) serán:

$$\Delta E_1 = \nu_1 - J_{12} m_2$$

m_2 puede tomar los valores -1 y $+1$.

Por lo tanto se observarán dos líneas 1, separadas en J_{12} alrededor de ν_1 .

Analogamente se obtienen dos líneas 2, separadas en J_{12} .

En el caso de P_1 núcleos equivalentes del tipo 1 y spin I_1 interactuando con P_2 núcleos del tipo 2, con spin I_2 , la señal 1 tendrá $(2 P_2 I_2 + 1)$ componentes y la señal 2 tendrá $(2 P_1 I_1 + 1)$.

Para más de dos grupos equivalentes, resulta por extensión (4) que las líneas 1, estarán en

$$\Delta E_1 = \nu_1 - \sum_i J_{1i} m_i$$

donde m_i es el valor de la componente $F_z = \sum_{i=1} I_z(i)$. La suma se extiende sobre el resto de los grupos.

En algunos casos, recordando que el corrimiento químico depende del campo aplicado y J no, puede lograrse, aumentando H_0 , que se cumpla que $\delta \gg J$. (De ahí el interés práctico de trabajar a campos bien intensos).

Aunque, como hay un límite de campos a obtener en la práctica, no siempre se pueden simplificar espectros de este modo.

En general entonces, hay dos tipos de espectros: los de grandes corrimientos químicos y aquellos en los que el corrimiento es del orden de J .

Al describir un espectro, se usará la siguiente notación: las letras A,B,... (cercanas en el alfabeto) para núcleos no equivalentes de la misma especie, cuyo corrimiento químico es del orden de J ; las letras X,Y,... para otro conjunto, cuyas señales no están cercanas a las del grupo A,B,... ya sea por que pertenecen a otra especie o perteneciendo a la misma especie tienen un corrimiento químico respecto de otro grupo mucho mayor que J .

Todos los núcleos equivalentes (en una molécula) son descritos por la misma letra y el número de ellos se indica por un subíndice.

Como ejemplo del cálculo de un espectro se verá el de un sistema AB, dado que los resultados serán de utilidad posterior.

2.4. Espectro AB

Se trata de dos spines $1/2$ acoplados pertenecientes a la misma especie nuclear ($\gamma_A = \gamma_B$)

El hamiltoniano (2.2.7) en este caso es:

$$\mathcal{H} = -\nu_0(1-\sigma_A) I_z(A) - \nu_0(1-\sigma_B) I_z(B) + J \vec{I}(A) \cdot \vec{I}(B)$$

Se llama ν_{0A} y ν_{0B} respectivamente a:

$$\nu_{0A} = \nu_0(1-\sigma_A) ; \quad \nu_{0B} = \nu_0(1-\sigma_B)$$

donde:

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2H}$$

El conjunto de funciones de base producto es:

$$\psi_1 = \alpha\alpha \quad \psi_2 = \alpha\beta \quad \psi_3 = \beta\alpha \quad \psi_4 = \beta\beta$$

ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 y ϕ_4 son las autofunciones de \mathcal{H}

Se escribe:

$$\vec{I}(A) \cdot \vec{I}(B) = I_z(A) I_z(B) + \frac{1}{2}(I^+(A) I^-(B) + I^-(A) I^+(B))$$

Es claro que ψ_1 y ψ_4 son autofunciones (ϕ_1 y ϕ_4) de \mathcal{H} , con autovalores:

$$\frac{E_1}{h} = \nu_0(-1 + \sigma_A/2 + \sigma_B/2) + \frac{J}{4}$$

$$\frac{E_4}{h} = \nu_0(+1 - \frac{\sigma_A}{2} - \frac{\sigma_B}{2}) + \frac{J}{4}$$

Para obtener las otras energías y autovalores, es necesario resolver el siguiente determinante:

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{c} \alpha\beta \\ \psi_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} \alpha\alpha \\ \psi_2 \end{array} & \left| \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} \beta\alpha \\ \psi_3 \end{array} \\ \left[-\frac{\nu_0}{2} (\sigma_A - \sigma_B) - \frac{1}{4} J \right] - E & \frac{1}{2} J \\ \frac{1}{2} J & \left[\frac{1}{2} \nu_0 (\sigma_A - \sigma_B) - \frac{1}{4} J \right] - E \end{array} \right| = 0 \end{array}$$

Conviene hacer estas sustituciones:

$$\frac{1}{2} \nu_0 (\sigma_A - \sigma_B) = \frac{1}{2} \delta = C \cos 2\theta$$

$$\frac{1}{2} J = C \sin 2\theta$$

donde

$$C = \frac{1}{2} \sqrt{J^2 + \delta^2}$$

El determinante se escribe ahora:

$$\begin{vmatrix} -C \cos 2\theta - \frac{1}{4} J - E & C \sin 2\theta \\ C \sin 2\theta & C \cos 2\theta - \frac{1}{4} J - E \end{vmatrix} = 0$$

cuyas soluciones son los autovalores:

$$\frac{E_2}{h} = -\frac{1}{4} J - C$$

$$\frac{E_3}{h} = -\frac{1}{4} J + C$$

Las autofunciones respectivas resultan:

$$\phi_2 = \cos \theta \cdot \alpha\beta - \sin \theta \cdot \beta\alpha$$

$$\phi_3 = \sin \theta \cdot \alpha\beta + \cos \theta \cdot \beta\alpha$$

El diagrama de energías y transiciones (fig. 2.2) es

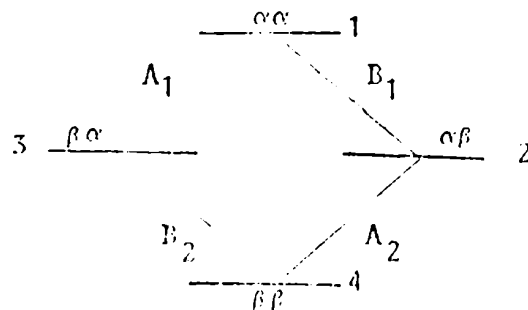


fig. 2.2

Las transiciones posibles (respecto a $\nu_0 - \frac{1}{2} \sigma_A - \frac{1}{2} \sigma_B$) y sus intensidades son (Tabla 1)

TABLA 1

Transición	Frecuencia	Intensidad
$4 \rightarrow 2$ (A_2)	$\frac{1}{2} J + C$	$1 - \text{sen } 2\theta$
$3 \rightarrow 1$ (A_1)	$-\frac{1}{2} J + C$	$1 + \text{sen } 2\theta$
$4 \rightarrow 3$ (F_2)	$\frac{1}{2} J - C$	$1 + \text{sen } 2\theta$
$2 \rightarrow 1$ (F_1)	$-\frac{1}{2} J - C$	$1 - \text{sen } 2\theta$

Las transiciones calculadas dan lugar a las líneas del espectro, cuya ubicación depende de los valores relativos de J y δ .

Se analizarán a continuación diversos casos:

- a) $J \simeq \delta$. El espectro esquemático será (fig. 2.3) (la asignación de líneas corresponde a $J > 0$)

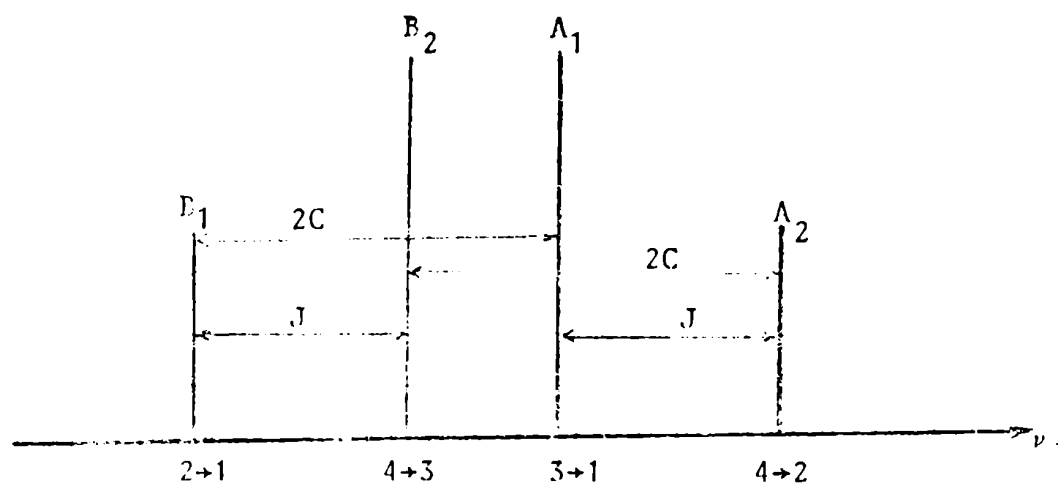


fig. 2.3

- 1) $J = 0$

sólo se ven dos líneas de igual intensidad, separadas en δ (fig. 2.4)

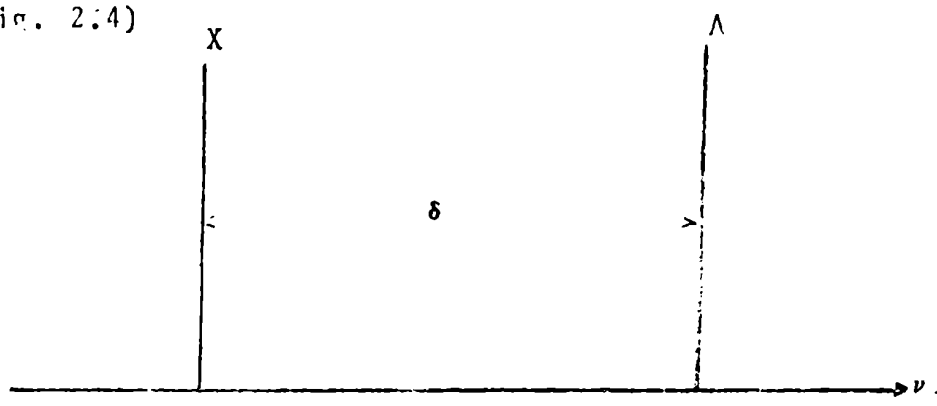


fig. 2.4

c) $J \ll \delta$ (se llama entonces ΛX)

Sólo efectos de perturbación de primer orden son importantes.

$$C \simeq \frac{1}{2} J \quad \text{sen } 2\theta = \frac{1}{2} \frac{J}{C} \ll 1$$

y entonces la Tabla 1 resulta

4 + 2 (Λ_2)	$\frac{1}{2} J + \frac{\delta}{2}$	1
3 + 1 (Λ_1)	$-\frac{1}{2} J + \frac{\delta}{2}$	1
4 + 3 (X_2)	$\frac{1}{2} J - \frac{1}{2} \delta$	1
2 + 1 (X_1)	$-\frac{1}{2} J - \frac{1}{2} \delta$	1

El espectro es (fig. 2.5)

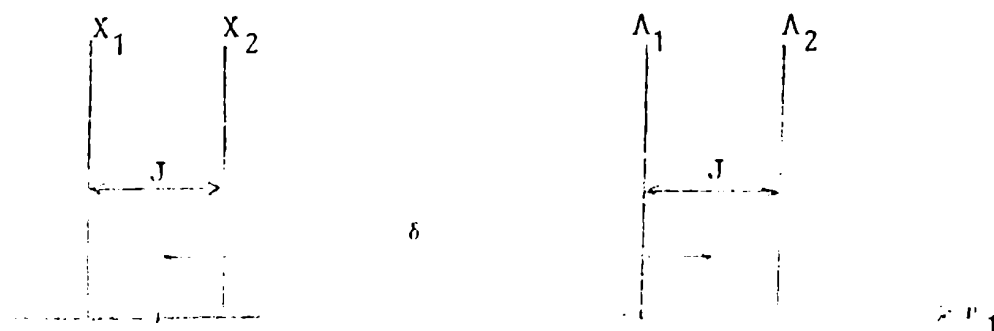


fig. 2.5

Cada línea del caso b) se desdobra por efecto del acoplamiento J .

d) $\sigma_A = \sigma_B$; $\delta = 0$; $J \neq 0$ (se trata de 2 núcleos equivalentes, con acoplamiento $J \neq 0$)

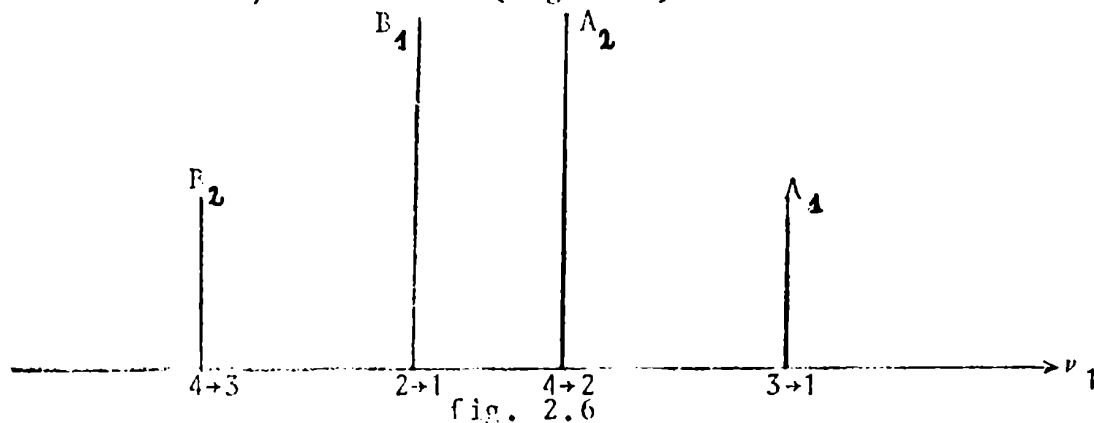
$$\cos 2\theta = 0; \quad \text{sen } 2\theta = 1; \quad C = 1/2 J$$

De acuerdo a la Tabla 1, las transiciones $4 \rightarrow 2$ y $2 \rightarrow 1$ desaparecen.

Las dos restantes se superponen en una sola línea central.

O sea, no hay ningún desdoblamiento producido por el acoplamiento J , cuando se trata de núcleos equivalentes.

Es importante notar, que a partir de la obtención experimental de un espectro AB como el indicado en a), se pueden obtener los módulos de J y δ solamente. El espectro calculado sería el mismo si $J < 0$, ya que simplemente cambiaría la asignación de las transiciones, resultando (fig. 2.6)



pero el aspecto que presentaría el espectro sería el mismo que para $J > 0$.

Por lo tanto, se concluye en este caso que del estudio de

un espectro directo de RMN, no se puede deducir el signo de J. (Salvo casos muy especiales de varios spins, por ejemplo piridina: $A_2 B_2 C$).

La demostración general de que los signos absolutos de las constantes J no se pueden obtener a partir de un espectro de RMN, fué hecha por Corio (13).

CAPITULO III

Determinación de los signos
relativos de las constantes J3.1. Generalidades

El problema que comunmente se plantea en RMN, es el de determinar, a partir de un cierto número de frecuencias e intensidades de transiciones observadas, los corrimientos químicos y las constantes de acoplamiento spin-spin, de la molécula bajo estudio.

La evaluación de estos parámetros, se vé a menudo complicada por factores tales como: el nivel de ruido (algunas líneas débiles se pierden) la superposición de líneas ó la enorme complejidad del especto.

En tales casos, es útil poder modificar el especto en forma controlada. Puede hacerse esto, por ejemplo, variando las condiciones experimentales cambiando el solvente, ó variando H_0 (cuyo efecto sobre el espectrofué analizado en el capítulo 2).

La Doble Resonancia Magnética Nuclear (y la Múltiple, en general) en sus varias formas, constituyen otro ejemplo y puede ser considerada como uno de los métodos más poderosos para obtener información adicional. En efecto, su uso ayuda en la interpretación de espectros complejos de Alta Resolución, permite la determinación de diagramas de energía y de los signos

relativos entre las constantes de acoplamiento spin-spin (14) que no se pueden obtener de un espectro directo de RMN. También permite la identificación de líneas no resueltas (15).

En los experimentos de Doble Resonancia, la resonancia magnética de un grupo (X) es observada por medio de un campo magnético de rf de amplitud H_1 y frecuencia ν_1 , mientras un segundo grupo de líneas (A), es irradiado con otro campo H_2 , ν_2 . Cuando la estructura de multiplete de X proviene del acoplamiento entre los dos grupos de núcleos resultan ciertas modificaciones en el espectro del grupo X.

En esta Tesis se centrará la atención en la determinación de signos relativos de las constantes, a partir de la Doble y Triple resonancia.

Las constantes J representan propiedades intrínsecas de moléculas. Los acoplamientos indirectos de spins nucleares tienen su origen en interacciones entre los núcleos y los electrones moleculares (en particular, entre el magnetismo nuclear y el spin de los electrones).

El estudio de las constantes J puede dar información acerca de cómo una perturbación magnética en una parte de la molécula es transmitida, vía las interacciones electrónicas, a otra parte de la misma.

Cualquier estimación teórica de las constantes J provee no sólo su magnitud sino también su signo absoluto. La determinación del signo de J proveerá entonces información de rele

vancia a las teorías de la estructura electrónica molecular.

El aspecto de un espectro de Alta Resolución de RMN es invariante frente a un cambio de signo de todas las constantes J (13). Lo mismo puede decirse de un espectro de Doble Resonancia (16).

Existen algunos complicados métodos ideados para la determinación de signos absolutos (17), métodos que sólo sirven para casos particulares.

En cambio, los signos relativos son más sencillos de determinar experimentalmente. La razón de ello es que la estructura del diagrama de niveles depende de los signos relativos de las constantes J y el problema de determinar los signos relativos, está entonces directamente relacionado a los problemas de asignaciones de líneas espectrales y determinación de diagramas de energía.

En sistemas con varias constantes J puede hallarse primero, el valor absoluto de una sólo de ellas luego, mediante técnicas más sencillas, hallar los signos relativos entre las constantes J y entonces obtener, conocido el valor absoluto de una de ellas, todos los otros valores absolutos.

Existen varios métodos de Doble Resonancia que han sido empleados en la determinación de signos relativos de las constantes J , de los cuales los más comunmente usados son:

- a) Desacople parcial o selectivo
- b) Tickling
- c) INDOE

Como se verá más adelante, en ciertos casos en que las técnicas de Doble Resonancia fallan, se puede recurrir para la determinación de signos relativos a la Resonancia Triple.

3.2. Experiencias de Doble Resonancia

Siguiendo a Kaiser (14) y Freeman (15) se distinguen dos tipos de experiencias:

$$1) \frac{\nu_2}{H_0} = \text{constante}, \quad \nu_1 \text{ variable}$$

La irradiación es aplicada a una posición espectral fija del grupo A mientras que con la frecuencia de observación ν_1 se barre la zona de las líneas X, para observar los resultados de la perturbación.

La amplitud de H_1 se mantiene usualmente tan pequeña como sea posible pero compatible con una buena relación señal-ruido.

La amplitud de H_2 puede ser variada y ello permite distinguir dos casos dentro de este tipo de experiencias:

$$a) \frac{\gamma H_2}{2\pi} > J$$

Se observa una fuerte perturbación de la estructura de multipletes del grupo observado (algunas líneas colapsan). En rigor produce una simplificación, ya que con H_2 suficientemente fuerte, la señal del grupo X aparece como si el grupo A no existiera. En estas condiciones la experiencia se llama de Desacople Total. Tratándose de varias constantes J, puede hacerse Desacople parcial ó selectivo haciendo que esta condición para H_2 se cumpla

sólo para algún J . En esta última técnica la que es útil es la determinación de signos relativos.

$$b) 1/T_2 \text{ (ancho de línea)} < \gamma H_2 < 2\pi J$$

Esta es la condición para la experiencia de Tickling, en la cual algunas líneas del multiplete observado se desdoblan.

El otro tipo de experiencia de Doble Resonancia es:

$$2) \frac{\nu_1}{H_0} = \text{constante, } \nu_2 \text{ variable}$$

La frecuencia de observación ν_1 se mantiene fija en la posición de una línea del grupo X, mientras que la de irradiación perturbante ν_2 barre la zona de las líneas A.

El orden de magnitud de H_1 se mantiene igual que en la experiencia anterior. La amplitud de H_2 usual en este tipo de experiencia es tal que se cumpla:

$$(\gamma H_2)^2 T_1 T_2 \simeq 1$$

No se producen desdoblamientos de líneas, sino cambios en las intensidades relativas de algunas de ellas, debido a la Redistribución de las Poblaciones de los niveles de energía, que son detectados a la frecuencia de observación ν_1 . Bajo esta condición la experiencia se denomina INDOR (Inter Nuclear Double Resonance). Las primeras experiencias de este tipo fueron hechas por Fabel (18,19)

3.3. Desacople - Desacople parcial ó selectivo

Cuando los espectros de RMN son complejos, y su análisis

cómp δ por perturbaciones resulta difícil, hay algunas técnicas mediante las cuales se puede obtener, sin embargo, cierta información sobre las constantes J y los corrimientos químicos. Una de ellas es la de Desacople, que se realiza en las condiciones indicadas en (1-a). Este método es debido originalmente a Bloch. La idea es remover el efecto de algún acoplamiento de spin por la aplicación de un segundo campo de rf H_2 . El método es aplicable si se trata de núcleos de diferente especie (heteronuclear) ó núcleos de igual especie (γ 's iguales) (homonuclear) sólo con $\delta \ll J$, y consiste en perturbar un grupo de núcleos con un campo de rf fuerte, de frecuencia muy próxima a la frecuencia central del grupo. Esto conduce a la saturación y a frecuentes transiciones entre los estados de estos núcleos, tal que efectivamente se desacoplan de los otros núcleos. La teoría completa del efecto fué hecha por Bloom y Shoolery (20) y verificada experimentalmente en un caso heteronuclear (sobre los núcleos de P(γ_2) y F(γ_1) de una solución acuosa de Na_2PO_3F). Un campo H_2 fuerte fué aplicado a la frecuencia del grupo de núcleos P (12,9 Mc) y se graficó el espectro del F (30,0 Mc). El efecto sobre el doblete original de F a medida que H_2 se acerca a la condición de Desacople se observa en la fig. 3.1:

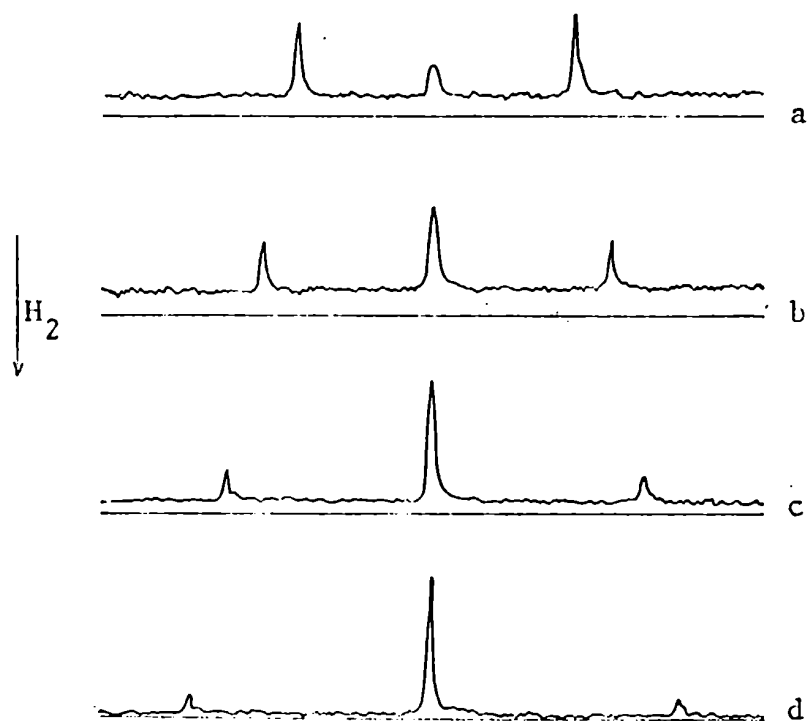


Fig. 3.1 Efecto sobre el espectro del fluor ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ acuoso) al variar la amplitud H_2 del campo con que se irradia P.

En el caso d) donde H_2 está en condiciones de desacople, se observa que las dos componentes del doblete del F, debido a la interacción entre los spines, colapsan en una sólo línea central, desapareciendo prácticamente las dos señales de los costados. Se acostumbra decir que colapsan, aunque en rigor se trata de la aparición de una nueva línea central y la desaparición del doblete original. El caso homonuclear con $\delta \gg J$

se calcula luego como ejemplo en el caso AX, y muestra el mismo efecto de líneas que colapsan.

Desacople selectivo δ parcial

Esta técnica de detección, debida a Evans (21) se aplica a la determinación de signos relativos de constantes J en sistemas debilmente acoplados. La primera aplicación la hicieron Freeman y Whiffen (22).

Se trata de una aplicación particular de la experiencia de Desacople citada anteriormente. Para mostrar cómo se usa en la determinación de signos, se presenta el caso de tres spines debilmente acoplados AMX (homonuclear). El espectro, de primer orden, presenta cuatro transiciones A, en las frecuencias:

$$\nu_1 = \nu_A - J_{AM} m_M - J_{AX} m_X$$

donde tanto m_M y m_X pueden tomar los valores $\pm 1/2$. Las cuatro transiciones corresponden a las cuatro posibles combinaciones de m_M y m_X

Analogamente, las transiciones M son:

$$\nu_1 = \nu_M - J_{AM} m_A - J_{MX} m_X$$

y las X:

$$\nu_1 = \nu_X - J_{AX} m_A - J_{MX} m_M$$

Supóngase $|J_{MX}| > |J_{AX}| > |J_{AM}|$

graficando en función de ν_1 resultaría: (fig. 3.2)

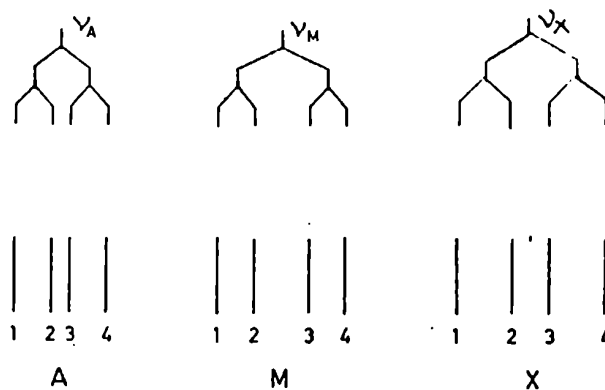


fig. 3.2

Si se analizan las líneas A, se verá que si $J_{AX} > 0$, Λ_1 y Λ_2 corresponden a $m_X = -1/2$ y Λ_3 y Λ_4 a $m_X = +1/2$. Si $J_{AX} < 0$, Λ_1 y Λ_2 corresponden a $m_X = 1/2$ y Λ_3 y Λ_4 a $m_X = -1/2$. Graficando sería: (fig. 3.3)

$$\begin{array}{ccc}
 m_X = -\frac{1}{2} & \begin{array}{c} v_A \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ 1 \quad 23 \quad 4 \end{array} & m_X = +\frac{1}{2} \\
 & J_{AX} > 0 & \\
 m_X = +\frac{1}{2} & \begin{array}{c} v_A \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ 1 \quad 23 \quad 4 \end{array} & m_X = -\frac{1}{2} \\
 & J_{AX} < 0 &
 \end{array}$$

fig. 3.3

Análogamente las líneas M resultarían, según el signo de J_{MX} tal como se indica en la fig. 3.4

$$\begin{array}{ccc}
 m_X = -\frac{1}{2} & \begin{array}{c} v_M \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array} & m_X = +\frac{1}{2} \\
 & J_{MX} > 0 & \\
 m_X = +\frac{1}{2} & \begin{array}{c} v_M \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array} & m_X = -\frac{1}{2} \\
 & J_{MX} < 0 &
 \end{array}$$

fig. 3.4

Si se irradia selectivamente un doblete M, haciendo que H_2 cumpla:

$$|J_{MX}| > \frac{\gamma H_2}{2\pi} > |J_{AM}|$$

la condición se desaconle se cumple sólo para J_{AM} . Se puede entonces afectar a uno de los dos dobletes M, o sea a los provenientes de $m_X = +1/2$ ó $-1/2$.

Por lo tanto se dice que se irradian las líneas provenientes de un sólo estado de spin de los núcleos X y el desacople, que se traduce en el colapso de las líneas A, se producirá sólo en aquel doblete A que provenga del mismo estado de spin X (m_X) al que pertenecen las líneas M irradiadas. Observando las figs. 3.3 y 3.4 se concluye:

Si $J_{AX} > 0$ y $J_{MX} > 0$, la irradiación selectiva (con ν_2 en el valor central del doblete irradiado) de $M_1 M_2$ ($m_X = -1/2$) hace colapsar al doblete $A_1 A_2$ ($m_X = -1/2$). La irradiación del doblete $M_3 M_4$ ($m_X = 1/2$) colapsa $A_3 A_4$ ($m_X = 1/2$)

Si $J_{AX} < 0$ y $J_{MX} < 0$, se produce el mismo efecto anterior sólo que $M_1 M_2$ y $A_1 A_2$ corresponderán a $m_X = 1/2$ y $M_3 M_4$ y $A_3 A_4 = m_X = -1/2$

Por lo tanto, si J_{AX} y J_{MX} tienen igual signo la irradiación del doblete $M_1 M_2$ colapsa el doblete $A_1 A_2$, y la irradiación del doblete $M_3 M_4$ colapsa las líneas $A_3 A_4$.

Un análisis idéntico en el caso en que J_{AX} y J_{MX} tienen distinto signo, conduce a que: si se irradia el doblete $M_1 M_2$

colapse el doblete A_3A_4 , y si se irradia el M_3M_4 colapse el A_1A_2 .

Por consiguiente haciendo esta experiencia y observando que doblete A colapsa se puede decidir los signos relativos de J_{AX} y J_{AM} .

Como técnica para decidir signos relativos es ésta una muy comunmente usada, pero sólo es útil en sistemas débilmente acoplados (para que la fuerte irradiación afecte sólo a un grupo) y con una cierta relación entre las constantes J (se requiere que sus módulos sean diferentes para que H_2 sea grande respecto de uno de ellos, pero pequeño respecto de otros).

3.4. Tickling

El efecto de Tickling, cuya teoría fué desarrollada por Anderson y Freeman, (23), que se produce al irradiar un grupo de núcleos en las condiciones citadas en 1b), origina desdoblamiento en las líneas provenientes de otros grupos de núcleos, y permite obtener información sobre el ordenamiento de los niveles de energía entre los cuales ocurren las transiciones observadas e irradiadas. Ello conduce a la obtención del diagrama de energías correcto y luego, ya que cada diagrama está determinado por una cierta relación de signos de las constantes J , conduce a la determinación de dichos signos relativos.

El Tickling, permite determinar cuales transiciones están conectadas a través de un nivel común. Aunque más adelante se explicará en detalle el aspecto teórico de este efecto (en el caso AX), el resultado y su uso se presentan a continuación.

En el caso más simple, la frecuencia ν_2 será aplicada sobre la frecuencia ν_{rs} de una transición no degenerada (fig. 3.5).

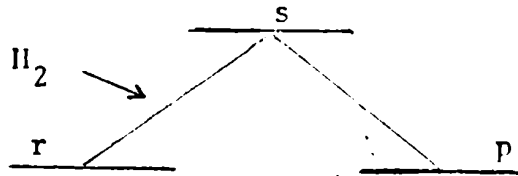


fig. 3.5

Una línea correspondiente a una transición que en el espectro de RMN esté conectada a la transición $r \rightarrow s$ (por ejemplo la $s \rightarrow p$) se partirá en un doblete.

Si ν_2 es exactamente ν_{rs} , las componentes del doblete serán de igual intensidad y simétricas alrededor de la original (Tickling simétrico), pero si ν_2 está un poco separada de ν_{rs} el doblete se hace de diferente intensidad y asimétrico respecto a la posición de la línea original.

En el Tickling simétrico, Freeman y Anderson (24) han mostrado cómo distinguir el tipo de conexión, a través del estudio del ancho de las líneas desdobladas. Existen dos tipos de conexión: progresiva y regresiva. En el caso progresivo (fig. 3.6) (se caracteriza a cada nivel por el número cuántico magnético m , y se llaman A y X a las transiciones respectivas):

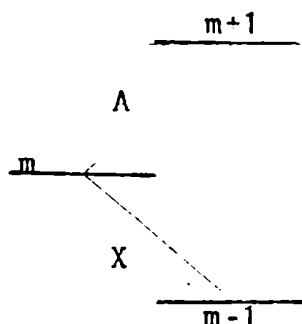


fig. 3.6 Conexión progresiva

Anderson y Freeman muestran que al irradiar con $\nu_2 = \nu_A$ (Tickling simétrico), la línea X se desdobla en dos líneas de ancho mayor que el de la línea X original.

En el caso regresivo (dos niveles tienen el mismo m) (fig. 3.7)

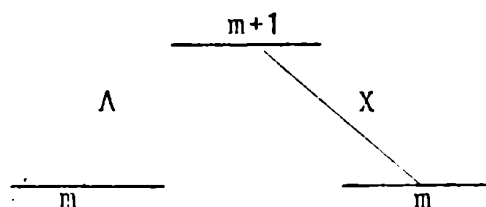


fig. 3.7 Conexión regresiva

se muestran que si $\nu_2 = \nu_A$, la línea X se desdobla en dos líneas de ancho menor que el de la original.

Esta regla, llamada del "nivel común", permite entonces, a partir del estudio de un espectro de Tickling, determinar qué líneas provienen de transiciones conectadas, y que tipo de conexión tienen. O sea en definitiva, irradiando sucesivamente varias líneas con H_2 y estudiando el efecto sobre el espectro, se

puede ir construyendo el diagrama de niveles de energía asignando cada línea espectral a una transición determinada. Luego se busca que signos relativos de las constantes J conduce teóricamente a dicho diagrama, determinándose los signos relativos buscados (los módulos de las constantes J se suponen conocidos a partir del espectro simple de RMN).

Un ejemplo sobre cómo se determina teóricamente el diagrama de niveles correspondiente a cada conjunto de signos relativos, puede verse en el seminario de la Lic. C. Feruglio (25). Allí, en un caso AMX particular, se indican las cuatro combinaciones posibles de signos relativos que conducen a cuatro diferentes diagramas. Cada diagrama con sus asignaciones de líneas está caracterizado por una única relación de signos relativos. Lo que se puede decidir experimentalmente con el Tickling es cual de los diagramas de niveles es el que le corresponde a la sustancia bajo estudio. Por lo tanto y sabiendo que a cada diagrama le corresponde unívocamente una relación de signos, permite determinar dichos signos relativos.

En el Laboratorio se midió el espectro directo de un AMX (acetato de vinilo) (fig. 3.8 (a)). Se determinó a partir de él que la relación entre los módulos era: $|J_{AM}| > |J_{AX}| > |J_{MX}|$.

Para la relación de signos: J_{AM} y J_{AX} de igual signo y J_{MX} diferente signo, el diagrama de niveles teórico es (fig. 3.8 (b)).

El espectro de Doble Resonancia (Tickling) irradiando A_1

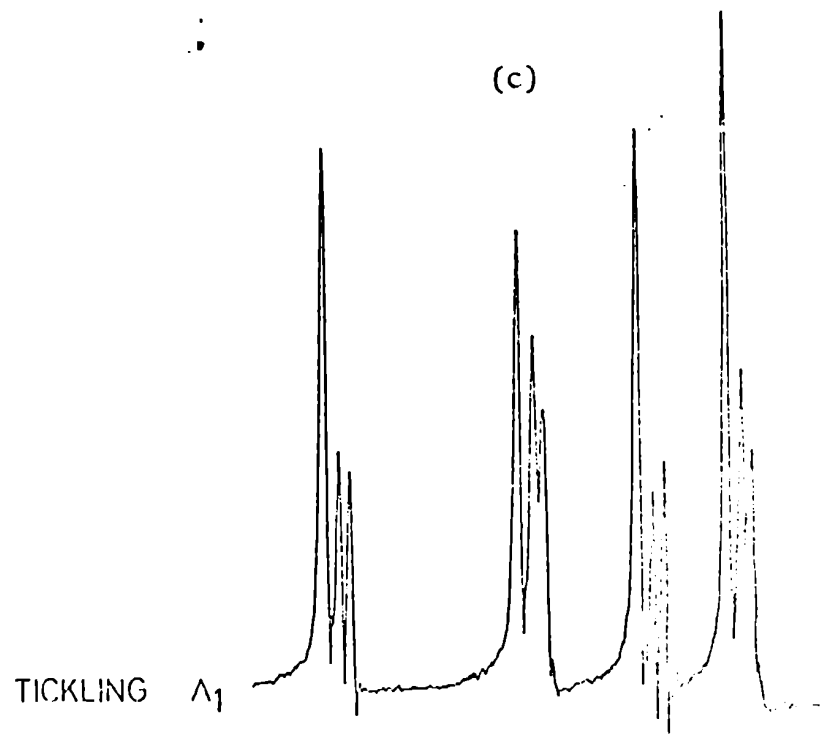
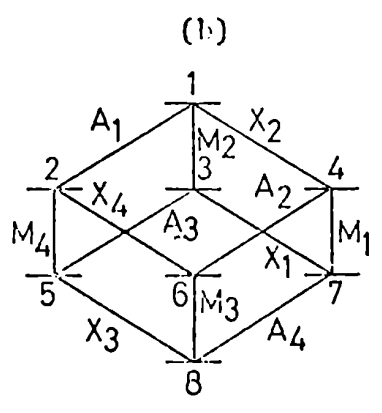
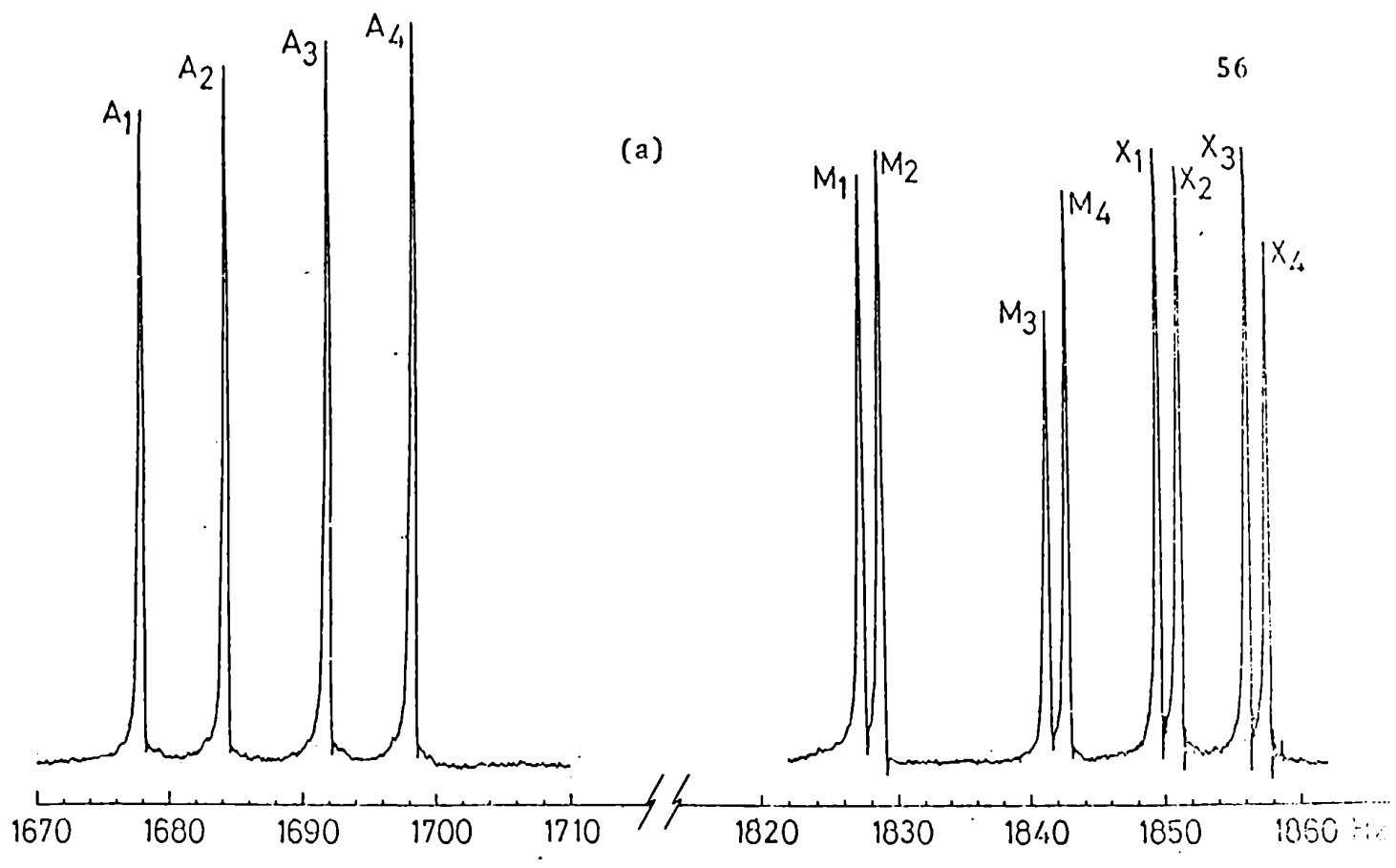


fig. 3.8 (a) Espectro directo del acetato de vinilo (AMX)
 (b) Diagrama de energías
 (c) Espectro obtenido al irradiar A_1

es: (fig. 3.8 (c)). En este último se observa que se desdoblaron M_4 y X_4 en dobletes de líneas anchas y M_2 y X_2 en dobletes de líneas angostas. Por lo tanto M_4 y X_4 son progresivas de Λ_1 y M_2 y X_2 regresivas.

Volviendo a la fig. 3.8 (b) se observa que ése es el tipo de conexión para Λ_1 que indica el diagrama. Si se repite la experiencia irradiando Λ_2, Λ_3 y Λ_4 se comprobaría que el resto de las conexiones corresponden a dicho diagrama. Entonces se concluye que la relación de signos en las constante J de esta sustancia es: J_{AM} y J_{AX} de igual signo, J_{MX} de diferente signo.

3.5. INDOR

En este tipo de experiencia, realizada en las condiciones citadas en (3.2), los resultados indican (26) que si se grafica la intensidad de una línea X a medida que se irradian sucesivamente las líneas A se observará un decrecimiento de la intensidad, que se manifestará como un "pico" negativo si se irradia una transición conectada en forma regresiva a la irradiada, y un "pico" positivo (aumente de la intensidad de la línea observada) si se irradia una transición progresiva, y no se detecta variación de la intensidad al irradiar una transición no conectada.

En el caso simple AX, cuyo diagrama de energías es del tipo indicado en la fig. 3.9

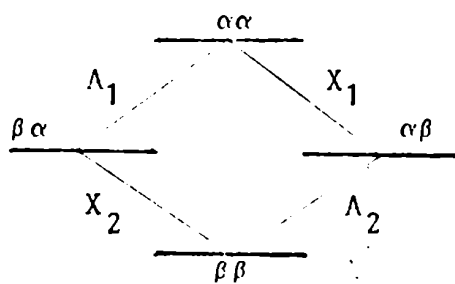


fig. 3.9

el espectro INDOR esperado, observando en $\nu_1 = \nu_{X_1}$ e irradiando la zona A según lo dicho antes sería: (fig. 3.10)

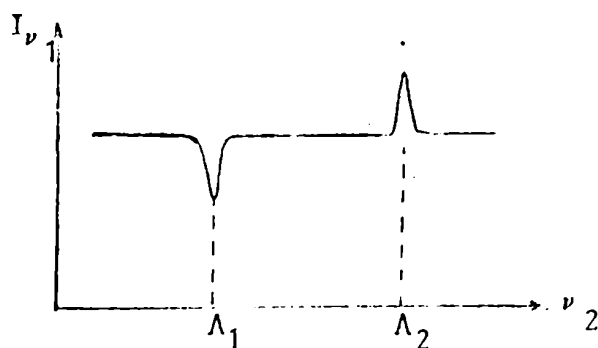


fig. 3.10

Por consiguiente, si se obtiene un espectro INDOR, se puede determinar rápidamente qué líneas provienen de transiciones con un nivel común y cómo están conectados esos niveles. O sea, nuevamente, como en el Tickling se puede hallar el ordenamiento de niveles, que conducirá el diagrama completo de niveles de energía y por consiguiente a la determinación de los signos relativos de las constantes J .

Se pueden observar aquí, en este breve resumen de las experiencias de Tickling y de INDOR, las ventajas del INDOR sobre el Tickling en lo que se refiere a la determinación de signos.

En el Tickling, se agregan desdoblamientos al espectro original, que ya puede ser complicado, complicándolo aún más. Además se requiere estudiar el ancho de las líneas desdobladas, tarea que puede verse dificultada si el espectro es complejo y hay superposición de líneas, y especialmente en espectros en los cuales las líneas de algunos grupos son ensanchadas por el efecto cuadrupolar de algún núcleo, como por ejemplo ^{14}N ó ^{10}B , hecho que impide decidir si las líneas del doblete producido por el Tickling son más anchas ó angostas que la original.

En el INDOR en cambio, sólo se detectan las líneas conectadas, resultando que aún un espectro de RMN complejo puede conducir a un INDOR simple. Además el tipo de conexión (progresiva ó regresiva) es inmediata según el pico sea positivo (progresiva) ó negativo (regresiva) y no hay problemas de superposición con otras líneas que oscurezcan el efecto. Por otro lado, ya que no importa el ancho de los picos, del INDOR sino si son positivos ó negativos, no afecta a la determinación del tipo de conexión un eventual ensanchamiento cuadrupolar, constituyendo este hecho otra ventaja.

CAPITULO IV

Tickling y Desacople4.1. Generalidades

La teoría de la Doble Resonancia, que conduce a los resultados de Tickling y Desacople ya citados, ha sido desarrollada en forma completa.

El cálculo de los espectros en esos casos, y su aplicación a un sistema AX, se presentan a continuación.

4.2. Hamiltoniano de spin de Doble Resonancia

Si además del campo de rf ν_1 y amplitud H_1 , se coloca otro campo de rf ν_2 y amplitud H_2 en la dirección \hat{x} , el campo magnético que ve cada núcleo será (considerando sólo la componente rotante):

$$\vec{H}_j = (1 - \sigma_j) H_0 \hat{k} + H_2 (\cos \omega_2 t \hat{i} - \text{sen } \omega_2 t \hat{j}) + H_1 (\cos \omega_1 t \hat{i} - \text{sen } \omega_1 t \hat{j})$$

La ecuación de Schrödinger que describe el movimiento de spines en presencia de \vec{H}_j es:

$$\frac{i}{2\pi} \frac{d}{dt} \psi(t) = \mathcal{H} \psi(t)$$

donde:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)}$$

$$\mathcal{H}^{(0)} = -\sum_i \nu_{0i} + \sum_{i < j} \sum_j J_{ij} I_z(i) I_z(j)$$

$$\begin{aligned} \pi^{(1)}(t) &= \sum_{i < j} \sum_j \frac{1}{2} J_{ij} [I^+(i) I^-(j) + I^-(j) I^+(i)] - \\ &- \sum_i \frac{\gamma_i H_2}{2\pi} [\cos \omega_2 t I_x(i) - \text{sen } \omega_2 t I_y(i)] \end{aligned}$$

$$\pi^{(2)}(t) = - \sum_i \frac{\gamma_i H_1}{2\pi} [\cos \omega_1 t I_x(i) - \text{sen } \omega_1 t I_y(i)]$$

$$\nu_{0_i} = \frac{\gamma_i (1 - \sigma_i) H_0}{2\pi}$$

Para que $\pi^{(1)}(t)$ resulte independiente de t , se pasa a un sistema rotante a la frecuencia ω_2 del campo H_2 . Matemáticamente esto implica una transformación unitaria, a través de un operador rotación $U(1)$

$$U = e^{-i \omega_2 t \sum_i J_z(i)}$$

La función de onda transformada es:

$$\psi^R = U \psi$$

La ecuación de Schrödinger puede ser reescrita bajo la forma:

$$\frac{i}{2\pi} \frac{d}{dt} (U^{-1} \psi^R) = \pi(U^{-1} \psi^R)$$

que resulta, luego de derivar y multiplicar a la izquierda por U :

$$\frac{i}{2\pi} \frac{d}{dt} \psi^R = [U \pi U^{-1} - \frac{i}{2\pi} U \frac{dU^{-1}}{dt}] \psi^R = \pi_R \psi^R$$

El hamiltoniano "rotado" es, entonces:

$$\mathcal{H}_R = U \mathcal{H} U^{-1} - \frac{i}{2\pi} U \frac{dU^{-1}}{dt}$$

Haciendo uso de los operadores momento angular rotados (1)

$$I_{xR} = U^{-1} I_x U = I_x \cos \omega_2 t + I_y \sin \omega_2 t$$

$$I_{yR} = U^{-1} I_y U = I_x \sin \omega_2 t + I_y \cos \omega_2 t$$

$$I_{zR} = U^{-1} I_z U = I_z$$

el \mathcal{H}_R resulta:

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_R^{(0)} + \mathcal{H}_R^{(1)} + \mathcal{H}_R^{(2)}(t)$$

$$\mathcal{H}_R^{(0)} = - \sum_i (\nu_{0_i} - \nu_2) I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} I_z(i) I_z(j)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R^{(1)} &= \frac{1}{2} \sum_{i < j} J_{ij} [I^+(i) I^-(j) + I^-(i) I^+(j)] - \\ &- \sum_i \frac{\gamma_j H_2}{2\pi} I_x(i) \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_R^{(2)} = - \sum_i \frac{\gamma_i H_1}{2\pi} [I_x(i) \cos(\omega_1 - \omega_2)t - I_y(i) \sin(\omega_1 - \omega_2)t]$$

$\nu_{0_i}^P = \nu_{0_i} - \nu_2$ frecuencia de Larmor de cada núcleo i vista desde el sistema rotado

Bajo la condición de H_1 pequeño, tal que:

$$\mathcal{H}_R^{(2)} \ll \mathcal{H}_R^{(0)} + \mathcal{H}_R^{(1)}$$

se toma $\mathcal{H}_R^{(2)}$ como perturbación dependiente del tiempo y las probabilidades de transición debidas a este campo se calculan a partir de la teoría de perturbación de primer orden dependiente del tiempo.

El hamiltoniano restante $\mathcal{H}_R^{(0)} + \mathcal{H}_R^{(1)}$ se hace estacionario y resulta razonable interpretar al espectro de Doble Resonancia como proviniendo de transiciones entre estados estacionarios en el sistema rotante.

Los autovalores y autofunciones de $\mathcal{H}_R^{(0)} + \mathcal{H}_R^{(1)}$ cumple la relación

$$(\mathcal{H}_R^{(0)} + \mathcal{H}_R^{(1)})\phi^R = E^R \phi^R$$

Luego, las frecuencias de transición en el sistema rotado $\nu_{m \rightarrow n}^R$ serán:

$$\nu_{m \rightarrow n}^R = E^R(m) - E^R(n)$$

y en el sistema de laboratorio:

$$\nu_{m \rightarrow n} = \nu_{m \rightarrow n}^R + \nu_2$$

La intensidad central de cada línea se obtiene (2):

$$I_{m \rightarrow n} \propto \left| \langle \phi_m | \sum_j \gamma_j I_X(j) | \phi_n \rangle \right|^2 \quad 4.2.1$$

4.3. Cálculo del espectro de Doble Resonancia en el caso AX

Al tratarse de un sistema debilmente acoplado y con ν_2 cerca de las líneas A, se cumple:

$$|J_{AX}| \ll \delta \text{ (Hz)} = \nu_{0_X} - \nu_{0_A} \approx \nu_{0_X} - \nu_2 \quad 4.3.1$$

Como se vió en el capítulo 2, el espectro esquemático de RMN de un sistema AX es: (fig. 4.1)

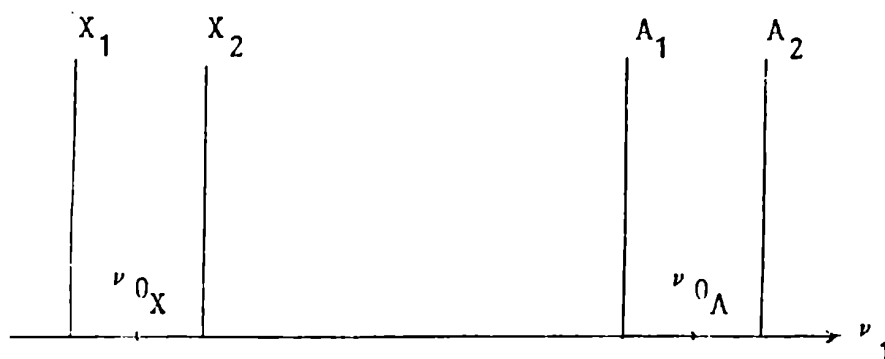


fig. 4.1

$$\nu_{A_1} = \nu_{0_A} - J_{AX}/2 \quad \nu_{X_1} = \nu_{0_X} - J_{AX}/2$$

$$\nu_{A_2} = \nu_{0_A} + J_{AX}/2 \quad \nu_{X_2} = \nu_{0_X} + J_{AX}/2$$

y el diagrama de energías y transiciones: (fig. 4.2)

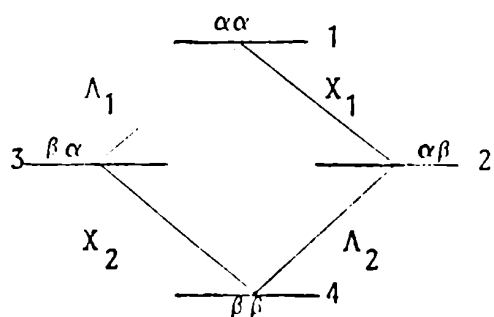


fig. 4.2

En presencia de H_2 , el π_R es:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R = & -\nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ \Lambda \end{matrix} I_z(A) - \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ X \end{matrix} I_z(X) + J_{\Lambda X} I_z(A) I_z(X) + \\ & + \frac{1}{2} J_{\Lambda X} [I^+(A) I^-(X) + I^-(A) I^+(X)] - \frac{\gamma H_2}{2\pi} I_x(A) - \\ & - \frac{\gamma H_2}{2\pi} I_x(X) + \mathcal{H}_R^{(2)}(H_1, t) \end{aligned}$$

Despreciando $\mathcal{H}_R^{(2)}(t)$ se resuelve el problema de autovalores y autovectores, usando como funciones base

$$\begin{matrix} \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \end{matrix}$$

que son autofunciones de $\mathcal{H}_R^{(0)}$ con autovalores E^0

Se calculan los elementos de matriz $H_{mn} = \langle m | \mathcal{H}_R^{(0)} + \mathcal{H}_R^{(1)} | n \rangle$, formando la matriz:

$$\begin{matrix} & \alpha\alpha & \beta\alpha & \alpha\beta & \beta\beta \\ \alpha\alpha & \left| \begin{array}{cccc} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{array} \right. \\ \beta\alpha & & & & \\ \alpha\beta & & & & \\ \beta\beta & & & & \end{matrix}$$

$$H_{11} = -\frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ \Lambda \end{matrix} - \frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ X \end{matrix} + \frac{1}{4} J_{\Lambda X}$$

$$H_{22} = \frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ \Lambda \end{matrix} - \frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ X \end{matrix} - \frac{1}{4} J_{\Lambda X}$$

$$H_{33} = -\frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ \Lambda \end{matrix} + \frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ X \end{matrix} - \frac{1}{4} J_{\Lambda X}$$

$$H_{44} = \frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ \Lambda \end{matrix} + \frac{1}{2} \nu \begin{matrix} R \\ 0 \\ X \end{matrix} + \frac{1}{4} J_{\Lambda X}$$

$$H_{12} = H_{21} = H_{34} = H_{43} = -1/2 \left(\frac{\gamma H_2}{2\pi} \right) = -(1/2) V_2;$$

$$V_2 = \frac{\gamma H_2}{2\pi} \quad (\text{amplitud de } H_2 \text{ expresada en Hertz})$$

$$H_{13} = H_{31} = H_{24} = H_{42} = -1/2 V_2$$

$$H_{23} = H_{32} = \frac{1}{2} J_{AX}$$

$$H_{14} = H_{41} = 0$$

Esta matriz se simplifica mucho cuando se cumple la condición 4.3.1, común a Tickling y Desacople en un sistema AX. Ya que $\nu_{0X} - \nu_2 = \nu_{0X}^R$ la ecuación 4.3.1 puede reescribirse así:

$$|J_{AX}| \ll \nu_{0X}^R \quad 4.3.2$$

El criterio para despreciar un elemento fuera de la diagonal de la matriz, lo provee el cálculo de perturbaciones no dependientes del tiempo.

La corrección a la energía introducida por un elemento m,n es:

$$\frac{|\langle m | \mathcal{H}^{(1)} | n \rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0}$$

y si este término es mucho menor que 1, se puede despreciar el correspondiente H_{mn} de la matriz.

Analizando los términos de la matriz, resulta (cuando se cumple la condición 4.3.2)

$$\begin{vmatrix} H_{11} & -\frac{1}{2} V_2 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} V_2 & H_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} & -\frac{1}{2} V_2 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} V_2 & H_{44} \end{vmatrix}$$

Cuyos autovalores son:

$$E_{1,3} = -\frac{\nu_{0X}^R}{2} \pm \frac{1}{2} D_1 \quad D_1 = \sqrt{(\nu_{0A}^R - \frac{1}{2} J_{AX})^2 + V_2^2} \quad 4.3.3$$

$$E_{2,4} = -\frac{\nu_{0X}^R}{2} \pm \frac{1}{2} D_2 \quad D_2 = \sqrt{(\nu_{0A}^R + \frac{1}{2} J_{AX})^2 + V_2^2}$$

Si se define

$$\tan 2\varphi_1 = \frac{V_2}{\frac{1}{2} J_{AX} - \nu_{0A}^R} \quad \tan 2\varphi_2 = -\frac{V_2}{\frac{1}{2} J_{AX} + \nu_{0A}^R} \quad 4.3.4$$

resultan los autovectores:

$$\phi_1^R = \alpha\alpha \cos \varphi_1 + \beta\alpha \sin \varphi_1$$

$$\phi_2^R = \alpha\beta \cos \varphi_2 + \beta\beta \sin \varphi_2$$

$$\phi_3^R = -\alpha\alpha \sin \varphi_1 + \beta\alpha \cos \varphi_1$$

$$\phi_4^R = -\alpha\beta \sin \varphi_2 + \beta\beta \cos \varphi_2$$

El diagrama de energías y transiciones (sólo se indican las X) (fig. 4.3) es:

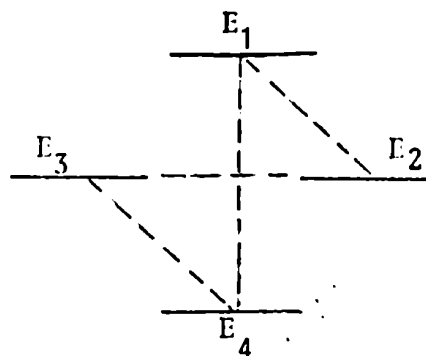


fig. 4.3

Antes de la aplicación del campo H_2 las transiciones $1 \rightarrow 4$ y $2 \rightarrow 3$ eran prohibidas, ya que correspondían a cambios en las proyecciones de los spines de los dos núcleos ($\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta$ y $\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta$) y $\Delta m \neq 1$. Debido a la mezcla de funciones de base que provoca H_2 , pasan a ser permitidas. En lugar de las dos líneas X originales, aparecen ahora cuatro líneas X provenientes de las transiciones $1 \rightarrow 4$; $3 \rightarrow 2$; $1 \rightarrow 2$; $3 \rightarrow 4$.

Las intensidades de las líneas debieran calcularse según la ecuación 4.2.1 pero de acuerdo a lo demostrado por Anderson y Freeman (5) las intensidades se pueden calcular también como el cuadrado del elemento de matriz de J_x entre las autofunciones del sistema rotado, que en este caso son:

$$\phi_1^R, \phi_2^R, \phi_3^R \text{ y } \phi_4^R$$

Resulta entonces:

Intensidades	frecuencias	
$I_{12}^{\alpha} \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2)$	$\nu_{12} = \nu_{0X} - \frac{1}{2} (D_1 - D_2)$	
$I_{14}^{\alpha} \sin^2(\varphi_1 - \varphi_2)$	$\nu_{14} = \nu_{0X} - \frac{1}{2} (D_1 + D_2)$	4.3.5
$I_{23}^{\alpha} \sin^2(\varphi_1 - \varphi_2)$	$\nu_{23} = \nu_{0X} + \frac{1}{2} (D_1 + D_2)$	
$I_{34}^{\alpha} \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2)$	$\nu_{34} = \nu_{0X} + \frac{1}{2} (D_1 - D_2)$	

Corresponde ahora especificar las características propias de Desacople y Tickling.

4.4. Desacople

Para el Desacople Total, se irradia con ν_2 la frecuencia central del grupo A: $\nu_2 = \nu_{0A}$ y el valor de H_2 cumple

$$\frac{\gamma H_2}{2\pi} = \nu_2 \gg |J|$$

De acuerdo a 4.3.3 resulta $D_1 = D_2$ y a partir de las ecuaciones 4.3.5, $\nu_{12} = \nu_{34} = \nu_{0X}$. Además, las ecuaciones 4.3.4 resultan:

$$\text{tag } 2\varphi_2 = - \text{tag } 2\varphi_1 + \infty$$

y por lo tanto $\varphi_2 = \pm \frac{\pi}{4}$ y $\varphi_1 = \pm \frac{\pi}{4}$

resultando:

$$\cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) = 1$$

$$\sin^2(\varphi_1 - \varphi_2) = 0$$

Entonces las Intensidades (ecuaciones 4.3.5) son:

$$I_{14} = I_{23} = 0$$

$$I_{12} = I_{34} = 1$$

De las cuatro líneas X, se obtiene sólo una, centrada en ν_{0X} . Se dice que el doblete original X_1X_2 colapsa en una línea central.

4.5. Tickling simétrico

Se irradia una línea Λ , por ejemplo $\nu_2 = \nu_{\Lambda_1}$ y con H_2 tal que $\frac{\gamma H_2}{2\pi} = V_2$ cumpla: $\frac{1}{T_2} < V_2 < |J_{\Lambda X}|$

entonces las intensidades de las cuatro líneas quedan iguales, ya que

$$\cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) = \sin^2(\varphi_1 - \varphi_2) = 1/2$$

y sus frecuencias son:

$$\nu_{12} = \nu_{0X} - \frac{1}{2} [\sqrt{J_{\Lambda X}^2 + V_2^2} - V_2] \simeq \nu_{0X} - \frac{1}{2} J_{\Lambda X} - \frac{V_2}{2} = \nu_{X_1} + V_2/2$$

$$\nu_{14} = \nu_{0X} - \frac{1}{2} [\sqrt{J_{\Lambda X}^2 + V_2^2} + V_2] \simeq \nu_{0X} - \frac{1}{2} J_{\Lambda X} + \frac{V_2}{2} = \nu_{X_1} - V_2/2$$

$$\nu_{23} = \nu_{0X} + \frac{1}{2} [\sqrt{J_{\Lambda X}^2 + V_2^2} + V_2] \simeq \nu_{0X} + \frac{1}{2} J_{\Lambda X} + \frac{V_2}{2} = \nu_{X_2} - V_2/2$$

$$\nu_{34} = \nu_{0X} + \frac{1}{2} [\sqrt{J_{\Lambda X}^2 + V_2^2} - V_2] \simeq \nu_{0X} + \frac{1}{2} J_{\Lambda X} - \frac{V_2}{2} = \nu_{X_2} + V_2/2$$

que graficadas son: (fig. 4.4)

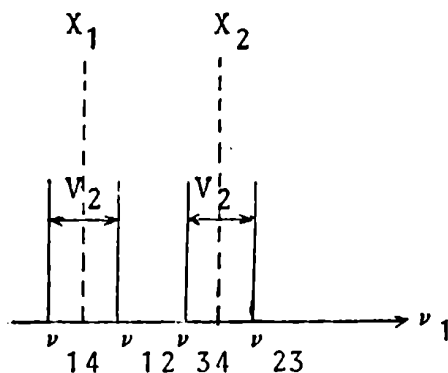


fig. 4.4

Para este valor de ν_2 el efecto del Tickling es el de desdoblar cada una de las líneas X del espectro directo de RMN, en dos líneas simétricas y de intensidad mitad, alrededor de ν_{X_1} y ν_{X_2} . En realidad son simétricas respecto a $\nu_{0_X} \pm \frac{1}{2} \sqrt{J_{AX}^2 + V_2^2}$ pero como $V_2 < |J_{AX}|$ resultan prácticamente simétricas respecto a cada línea original.

Esta simetría, tanto en frecuencias como en intensidades, desaparece cuando no se irradia exactamente una línea A, sino cerca de ellas (ecuación 4.3.5).

Observando el diagrama de energías (fig.4.2) se ve que en el caso $\nu_2 = \nu_{A_1}$ la irradiación de A_1 desdobla las líneas que provienen de transiciones que tienen un nivel común con los niveles entre los que se produce la transición A_1 (X_1 y X_2). Esto es un resultado general del Tickling, llamada "regla del nivel

común". Aún en sistemas más complicados, se desdoblan en $V_2 = \frac{\gamma H_2}{2\pi}$ las transiciones conectadas a través de un nivel común con la irradiada. Las no conectadas (A_2 por ejemplo) no se desdoblan.

Se pueden distinguir dos formas de conexión: progresiva y regresiva como se mostró en la figs.(3.6) y (3.7)

El estudio del ancho de las líneas desdobladas por Tickling, da información sobre el tipo de conexión entre transiciones y por lo tanto del orden de los tres niveles involucrados. Freeman y Anderson (24) han demostrado que el diferente ancho de las componentes de cada doblete se debe a que, en un caso el pasaje por las condiciones de resonancia se produce más rápidamente que en resonancia simple y por lo tanto las líneas aparecen más finas (caso regresivo) y en el otro, más lentamente que en el caso simple y las líneas aparecen más anchas (caso progresivo).

CAPITULO V

INDOR5.1. Generalidades

Como se indicó en el Capítulo III, el INDOR es otra de las técnicas de Doble Resonancia usadas en la determinación de signos relativos de J. La explicación comunmente dada del INDOR es cualitativa. Como ejemplo se detalla dicho análisis cualitativo del espectro INDOR de un sistema AX.

5.2. Explicación cualitativa del INDOR de un sistema AX

Condición sobre $H_2: (\gamma H_2)^2 T_1 T_2 \simeq 1$, bajo la cual predomina el efecto de Redistribución de Poblaciones. Aproximación: siguiendo a Kaiser (26) se desprecia cualquier cambio en las poblaciones de los niveles no directamente vinculados a la transición irradiada.

En la experiencia INDOR, se fija la frecuencia de observación ν_1 en el valor de la frecuencia central de una línea del espectro directo por ejemplo ν_{X_1} registrándose su intensidad a medida que se irradia con un campo de rf de ν_2 variable otra zona del espectro.

Mientras no se irradie ($H_2 = 0$) o se lo haga muy lejos de cualquier línea del espectro, la intensidad de X_1 (I_{X_1}) permanece constante.

Cuando ν_2 coincide con la frecuencia de alguna línea proveniente de una transición con un nivel común con la detectada u

observada, por ejemplo ν_{A_1} , la intensidad I_{X_1} varía. Si se grafica I_{X_1} vs ν_2 se observará el fenómeno (que dependerá de la amplitud de H_2).

La expresión más general de la intensidad de una línea (17) indica que no sólo es proporcional al cuadrado del elemento de matriz I_x sino también a la diferencia de poblaciones entre los niveles entre los que se produce la transición. O sea:

$$I_{\text{obs}} \propto \gamma_x H_1 |\langle p | I_x | q \rangle|^2 (N_p - N_q) \quad 5.2.1$$

mientras dicha diferencia se mantiene constante el cálculo de las intensidades, en el cual importan esencialmente las intensidades relativas, se hace considerando sólo el cuadrado del elemento de matriz.

Por el contrario, en el rango de campos H_2 pequeños, como los usados en una experiencia INDOR, es el término del elemento de matriz $|\langle p | I_x | q \rangle|^2$ el que se mantiene constante, ya que se desprecia el efecto de mezcla de estados que se produciría con tan bajo campo y resulta que la intensidad se calcula como proporcional a la diferencia de poblaciones. O sea

$$I_{\text{obs}} = \text{cte} (N_p - N_q)$$

Esa intensidad variará a medida que la población del nivel común con la transición irradiada lo haga (fig. 5.1).

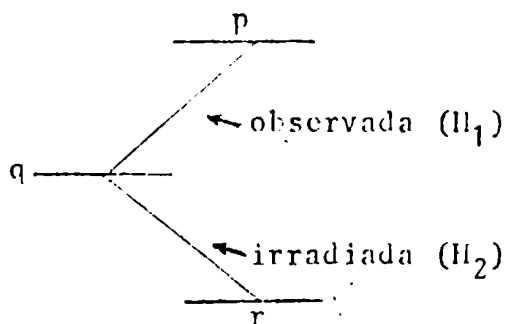
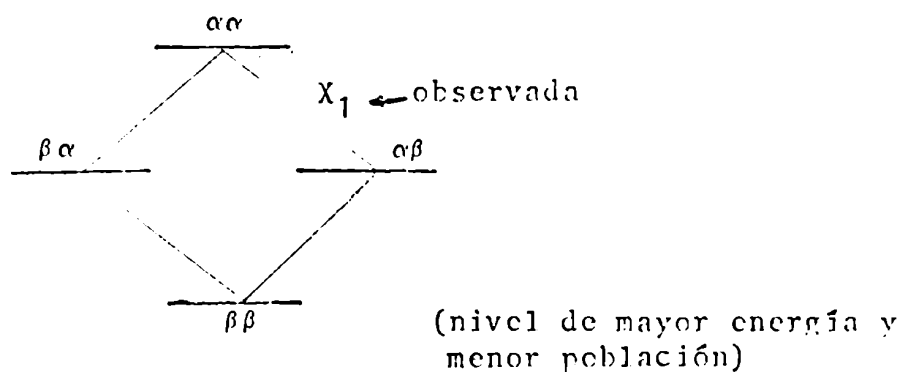


fig. 5.1 Conexión progresiva

en el caso simple AX, cuyo diagrama de energía es:



$$I_{X_1} \propto N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\beta}$$

Si ν_2 está lejos de ν_{0A} , la probabilidad de una transición inducida entre $\beta\alpha \rightarrow \alpha\alpha$ ó $\beta\beta \rightarrow \alpha\beta$ es muy pequeña y por consiguiente $N_{\alpha\alpha}$ y $N_{\beta\beta}$ son constantes, por lo tanto:

$$I_{X_1} = \text{cte}$$

Si $\nu_2 = \nu_{\Lambda_1}$; $N_{\alpha\alpha}$ disminuye.

Suponiendo, según la aproximación hecha al principio, que el efecto sobre las poblaciones de los niveles no conectados a la irradiada es despreciable, resulta:

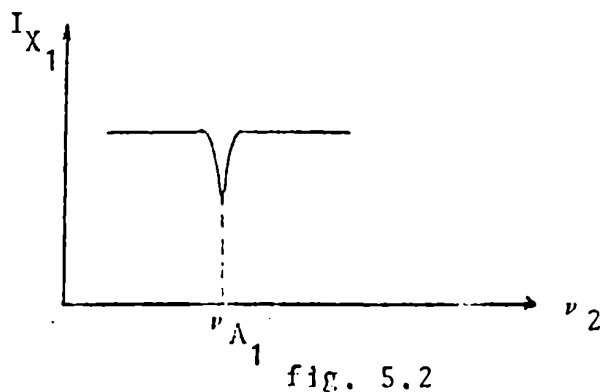
$$N_{\alpha\beta} = \text{cte}$$

y entonces:

$$I_{X_1} \propto N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\beta}$$

disminuye.

Graficando I_{X_1} vs ν_2 resulta: (fig. 5.2)



Resumiendo, se detecta un pico hacia abajo (ó negativo) en el INDOR cuando se irradia una línea conectada en forma regresiva (Λ_1) con la observada (X_1).

Si se continúa variando ν_2 hasta que $\nu_2 = \nu_{\Lambda_2}$ resulta: $N_{\alpha\beta}$ disminuye y $N_{\alpha\alpha} = \text{constante}$ por lo tanto:

$$I_{X_1} \propto N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\beta}$$

aumenta. El gráfico de la fig. 5.2 se completa así (fig. 5.3)

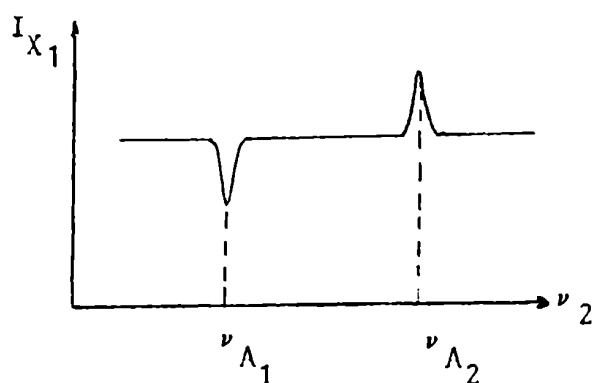


fig. 5.3

Se concluye que a partir del espectro INDOR de una sustancia, se puede decidir no sólo qué líneas están conectadas (a partir de la posición de los picos del espectro), sino también si lo hacen en forma progresiva (picos positivos) ó regresiva (picos negativos).

La explicación dada aquí del INDOR es cualitativa y es la comúnmente usada. En un caso más complicado (AX_3) y partiendo de una sugerencia de Freeman y Andersen (27), Kaiser desarrolla una teoría cualitativa (26) para explicar los cambios en las intensidades de las líneas observadas al irradiar, produciendo "saturación completa". Sus resultados son medianamente concordantes con los medidos. Las diferencias que aparecen, las atribuye a la aproximación que hace al despreciar la saturación de sus

válidos de equilibrio térmico, de las poblaciones de los niveles no conectados.

El cálculo cuantitativo de la Redistribución de Poblaciones bajo Doble irradiación (generalizado también para irradiación múltiple) y en condiciones más generales que las presentadas por Kaiser (15), es decir irradiando sin producir saturación total y sin despreciar efectos sobre niveles no conectados, se presenta en esta Tesis como primer paso elaborado independientemente de otros autores y constituye una parte importante en el modelo IN-DOR que se presentará más adelante.

5.3. Redistribución de Poblaciones. Ecuación Maestra

El efecto que causa la Redistribución de Poblaciones, al ser irradiada la muestra, se calcula haciendo uso de la "Ecuación Maestra" (28), modificada aquí para irradiación múltiple y saturación parcial. En los casos presentados en esta Tesis como ejemplo (AX y AX_3) se hará uso del modelo de circuito equivalente de Bloch (29) para resolver la Ecuación Maestra.

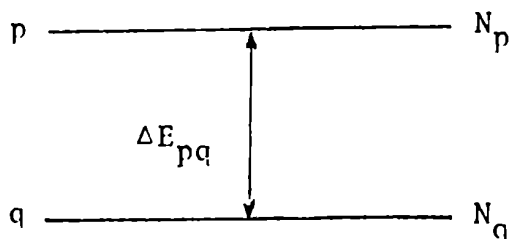
En casos de más spines, el uso del circuito equivalente no simplifica los cálculos y directamente se resuelve matemáticamente el conjunto de ecuaciones planteadas.

La Ecuación Maestra, en ausencia de campos de rf, que rige la variación en el tiempo de la población de un nivel de energía de un sistema de spines es (2)

$$\frac{dN_a}{dt} = \sum_{p \neq a} W_{pa} N_p - \sum_{p \neq a} W_{ap} N_a \quad 5.3.1$$

W_{pq} y W_{qp} : probabilidades por segundo de transición de spin, propias del sistema δ de relajación

N_p y N_q : poblaciones de spin



Como se vió en el capítulo I, la probabilidad de transición del spin del sistema nuclear no depende sólo de los elementos de matriz de la interacción que produce la transición, como predice la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, sino también del estado de la red δ reservorio y por lo tanto $W_{pq} \neq W_{qp}$.

Se muestra (1) que:

$$W_{qp} = W_{pq} e^{\Delta E_{pq}/kT} \quad 5.3.2$$

Reemplazando 5.3.2 en 5.3.1 resulta:

$$\frac{dN_q}{dt} = \sum_p W_{pq} e^{-E_p/kT} [N_p e^{E_p/kT} - N_q e^{E_q/kT}] \quad 5.3.3$$

Llamando:

$$W_{pq}^0 = W_{pq} e^{E_p/kT} \quad \text{y} \quad n_p = N_p - N_p^0$$

y siendo $E_p \ll kT$

La ecuación 5.3.3 puede reescribirse:

$$\frac{dn_a}{dt} = \sum_p W_{pq}^0 (n_p - n_a) \quad 5.3.4$$

Se supone ahora que una transición $r \rightarrow s$ cualquiera no degenerada es irradiada con un campo magnético de rf ν y amplitud H , suficientemente grande como para alterar apreciablemente las poblaciones. La probabilidad de transición inducida por unidad de tiempo es (3)

$$W_{pq}(H) = \gamma^2 H^2 |\langle p | I_x | a \rangle|^2 g(\nu, \nu_{pq}) \quad 5.3.5$$

$$g(\nu, \nu_{pq}) = \frac{2T_2(p, a)}{1 + 4\pi^2 (\nu - \nu_{pq})^2 T_2^2(p, a)} \quad 5.3.6$$

Es importante notar aquí, que se está incluyendo el efecto de H (que en Doble resonancia se llamó H_2) sobre los niveles genéricos p y q , que pueden no estar conectados a los r y s irradiados. Kaiser, desprecia esta redistribución indirecta que también fue despreciada en el ejemplo INDOR en AX, presentado en 5.2

La Ecuación Maestra, se modifica en presencia de H . La nueva ecuación será:

$$\frac{dn_a}{dt} = \sum_p W_{pq} (n_p - n_a) + W_{pq}(H) (N_p - N_q) \quad 5.3.7$$

En adelante se llamará W_{pq} a W_{pq}^0 .

En presencia de más campos oscilantes, se modifica esta ecuación agregándole más términos como el indicado.

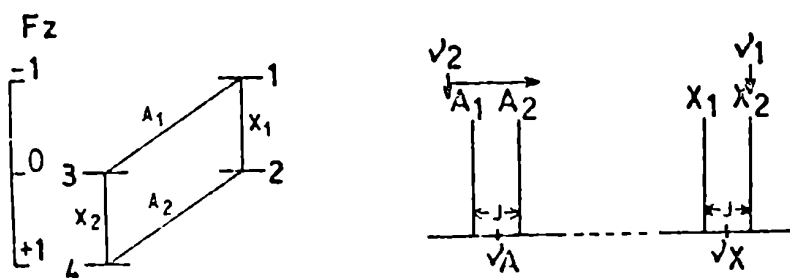
5.4. Circuito Equivalente de Bloch. Caso AX

Para ver cómo se resuelve el conjunto de ecuaciones (una para cada nivel) en el estado estacionario ($\frac{dn_{\alpha}}{dt} = 0$), se verá el caso en un sistema simple AX, al que se le aplican dos campos H_1 y H_2 de radio frecuencias ν_1 y ν_2 . H_1 es la amplitud del campo magnético de observación, con ν_1 centrada en una línea no degenerada y suficientemente pequeño como para afectar sólo esa transición.

H_2 es la amplitud del campo de irradiación, con su frecuencia ν_2 coincidiendo con la frecuencia de otra transición no degenerada, con una amplitud mayor que H_1 , como para afectar a otra transición cercana.

Se quiere calcular, por ejemplo, la diferencia de Poblaciones correspondiente a la transición observada con H_1 , $\nu_1 = \nu_{X_2}$ al irradiar con H_2 , $\nu_2 = \nu_{A_1}$, para luego hallar la intensidad I_{X_2} .

La asignación de líneas (arbitraria en cuanto a la letra a usar para designar cada transición) usada ahora, se indica a continuación:



Las W_{pq} serán (5.3.5)

$$W_{13}(H_2) = \gamma_A^2 H_2^2 T_2(\Lambda) / 2$$

$$W_{24}(H_2) = \gamma_\Lambda^2 H_2^2 T_2(\Lambda) / 2 [1 + 4H T_2^2(\Lambda) (\nu_2 - \nu_{\Lambda_2})^2]$$

$$W_{34}(H_1) = \gamma_X^2 H_1^2 T_2(X) / 2$$

$W_{pq}(H)$ para todo otro p, q son cero.

$$T_2(\Lambda) = T_2(1,3) = T_2(2,4); \quad T_2(X) = T_2(3,4)$$

Sobre las probabilidades de transición por relajación se supone:

1) $W_{14} = W_{23} = 0$ No hay relajación cruzada, ó sea los spins se relajan en forma independiente, por campos fluctuantes aleatorios

$$2) \quad W_{12} = W_{34} = W_X$$

$$W_{13} = W_{24} = W_\Lambda$$

La Ecuación Maestra para cada nivel resulta entonces, en el estado estacionario:

$$\frac{dN_1}{dt} = W_X(n_2 - n_1) + W_\Lambda(n_3 - n_1) + W_{13}(H_2)(N_3 - N_1) = 0$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_X(n_1 - n_2) + W_\Lambda(n_4 - n_2) + W_{42}(H_2)(N_4 - N_2) = 0$$

5.4.1

$$\frac{dN_3}{dt} = W_\Lambda(n_1 - n_3) + W_X(n_4 - n_3) + W_{13}(H_2)(N_1 - N_3) + W_{43}(H_1)(N_4 - N_3) = 0$$

$$\frac{dN_4}{dt} = W_\Lambda(n_2 - n_4) + W_X(n_3 - n_4) + W_{34}(H_1)(N_3 - N_4) + W_{24}(H_2)(N_2 - N_4) = 0$$

Pasándose en el método sugerido por Eloch (21) para resolver el caso más simple, de saturación total de la línea irradiada, se resuelve este conjunto de ecuaciones (que no son independientes y requieren la ecuación de conservación $\sum_{\Gamma} n_{\Gamma} = 0$), observando la analogía formal que existe con las ecuaciones de los nodos de un circuito eléctrico, donde:

$$n_p = V_p \quad (\text{voltaje})$$

$$\frac{1}{W_{pq} + W_{pq}(H_i)} = R'_{pq} \quad (\text{resistencias netas entre nodos})$$

$$\frac{1}{W_{pq}} = R_{pq} \quad (\text{resistencias asociadas sólo a relajación})$$

$$W_{pq}(H_i) (N_q^0 - N_p^0) = i_{pq} \quad (\text{corrientes externas que entran ó salen del circuito})$$

q caracteriza al nivel de mayor energía

Con estos cambios las ecuaciones 5.4.1 resultan:

$$\frac{(V_2 - V_1)}{R_{12}} + \frac{(V_3 - V_1)}{R'_{13}} + i_{13} = 0$$

$$\frac{(V_1 - V_2)}{R_{12}} + \frac{(V_4 - V_2)}{R_{24}} + i_{42} = 0$$

$$\frac{(V_1 - V_3)}{R_{13}} + \frac{(V_4 - V_3)}{R_{34}} - i_{13} + i_{43} = 0$$

$$\frac{(V_3 - V_4)}{R_{34}} + \frac{(V_2 - V_4)}{R_{24}} - i_{24} - i_{34} = 0$$

Estas ecuaciones corresponden a los nodos del siguiente circuito (fig. 5.4)

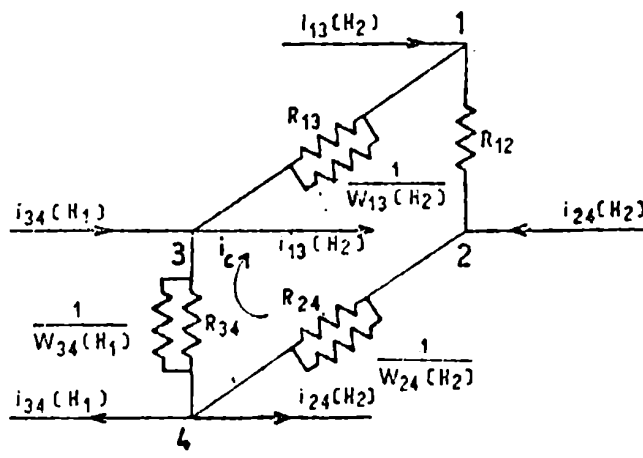


fig. 5.4 Circuito equivalente de Bloch, en el caso de Doble irradiación de un sistema AX

Para hallar $(N_4 - N_3)$, ó sea la diferencia de población de la transición observada, se calcula $(n_4 - n_3) = (N_4 - N_3) - (N_4^0 - N_3^0)$ que con el cambio de notación corresponde a $(V_4 - V_3)$.

Ista diferencia de "voltaje" se calcula resolviendo por el método de mallas el circuito equivalente de la fig. 5.4.

Se indica la corriente i_c en el mismo.

En este caso simple, se obtiene:

$$(n_4 - n_3) = (V_4 - V_3) = (i_c - i_{34}) R_{34}'$$

donde i_c queda definida por la ecuación:

$$i_c (R_{12}' + R_{24}' + R_{34}' + R_{13}') - i_{34} R_{34}' - i_{13} R_{13}' + i_{24} R_{24}' = 0$$

por lo tanto se puede hallar la diferencia de población buscada, al irradiar con H_2 , en función de V_A , V_X y otros parámetros.

En forma general, el método de Bloch del circuito equivalente

consiste en asociar las ecuaciones de la Redistribución de Poblaciones (adecuadamente generalizadas) a las ecuaciones de los nodos de un circuito eléctrico.

Resuelto el circuito, la diferencia de voltaje hallada, es la diferencia de poblaciones buscada, menos la diferencia de poblaciones en el equilibrio.

5.5. Consideraciones sobre espectros INDOR

Como se citó en el Capítulo IV, el fenómeno del Tickling ha sido estudiado teóricamente por Anderson y Freeman (23), en cambio sobre el INDOR no hay un estudio teórico. Hay sí, estudios cualitativos de sistemas homonucleares (análogos al presentado en 5.2) hechos por Kaiser (26), cuando predomina el efecto de Redistribución de Poblaciones. Ellos predicen picos positivos y negativos, que permiten decidir el tipo de conexión entre las transiciones observada e irradiada. Mediciones hechas por Kaiser (fig. 5.5) muestran espectros INDOR con picos positivos y negativos.

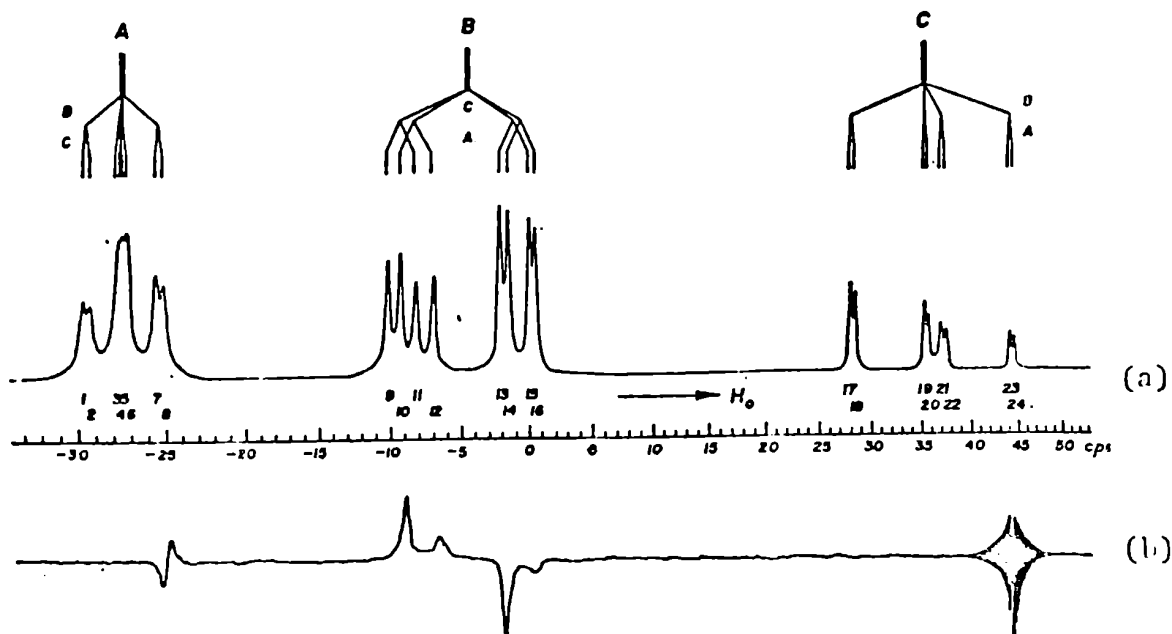


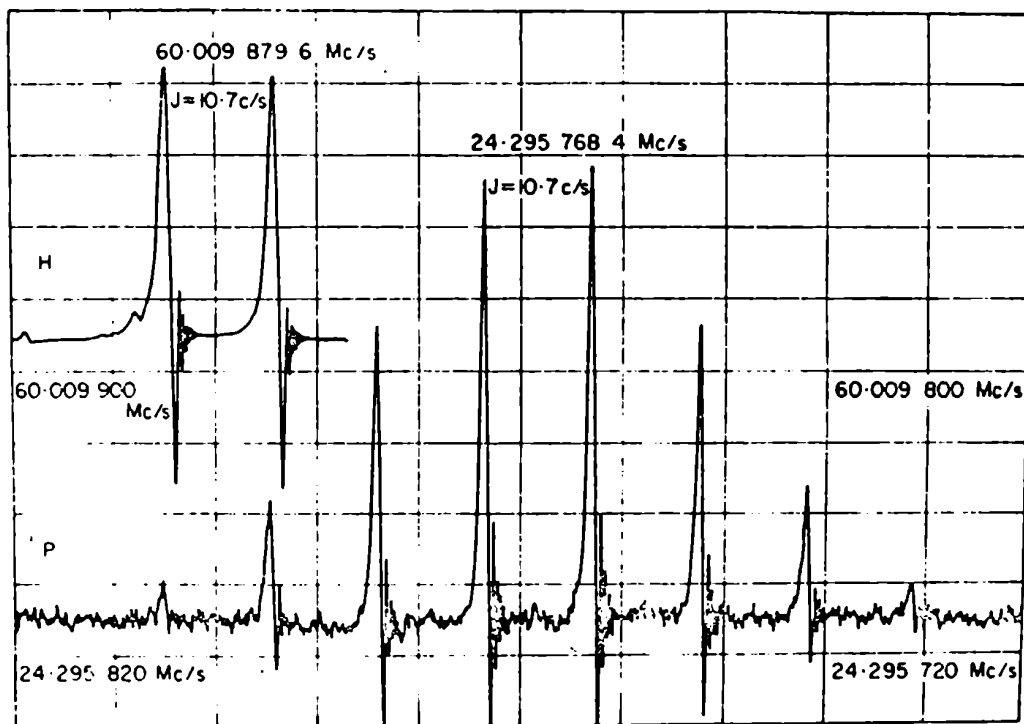
Fig. 5.5 (a) Espectro directo de *m*-diclorobenceno (ABC)
(b) INDOR observando la intensidad de la línea 23

Sin embargo, mediciones hechas por Paker (19) en sistemas heteronucleares, muestran espectros INDOR en todos los picos negativos, con intensidades en relación binomial y más anchos que las líneas del espectro directo (fig. 5.6).

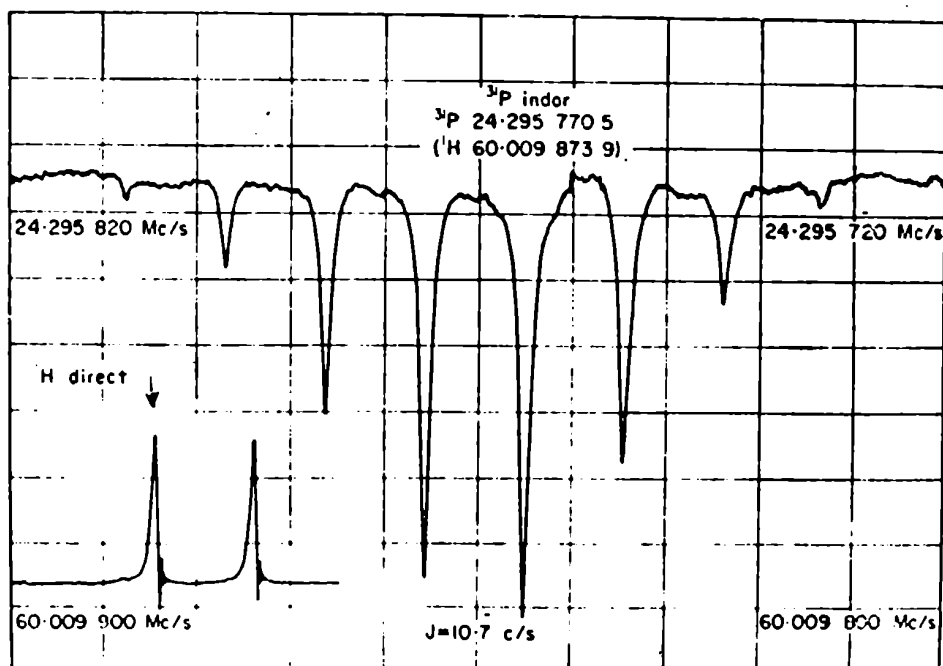
Los picos negativos pueden ser explicados, usando una idea sugerida por Freeman y Anderson a partir de sus experiencias de Tickling.

Bajo ciertas condiciones de H_2 (no tan pequeño como para que predomine la Redistribución de Poblaciones, sino mayor, como para que comience a producir Tickling), cuando el campo H_2 afecta una transición que tiene un nivel común con la observada, la señal detectada I_{ν_1} "cae en el pozo" producido por el desdoblamiento de la línea observada, debido al Tickling. En esas condiciones en el INDOR sólo se verán picos negativos. Freeman y Anderson sugieren también (17) que la intensidad de la línea observada puede ser alterada como consecuencia de la Redistribución de Poblaciones, aunque ellos no calculan su efecto.

Kowalewski (30) observó, estudiando un sistema homonuclear AX_3 que el tipo de espectro INDOR obtenido, depende de la amplitud del campo H_2 . Para pequeños valores de H_2 encontró espectros con picos positivos y negativos. Aumentando H_2 se producen alteraciones en las intensidades de los picos invirtiéndose algunos, hasta que al llegar a campos suficientemente grandes se obtienen todos picos hacia abajo (fig. 5.7).



^1H and ^{31}P spectra of $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (neat liquid). (Baker *et al.* ⁽²⁾)



INDOR ^{31}P spectrum of $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ and direct ^1H spectrum. (Baker *et al.* ⁽²⁾)

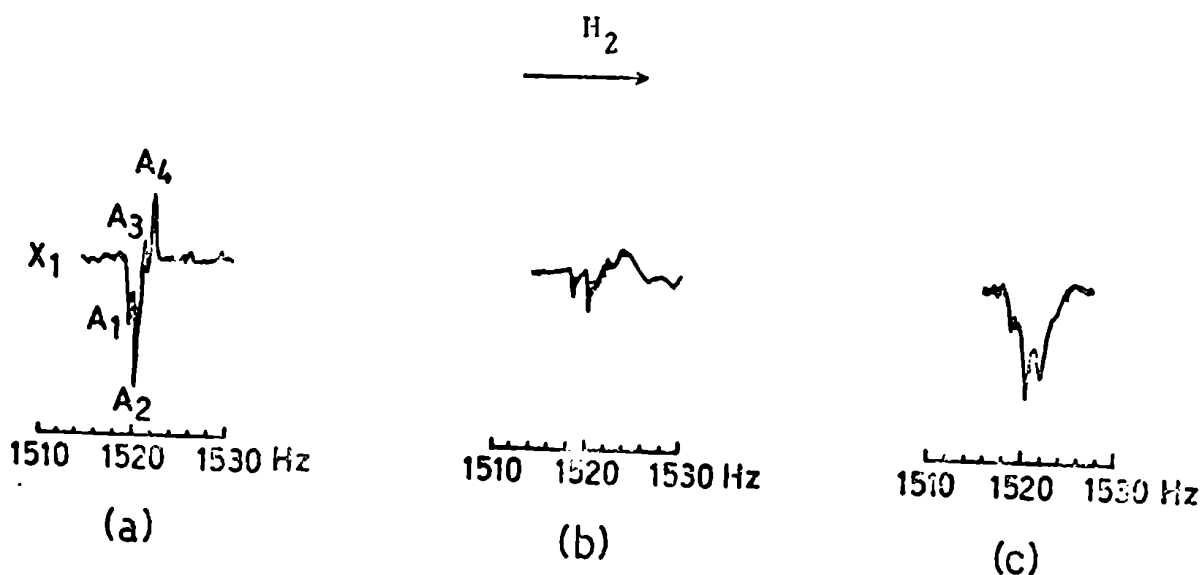


fig. 5.7 Efecto sobre el espectro INDOR de un sistema AX_3 del aumento de la amplitud H_2 del campo irradiante

Es claro, que espectros INDOR del tipo de los de la figuras 5.7 (b y c) no son útiles en la determinación de signos relativos de las constantes J ya que no se puede concluir a partir de ellos el tipo de conexión entre transiciones. No hay ningún estudio teórico que permita explicar y calcular cuantitativamente los espectros INDOR observados y que permita determinar las condiciones para obtener un INDOR óptimo con líneas bien definidas positivas y negativas, que permita reconocer el tipo de conexión entre transiciones y por lo tanto conduzca a la determinación de signos de las constantes J .

Es un propósito de esta Tesis proponer un modelo teórico que permita hacerlo.

El tratamiento completo del problema, a través de la aplicación de la matriz densidad (31) presenta muchas dificultades aún en el caso más simple (AX), razón que justifica el uso de un modelo sencillo.

5.6. Modelo de Espectros INDOR

Aceptando lo sugerido por Freeman y Anderson, se pensó en un modelo que tuviera en cuenta tanto el efecto de Tickling como el de Redistribución de Poblaciones.

La idea simplificadora es que ambos efectos son independientes.

Se supone que para cualquier valor de H_2 , la intensidad observada de una línea I_{ν_1} es la que resulta de la Redistribución de Poblaciones debida a H_1 y H_2 pero afectada luego por el Tickling producido al irradiar con H_2 alguna transición conectada.

Se desprecia el efecto de Tickling que H_1 puede producir sobre alguna transición. Este argumento se justifica experimentalmente, ya que en mediciones hechas bajo los campos H_1 usuales en INDOR, no se observó ningún efecto atribuible a H_1 .

Para poder aplicar el modelo, es necesario primero calcular la Redistribución de Poblaciones. Ello se hace, usando los resultados presentados en 5.4, que permiten calcularla, en el caso de irradiación múltiple y no saturación.

A la intensidad así calculada deberá aplicársele el efecto del desdoblamiento producido por el Tickling.

Como ejemplo de aplicación del modelo, se calculan los espectros INDOR en un sistema de 2 spines acoplados (no degenerado)

Se aplicó también el modelo a un sistema AX_3 . En este caso sólo se presentan los resultados finales obtenidos.

Las frecuencias e intensidades producidas por el Tickling en estos casos, se presentan en forma compacta en la Tabla 2

TABLA 2

Esta Tabla es la transcripción de la Tabla 1 de la referencia (16) con la notación usada en esta Tesis.

Se presentan las frecuencias e intensidades que pueden ser observadas con el campo H_1 cerca de las frecuencias de resonancia de las líneas X , mientras la frecuencia ν_2 del campo irradiante H_2 , está cerca de las líneas Λ . Los estados iniciales y finales son denotados por:

$$(S_X, m_X, S_\Lambda, m_\Lambda) \text{ y } (S_X, (m_X) , S_\Lambda, m_\Lambda) \text{ donde } S_\Lambda = 1/2$$

ν_Λ frecuencia central de las líneas Λ

ν_X frecuencia central de las líneas X

ν_n frecuencia de una línea debida al Tickling

$$\Lambda(m_X) = \{ [2H(\nu_\Lambda - \nu_2 - Jm_X)]^2 + \gamma_\Lambda^2 H_2^2 \}^{1/2}$$

$$\phi(m_X) = \text{tg}^{-1} \{ \gamma_\Lambda H_2 / 2H[\nu_\Lambda - \nu_2 - J(m_X - 1)] \} -$$

$$- \text{tg}^{-1} [\gamma_\Lambda H_2 / 2H(\nu_\Lambda - \nu_2 - Jm_X)]$$

n	m_A	m'_A	$2H(\nu_n - \nu_X)$	I_n
1	1/2	1/2	$1/2[\Lambda(m_X) - \Lambda(m_X - 1)]$	$1/2[1 + \cos \phi(m_X)]$
2	-1/2	-1/2	$-1/2[\Lambda(m_X) - \Lambda(m_X - 1)]$	$1/2[1 + \cos \phi(m_X)]$
3	1/2	-1/2	$1/2[\Lambda(m_X) + \Lambda(m_X - 1)]$	$1/2[1 - \cos \phi(m_X)]$
4	-1/2	1/2	$-1/2[\Lambda(m_X) + \Lambda(m_X - 1)]$	$1/2[1 - \cos \phi(m_X)]$

5.7. Modelo INDOR en un sistema de dos spines 1/2 acoplados

Los dos spines pueden estar débil (AX) ó fuertemente (AB) acoplados. Pueden también pertenecer ó no, a la misma especie nuclear (homo u heteronuclear).

Se comienza por el caso AX heteronuclear.

Se observa la intensidad de la línea X_2 con H_1 y se irradia con H_2 la zona de las líneas A (INDOR de X_2).

Se calcula primero la intensidad (ecuación 5.2.1) debido a la Redistribución de Poblaciones, indicándose la proporcionalidad, a través de la constante C, que depende de las condiciones experimentales, y agregándole el factor de forma g (ecuación 5.3.6)

$$I_{\text{red}} = I_{4+3} = C \gamma_X H_1 |\langle 4 | I_X | 3 \rangle|^2 (N_4 - N_3) f(\nu_1, \nu_{X_2}) \quad 5.7.1$$

donde

$$g(\nu_1, \nu_{X_2}) = g(\nu_{X_2}, \nu_{X_2}) = 2T_2(X)$$

$$N_4 - N_3 = (n_4 - n_3) + (N_4^0 - N_3^0)$$

$$\Delta N^0 = N_4^0 - N_3^0 \quad ; \quad |\langle 4 | I_X | 3 \rangle|^2 = \frac{1}{4}$$

$(n_4 - n_3)$ se obtiene del circuito equivalente presentado en la fig. 5.4.

Se mantienen las suposiciones sobre los W_{pq} indicadas en el párrafo 5.4, al resolver el circuito equivalente.

En el caso heteronuclear, las diferencias de poblaciones en el equilibrio cumplen:

$$\gamma_X(N_3^0 - N_1^0) = \gamma_X(N_4^0 - N_2^0) = \gamma_\Lambda(N_4^0 - N_3^0) = \gamma_\Lambda \Delta N^0$$

Se considera que el efecto de H_1 , como ya se dijo al plantear las generalidades del modelo, afecta sólo a la transición 3+4 (X_2) y el campo H_2 afecta a ambas transiciones $\Lambda = 1+3$ (Λ_1) y 2+4 (Λ_2)

Explícitamente, las resistencias asociadas a la relajación son:

$$R_{12} = \frac{1}{W_X} \quad ; \quad R_{13} = \frac{1}{W_\Lambda} \quad ; \quad R_{24} = \frac{1}{W_\Lambda} \quad ; \quad R_{34} = \frac{1}{W_X}$$

Las resistencias entre cualquier par de nodos son:

$$R_{13}^i = \frac{1}{W_\Lambda + W_{13}(H_2)}$$

$$R_{24}^i = \frac{1}{W_\Lambda + W_{24}(H_2)}$$

$$R_{34}^i = \frac{1}{W_X + W_{34}(H_1)}$$

$$R'_{12} = R_{12}$$

donde

$$W_{13}(H_2) = \frac{\gamma_A^2 H_2^2 T_2(\Lambda)}{2[1+4\pi^2 T_2^2(\Lambda) (\nu_2 - \nu_{A_1})^2]}$$

$$W_{24}(H_2) = \frac{\Lambda^2 H_2^2 T_2(\Lambda)}{2[1+4\pi^2 T_2^2(\Lambda) (\nu_2 - \nu_{A_2})^2]}$$

$$W_{34}(H_1) = \frac{\gamma_X^2 H_1^2 T_2(X)}{2}$$

y las corrientes resultan:

$$i_{13} = W_{13}(H_2) \Delta N^0 \gamma_A / \gamma_X$$

$$i_{24} = W_{24}(H_2) \Delta N^0 \gamma_A / \gamma_X$$

$$i_{34} = W_{34}(H_1) \Delta N^0$$

Por lo tanto, resolviendo el circuito de la fig. 5.4

$$n_4 - n_3 = (V_4 - V_3) = (i_c - i_{34}) R'_{34}$$

donde i_c queda definida a través de la siguiente ecuación:

$$i_c (R'_{12} + R'_{13} + R'_{24} + R'_{34}) - i_{34} R'_{34} - i_{13} R'_{13} + i_{24} R'_{24} = 0$$

Reemplazando adecuadamente se halla $(n_4 - n_3)$ que resulta proporcional a ΔN^0 .

Reemplazando el valor hallado de $(n_4 - n_3)$ en 5.7.1, se halla la I_{red} , que resulta entonces proporcional a $C \Delta N^0$. Para evitar

que este producto quede como incógnita en los cálculos, se normaliza la intensidad (se indica al terminar este capítulo).

El caso AX homonuclear, se obtiene simplemente colocando

$$\gamma_A = \gamma_X$$

El tratamiento del caso AB homonuclear, también fué resuelto, sabiendo que (32):

$$\begin{aligned} W_{12} &= W_{24} = \lambda_1^2 W \\ W_{13} &= W_{34} = \lambda_2^2 W \\ \lambda_1^2 &= \frac{1 + \operatorname{sen} 2\theta}{4} & \lambda_2^2 &= \frac{1 - \operatorname{sen} 2\theta}{4} \end{aligned}$$

y suponiendo

$$W_{14} = W_{23} = 0$$

Hallada la I_{red} , la respuesta del espectrómetro al efecto producido por el Tickling se obtiene como sigue (fig. 5.8) las intensidades máximas I_b y I_c ($I_b + I_c = I_a = 1$) y las frecuencias ν_b y ν_c de las componentes del doblete producido por el Tickling se obtienen de la Tabla 2 (poniendo $S_X = \frac{1}{2}$, $m_X = \frac{1}{2}$).

La respuesta del espectrómetro sintonizado a la frecuencia ν_1 será entonces:

$$I_{\nu_1} = \left[\frac{I_b}{1 + 4\pi^2 \left(\frac{\nu_1 - \nu_b}{\Delta'} \right)^2} + \frac{I_c}{1 + 4\pi^2 \left(\frac{\nu_1 - \nu_c}{\Delta'} \right)^2} \right] I_{\text{red}} \quad 5.7.2$$

En esta ecuación Δ' es el semiancho de cada componente del doblete, cuya forma de línea se supuso Lorentziana. Esta es una aproximación del modelo. Como el registrador detecta inicialmente

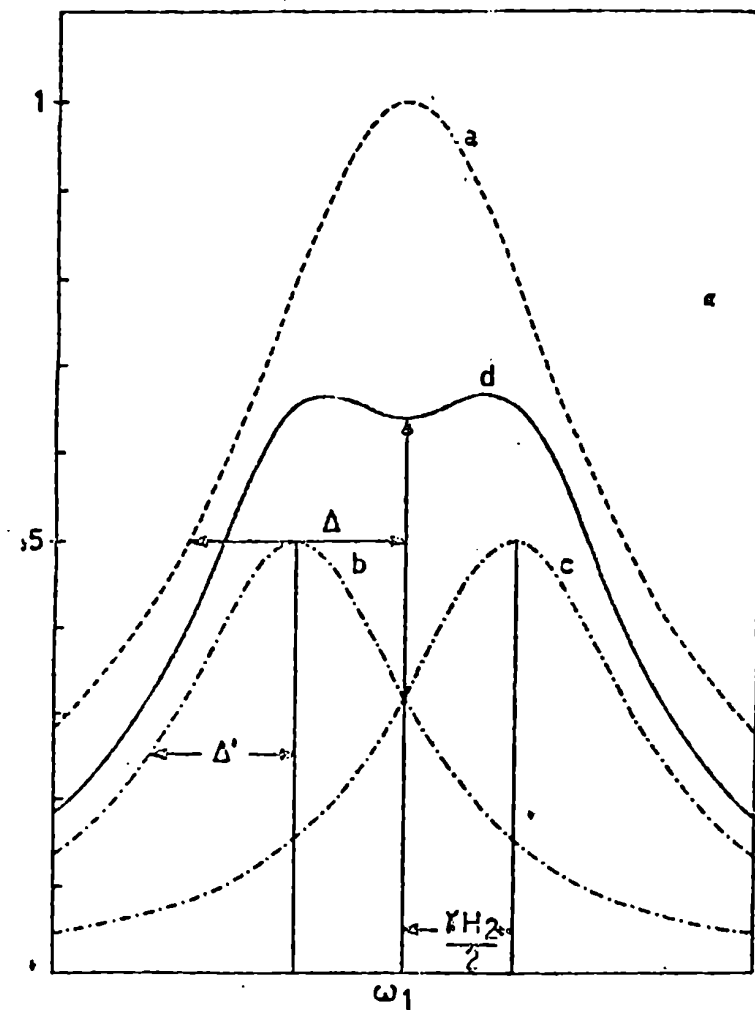


fig. 5.8 Efecto del "Tickling" sobre la intensidad de la señal detectada por un espectrómetro sintonizado en ν_1

I_a y luego I_d en ν_1 , se puede decir que experimenta una "caída en el pozo" debido al Tickling.

Otra aproximación, también asociada a los semianchos, es la de la asignación de los mismos a medida que ν_2 barre la zona de las líneas A.

Para explicar como fué hecha esta aproximación conviene recordar que según se trate de transiciones conectadas progresivamente ó regresivamente el Δ' será diferente (en los cálculos teóricos se usó Δ' como parámetro empírico). O sea:

$$\Delta' = (B T_2)^{-1}; \quad B < 1 \quad \text{progresivo}$$

$$\Delta' = (S T_2)^{-1}; \quad S > 1 \quad \text{regresivo}$$

B es usualmente 0.75 y S es 1.5

Cuando ν_2 barre la zona A, diferentes pares de líneas contribuirán a I_{ν_1} , cuyos semianchos variarán según la conexión que corresponda. En términos de S y B, habrá un cambio de S a B, ó viceversa.

La aproximación consiste en suponer que ese cambio es súbito, al pasar ν_2 por ν_A . No es difícil suponer un cambio gradual, por ejemplo lineal, pero el efecto de la simplificación hecha no afecta en mucho como se verá, los resultados obtenidos, razón que justifica su uso.

Para obtener los resultados independientes de $C \Delta N^0$ se normaliza la intensidad hallada, dividiéndola por la intensidad de la línea base máxima.

La línea base $I_B (H_1)$, se obtiene habiendo $H_2 = 0$ en la expresión I_{ν_1} (5.7.2). Con un programa adecuado, se halla el máximo de esta función, que corresponderá a algún valor H_{1M} de H_1 , y que se llamó $I_B (H_{1M})$.

Todas las intensidades se normalizan, entonces dividiendo por $I_B (H_{1M})$, que al ser también proporcional a $C \Delta N^0$, hace que este producto desaparezca.

La intensidad normalizada se indica Y_{ν_1} ó simplemente Y .

Todos los cálculos aquí indicados y todas las variantes que luego se presentarán, variando diversos parámetros, se hicieron, escribiendo programas en lenguaje BASIC, que fueron ejecutados en una pequeña computadora NICOLET Model MIR-812.

En la misma forma que se calcula Y_{ν_1} cuando se irradia la zona A, se puede hacerlo en el caso de irradiar la línea X_1 , hallando el circuito equivalente respectivo. En este caso el efecto de Tickling no se debe considerar, ya que X_1 y X_2 provienen de transiciones no conectadas.

5.8. Resultados teóricos y experimentales

Los resultados de todos los cálculos se muestran gráficamente. La primer figura, (fig. 5.9)

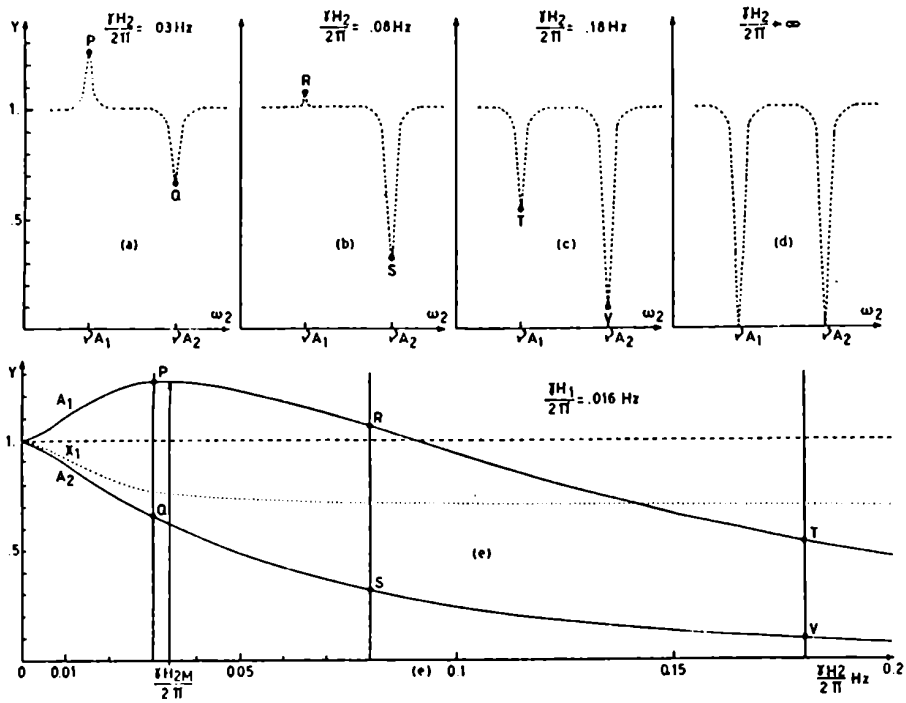


fig. 5.9 Espectros INDOR predichos de un caso AX, observando la intensidad de la línea X₂ cuando ν₂ es ajustada sucesivamente en los valores de las líneas Λ₁, Λ₂ y X₁, como función de la intensidad del campo de rf H₂

muestra la intensidad normalizada de la línea X₂, como función del campo H₂, para ciertos valores de ν₂ (ν_{Λ₁}, ν_{Λ₂}, ν_{X₁}). Para un dado valor de H₂, Y_{ν₁} = ν_{X₂} puede ser obtenida, dando la amplitud de los picos INDOR, como se indica en (a), (b) y (c). En (d), se muestra el valor límite H₂ → ∞. Ambos picos son negativos.

La fig. (c), es una forma compacta de resumir la información obtenida. Se observa un máximo de Λ₁ para un cierto H₂, que se indica H_{2M}.

Según se vé, los espectros INDOR, pasan de presentar picos positivos y negativos, a tener sólo picos negativos.

Este resultado obtenido teóricamente, coincide con el presentado experimentalmente por el Dr. Kowalewski (30) en una sustancia más compleja (ΛX_3), o sea el modelo permite explicar variaciones como las observadas.

La fig. 5.10, muestra el efecto del campo H_1 sobre el espectro INDOR.

Se observa que hay un valor de H_1 , para el cuál Λ_1 alcanza un máximo óptimo (óptimo, ya que permite obtener un INDOR con picos bien definidos positivos y negativos, que permiten su mejor observación).

Dicho valor de H_1 , coincide con H_{1M} como se concluye de la fig. 5.10 (b) en la cual la ordenada al origen es uno.

En conclusión, al hacer una medición INDOR, el mejor espectro (INDOR óptimo) se obtendrá ajustando inicialmente H_1 hasta obtener una línea base máxima, a la cual le corresponderá como ya se vió H_{1M} .

En el caso de la fig. 5.10 $\frac{\gamma H_{1M}}{2\pi} = 0.026$ Hertz

Se vé también a partir del gráfico, que la relación entre H_{2M} y H_{1M} es:

$$H_{2M} \simeq 3 H_{1M}$$

Este resultado coincide con la experiencia obtenida al hacer las mediciones INDOR, que se presentarán luego.

La fig. 5.11 muestra la influencia de T_1 (es decir de K_A y K_X , que fueron supuestos iguales y del orden de $1/2T_1$).

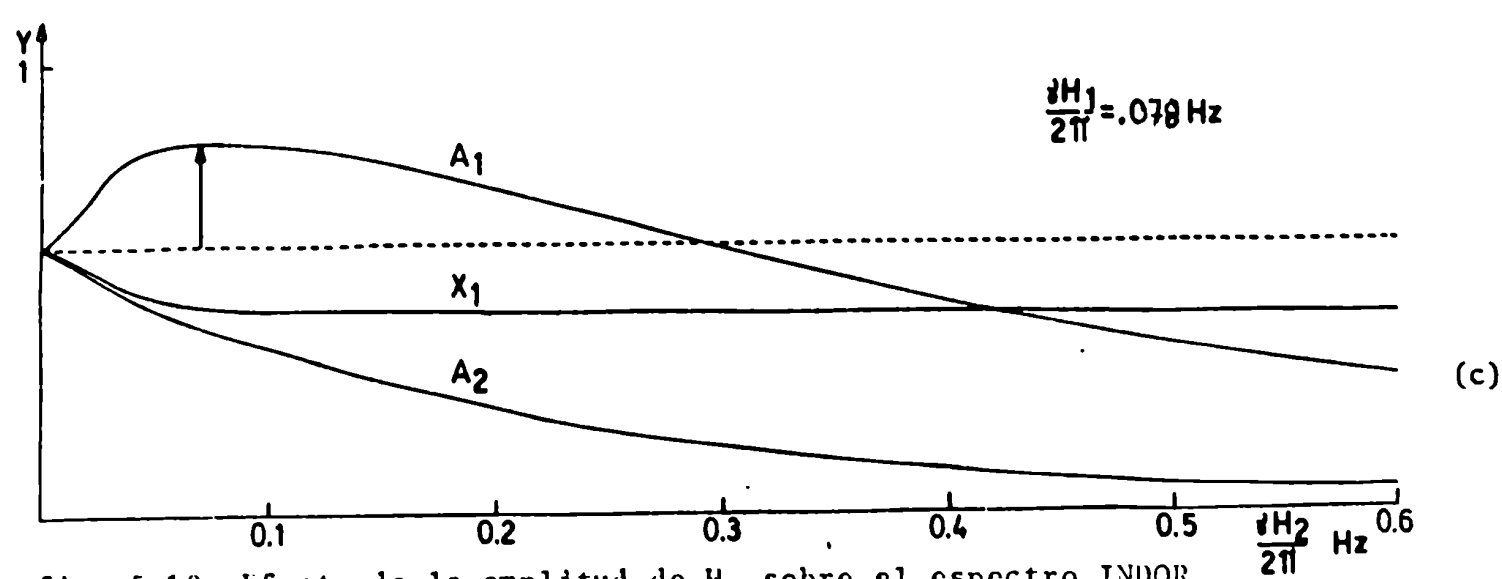
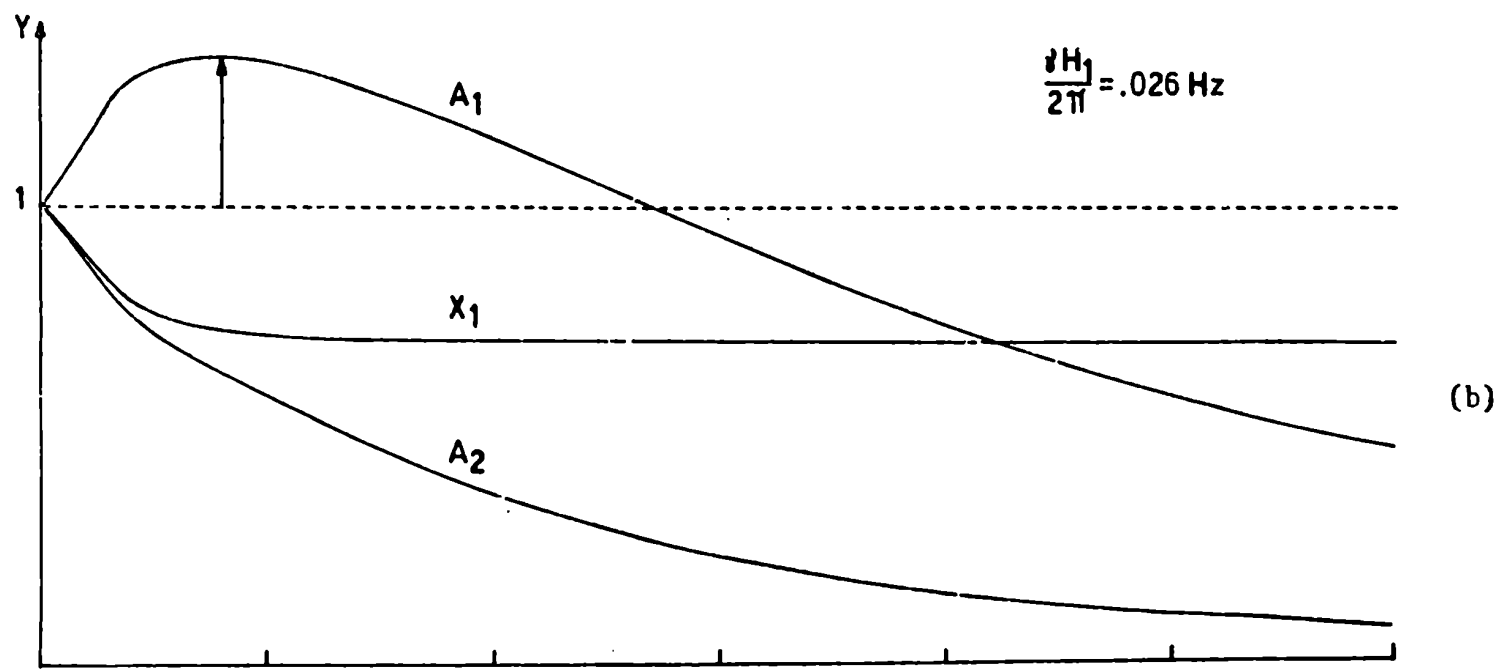
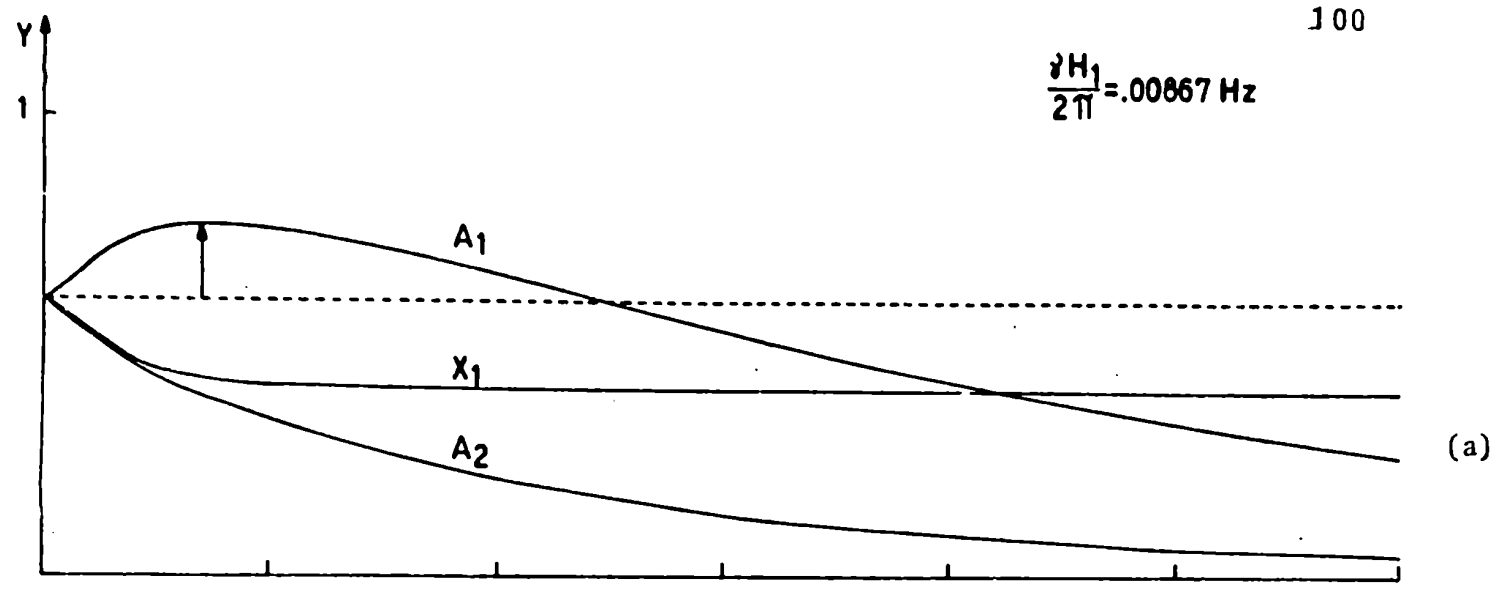


fig. 5.10 Efecto de la amplitud de H_1 sobre el espectro INDOR

En (b), el valor H_1 corresponde al H_{1M}

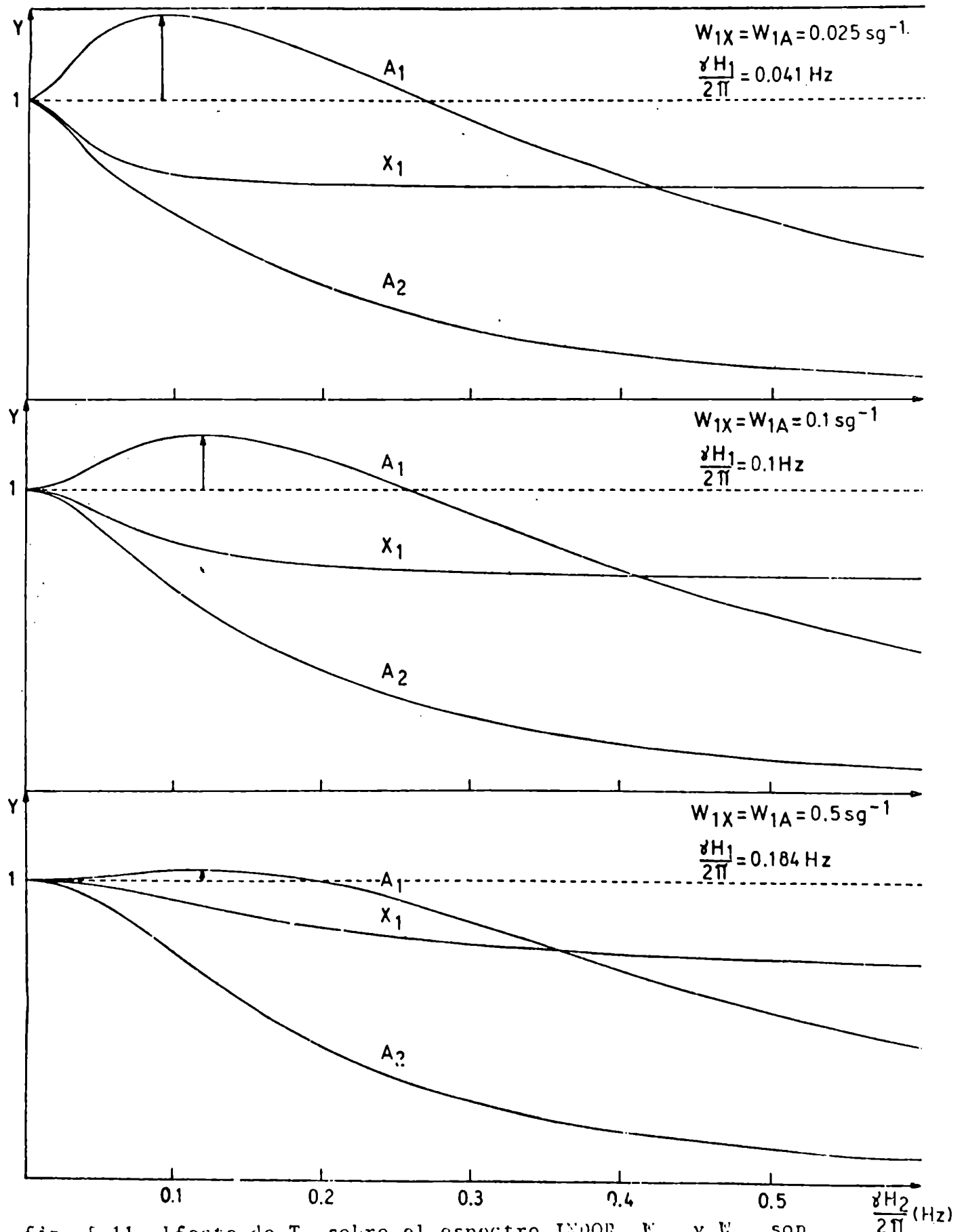


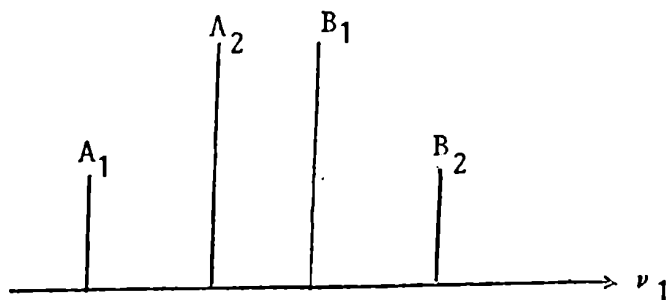
fig. 5.11 Efecto de T_1 sobre el espectro INDOR. W_{1A} y W_{1X} son suruestos iguales a $(2T_1)^{-1}$

Para obtener un buen espectro INDOR, $W_A = W_X = W_1$ debe ser pequeño, ó sea T_1 grande. Con T_1 pequeños, no se observan picos positivos.

Obsérvese que en todos los casos, con H_2 suficientemente grande todos los picos se hacen negativos.

La fig. 5.12, corresponde a diversos casos AB.

El espectro esquemático del AB, con la asignación de líneas usada en este caso es:



Dos conjuntos de espectros se pueden obtener en cada caso, según cual línea B esté siendo graficada (B_1 ó B_2).

El resultado depende de J/δ .

Puede verse que mejores INDOR se obtienen de B_2 (se barre A_1 , A_2 y B_2) que es la línea menos intensa en el espectro directo en RMN.

Para verificar los resultados teóricos, se hicieron experiencias INDOR, usando una muestra de Maltol (homonuclear), la cual a 60 MHz, tiene $J/\delta = 0.055$ que corresponde al segundo caso presentado en 5.12. Prácticamente puede considerarse un sistema AX.

Los resultados experimentales, se muestran en la fig. 5.13.

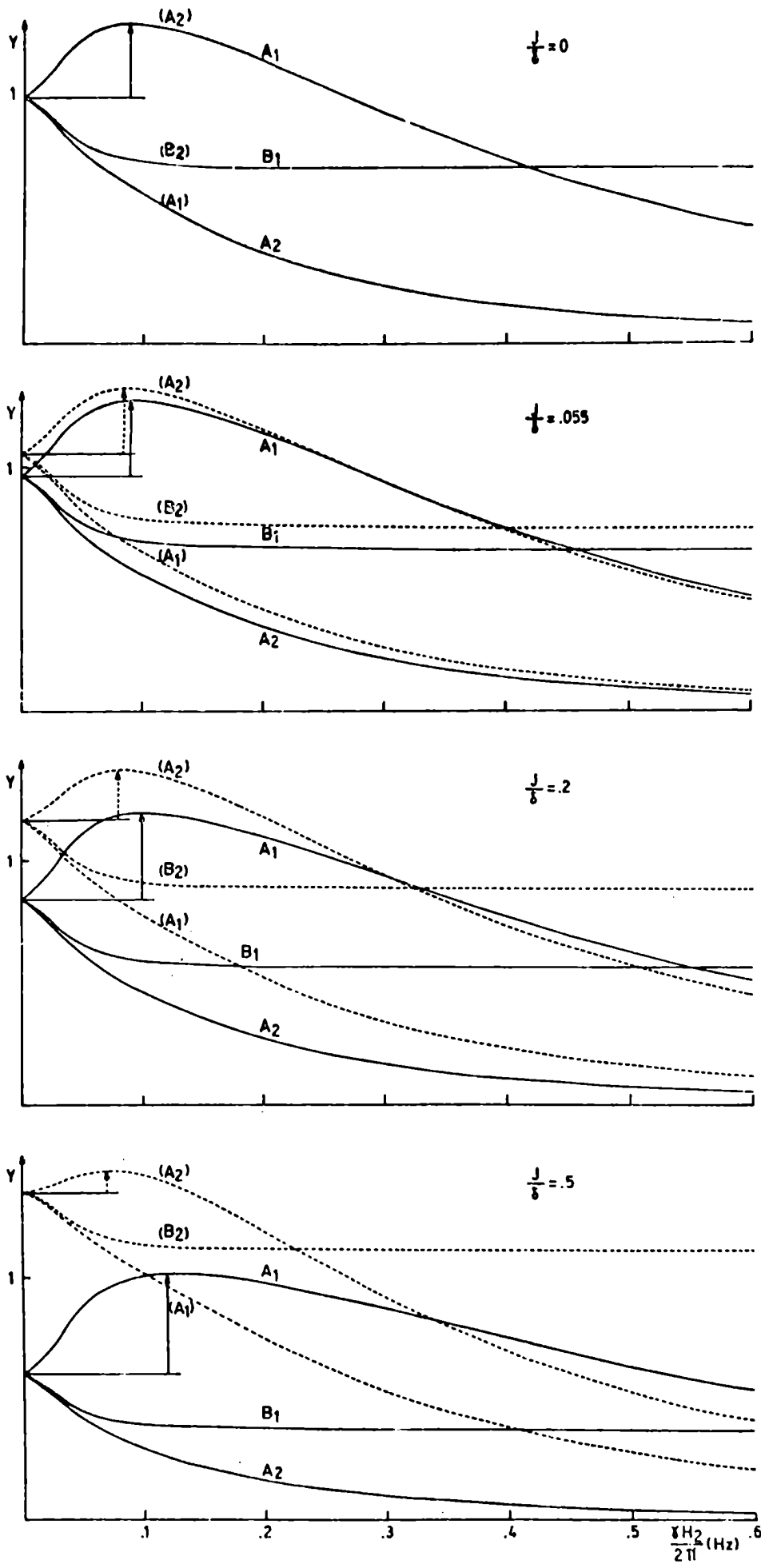


fig. 5.12 Evolución de los espectros INDOR en un caso AB, como función de J/δ . El valor 0.055 corresponde al caso experimental estudiado.

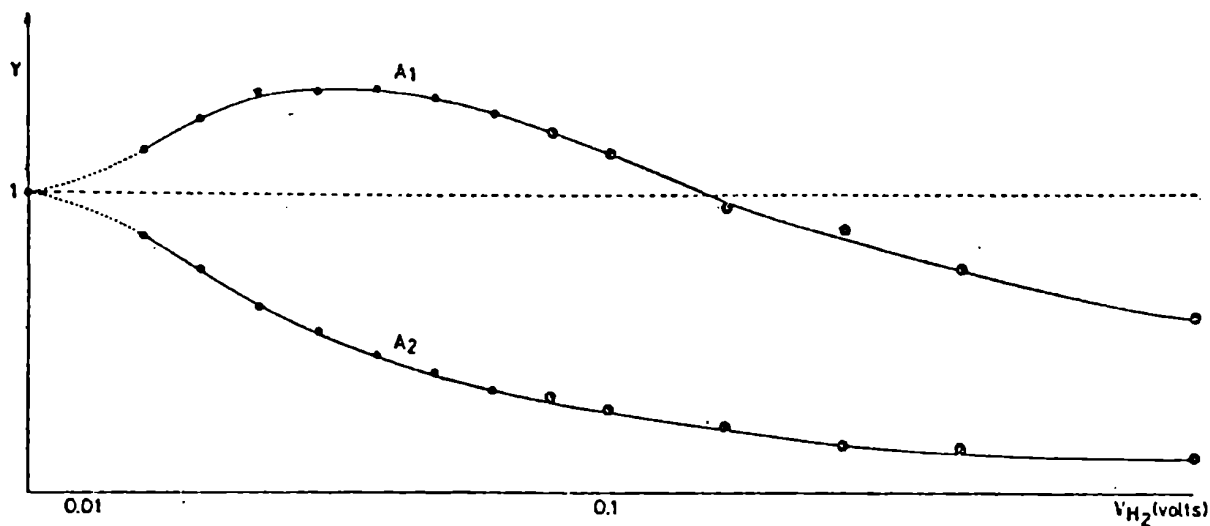


fig. 5.13 Datos experimentales en el Maltol

No se pudieron obtener resultados irradiando X_1 , debido a los fuertes batidos entre H_1 y H_2 que se producían al estar ν_{X_1} muy próxima a ν_{X_2} .

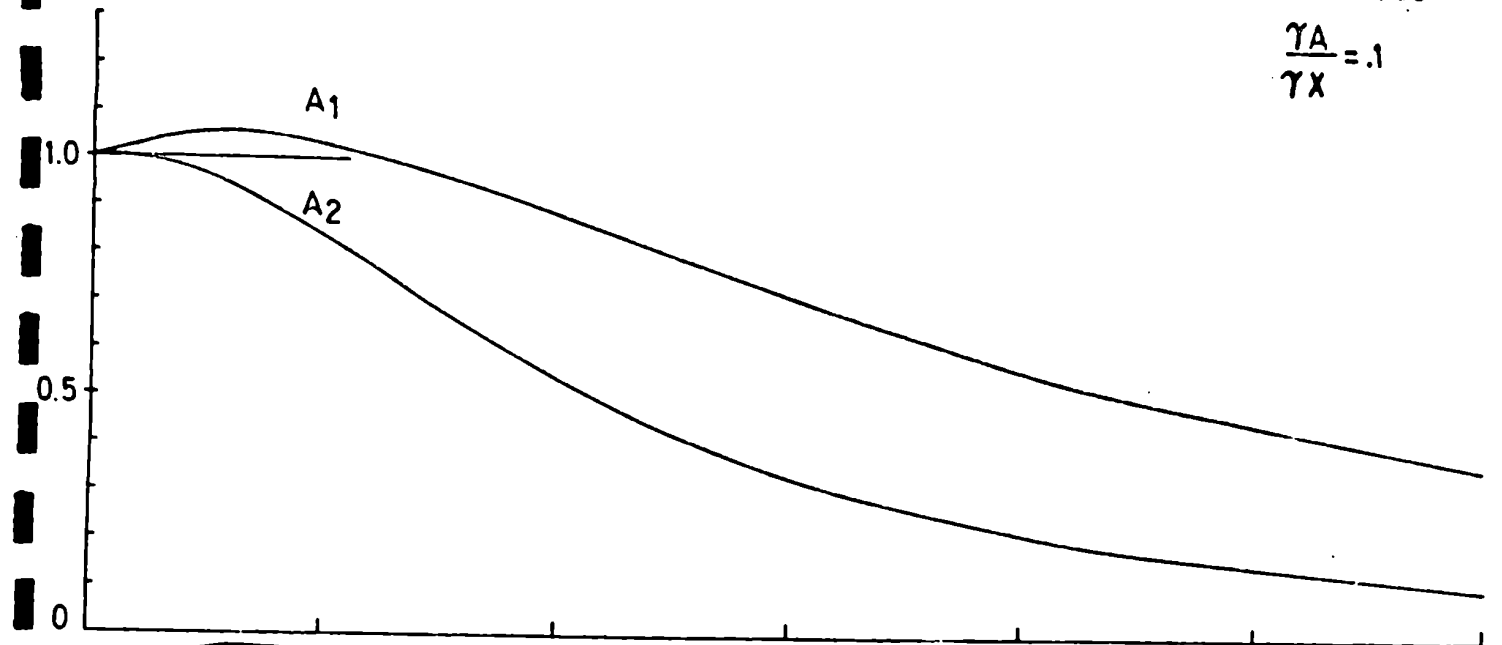
Dando valores apropiados a γ_A y γ_X se obtuvieron los gráficos de la fig. 5.14.

Se observan buenos espectros INDOR cuando $\gamma_A > \gamma_X$.

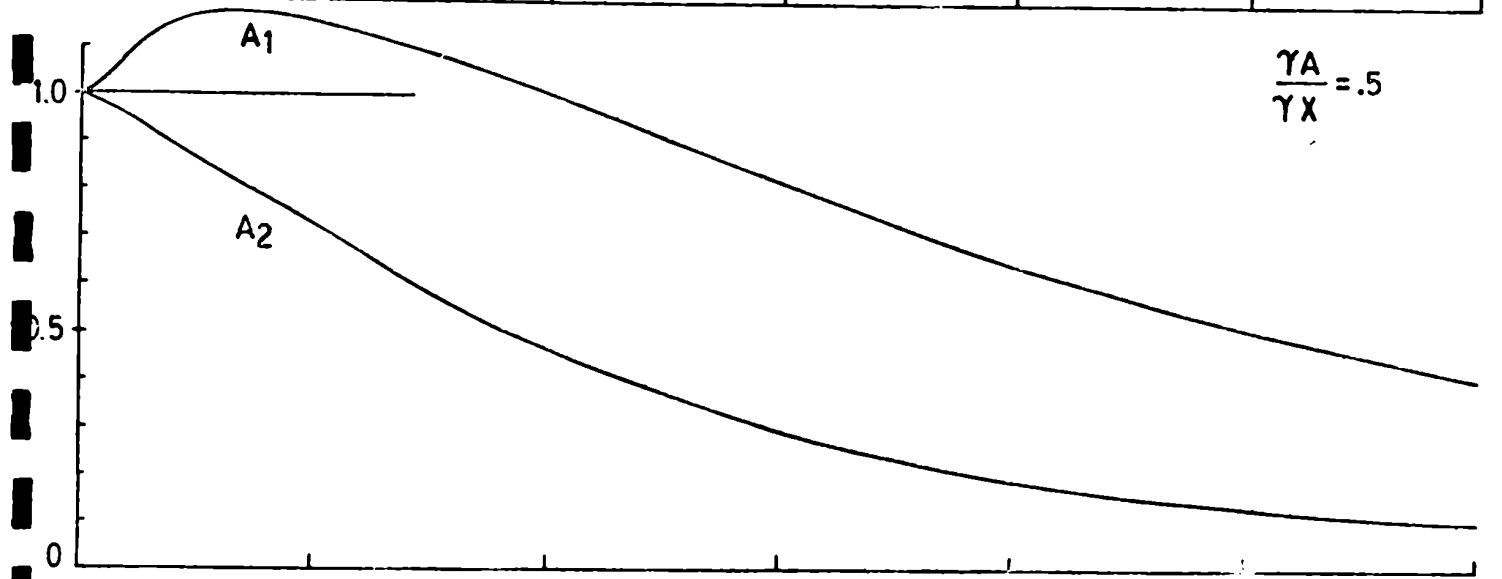
Si $\gamma_A < \gamma_X$ (caso de Faker) (19) los picos positivos son muy pequeños y sólo se observan picos negativos.

Es interesante notar que cuando γ_A/γ_X es grande, puede tener lugar emisión en lugar de absorción (caso $\gamma_A/\gamma_X = 10$).

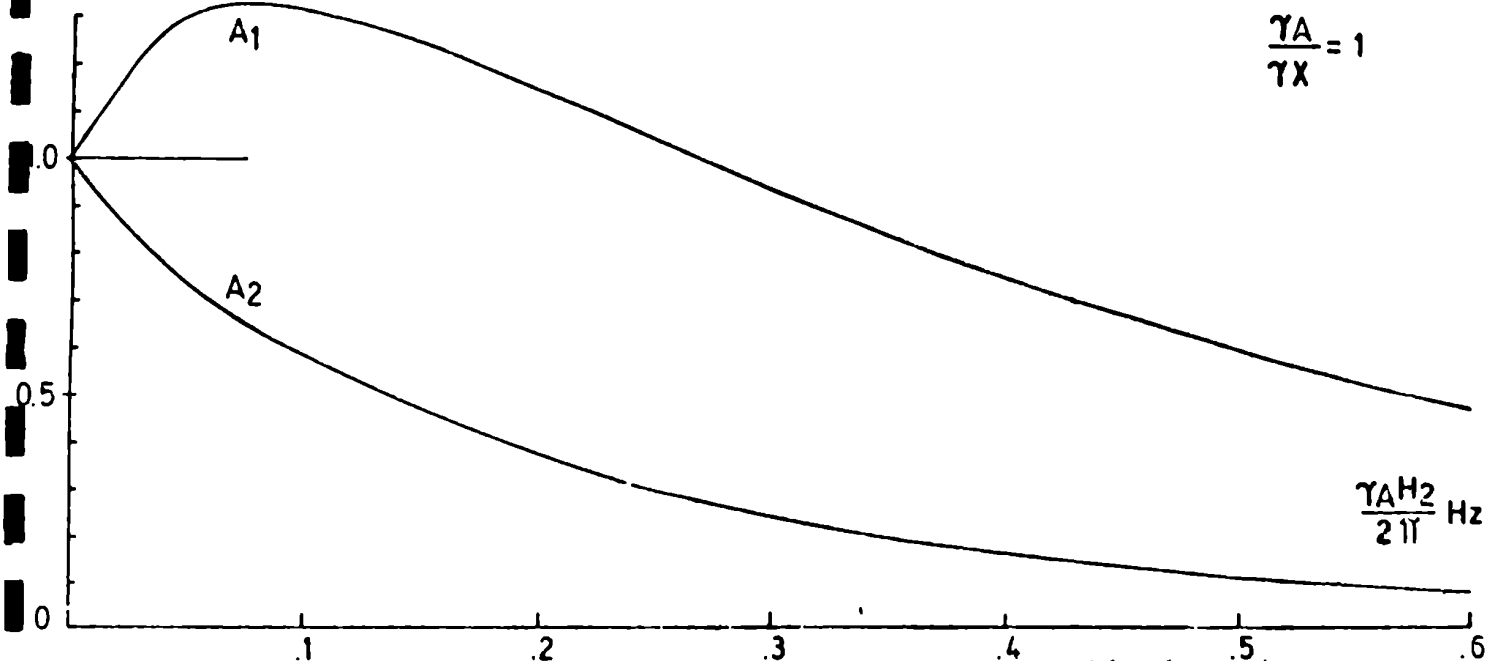
$$\frac{\gamma_A}{\gamma_X} = .1$$



$$\frac{\gamma_A}{\gamma_X} = .5$$



$$\frac{\gamma_A}{\gamma_X} = 1$$



$$\frac{\gamma_A H^2}{2\pi} \text{ Hz}$$

Fig. 5.14 Evolución de los espectros INDOR en función de γ_A/γ_X

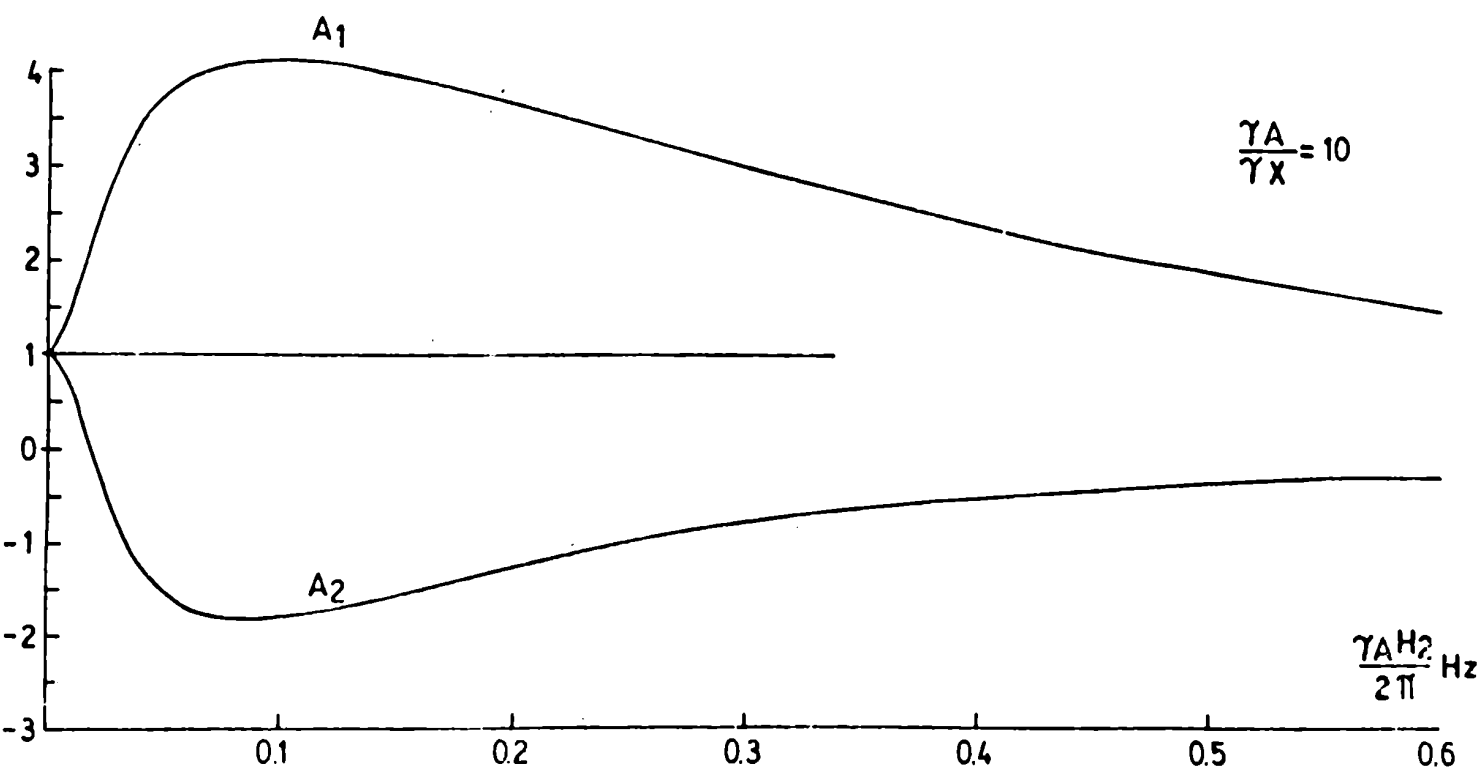
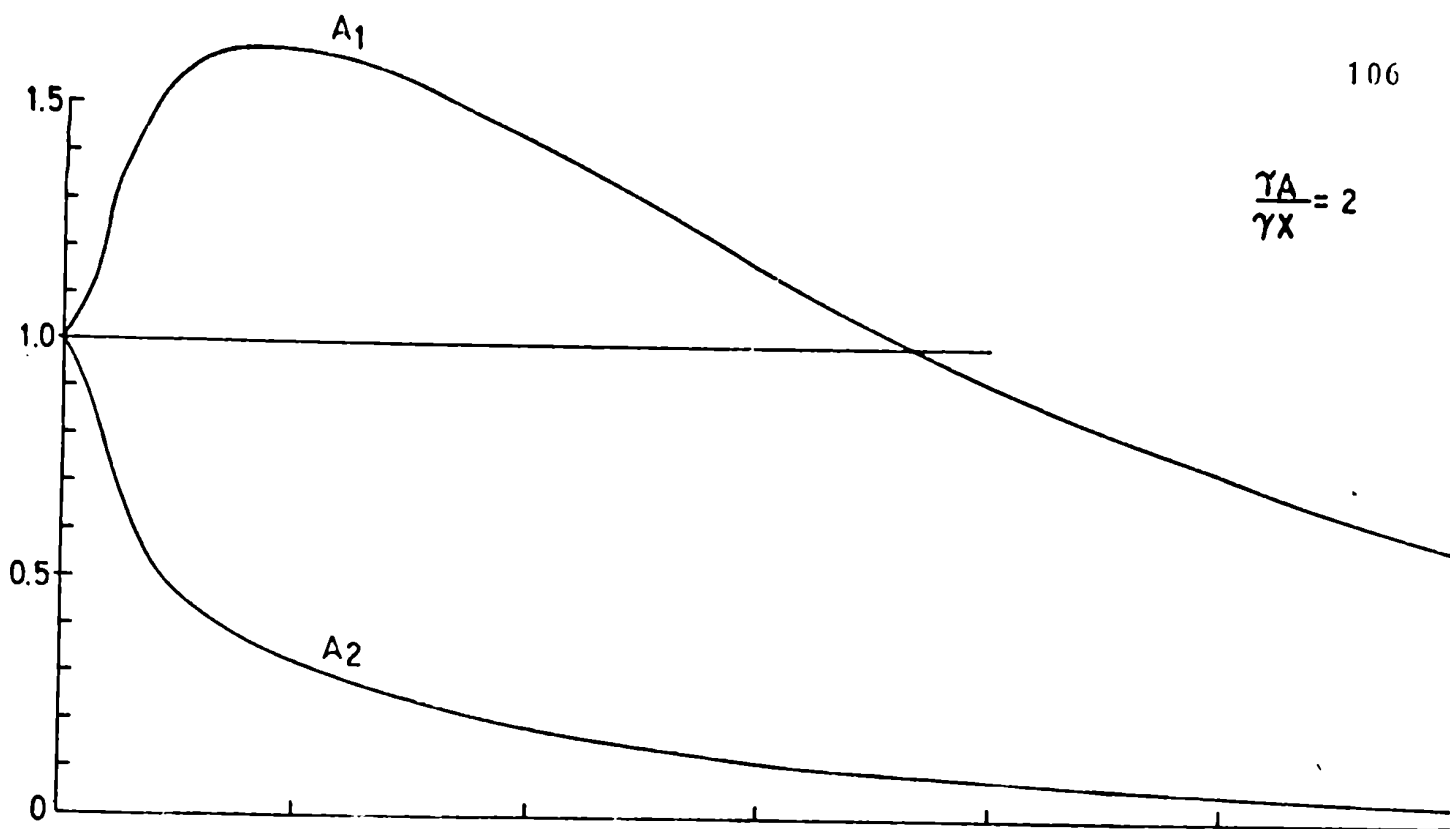


fig. 5.14 Evolución de los espectros INDOR en función de γ_A/γ_X (cent)

Un cálculo teórico punto a punto de la intensidad de la línea X_2 , o sea de la forma de las líneas del espectro INDOR de X_2 , se hizo usando este modelo, dentro de los límites de las suposiciones hechas.

Los resultados se muestran en la fig. 5.15 (a'), (b'), (c') y (d').

Los parámetros teóricos fueron ajustados, para permitir su comparación con los datos medidos en el Maltol, que se presentan en (a), (b), (c) y (d).

El acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, es bueno, como se observa en la fig. 5.15, sobre todo para valores pequeños de H_2 . Presenta un problema en el caso (c') de un aparente desdoblamiento que experimentalmente no se detecta, pero que desaparece para valores mayores del campo. Probablemente sea el ruido en la medición experimental, el que impida ver este desdoblamiento calculado con el modelo.

La pequeña discontinuidad que aparece en (d'), entre los dos picos, proviene de la discontinuidad que se supuso en la asignación de los semi-anchos de las líneas del doblete.

Como se aprecia, ello no afecta prácticamente el resultado obtenido, y por lo tanto justifica el uso de dicha asignación.

Todos los espectros medidos, están graficados en función del voltaje V_{H_2} aplicado a las bobinas moduladoras (ver Capítulo 7).

Se trata de la tensión de audiofrecuencia del oscilador ω_{10} que en condiciones INDOR, provee la frecuencia ω_2 .

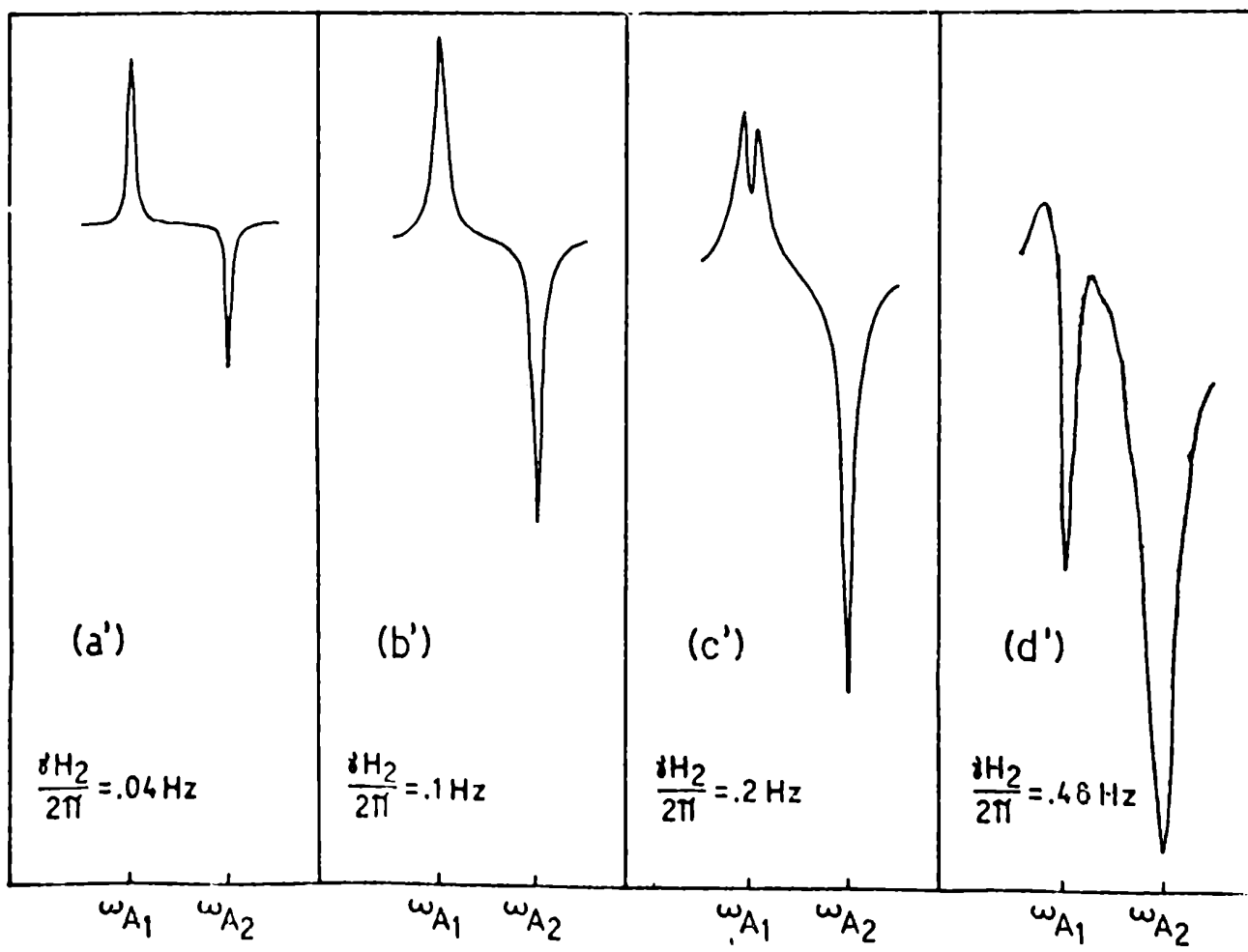
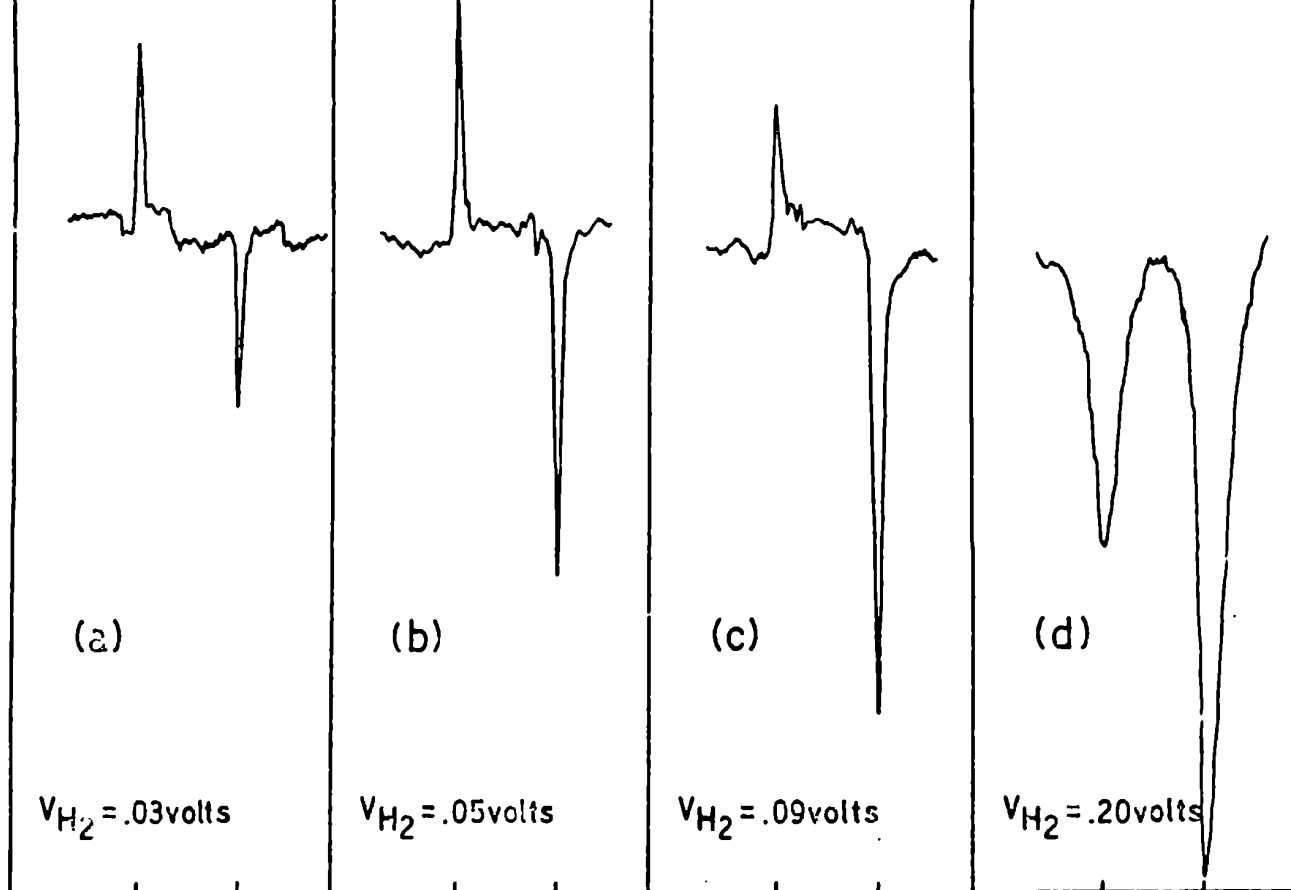


Fig. 5.15 Espectros ENDOR medidos de Maltol, para diferentes H_2 y curvas teóricas dadas por el presente modelo

V_{H_2} se mide con el voltímetro indicado en el gráfico del equipo usado en las mediciones (Capítulo 7).

Este voltaje, genera un campo magnético efectivo que la muestra, que aquí se llama H_2 . La variación de V_{H_2} permite entonces la variación de H_2 .

Se hizo la calibración de H_2 vs V_{H_2} haciendo uso de la propiedad del Tickling simétrico, resultando que H_2 es lineal con V_{H_2} .

Todos los resultados experimentales se presentan en función de V_{H_2} .

5.9. Conclusiones en el caso de dos spines acoplados

La aplicación del modelo al caso de dos spines acoplados, permite concluir:

Los espectros pasan de tener picos positivos y negativos (como los observados por Kaiser) a tener todos picos negativos como los observados por Kowalewski en un sistema más complicado.

Un INDOR óptimo (picos positivos y negativos bien marcados), sólo se obtiene cuando las probabilidades de relajación, en este trabajo supuestas iguales, son pequeñas (T_1 grande). En caso contrario sólo se obtienen picos negativos, que no permiten entonces decidir sobre la forma de conexión de las transiciones involucradas y por lo tanto impiden la determinación del diagrama de energías y de los signos relativos de las constantes J .

Existe un H_1 óptimo, (que permite obtener lo que se ha definido arriba como un INDOR óptimo) que se muestra con este modelo

que corresponde al valor de H_1 que hace máxima la línea base (H_{1M}), hecho que concuerda con la experiencia.

En el caso de tratarse de un sistema AB el modelo permite decidir, cual de las líneas B_1 ó B_2 ha de usarse para obtener un buen espectro INDOR.

Curiosamente, resulta más conveniente usar B_2 que es la línea de menor intensidad en el espectro directo de RMN.

Los resultados en el caso de dos spines acoplados fueron publicados (33).

5.10. Modelo INDOR en sistemas AX_n

El modelo sencillo presentado y aplicado al caso AX dió un acuerdo satisfactorio entre los resultados experimentales y los calculados con el modelo.

Sin embargo, la mayoría de los espectros INDOR se realizaron en sistemas más complicados. Un ejemplo ya citado (30) es el estudio de espectros INDOR en un sistema AX_3 . En dicho trabajo, se estudia experimentalmente la forma de los espectros INDOR observando una de las líneas X y se señala el hecho de que las diversas líneas INDOR no siguen la intuitivamente esperada relación binomial 1:3:3:1 entre sus intensidades (por analogía con los espectros obtenidos por Baker, fig. 6.2). En general, en los sistemas del tipo AX_n con $n > 1$, tanto algunas de las líneas A irradiadas, como la línea X observada son degeneradas.

Se pensó entonces en adaptar el modelo ya propuesto para tratar los casos de degeneración y poder predecir el comportamiento de los espectros INDOR en sistemas complejos.

Se hizo la aplicación al caso AX_n del modelo, y se resolvió explícitamente el caso AX_3 . Los resultados permiten explicar satisfactoriamente las supuestas anomalías que presentaban los espectro INDOR a medida que el campo H_2 aumentaba. Se hicieron mediciones en el Formiato de metilo, y se compararon con los espectros teóricos obtenidos con el modelo (fig. 5.16) hallándose un buen acuerdo entre ellos. Todos los resultados obtenidos dieron lugar a una publicación titulada "INDOR spectrum in AX_n systems" (34)

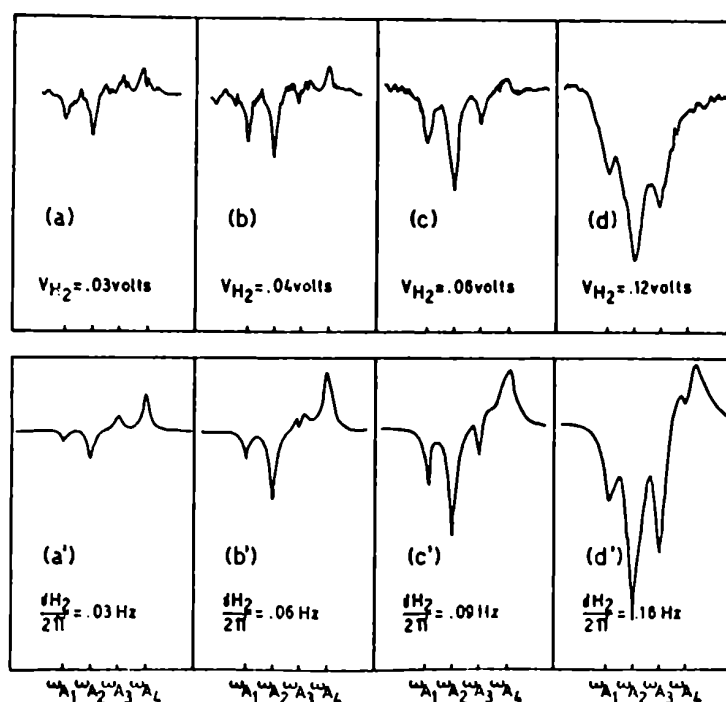


fig. 5.16 Espectros INDOR medidos de Formiato de Metilo (AX_3) para diferentes H_2 y curvas teóricas dadas por el modelo.

CAPITULO VI

Triple Resonancia Magnética Nuclear6.1. Generalidades

En general, en los espectros del tipo ABC...X, si el núcleo X está acoplado a dos ó más núcleos (ejemplo ($J_{AX} \neq 0$, $J_{BX} \neq 0$)) no hay dificultades básicas para la determinación de signos relativos de las constantes de acoplamiento J, mediante las varias técnicas de Doble Resonancia.

Sin embargo, a veces ocurre que hay una sólo de dichas constantes $\neq 0$ (ejemplo $J_{AX} \neq 0$) mientras que todas las otras constantes vinculadas a X son nulas ($J_{BX} = J_{CX} = \dots = 0$), en tales casos la Doble Resonancia no permite la determinación del signo relativo de J_{AX} respecto a las otras constantes J (por ejemplo J_{AE}, J_{EC}, \dots)

Para resolver el problema planteado en la determinación de signos en esos casos se propone una experiencia de Triple Resonancia.

Una solución particular a este problema, aplicada al caso AMX, fué propuesta hace tiempo por Cohen et al. (35) y se basa en los resultados teóricos de un tipo de Triple Resonancia que llamaron Doble Tickling. El caso AMX tratado por estos autores, tiene $J_{AX} \neq 0$ y $J_{AM} \neq 0$ pero $J_{MX} = 0$.

El espectro AMX resultará, en este caso con sólo dos líneas A, cada una doblemente degenerada, en lugar de las cuatro que

corresponderían si todos los J fueran diferentes de cero (como es fácil comprobar haciendo $J_{AX} = 0$ en el espectro esquemático presentado en la fig. 3.2). Análogamente, resultarían sólo dos líneas X , cada una doblemente degenerada.

La razón de la imposibilidad de usar Doble Resonancia en la Determinación del signo de J en estos casos es simple de comprender. Proviene de la imposibilidad de obtener el diagrama de energías del sistema, al no poder determinarse el tipo de conexión entre las transiciones. Al irradiar una transición simple, no se puede determinar si el efecto observado experimentalmente en una línea doblemente degenerada proviene de una u otra de las dos transiciones que dieron lugar a esa línea, o sea, no se puede decidir cual de las dos está conectada a la irradiada, impidiéndose entonces la determinación del diagrama de niveles y la determinación de signos.

La idea básica del Doble Tickling, es la de romper la degeneración, mediante el desdoblamiento producido por el Tickling del primer campo magnético aplicado H_2 . En esta experiencia, se aplica entonces primero un campo perturbativo H_2 en condiciones de Tickling a la frecuencia de una línea M (las líneas M son las únicas simples). Así se desdoblan las líneas A y X conectadas, dejando sin afectar sólo las no conectadas. Se obtiene un espectro "ticklead". Se irradia luego con H_3 , también en condiciones de Tickling (de allí el nombre Doble Tickling) alguna línea simple de

este espectro y, de acuerdo a los nuevos desdoblamientos obtenidos, se pueden concluir los signos relativos entre J_{MX} y J_{AM} . (35)

En esta Tesis, se plantea la posibilidad de hacer otro tipo de Triple Resonancia.

La experiencia que se propone, consiste en aplicar primero, como en el caso anterior, un campo de rf en condiciones de Tickling (H_3) para romper algunas degeneraciones producidas al ser algunas constantes iguales a cero, produciendo entonces un espectro "tickleado".

La idea es hacer una experiencia INDOR, barriando con H_2 , ν_2 el espectro "tickleado" y observando con H_1 , ν_1 la intensidad de una línea simple del mismo espectro.

O sea hacer un INDOR sobre un espectro "tickleado". El espectro final se llamó TINDOR (Tickled INDOR).

El caso estudiado fué el AECX en el cual: $J_{BX} \simeq J_{CX} \simeq 0$ y sólo $J_{AX} \neq 0$ (las demás J no vinculadas a X ó sea J_{AB} , J_{AC} y J_{BC} son también diferentes de cero). Se trató de determinar el signo de J_{AX} respecto a lo otros signos de las constantes diferentes de cero.

El primer campo aplicado H_3 , al producir desdoblamientos de ciertas líneas, hace que algunas líneas del espectro "tickleado" dejen de ser degeneradas. Por ejemplo, en el caso de degeneración doble, si el campo H_3 desdobla una de las líneas y la otra no, resultará una línea de intensidad menor en el lugar original (la no conectada) y un doblete de intensidad aún menor

alrededor de ella.

Una vez obtenido un espectro "tickleado" sin degeneración en alguna zona del mismo, la idea es irradiar esa zona con H_2 de ν_2 variable observando con H_1 , ν_1 una línea simple, ó sea hacer un INDOR que permitiera como en los casos comunes de no degeneración, la determinación relativa de signos buscada.

El objetivo es hacer un amplio estudio experimental y ver si a partir de él se puede resolver el problema de signos planteado. La ventaja que se supone aportará este tipo de Triple Resonancia comparada con la de Doble Tickling es la de usar un INDOR en lugar de un Tickling en una etapa de la experiencia, que presenta mayores ventajas (como se señaló en el capítulo 3) en la interpretación de los resultados. Se comenzó por el estudio de las condiciones en las cuales un INDOR es o no observable y para ello se estudió ampliamente una sustancia simple, AMX con todas las constantes de acoplamiento $\neq 0$ (sin ninguna degeneración).

6.2. Estudio experimental de TINDOR en sistemas AMX

El primer paso consiste en ver si es posible hacer un INDOR sobre un espectro "tickleado" y bajo que condiciones el espectro obtenido se comporta "adecuadamente".

La muestra elegida fué el acetato de vinilo (AMX) donde todas las constantes J son distintas de cero (y del mismo signo).

El espectro directo de esta sustancia y su diagrama de energía se muestran en la fig. 6.1.

$J_{AM} = +14,030 \text{ Hz}$
 $J_{AX} = +6,300 \text{ Hz}$
 $J_{MX} = -1,425 \text{ Hz}$

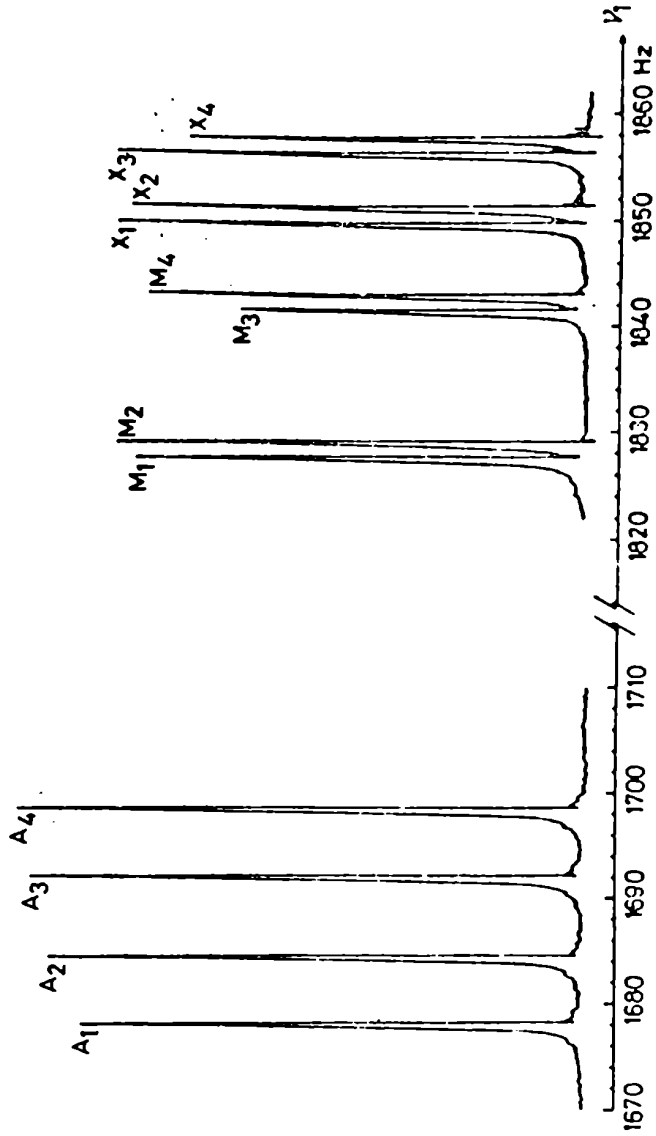
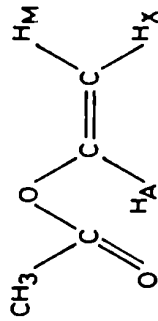
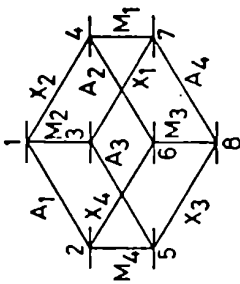


fig. 6.1 Espectro de los protones del grupo vinilo (acetato de vinilo) y diagrama de niveles correspondientes.

La línea correspondiente al metilo no se muestra, ya que no tiene acoplamiento con el grupo vinilo.

Fueron hechos una serie de experimentos, comenzándose por espectros INDOR. En la fig. 6.2 se muestran algunos de ellos observando sucesivamente M_1 , M_2 , M_3 y M_4 al irradiar con H_2 , ν_2 las líneas A. Con estas mediciones se decidió el orden de campos H_1 y H_2 a usar para obtener buenos espectros INDOR.

Luego se midieron diversos espectros TINDOR para tratar de concluir en que casos un INDOR sobre un espectro "tickleado" da una señal observable, y en el caso positivo, si "detecta" el desdoblamiento producido por el campo H_3 en el espectro original.

Se hizo un estudio sistemático de espectros TINDOR en el AMX.

Para ello se eligió una línea $M(M_1)$ cuya intensidad se detecta con el campo H_1 a frecuencia $\nu_1 = \nu_{M_1}$. Con el campo H_3 de frecuencia ν_3 se irradian sucesivamente cada una de las cuatro líneas $\Lambda(\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ y $\Lambda_4)$ produciéndose los respectivos espectros "tickleados". Luego, se irradia con H_2 en condiciones INDOR, y ν_2 variable la zona X de cada espectro "tickleado". Se aplican los tres campos en diferentes grupos de líneas.

En este caso AMX no degenerado, no hay razón alguna que aconseje qué campo aplicar a cada grupo.

En el caso de degeneración, sin embargo, lo más lógico resulta: irradiar con H_3 una línea no degenerada en el espectro de AMX, para tener un sólo efecto de Tickling en las conectadas y evitar

$H_1 = .01v$
 $H_2 = .02v$

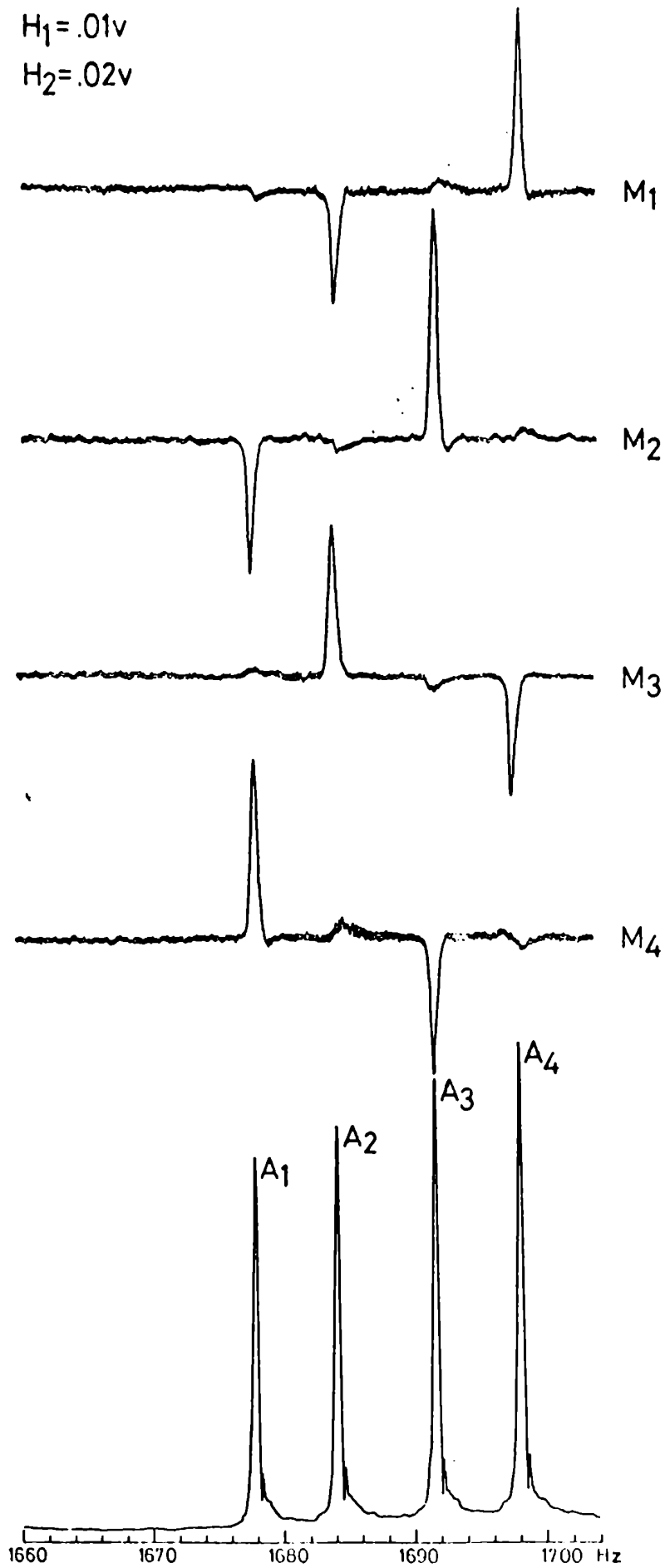


fig. 6.2 Espectros INDOR observando M₁, M₂, M₃ y M₄ y barriendo con ν_2 las líneas A

confusiones; y observar con H_1 la intensidad de una línea no degenerada en el espectro "tickleado" ya, por H_3 , para evitar obtener información en ν_1 proveniente de dos ó más líneas, cuyos efectos podrían compensarse y desaparecer o resultar poco clara su interpretación. Por lo tanto H_1 siempre se aplicará, como se dijo a una línea no degenerada en el espectro "tickleado", que puede ser una línea degenerada en el espectro de RMN cuya degeneración haya sido rota por H_3 .

En la fig. 6.3 y 6.4 se presentan cuatro casos, correspondientes a observar con H_1 , la intensidad de la línea M_1 , barrer con H_2 , las líneas X e irradiar con H_3 sucesivamente las líneas A.

En el caso de la irradiación de A_1 (fig. 6.3) se presentan los resultados en forma más detallada que en los siguientes casos, como ejemplo.

Se muestra allí, primero el INDOR (a) luego el TINDOR (b) y debajo de cada uno el espectro en la zona de las líneas X: directo (c) y "tickleado" (d). Analizando el resultado del TINDOR en este caso, puede concluirse: ó que la línea del espectro INDOR se desdobla por efecto del Tickling de H_3 ó que el doblete X en el espectro "tickleado" se comporta normalmente frente a un experimento INDOR.

El resultado de esta experiencia se puede explicar, observando el diagrama de energía que acompaña a los resultados.

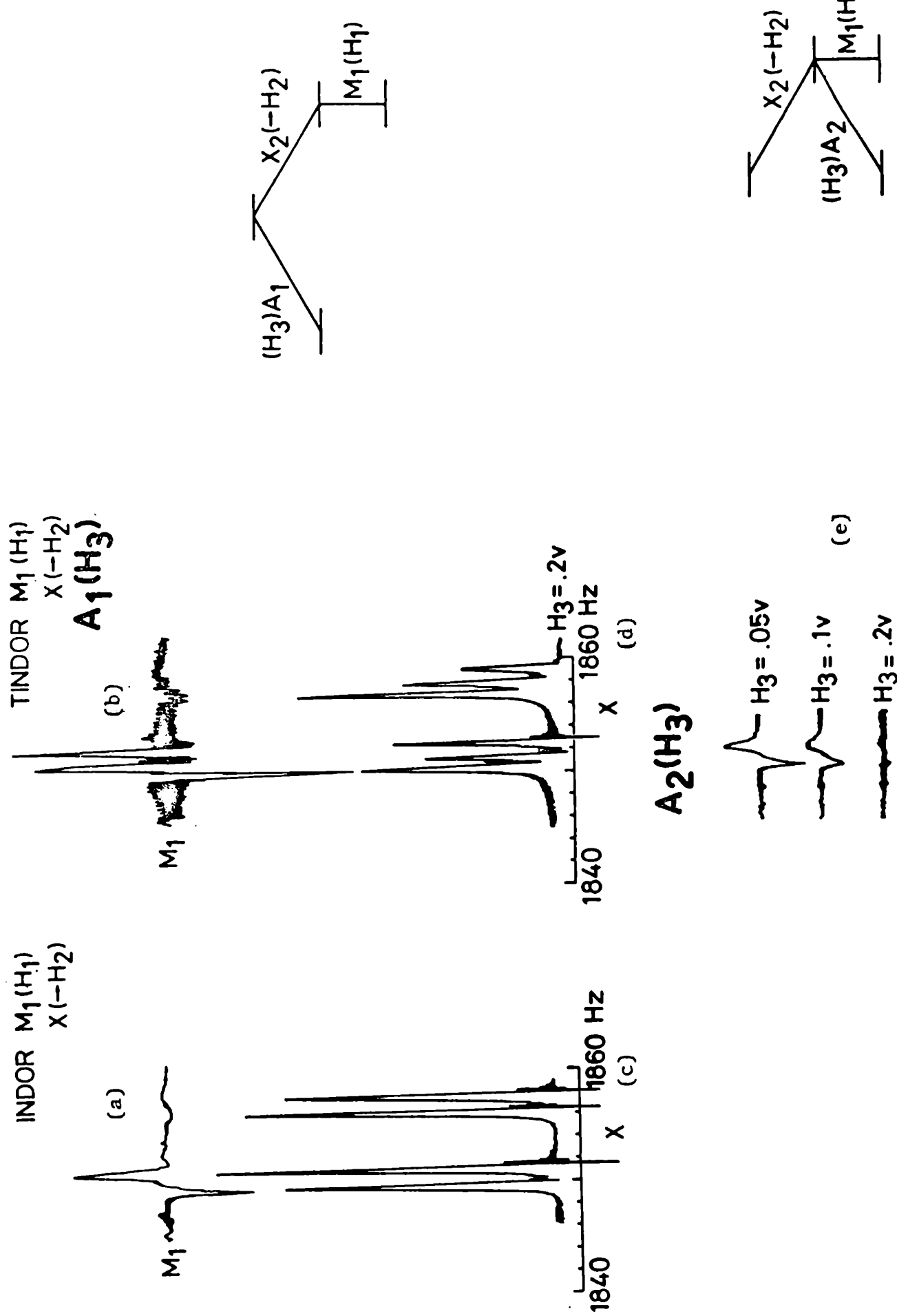
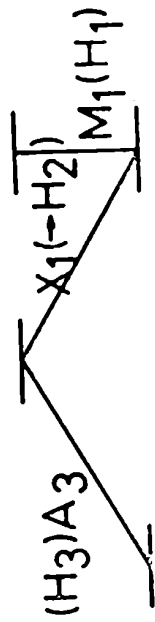
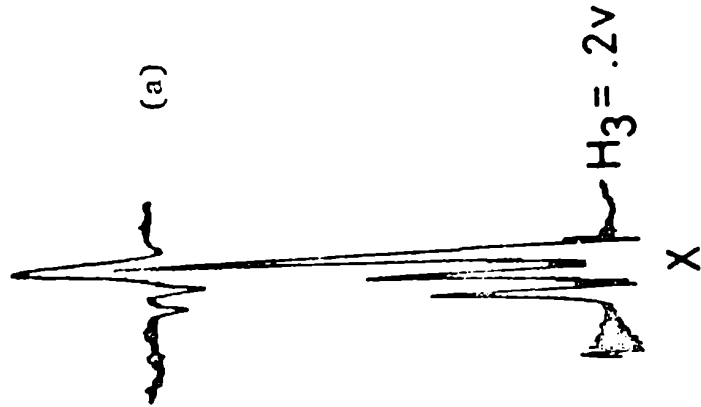


fig. 6.3 (a) Espectro INDOR de M_1 bariendo las líneas X indicadas en (c). (b) Espectro TINDOR de M_1 irradiando el espectro X tickleado mostrado en (d). (e) sucesivos TINDOR de M_1 irradiando A_2

A₃(H₃)



A₄(H₃)

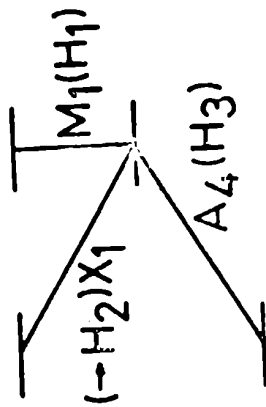
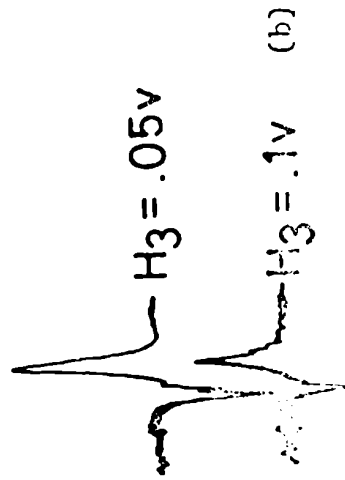


fig. 6.4 (a) TINDOR de M₁ irradiando A₃ con H₃ (b) sucesivos TINDOR M₁ irradiando A. con H.

Al irradiar con H_3 la línea A_1 se desdobla X_2 , hecho que es detectado por el INDOR de M_1 al barrer con H_2 , ν_2 la zona X.

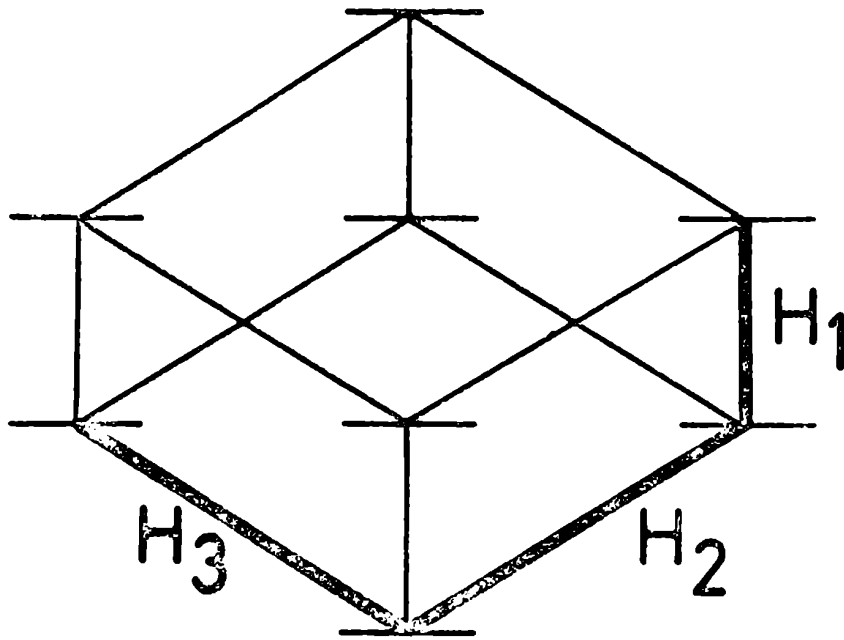
Si en lugar de irradiar A_1 se irradia A_2 los resultados no son tan claros. Como se observa en los sucesivos TINDOR medidos para valores crecientes de H_3 (fig. 6.3 e) la señal observada desaparece.

Este resultado "negativo", es sin embargo fácil de comprender si se observa el diagrama de energía que acompaña a dichas mediciones (por supuesto el diagrama de energía es uno sólo, pero en cada caso se indica sólo las conexiones entre las tres transiciones en cuestión).

La irradiación de A_2 desdobla a M_1 que es la que se está observando y registrando. Por lo tanto, la señal en el graficador, "cae en el pozo" producido por el Tickling en ν_1 (como se explicó en el capítulo 5) y la línea desaparece, no observándose entonces el TINDOR.

Se repiten las mediciones irradiando A_3 y A_4 (fig. 6.4) cuyo análisis análogo al hecho en los casos precedentes, permite concluir una simple regla: el experimento sólo es exitoso cuando las tres transiciones involucradas están conectadas en "cadena" (fig. 6.5), y falla si están conectadas en "rama" (fig. 6.5).

La utilidad de este experimento, es mostrar por un lado a qué líneas deben aplicarse los tres campos si se desea obtener un TINDOR, y por otro indica que aunque hubiera degeneración en las líneas X originales y por lo tanto su separación fuera cero,



(b)

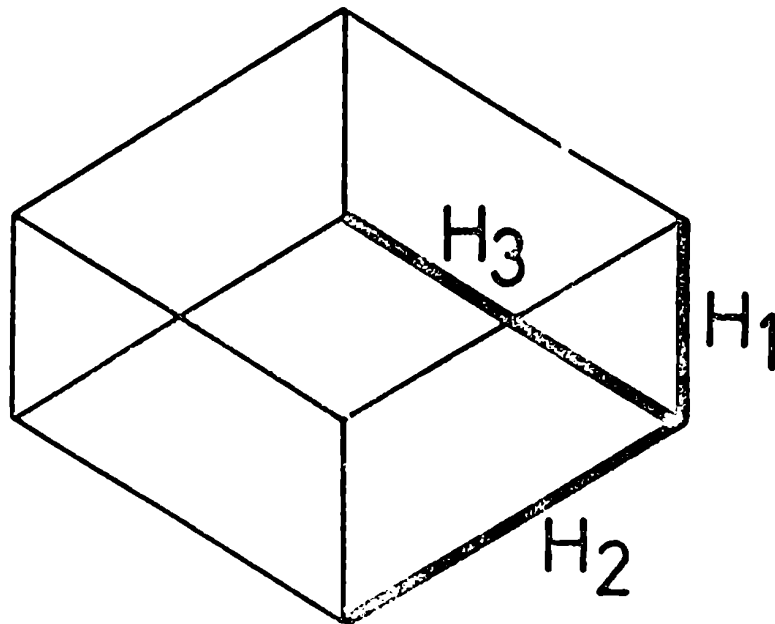


Fig. 6.5 (a) Conexión en cadena (b) Conexión en rama

se observaría (por ejemplo si se irradia Λ_1) un doblete positivo y un pico negativo.

Ello se muestra en la fig. 6.6 en la cual se presentan dos espectros TINDOR simulados por computadora, para los casos en que la separación inicial entre las líneas irradiadas por H_2 fuera de 2Hz(a) y cero (b) respectivamente.

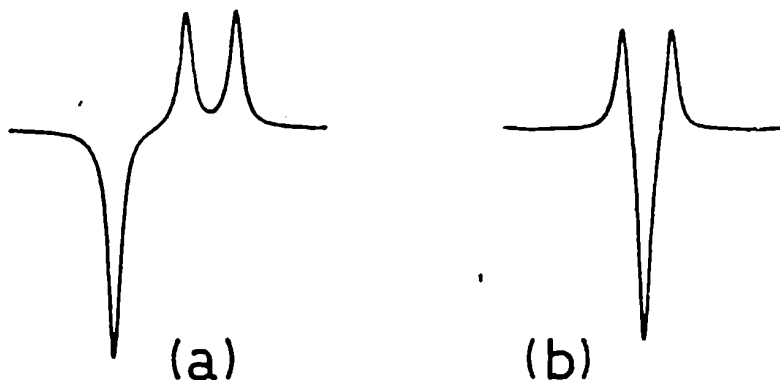


fig. 6.6 TINDOR simulados por computadora en el caso en que la separación entre las dos líneas INDOR originales fuera (a) 2Hz y (b) 0Hz

Lamentablemente la sustancia AMX usada por Cohen et al (35) no se consigue comercialmente y no se pudieron verificar en ella las conclusiones obtenidas.

Se puede explicar de todos modos cómo se hubiera obtenido información sobre los signos de las constantes J a partir de las conclusiones presentadas antes. Para ello es necesario mostrar primero el espectro directo y los dos posibles diagramas de energía, correspondientes a J_{AM} y J_{MX} de igual signo y de diferente signo (fig. 6.7).

En la siguiente figura 6.8, se muestra el espectro esquemático "tickleado" al irradiar M_1 con H_3 , indicándose entre paréntesis la asignación de líneas en el caso de diferentes signos de las J , que se obtendría analizando los diagramas de energía.

Para la experiencia TINDOR, de acuerdo a los estudios experimentales previos sobre las conexiones entre las transiciones, y recordando las consideraciones hechas sobre las líneas a las que conviene aplicar H_1 y H_2 , se elegiría:

irradiar con H_3 , ν_3 una línea no degenerada M (M_1)
 observar con H_1 , ν_1 una línea simple del espectro "ticklea
 do" (por ejemplo la que en el espectro
 de RMN es degenerada X_1X_2 y en el tick
 leado es simple X_1 (si los J son de
 diferente signo) ó X_2 (si los J son de
 igual signo)

barrar con H_2 , ν_2 la zona de las líneas A

Se presentan en 6.8 b los espectros TINDOR esperados para cada relación de signos de las constantes, que se concluyen observando los respectivos diagramas de energía.

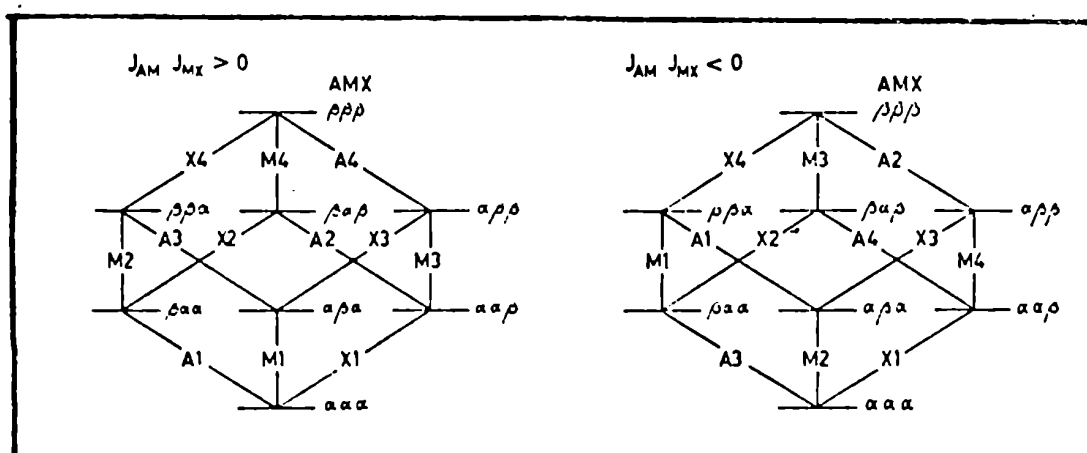
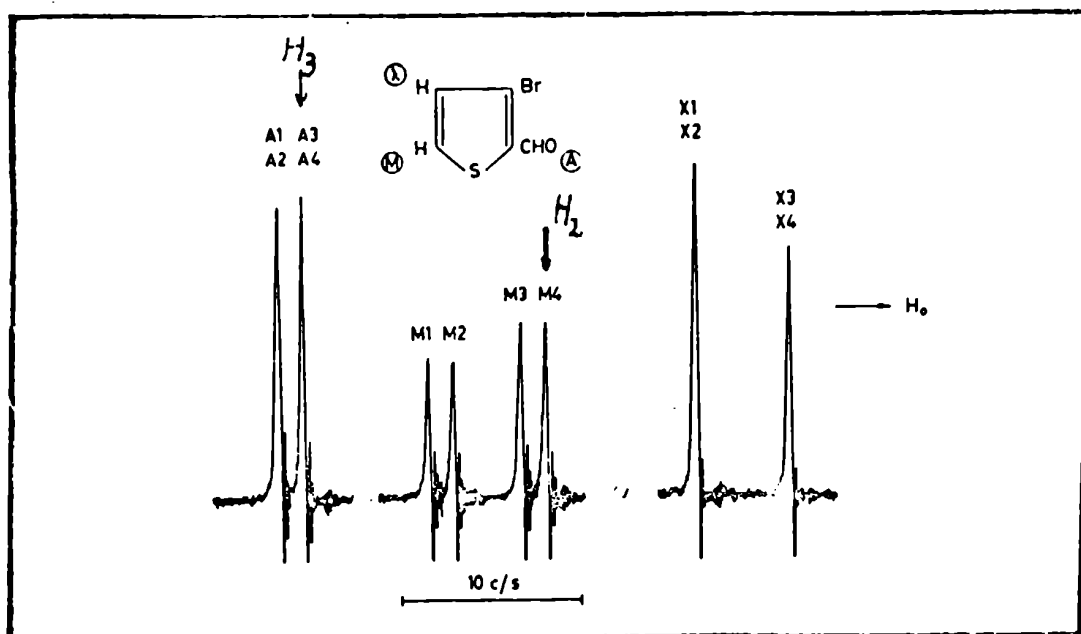
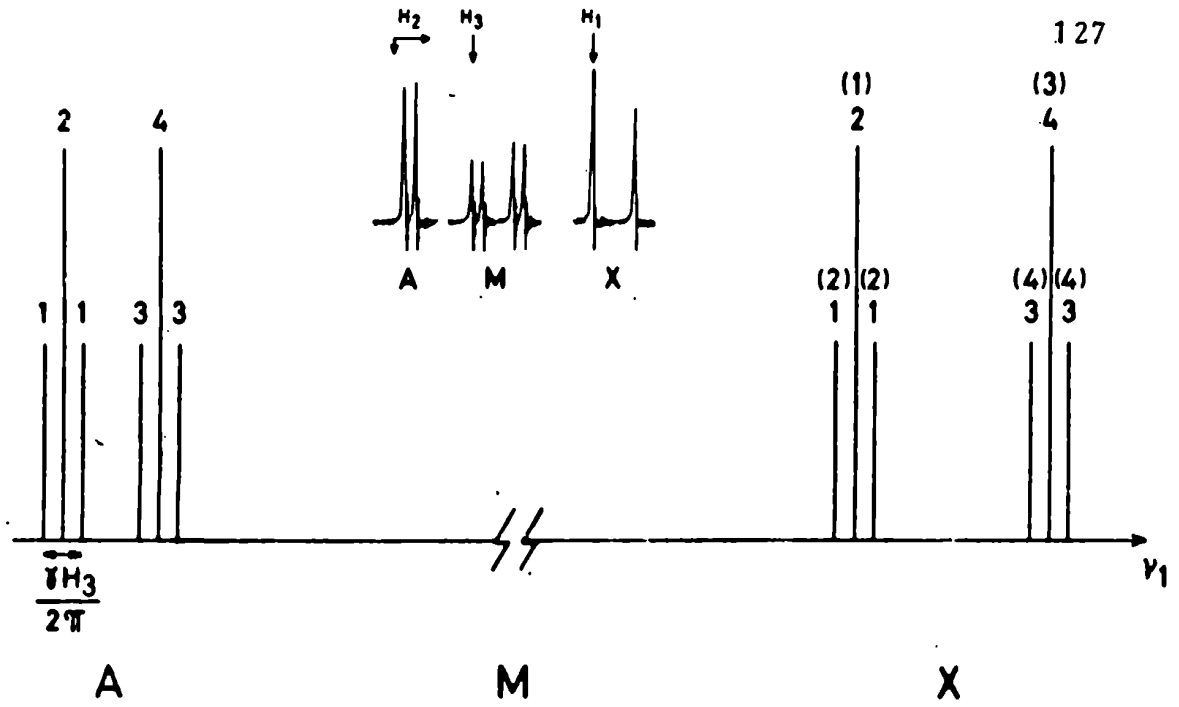


Fig. 6.7 (a) Espectro directo AMX (Cohen) (b) Posibles diagramas de energía según los signos relativos de las constantes J

(a) TICKLING $M_1(H_3)$



(b) TINDOR

$$\begin{cases} H_3, \nu_3 = \nu_{M1} \\ H_2, \nu_2 \text{ barra zona A} \\ H_1, \nu_1 = \begin{cases} \nu_{X2} (J_{AM} \cdot J_{MX} > 0) \\ \nu_{X1} (J_{AM} \cdot J_{MX} < 0) \end{cases} \end{cases}$$

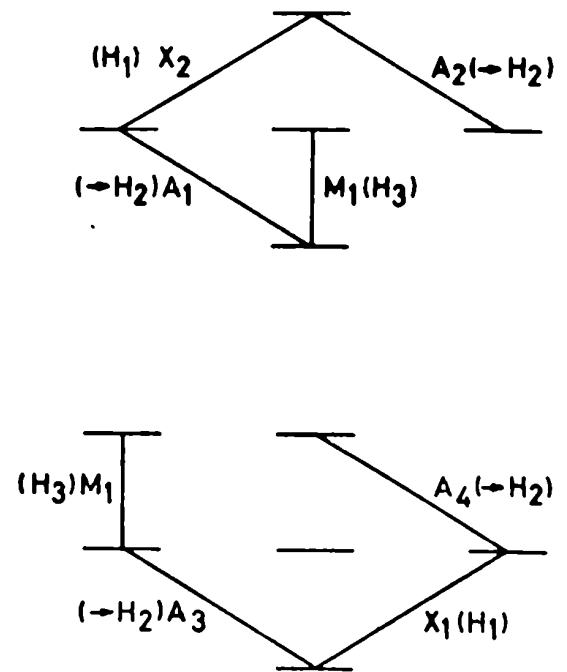
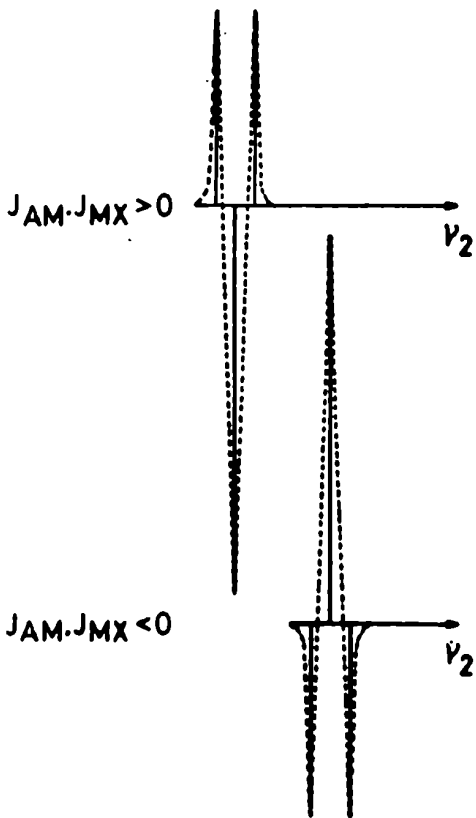


fig. 6.8 (a) Espectro Ticklado esquemático del AMX (Cohen) (b) Espectros TINDOR esperados según los signos relativos de las constantes J.

Si J_{AM} y J_{MX} tienen igual signo, con H_1 se observará X_2 y resulta M_1 , A_1 y X_2 conectadas en cadena o sea se esperaría un buen TINDOR en la zona $A_1 A_2$, que detectara el desdoblamiento que también sufrió A_1 debido a H_3 , como se indica en 6.8 b.

Si J_{AM} y J_{MX} tuvieran distinto signo se observaría en ν_1 la intensidad de X_1 y ahora sería M_1 , A_3 y X_1 las que se encuentren en cadena, y un buen TINDOR se esperaría en la zona $A_3 A_4$.

Los resultados indican, que según se obtengan líneas del TINDOR, en la zona $A_1 A_2$ ó $A_3 A_4$ se podría concluir el signo relativo de las J .

Esta técnica es más sencilla que la de Cohen, quien debe interpretar un complejo espectro para decidir la conexión entre líneas y luego los signos relativos. De todos modos, no fue posible hacer esta experiencia en la misma sustancia usada por Cohen. Se repitió la idea en un sistema más complejo, con degeneración y se obtuvieron, como se verá resultados satisfactorios.

6.3. Espectros TINDOR en un sistema ABCX

Se midieron espectros TINDOR en el 2.4 diclorobenzaldehído (6.9 a), un sistema ABCX, cuyo espectro de RMN se muestra en la fig. (6.9 b). A partir de los estudios de Doble Resonancia en la zona ABC, se sabe que las constantes J_{AB} , J_{AC} y J_{BC} tienen el mismo signo, pero nada se puede afirmar del signo de J_{AX} respecto de aquellos.

Sólo las líneas A provienen de transiciones simples. Las líneas B y C son doblemente degeneradas y las X son cuatro veces degeneradas cada una.

ABCX

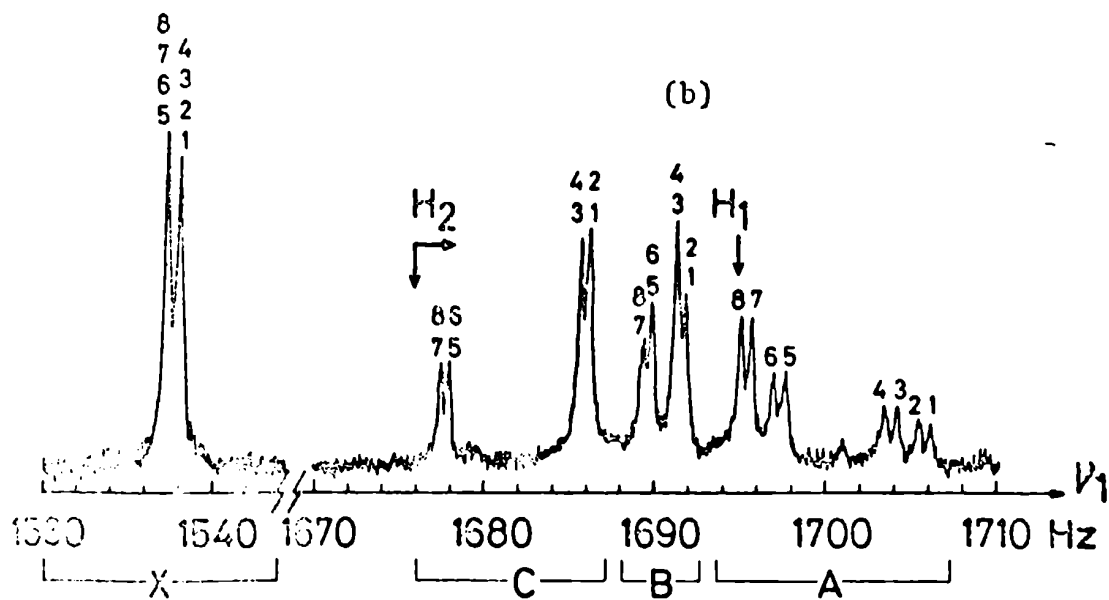
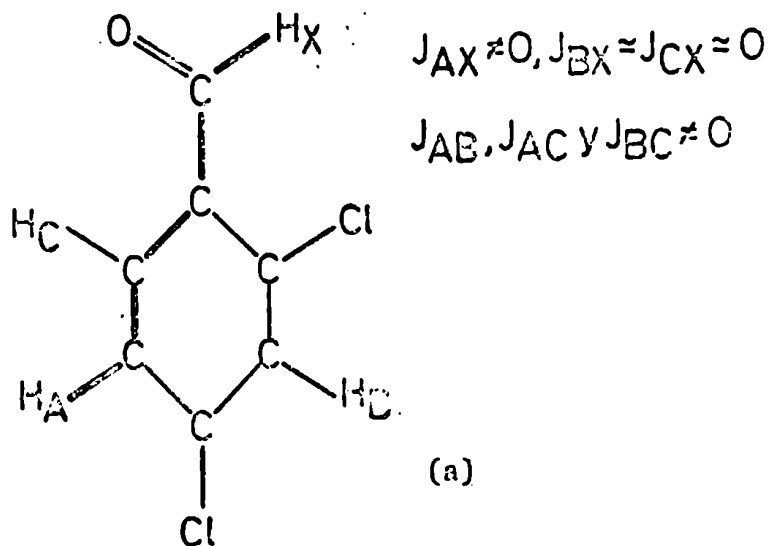


fig. 6.9 (a) 2,4 diclorobenzaldehido (b) Espectro de RMN

En la fig. (6.10 a) se muestran los posibles diagramas de energía para $J_{AX} \geq 0$, suponiendo todas las otras constantes positivas. En (6.10 b) se muestra un INDOR medido de Λ_8 barriendo con H_2, ν_2 las líneas X del espectro de RMN (que se grafica de bajo). En ella se indica la identificación de líneas asociada a cada caso (entre paréntesis la correspondiente a $J_{AX} < 0$), de acuerdo a los diagramas de energía respectivos.

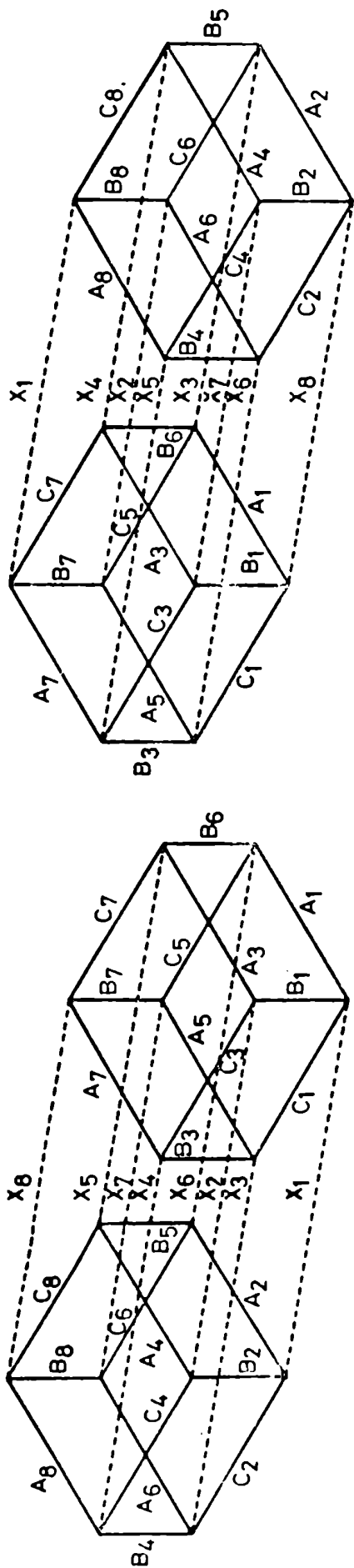
Su análisis permite concluir, que cualquiera sea el signo de J_{AX} el INDOR daría lo mismo, (aunque correspondiendo a otra identificación de líneas) siendo por ello inútil su uso en la determinación del signo. La misma conclusión se obtendría del estudio del espectro "tickleado" si se hubiera decidido hacer una experiencia de Tickling. O sea, la Doble Resonancia no permite resolver el problema del signo de J_{AX} .

La experiencia TINDOR propuesta en el ABCX, de acuerdo a los criterios ya obtenidos sobre donde aplicar cada campo, se realiza así:

H_1, ν_1	en $C_{7,8}$
con H_2, ν_2	se barre la zona de las líneas X
con H_3, ν_3	se irradia Λ_7 (el grupo Λ es el único de líneas no degeneradas)

como se indica en la fig. (6.11 a).

Para concluir qué espectro TINDOR se esperaría obtener, se muestra además del espectro de RMN (en el cual se indica donde se aplica cada campo) (fig. 6.11 a), el espectro "tickleado" (b) debido a H_3 . En él se observa que la línea C_7 se desdobra y la



$$J_{AB}=2,04 \ast J_{AC}=8,39 \ast J_{BC}=0,343 \ast J_{AX}=\pm 0,755 \ast J_{BX}=-0,01 \ast J_{CX}=-0,04 \quad J(\text{Hz})$$

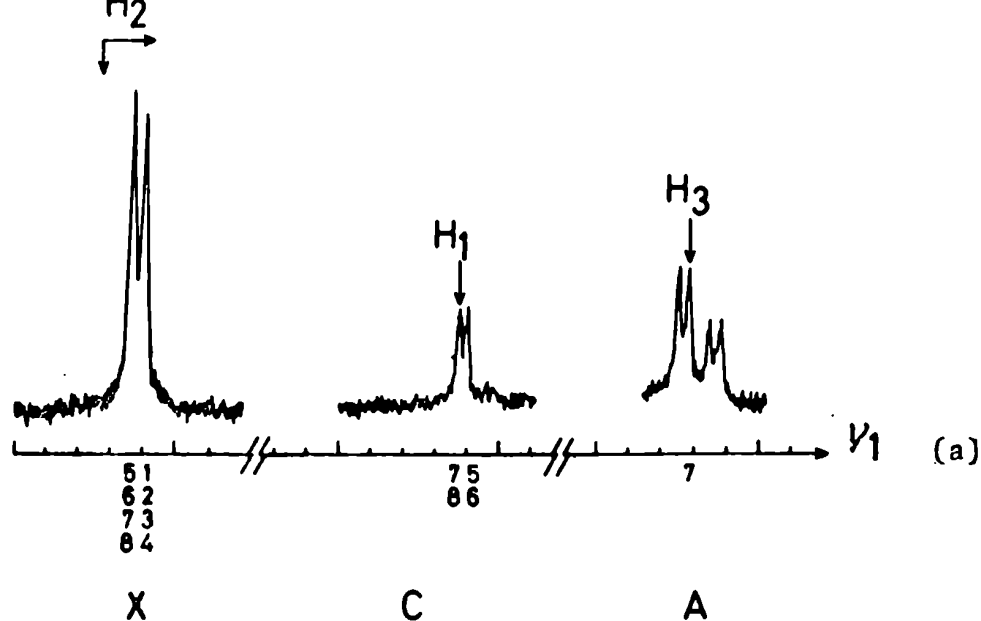
INDOR A8

$$H_1=0,015\text{v}$$

$$H_2=0,04\text{v}$$



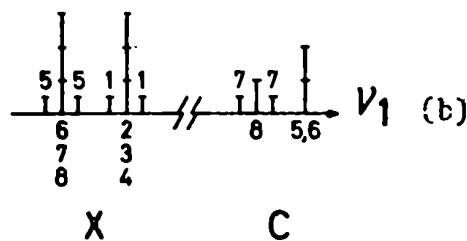
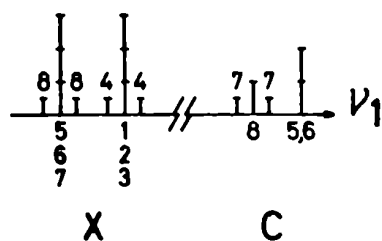
fig. 6.10 (a) Diagramas de energía para diferentes signos de J_{AX}
 (b) INDOR de A_8



TICKLING A₇ (H₃)

$J_{AX} > 0$

$J_{AX} < 0$



TINDOR

- A₇ (H₃)
- X_i (←H₂)
- C₈ (H₁)

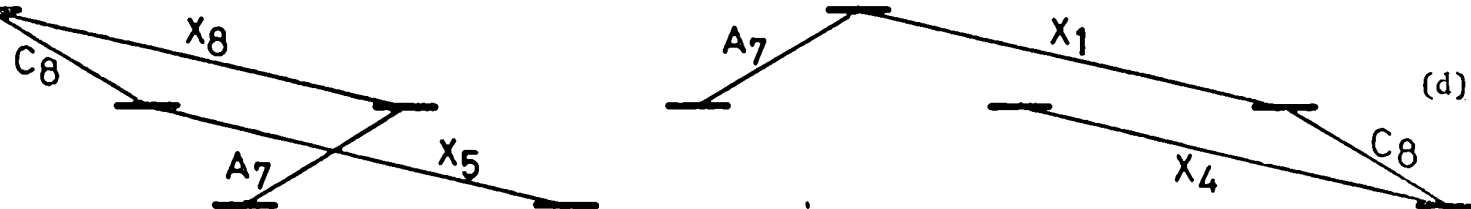
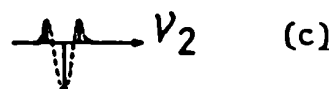


Fig. 6.11 (a) Aplicación de cada campo de rf (b) Espectros esquemáticos tickleados según el signo de J_{AX} (c) TINDOR esperados (d) Conexión entre transiciones

C_8 no, cualquiera sea el signo de J_{AX} (como se concluye a partir de los diagramas de la fig. (6.10)). Por lo tanto con H_1 , ν_1 se observa la intensidad de C_8 en ambos casos.

También las líneas X se desdoblan, pero en forma diferente según $J_{AX} \gtrless 0$ (lo hacen X_4 y X_8 si $J_{AX} > 0$ y X_1 y X_4 si $J_{AX} < 0$). El aspecto del espectro "tickleado" es el mismo, las diferencia está en las asignaciones.

Como se indica en (d), si $J_{AX} > 0$, C_8 se conecta a X_5 y X_8 y si $J_{AX} < 0$ lo hace con X_1 y X_4 . Por lo tanto los TINDOR en cada caso, serán los mostrados en (c).

El tipo de espectro TINDOR esperado en el caso $J_{AX} > 0$ proviene de que la irradiación de X_5 con H_2 (X_5 progresiva de C_8) dará un pico positivo, y la irradiación de X_8 (regresiva de C_8 y desdoblada por la irradiación de A_7) dará dos picos negativos.

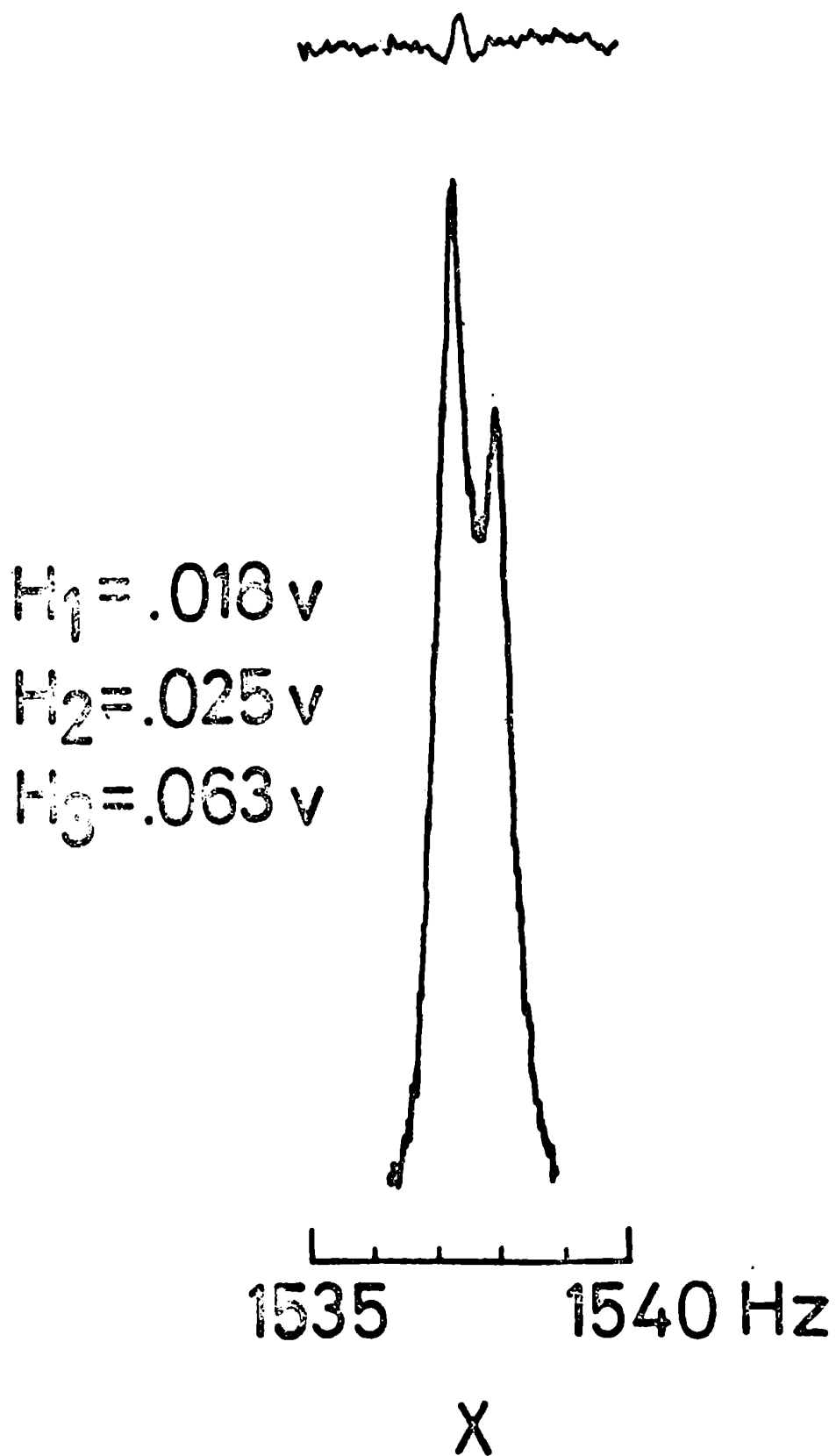
En el caso $J_{AX} < 0$, X_4 es regresiva de C_8 dando un pico negativo y X_1 es progresiva de C_8 y desdoblada por la irradiación de A_7 , y dará dos picos positivos. (fig. 6.11 c).

El espectro TINDOR presenta picos en una zona (X_{5678}) ó en otra (X_{1234}) si $J_{AX} > 0$ ó < 0 respectivamente.

Si se hace la experiencia y se observa una señal en X_{5678} concluirá que $J_{AX} > 0$ y en el caso de verse la señal en X_{1234} el signo de J_{AX} será negativo.

La experiencia fué realizada en la muestra elegida y se ob-

resultado indicado en la fig. 6.12. La ubicación de la señal en X_{5678} y su forma, indican de acuerdo al estudio hecho que $J_{AX} > 0$, ó sea que tiene igual signo que todas las



otras constantes J.

6.4. Conclusiones

Del estudio experimental realizado en la sustancia AMX se puede concluir una regla sencilla: se observa un TINDOR si las tres transiciones involucradas (la observada y las dos irradiadas) están conectadas en "cadena". En el caso en que la conexión sea del tipo "rama" el espectro TINDOR practicamente desaparece, impidiendo obtener de él alguna información.

Esta simple regla, permite decidir, aún en casos más complejos (como el ABCX presentado) cuales tres líneas conviene elegir, al aplicar los respectivos campos magnéticos, en la experiencia TINDOR.

Pensando, de acuerdo a esta regla y a ciertas ventajas ya indicadas sobre la aplicación de H_1 y H_3 a determinado tipo de transiciones, se realizó la experiencia TINDOR en un sistema ABCX, y se pudo concluir el signo de la constante J_{AX} . Esta información, se obtiene a partir de la posición de la señal en el TINDOR, que no presenta otras líneas, que oscurezcan la observación, como es el caso, en general, en Doble Tickling.

Pese al éxito en la determinación del signo, el experimento TINDOR mostró señales más débiles de la que se hubieran deseado. El problema proviene de la sustancia usada, en la cual el valor absoluto de J_{AX} es muy pequeño, por lo tanto las líneas X son muy cercanas, lo que impide el uso de campos fuertes (ya

que sino se irradia también la otra línea X). Por lo tanto, no se puede aumentar la señal aumentando H_1 (en primer orden la señal observada es proporcional a H_1).

Aún con la señal pequeña, se logra el propósito planteado y se concluye que el signo del J_{AX} en el 2.4 diclorobenzaldehido es el mismo que el de las otras constantes J_{AB} , J_{EC} y J_{AC} . Los resultados obtenidos en este capítulo fueron aceptadas para su publicación en el J. Mag. Res. (36).

CAPITULO VII

Método de detección del espectrógrafo utilizado7.1. Resumen

El espectrómetro de RMN usado en las mediciones presentadas en este trabajo es una versión modificada de un VARIAN DP 60, con modulación del campo magnético constante y detección sensible a fase de la primera banda. El valor de H_0 se fija en 14.093 G. La frecuencia de barrido es provista por un oscilador controlado a tensión, que es barrido por una rampa adecuadamente ajustada, que simultáneamente barre el eje X de un graficador a cuyo eje Y se envía la señal a detectar.

Algunas otras frecuencias $\omega_2, \omega_3, \dots$ pueden ser agregadas, anexando otros osciladores al equipo, en los casos de resonancia múltiple.

La amplitud de los voltajes de salida de los osciladores, medidos en milivolts, es usada como una escala arbitraria para la amplitud de los campos H_1, H_2, H_3, \dots

La principal ventaja de la modulación de H_0 , que es la de eliminar el registro la señal espúrea proveniente del acoplamiento entre las bobinas transmisora y receptora, se manifiesta al comparar con la detección original a campo fijo y radiofrecuencia variable.

7.2. Solución de las ecuaciones de Bloch en el caso de H_0 fijo y radiofrecuencia ω_1 variable.

Sea el campo magnético antihorario de componentes:

$$H_{1y} = -H_1 \text{ sen } \omega_1 t \quad H_{1x} = H_1 \text{ cos } \omega_1 t$$

Las ecuaciones de Bloch en el sistema rotante con $-\omega_1$ alrededor de z toma una forma más simple.

Se definen u y v como las componentes transversales de la magnetización \vec{M} en el sistema rotante. u es paralelo y v perpendicular a la dirección de H_1 (fig. 7.1)

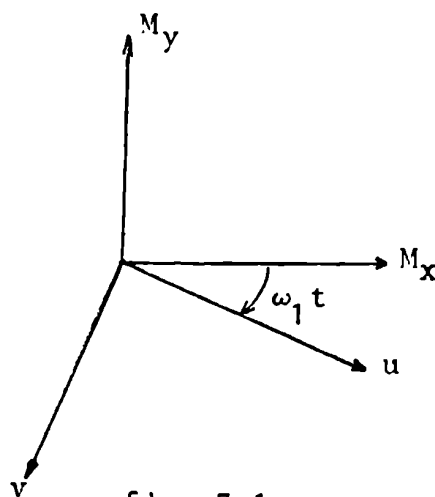


fig. 7.1

$$u = M_x \text{ cos } \omega_1 t - M_y \text{ sen } \omega_1 t \quad 7.2.1.$$

$$v = -M_x \text{ sen } \omega_1 t - M_y \text{ cos } \omega_1 t \quad 7.2.2$$

y

$$M_x = u \text{ cos } \omega_1 t - v \text{ sen } \omega_1 t \quad 7.2.3.$$

$$M_y = -u \text{ sen } \omega_1 t - v \text{ cos } \omega_1 t \quad 7.2.4$$

La solución estacionaria de las ecuaciones de Bloch en el sistema rotante resulta:

$$u = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2} \quad 7.2.5$$

$$v = -M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2} \quad 7.2.6$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2} \quad 7.2.7$$

donde $\omega_0 = \gamma H_0$.

Si $\gamma H_1 \ll \frac{1}{\sqrt{T_1 T_2}}$ (condición de no saturación) resulta:

$$u = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2} \quad \begin{array}{l} 7.2.8 \\ \text{(modo dispersivo)} \end{array}$$

$$v = -M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2} \quad \begin{array}{l} 7.2.9 \\ \text{(modo absorptivo)} \end{array}$$

$$M_z = M_0 \quad 7.2.10$$

Si se grafica u y $-v$ (lorentziana) resulta (fig. 7.2)

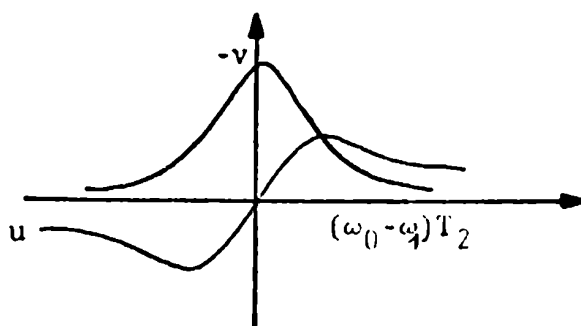


fig. 7.2

7.3. Registro gráfico en el caso de H_0 fijo y radiofrecuencia variable ω_1

El método de detección es el de bobinas cruzadas (fig. 7.3)

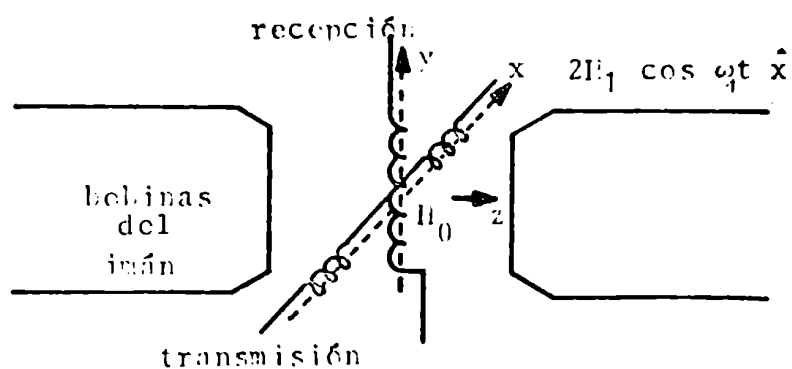


fig. 7.3

El campo $2H_1 \cos \omega_1 t \hat{x}$ es producido por un oscilador de frecuencia $\frac{\omega_1}{2\pi} = 60$ MHz. Por la ley de Faraday la tensión inducida en la bobina receptora es:

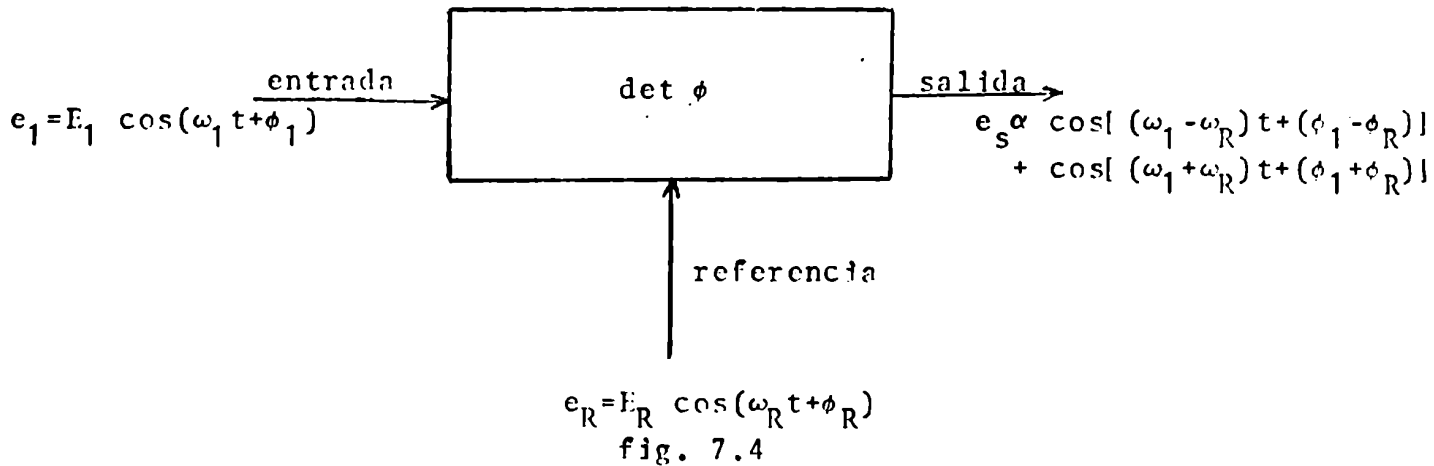
$$\epsilon = -D \frac{dM}{dt} \quad 7.3.1$$

D: factor que depende de la forma de la bobina.

Reemplazando 7.2.4 en la ecuación 7.3.1:

$$\epsilon = D\omega_1 (u \cos \omega_1 t - v \sen \omega_1 t) \quad 7.3.2$$

La tensión inducida contiene información sobre los dos modos. Para seleccionar el modo descado se usa un detector de fase (fig. 7.4)



El detector de fase tiene la propiedad que al recibir dos señales, la de entrada y la de referencia, entrega a la salida una señal producto de ambas. Si la señal de entrada y la de referencia son armónicas, el producto resulta proporcional a la suma de dos cosenos, uno de frecuencia y fase diferencia y otro de frecuencia y fase suma. En este equipo la señal proporcional al coseno de la suma siempre se elimina con un filtro pasa bajos, considerándose por ello sólo la salida correspondiente al coseno de la diferencia. El detector de fase detecta la presencia

en la señal de entrada de una componente de frecuencia igual a la de referencia ($\omega_1 = \omega_R$) resultando a la salida una tensión continua proporcional a $\cos(\phi_1 - \phi_R)$.

El detector de fase extrae la señal a frecuencia ω_R de entre todas las que llegan, transformándola a la salida en continua. La señal es máxima si $\phi_1 - \phi_R = 0$. ϕ_R es una fase de referencia ajustable.

Si se introduce e como señal de entrada al detector ($\det \phi$),

$$e = A\omega_1 [u \cos \omega_1 t - v \cos(\omega_1 t - \frac{\pi}{2})] \quad 7.3.3$$

y se usa como señal de referencia:

$$e_R = E_R \cos(\omega_R t + \phi_R) \quad \text{con} \quad \omega_R = \omega_1, \quad \phi_R = 0$$

O sea a la frecuencia y fase del transmisor, la salida es:

$$\begin{aligned} e_S &= D\omega_1 [u \cos 0 - v \cos(-\frac{\pi}{2})] \\ &= D\omega_1 u \quad (\text{proporcional al modo dispersivo}) \end{aligned}$$

y si $\omega_R = \omega_1$, $\phi_R = \frac{\pi}{2}$ resulta:

$$e_S = D\omega_1 v \quad (\text{proporcional al modo absoritivo})$$

Reemplazando v a partir de la ecuación 7.2.9 (no saturación):

$$e_S = -D\omega_1 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_1)^2} \quad 7.3.4$$

Para obtener graficada esta señal absoritiva que dará lugar a las líneas del espectro, debe variarse ω_1 , ya que H_0 es constante.

7.4. Solución de las ecuaciones de Bloch en el caso de modulación del campo $H_0(H_0 + H_m \cos \omega_m t)$.

El campo $H_m \cos \omega_m t$ es producido por un oscilador lineal controlado a tensión. En el eje x se coloca un campo de rf oscilante $2H_r \cos \omega_r t \hat{x}$, con $\frac{\omega_r}{2\pi} = 60$ MHz.

Las ecuaciones transversales de Bloch, en el sistema rotante, en este caso resultan:

$$\frac{dG}{dt} + iG(\omega_A - \omega_r) - i\gamma M_z H_r + \frac{G}{T_2} = 0 \quad 7.4.1$$

donde $G = u - iv$ y $\omega_A = \gamma(H_0 + H_m \cos \omega_m t)$

Si se define la magnetización transversal M_T en el sistema de Laboratorio: $M_T = M_x + i M_y$ 7.4.2

se muestra que:

$$M_T = G e^{-\omega_r t}$$

que permite pasar de la solución G en el sistema rotante, a la solución M_T en el laboratorio.

La solución de la ecuación 7.4.1 en el caso de no saturación, (37) ($M_z = M_0$) es

$$G = \gamma H_r M_0 T_2 \sum_{r=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_n(\beta) J_k(\beta) e^{i(n-k)\omega_m t} \frac{\{1 - iT_2(\omega_0 - \omega_r + n\omega_m)\}}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega_r + n\omega_m)^2}$$

7.4.3

donde $J_n(\beta)$ son las funciones de Bessel.

l : índice de modulación; $\beta = \frac{\gamma H_m}{\omega_m}$

En el sistema de laboratorio, la solución es entonces:

$$M_T = \sum_{n=-\infty}^{\infty} M_{(n)} \quad 7.4.4$$

donde:

$$M_{(n)} = (-v_n - iu_n) f_n \quad 7.4.5$$

$$v_{(n)} = \frac{-\gamma H_0 T_2 H_r J_n(\beta)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_r + n\omega_m)^2} \quad 7.4.6$$

$$u_{(n)} = \frac{\gamma T_2^2 (\omega_0 - \omega_r + n\omega_m) H_r J_n(\beta)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_r + n\omega_m)^2} \quad 7.4.7$$

$$f_{(n)} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k(\beta) e^{i[(n-k)\omega_m - \omega_r]t} \quad 7.4.8$$

Comparando 7.4.6 con 7.2.9 y 7.4.7 con 7.2.8 se vé que $v_{(n)}$ y $u_{(n)}$ son los modos de absorción y dispersión que se obtendrían si se hiciera la experiencia a campo H_0 fijo y se colocara en el eje x un campo:

$$2 H_r J_n(\beta) \cos(\omega_r - n\omega_m).$$

$M_{(n)}$ es pequeña excepto si:

$$\omega_0 \simeq \omega_r - n\omega_m \quad 7.4.9$$

Las condiciones experimentales usadas, hacen $\beta \ll 1$, por lo tanto $J_n(\beta) \simeq \beta^{|n|}$ y sólo $n = 0, \pm 1$ darán $M_{(n)}$ no despreciables.

- $M_{(0)}$ se manifiesta cuando $\omega_0 \simeq \omega_r$ y se llama "banda portadora o central"
- $M_{(1)}$ se manifiesta cuando $\omega_0 \simeq \omega_r - \omega_m$ y se llama "banda lateral izquierda (ELI)"
- $M_{(-1)}$ se manifiesta cuando $\omega_0 \simeq \omega_r + \omega_m$ y se llama "banda lateral derecha".

$M_{(1)}$ y $M_{(-1)}$ tienen dependencia con ω_m y serán útiles en la detección.

Se elige la BLI, para lo cual se varía inicialmente H_0 hasta que se cumpla:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \simeq \omega_r - \omega_m$$

$$M_{(1)} = \frac{\gamma M_0 T_2 H_r J_1(\beta) [1 - i T_2 (\omega_0 - \omega_r + \omega_m)]}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_r + \omega_m)^2} \sum_k J_k(\beta) e^{i[(n-k)\omega_m - \omega_r]t}$$

$$= -(v_1 + i u_1) f_1 = M_x(1) + i M_y(1)$$

7.5. Registro gráfico en el caso de modulación de H_0

Siempre con el sistema de las bobinas cruzadas, de $M_{(1)}$ sólo interesa $M_y(1)$, ya que la tensión inducida será

$$\epsilon = -D \frac{dM_y(1)}{dt}$$

Entonces resulta:

$$\epsilon = \sum_{k=-\infty}^{\infty} D J_k(\beta) [(1-k)\omega_m - \omega_r] \{ v_1 \cos[\omega_r + (k-1)\omega_m]t + u_1 \sin[\omega_r + (k-1)\omega_m]t \}$$

Se obtienen señales a frecuencias ω_r , $\omega_r \pm \omega_m$, $\omega_r \pm 2\omega_m \dots \omega_r \pm n\omega_m$ de amplitudes proporcionales a $J_k(\beta)$ decrecientes a medida que k aumenta.

Se introduce esta señal e en un primer detector de fase (det ϕ_1) (fig. 7.5), no para elegir el modo como en caso 7.4, sino como demodulador para eliminar la radiofrecuencia fija ω_r . La señal de referencia usada es la del transmisor $\omega_R = \omega_r$ y $\phi_R = 0$ (fig. 7.5). A la salida del det ϕ_1 se tiene:

$$\epsilon_S = \sum_{k=-\infty}^{\infty} D J_k(\beta) [(1-k)\omega_m - \omega_r] [v_1 \cos(k-1)\omega_m t + u_1 \sin(k-1)\omega_m t]$$

Como $\beta \ll 1$ se puede reescribir; haciendo el cambio de variables $\ell = k-1$

$$\begin{aligned} \epsilon_S &= -DJ_1(\beta)\omega_r v_1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} DJ_{(1-\ell)}(\beta) (\ell\omega_m - \omega_r) (v_1 \cos \ell\omega_m t - u_1 \sin \ell\omega_m t) \\ &= \epsilon_{DC} + \sum_{\ell=1}^{\infty} \epsilon_{\ell} \end{aligned} \quad 7.5.1$$

donde:

$$\epsilon_{DC} = -DJ_1(\beta)\omega_r v_1 \quad 7.5.2$$

$$\epsilon_{\ell} = DJ_0(\beta) [\omega_m - \omega_r] [v_1 \cos \omega_m t - u_1 \sin \omega_m t] \quad 7.5.3$$

... y las armónicas sucesivas.

El acoplamiento entre las bobinas transmisora y receptora, que aparece por no hallarse éstas exactamente perpendiculares, introduce un nivel de señal a frecuencia ω_r en las bobinas receptoras, que se traduce a la salida del detector de fase demodulador (det ϕ_1) en un nivel de continua. Este nivel (superpuesto a la señal continua ϵ_{DC} (ecuación 7.5.2)) puede originar fluctuaciones no deseadas, que obstaculizarían el registro gráfico, haciendo variar la línea de base cada vez que varía el acople. Se

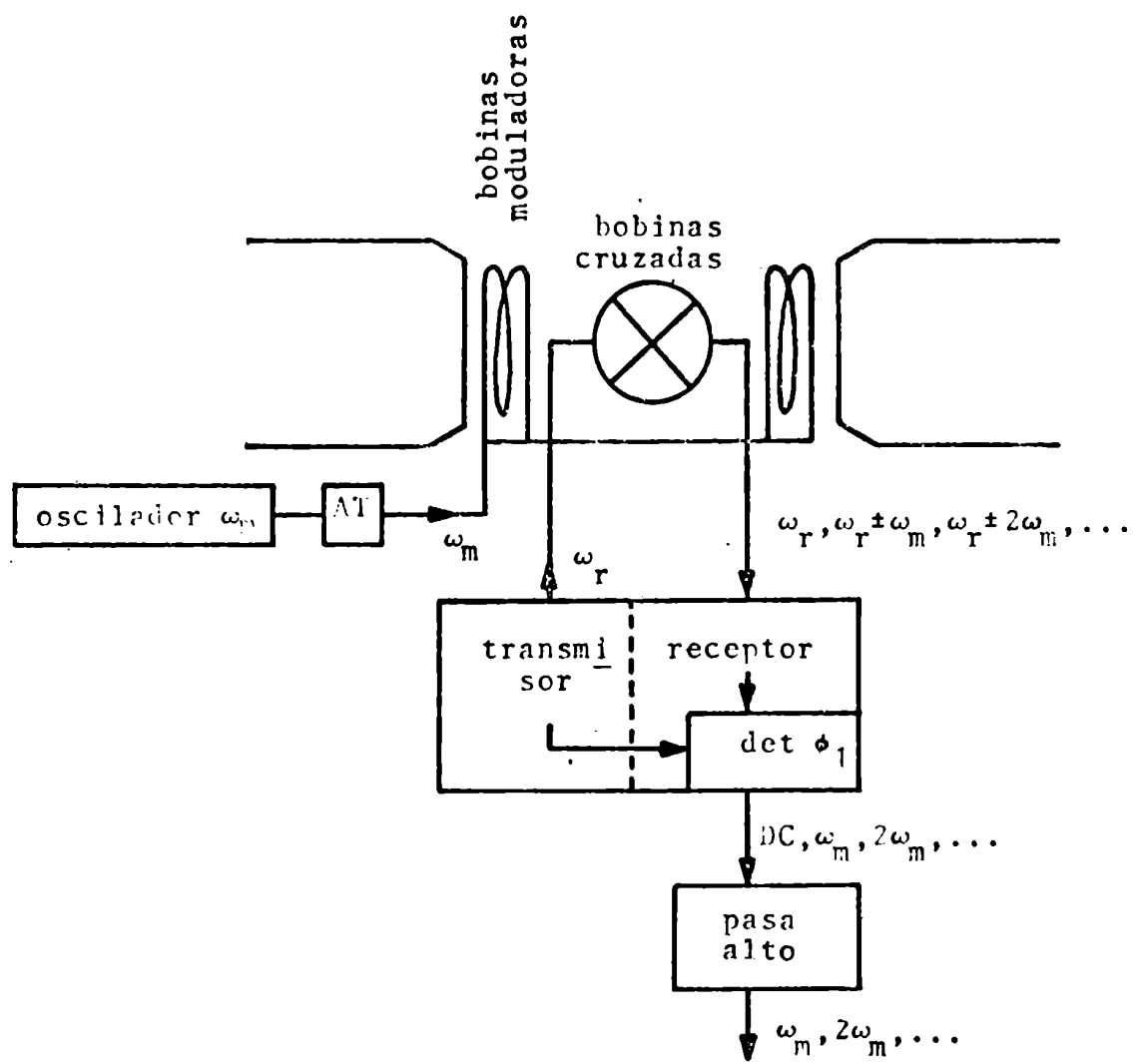


fig. 7.5 Primera etapa del sistema de detección

elimina la señal en continua mediante un filtro pasa-alto que es un simple acoplamiento capacitivo (amplificador de audio-frecuencia). La principal ventaja de la modulación de H_0 reside en la posibilidad de eliminar el acoplamiento espúreo entre las bobinas, pese a eliminar simultáneamente la señal ϵ_{DC} , ya que la información sobre los modos de absorción y dispersión se encuentra también en $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ etc. Si el registro se hiciera a campo H_0 fijo sólo se recibiría una señal (ecuación 7.3.2) a frecuencia ω_T , a la cual se superpondría el nivel proveniente del acoplamiento, imposible de eliminar con un detector de fase demodulador y un filtro pasa-alto como antes, ya que se eliminaría también la única información sobre los modos u y v , contenida en la ecuación 7.3.2. In cambio con la modulación de H_0 se dispone de varias señales (ecuación 7.5.1) todas con la misma información. El diagrama en bloque de la primera etapa de la detección, en el caso de modulación de H_0 es: (fig. 7.5).

Al haber elegido la BLI, se obtuvo a la salida del pasa-alto (fig. 7.5) un conjunto de señales ($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$) a frecuencias $\omega_m, 2\omega_m, 3\omega_m, \dots$.

Se procede ahora a seleccionar una sólo de estas armónicas la de frecuencia ω_m del siguiente modo: (fig. 7.6)

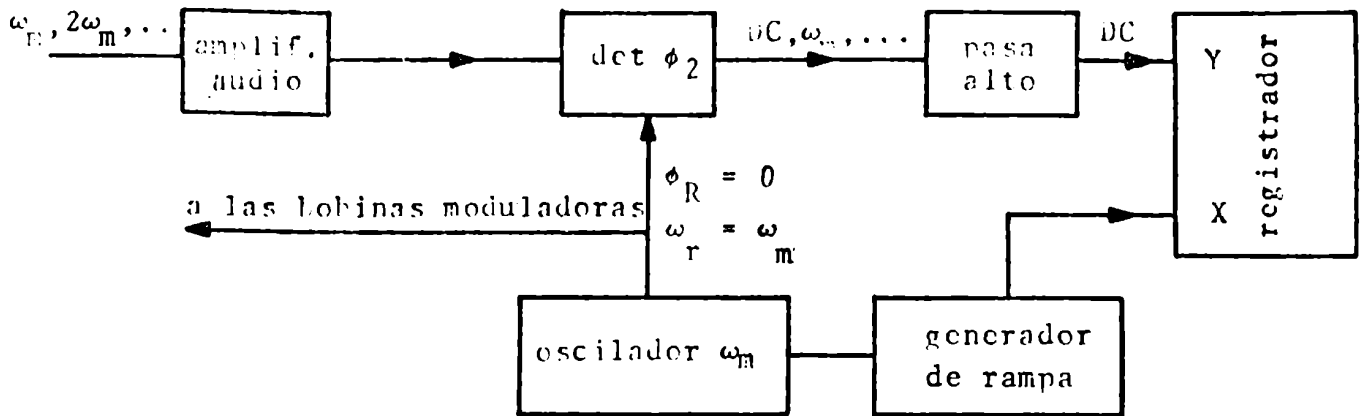


fig. 7.6 Última etapa en el sistema de detección

Se amplifican todas las frecuencias con un amplificador de audio y luego se eliminan todas las armónicas no deseadas con un segundo detector de fase ($\det \phi_2$). La señal de referencia del detector $\det \phi_2$ está a frecuencia $\omega_R = \omega_m$ y en fase con la tensión de las bobinas modificadoras, $\phi_R = 0$ (si se desea el modo absorbente). Por lo tanto, de las señales que entran al $\det \phi_2$, la única que a la salida del mismo, dará una señal continua será $\epsilon_1' = \Lambda \epsilon_1$ donde Λ es la amplificación del amplificador de audio, y ϵ_1 está dada por la ecuación 7.5.3.

A la salida del $\det \phi_2$; la señal proveniente de ϵ_1' será:

$$\epsilon_g = -\Lambda J_0(\beta) (\omega_r - \omega_m) v_1 = -E_s v_1 \quad 7.5.4$$

donde $\Lambda = DF$, $E_S = A J_0(\beta)(\omega_r - \omega_m)$

que es la única que queda a la salida del pasa-bajo y se envía al eje Y del graficador. E_S es prácticamente constante ya que la variación de $\frac{\omega_m}{2\pi}$ (± 1000 Hz) es despreciable frente a $\frac{\omega_r}{2\pi}$ (60 MHz)

Reemplazando v_1 (ecuación 7.4.6) en la ecuación (7.5.4)

$$\epsilon_g = E_S \frac{\gamma M_0 T_2 H_r J_1(\beta)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_r + \omega_m)^2} \quad 7.5.5$$

que es proporcional al modo v (ecuación 7.2.9) obtenido en el caso de H_0 fijo, si se reemplaza H_1 por $H_r J_1(\beta)$ y ω_1 por $\omega_r - \omega_m$

En el caso de H_r mayor (saturación) debe agregarse al denominador el término $\gamma H_r J_1(\beta) T_1 T_2$ (37). La detección ocurre como si se mantuviera H_0 fijo y se usara un campo de rf en dirección x de frecuencia $\omega_r - \omega_m$ y amplitud eficaz $2H_r J_1(\beta)$. Al ser $J_1(\beta)\alpha\beta = \frac{\gamma H_m}{\omega_m}$ la amplitud eficaz $H_r J_1(\beta)$ resulta proporcional a $H_1 H_m$. La amplitud de H_m se ajusta con un atenuador a la salida del oscilador ω_m .

Luego de estas consideraciones, se ve que es innecesario recordar cada vez el elaborado proceso de modulación de H_0 y hasta con pensar que todo ocurre como si la experiencia fuera hecha a campo H_0 fijo con un campo en dirección x de amplitud $2H_1 = 2H_r H_m$ y radio frecuencia $\omega_1 = \omega_r - \omega_m$. La variación de ω_1 se obtiene variando la audiofrecuencia ω_m .

Para el control de la estabilidad temporal de H_0 la corriente del electroimán está regulada por realimentación. La tensión de error se obtiene por diferencia entre la caída de voltaje que

produce esta corriente sobre una resistencia patrón y una tensión de referencia. Esta regulación (10^{-5}) no es suficiente y es necesario otro control que actúa directamente sobre el campo magnético, llamado superestabilizador, que permite una mayor regulación (10^{-8}) (38).

7.6. Registro gráfico en Doble y Triple Resonancia

Se agregan osciladores de audiofrecuencia (fig. 7.7) ω_{m_j} , conectados a la entrada de un sumador que permite sumar hasta cinco frecuencias.

Cada oscilador produce una modulación de $H_0 (H_0 + H_{m_j} \cos \omega_{m_j} t)$ y se repite el proceso explicado antes para ω_m , ó sea que equivale a agregar en el eje x un campo de irradiación de radiofrecuencia $\omega_i = \omega_r - \omega_{m_i}$ y amplitud $2H_j = 2H_r H_{m_i}$ donde $\frac{\omega_r}{2\pi} = 60$ MHz. Tanto la frecuencia como la amplitud relativa ω_{m_j} de estos osciladores es ajustable.

El oscilador que se llamó genéricamente ω_m en 7.4, es el único que provee una audiofrecuencia linealmente dependiente de una tensión de control (Voltaje Controlled Oscillator) que es provista en forma de rampa de amplitud y pendiente ajustable, por un circuito dentro de la misma unidad que simultáneamente actúa sobre el eje X del graficador. Siempre que en una experiencia se necesita "barrer" una frecuencia, se usa este oscilador. La llave L tiene 2 posiciones que se usan según el tipo de experiencia a realizar.

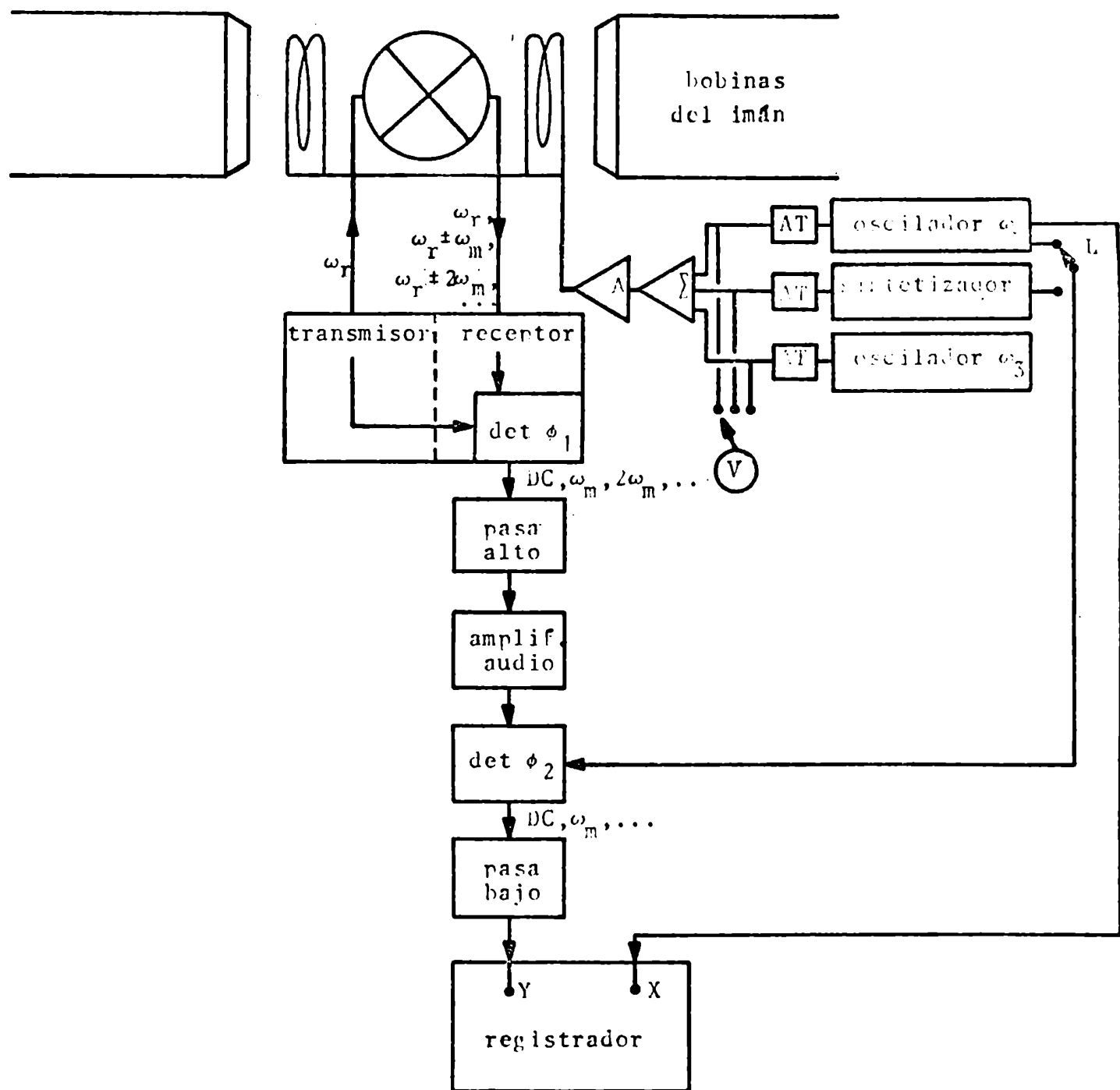


fig. 7.7 Sistema de detección

En la posición 1, la frecuencia de la señal de referencia del det $\phi 2$ es ω_m . En la posición 2 es la frecuencia del sintetizador la que actúa como referencia.

a) Tickling (L en la posición 1)

Se conecta al sumador, además del oscilador ω_m , un oscilador ajustable (sintetizador), que provee la audiofrecuencia ω_{m_2} (rf de irradiación $\omega_2 = \omega_r - \omega_{m_2}$). Se ajusta ω_{m_2} hasta que ω_2 coincida con la frecuencia de la línea que se desea irradiar. Con el oscilador ω_m se genera ω_{m_1} (rf de observación $\omega_1 = \omega_r - \omega_{m_1}$) y se la varía linealmente, registrándose el espectro. El sintetizador es un oscilador muy estable con una precisión de ± 0.01 Hz y resulta útil aquí ya que se usa para irradiar la posición fija de una línea.

b) Doble Tickling (L en la posición 1)

Se usan los mismos osciladores que en Tickling y se agrega otro oscilador ω_{m_3} al sumador (rf de irradiación $\omega_3 = \omega_r - \omega_{m_3}$)

c) INDOR (L en la posición 2)

Se usan los mismos osciladores que en Tickling. Ahora el oscilador ω_m provee ω_{m_2} (rf de irradiación $\omega_2 = \omega_r - \omega_{m_2}$) ya que lo que se busca es barrer ω_2 en una zona del espectro. El sintetizador se usa como generador de ω_{m_1} (rf de observación $\omega_1 = \omega_r - \omega_{m_1}$) ya que ω_1 se mantiene muy fija en el valor central de una resonancia.

d) TINDOR (L en la posición 2)

Se trabaja en iguales condiciones que en TINDOR, agregando el oscilador ω_{m_3} (rf de irradiación $\omega_3 = \omega_r - \omega_{m_3}$). Con el campo de rf ω_3 se irradia alguna línea mientras se registra simultáneamente el INDOR, obteniéndose así el TINDOR buscado.

CONCLUSIONES

Aunque en los capítulos V y VI se comentaron algunas conclusiones de esta Tesis, resulta útil sintetizarlas nuevamente para poder evaluar mejor los resultados obtenidos.

Al analizar los diversos métodos de Doble Resonancia usados en la determinación de los signos relativos de las constantes J , se centró especial atención en el INDOR, ya que había espectros INDOR con particularidades tales, que impedían su uso en dicha determinación de signos. Ello condujo a un estudio de estos espectros y a la necesidad de hallar un modelo teórico sencillo del INDOR, que permitiera no sólo explicar las anomalías que presentaban, sino que permitiera saber bajo qué condiciones se podría obtener un INDOR óptimo.

Con el modelo propuesto, aplicado al caso de dos spines acoplados, se calcularon primero sólo las intensidades de los picos de cada línea del espectro INDOR y luego la forma de cada línea.

Prácticamente toda la información útil que aporta el modelo, puede concluirse del primer estudio. La aplicación del modelo al cálculo de la forma de las líneas, sirvió fundamentalmente para comparar con los espectros medidos y observar la buena concordancia entre los resultados teóricos y las mediciones experimentales.

Las conclusiones obtenidas, que se presentaron siempre en forma gráfica, indican en el caso AX homonuclear:

- Existe un campo H_1 , que se llamó H_{1M} para el cual se puede obtener un INDOR con picos bien definidos positivos y negativos. Este valor H_{1M} resulta ser el valor de H_1 que hace máxima la línea base del espectro INDOR.

- Para dicho valor de H_1 , si se varían H_2 se observa que cuando $H_2 = H_{2M} = 3H_{1M}$ se obtiene el INDOR óptimo. Es bajo estas condiciones de H_1 y H_2 que el INDOR obtenido será útil en la determinación de signos relativos de las constantes J . Por supuesto, siempre que se observe el pico positivo el INDOR será útil, pero es mucho más cómodo para el experimentador tener una señal positiva lo mayor posible, a tener una pequeña, que incluso puede confundirse con el ruido.

Aumentando H_2 todas las líneas del INDOR resultan negativas, siendo imposible entonces determinar el tipo de conexión entre transiciones y por lo tanto el espectro ya no será útil en la determinación de signos buscada.

- Si el sistema bajo estudio, tiene un tiempo de relajación spinred T_1 grande, es imposible observar líneas positivas en el INDOR, aún colocando H_1 y H_2 en los valores óptimos.

En el caso AB:

- Se observa que no es lo mismo hacer un INDOR observando la intensidad de E_1 ó E_2 . El mejor INDOR se obtiene graficando la intensidad de la línea E_2 , que es la menos intensa en el espec

tro directo de RMN, la cual no hubiera sido "intuitivamente" elegida por el experimentador para graficar el INDOR.

- Al medirse sucesivos espectros INDOR en una sustancia AB como el Maltol, para $H_1 = H_{1M}$ y variando H_2 , se obtuvieron resultados análogos a los calculados teóricamente con el modelo, lo cual indica la bondad del mismo.

En el caso AX heteronuclear:

- Variando la relación γ_A/γ_X , se observó que cuando γ_A es menor que γ_X , es imposible obtener un INDOR con líneas bien definidas positivas y negativas, y que aún para valores relativamente pequeños de H_2 todas las líneas se hacen negativas.

Si se puede lograr un INDOR óptimo en el caso homonuclear ($\gamma_A = \gamma_X$) o cuando γ_A es mayor que γ_X .

El modelo fué aplicado también al caso AX_3 . Sólo se presentaron los espectros medidos (la sustancia elegida fué el Formiato de Metilo) y los calculados teóricamente punto a punto, observándose cómo, aun en este caso mas complejo, el modelo sigue reproduciendo con buena aproximación los espectros medidos.

Los espectros INDOR anómalos que habian sido observados en un sistema AX_3 , pueden ser explicados satisfactoriamente con el modelo propuesto.

Para resolver el problema de la determinación de signos en

aquellos sistemas particulares, en que la Doble Resonancia no sirve, y se debe recurrir a la Triple Resonancia, se propuso un nuevo tipo de Triple Resonancia que se denominó TINDOR.

La ventaja principal sobre el otro tipo de Triple Resonancia usado, llamado Doble Tickling, es la forma simple que presenta un espectro TINDOR, debido a que sólo aparece en el registro una señal cuando las líneas irradiadas y observadas están conectadas. En el caso de Doble Tickling el espectro es sumamente complejo y se dificulta notablemente el estudio que se debe hacer del ancho y la posición de las líneas desdobladas.

El espectro TINDOR se obtiene haciendo un INDOR sobre un espectro previamente tickleado.

Las condiciones sobre las transiciones de las cuales provienen las líneas a las cuales deben aplicarse los campos H_1 , H_2 y H_3 fueron analizadas experimentalmente resultando:

- Se observa un TINDOR cuando las tres transiciones están conectadas en "cadena".
- No se puede obtener un TINDOR si las tres transiciones están conectadas en "rama".

La aplicación de este tipo de Triple Resonancia, se hizo en un sistema ABCX que tiene $J_{AX} \neq 0$; $J_{AB} = J_{AC} = 0$ y las otras consta^{ntes} J diferentes de cero (y de igual signo) y que pertenece por lo tanto al tipo de sistemas en que en Doble Resonancia no permite la determinación del signo relativo de J_{AX} respecto a los otros J . El resultado obtenido fué satisfactorio, ya que se pudo concluir que J_{AX} es del mismo signo que las otras constantes J .

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Marta

Lic. Marta J. Fteheverry de Milou

M. C. de Achterberg

M. C. de Achterberg

Director de Tesis

REFERENCIAS

1. C.P.Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Harper & Row, New York, 1965.
2. F.Bloch, Phys. Rev., 70, 460 (1946).
3. L. Pauling and E.B.Wilson Jr., "Introduction to Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1935.
4. J.A.Pople, W.G.Schneider and H.J.Bernstein, "High Resolution NMR", Mc Graw-Hill, New York, 1959.
5. N.Bloembergen, E.M.Purcell and R.V.Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948).
6. N.F.Ramsey, Phys. Rev. 78, 699 (1950).
7. J.T.Arnold, S.Dharmatti and M.Packard, J. Chem. Phys., 19, 507 (1951).
8. H.S.Gutowsky, D.W.Mc Call and C.P.Slichter, Phys. Rev. 84, 589 (1951).
9. F.L.Hahn and E.Maxwell, Phys. Rev., 84, 1286 (1951).
10. H.S.Gutowsky and B.R.Mc Garney, J. Chem. Phys. 21, 279 (1953).
11. W.E.Quinn and R.M.Brown, J. Chem. Phys. 21, 1605 (1953).
12. N.F.Ramsey and E.M.Purcell, Phys. Rev., 85, 143 (1952).
13. P.L.Corio, Chem. Rev., 60, 363 (1960).
14. V.J.Kowalewski, D.G. de Kowalewski and E.C.Ferrá, J. Mol. Spectry., 20, 203 (1966).
15. V.J.Kowalewski, "Progress in NMR Spectroscopy" (J.W.Emsley, J. Feeney and L.H.Sucliffe, Eds.), Vol. 5, Pergamon, Oxford, 1968.
16. R.L.Fulton and J.D.Baldeswieler, J. Chem. Phys., 34, 1075 (1961).

17. R.A.Hoffman and S.Forsén, "Progress in NMR Spectroscopy" (J.W.Emsley, J.Feeney and L.H.Sutchiffe, Eds.) Vol. 1, Pergamon, Oxford, 1966.
18. E.F.Paker, J.Chem. Phys., 37, 911 (1962).
19. E.F.Paker and L.W.Burd, Rev. Sci. Inst., 34, 243 (1963).
20. A.L.Bloom and J.N.Shoolery, Phys. Rev., 97, 1261 (1955).
21. D.F.Evans. Discussion Faraday Soc., 34, 139 (1962).
22. R.Freeman and D.H.Whiffen, Mol. Phys., 4, 321 (1961).
23. W.A.Anderson and R.Freeman, J. Chem. Phys., 37, N° 1, 85 (1962).
24. R.Freeman and W.A.Anderson, J. Chem. Phys., 37, 2053 (1962).
25. Feruglio C. Tesis de Licenciatura (1980) (Biblioteca de Física, FCE y N de la UNBA).
26. R.Kaiser, J.Chem. Phys., 39, 2435 (1963).
27. R.Freeman and W.A.Anderson, J. Chem. Phys., 39, 806 (1963).
28. A.Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford Univ. Press, London, (1961).
29. F.Bloch, Phys. Rev. 102, 104 (1956).
30. V.J.Kowalewski, J. Mol. Spectry., 31, 256 (1969).
31. R.Lynden-Bell, "Progress in NMR Spectroscopy", Vol. 2, 163.
32. J.D.Campbell and R.Freeman, J. Mag. Res., 11, 143 (1973).
33. M.Czekalski, M.E.de Milou and V.J.Kowalewski, J. Mag. Res., 41 N° 1 (1980).
34. M.Czekalski, M.E.de Milou and V.J.Kowalewski, J. Mag. Res., aceptado para su publicación en el J. Mag. Res. (1981)

35. A.D.Cohen, R.Freeman, K.A. Mc Laughan and D.H.Whiffen, Mol. Phys., 7, 45 (1963).
36. M.E. de Milou and V.J.Kowalewski, J. Mag. Res. (aceptado para su publicación) (1981).
37. O.Haworth and R.F.Richards "Progress in NMR Spectroscopy" Vol. 1.
38. R.Fernández. Tesis de Licenciatura (1975) Hemeroteca de Física de la FCE y N de la UNBA.