

RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR

Juan Carlos Paniagua

Departament de Química Física. Universitat de Barcelona

1979. Última revisió: 1994

Índex

1. Introducció	3
2. Moment magnètic clàssic	3
3. Moment magnètic quàntic	3
4. Efecte Zeeman nuclear	6
5. Ressonància magnètica d'un nucli aïllat	6
6. Ressonància magnètica d'un nucli en una molècula	9
7. Ressonància magnètica d'una molècula amb dos nuclis acoblats	11
8. Espectre de RMN de molècules amb més de dos nuclis acoblats	19
9. RMN d'ona contínua	22

Aquest document està subjecte a una llicència de Reconeixement-No comercial-Compartir Igual 3.0 Espanya de Creative Commons (vegeu <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/>)



1. Introducció

La *ressonància magnètica nuclear* (RMN o NMR) és una tècnica espectroscòpica que estudia transicions entre nivells d'energia que corresponen a diferents orientacions dels moments angulars interns dels nuclis d'una molècula respecte d'un camp magnètic extern. L'aparició d'aquests nivells és un efecte Zeeman nuclear, similar a l'efecte Zeeman electrònic que s'observa en espectroscòpia atòmica.

2. Moment magnètic clàssic

Quan una partícula es mou amb moviment circular uniforme el seu moment angular és constant i perpendicular al pla del moviment (figura 1).

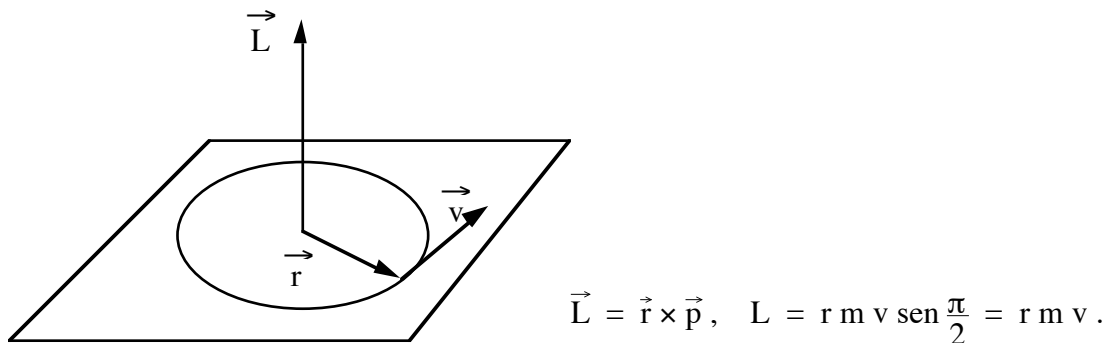


Figura 1. Moment angular d'una partícula amb moviment circular uniforme.

Si la partícula té càrrega q , el seu moviment porta associat un moment dipolar magnètic (o moment magnètic) que té la direcció de \vec{L} i mòdul $\mu = I A$, on I és la intensitat de corrent que circula al llarg de la trajectòria i A és l'àrea tancada per aquesta:

$$\left. \begin{aligned} I &= \frac{|q|}{\tau} = |q| \frac{v}{2\pi r} \\ A &= \pi r^2 \end{aligned} \right\} \mu = \frac{|q| v r}{2} = \frac{|q|}{2m} L.$$

El sentit del vector $\vec{\mu}$ depèn del signe de la càrrega:

$$\vec{\mu} = (q/2m) \vec{L}$$

i, sent proporcional al moment angular orbital, es coneix com a *moment magnètic orbital*.

Si sotmetem la partícula en qüestió a un camp magnètic uniforme d'intensitat \vec{B} , l'energia d'interacció partícula-camp ve donada pel producte escalar:

$$E_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \tag{1}$$

3. Moment magnètic quàntic

Vegem ara la versió quàntica del problema. Sabem que la partícula no té una trajectòria ben

definida, però sí que pot tenir un moment angular orbital amb mòdul i una component ben determinats (almenys si està sotmesa a un potencial central). L'operador moment magnètic associat a aquest moment angular és:

$$\widehat{\mu}_L = \frac{q}{2m} \widehat{L}.$$

D'altra banda, la mecànica quàntica associa a les partícules un altre tipus de moment angular, el spin, que porta associat un *moment magnètic de spin*. La relació entre l'un i l'altre és similar a la que hem obtingut per al cas orbital, però inclou un factor de proporcionalitat addicional (el *factor g*) que depèn del tipus de partícula considerat. Per a l'electró aquest factor val aproximadament 2:

$$\widehat{\mu}_S = g_e \frac{-e}{2m} \widehat{S} \approx (-e/m) \widehat{S},$$

en tant que per a un nucli atòmic:

$$\widehat{\mu}_I = g_N \frac{e}{2m_p} \widehat{I} = \gamma \widehat{I}, \quad (1')$$

on \widehat{I} és el moment angular intern total del nucli (suma dels moments angulars orbitals i de spin de cada una de les partícules que el constitueixen), anomenat també *spin nuclear*, m_p és la massa del protó, g_N és el factor g del nucli i

$$\gamma \equiv g_N e / 2m_p$$

és la *raó giromagnètica* del nucli. L'observable \widehat{I} juga doncs, per als nuclis, el mateix paper que l'observable \widehat{J} per al conjunt d'electrons d'un àtom. De fet, un nucli aïllat és un sistema semblant a un àtom aïllat i, com en aquest cas, el hamiltonià del sistema $\widehat{H}_{aïll}$ commuta amb els operadors associats a les components del moment angular total, podent escollir-se els estats estacionaris de manera que siguin propis dels operadors associats al mòdul i a la component z d'aquell moment:

$$\widehat{H}_{aïll} \Psi_{E, I, m_I} = E \Psi_{E, I, m_I}$$

$$\widehat{I}^2 \Psi_{E, I, m_I} = I(I+1) \hbar^2 \Psi_{E, I, m_I} \quad \text{amb } I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$$

$$\widehat{I}_z \Psi_{E, I, m_I} = \mu_I \hbar \Psi_{E, I, m_I} \quad \text{amb } m_I = I, I-1, \dots, -I.$$

En absència de camps externs, cada nivell energètic té degeneració $2I+1$ ja que, degut a l'isotropia de l'espai, els estats $\{\Psi_{E, I, I}, \dots, \Psi_{E, I, -I}\}$ han de tenir la mateixa energia. Els intercanvis energètics involucrats en l'espectroscòpia de ressonància magnètica (i, de fet, en totes les tècniques espectroscòpiques atòmiques i moleculars a excepció de l'espectroscòpia Mössbauer) són d'un ordre de magnitud molt inferior a les energies d'excitació nuclears, per la qual cosa els nuclis es troben sempre en el seu nivell intern fonamental i podem suprimir els subíndex E i I en la notació dels estats corresponents a aquest nivell. També ometrem el subíndex I en el moment magnètic associat al spin nuclear i en el nombre quàntic m . Com que l'estat intern dels nuclis no canvia, aquests es comportaran com a partícules sense estructura i podem prendre el valor de I per a l'estat fonamental com a propietat intrínseca de cada nucli (igual que el valor de s per als electrons), la qual cosa justifica que s'anomeni *spin* al moment angular intern total nuclear. També es fa servir el nom de *spin nuclear* per al nombre quàntic I ; així diem que el nucli de ^1H té spin $1/2$ i el de ^{14}N té spin 1 . Els nuclis de diferents isòtops d'un mateix element tenen nombre de partícules i estructura interna diferents i, per tant, poden tenir

diferent spin nuclear. Així el spin del ^{12}C és 0 i el del ^{13}C és 1/2. Com que el protó i el neutró són partícules de spin 1/2, el spin nuclear serà sencer o semi-impar segons sigui parell o senar el seu nombre màssic (A). En particular, els nuclis amb nombre parell de protons i de neutrons (com succeeix amb el ^{12}C o el ^{16}O) tenen spin 0 degut a que ambdòs conjunts de partícules tenen estructures de capes tancades en l'estat nuclear fonamental. A la taula 1 s'indiquen els valors del spin, la raó giromagnètica i l'abundància natural relativa d'alguns nuclis.

Taula 1. Spin, raó giromagnètica i abundància natural relativa d'alguns nuclis.

Isòtop	I	$\gamma / 10^7 \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$	% abundància
^1H	1/2	26,7522	99,985
^2H	1	4,1066	0,015
^3H	1/2	28,5350	0
^6Li	1	3,9371	7,42
^7Li	3/2	2,17	92,58
^{10}B	3	2,8747	19,8
^{11}B	3/2	8,5847	80,2
^{12}C	0	–	98,892
^{13}C	1/2	6,7283	1,108
^{14}N	1	1,9338	99,635
^{15}N	1/2	– 2,7126	0,365
^{16}O	0	–	99,762
^{17}O	5/2	– 3,6280	0,038
^{18}O	0	–	0,200
^{19}F	1/2	25,1815	100
^{23}Na	3/2	7,0704	100
^{28}Si	0	–	92,23
^{29}Si	1/2	–5,3190	4,67
^{31}P	1/2	10,8394	100
^{32}S	0	–	95,0
^{35}Cl	3/2	2,624	75,77
^{37}Cl	3/2	2,184	24,23
^{39}K	3/2	1,2499	93,258
^{40}Ca	0	–	96,941
^{43}Ca	7/2	–1,8028	0,135
^{59}Co	7/2	6,3015	100

4. Efecte Zeeman nuclear

Considerem un nucli sotmès a un camp magnètic estàtic \vec{B}_0 . El hamiltonià del sistema s'obté afegint al hamiltonià intern del nucli aïllat $\hat{H}_{\text{aïll}}$ el terme d'interacció nucli-camp, que s'obté substituint el moment magnètic per l'operador corresponent en l'expressió clàssica de l'energia d'interacció (1):

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{aïll}} - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0 .$$

Si triem un sistema cartesià amb l'eix z dirigit segons la direcció del camp magnètic podem simplificar l'expressió del hamiltonià:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{aïll}} - \hat{\mu}_z B_0 .$$

Com que estem considerant el nucli com a partícula sense estructura, el hamiltonià $\hat{H}_{\text{aïll}}$ serà l'operador energia cinètica i \hat{H} serà separable en coordenades espacials i de spin, de manera que les funcions pròpies d'aquest es podran expressar com a productes d'una funció espacial $\psi(\vec{r}) = \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$ per una funció de spin ϕ_m i els valors propis com a suma de l'energia cinètica del nucli i l'energia d'interacció amb el camp:

$$\hat{H} \Psi_m = E_m \Psi_m$$

amb

$$\Psi_m = \psi(\vec{r}) \phi_m$$

$$\hat{H}_{\text{aïll}} \psi(\vec{r}) = (\hbar k^2/2m) \psi(\vec{r})$$

$$-\hat{\mu}_z B_0 \phi_m = -\gamma \hat{I}_z B_0 \phi_m = -\gamma m \hbar B_0 \phi_m$$

$$E_m = E - \gamma B_0 \hbar m .$$

Prenent com a origen d'energies l'energia del nucli aïllat (la qual cosa equival a suposar que el nucli està en repòs en el nostre sistema de coordenades) podem posar

$$E_m = -\gamma B_0 \hbar m \tag{2}$$

amb

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

de manera que podem prescindir del hamiltonià espacial i considerar únicament el hamiltonià de spin.

Com en el cas clàssic, l'energia depèn de l'orientació del moment magnètic nuclear respecte del camp extern, però ara només són possibles certes orientacions, ja que el conjunt de valors que pot pendre I_z és discret. Com en el cas de l'efecte Zeeman atòmic, el camp magnètic trenca totalment la degeneració dels estats que estaven degenerats en absència de camp, el que es coneix com a *efecte Zeeman nuclear* (figura 2).

5. Ressonància magnètica d'un nucli aïllat

Quan, a més del camp estàtic \vec{B}_0 , apliquem al nucli una ona plana monocromàtica de radiació electromagnètica de freqüència $\omega/2\pi$ estem afegint uns camps elèctric i magnètic oscil·lants,

$\vec{F}_1 \cos(\omega t)$ i $\vec{B}_1 \cos(\omega t)$, que poden produir transicions entre els nivells d'energia apareguts per efecte Zeeman (E_m), fenomen que es la base de l'*espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear*. El nou hamiltonià inclourà els termes d'interacció amb el camp electromagnètic:

$$\hat{H}(t) = -\hat{\mu}_z B_0 - \hat{d} \cdot \vec{F}_1 \cos(\omega t) - \hat{\mu} \cdot \vec{B}_1 \cos(\omega t) - \dots = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

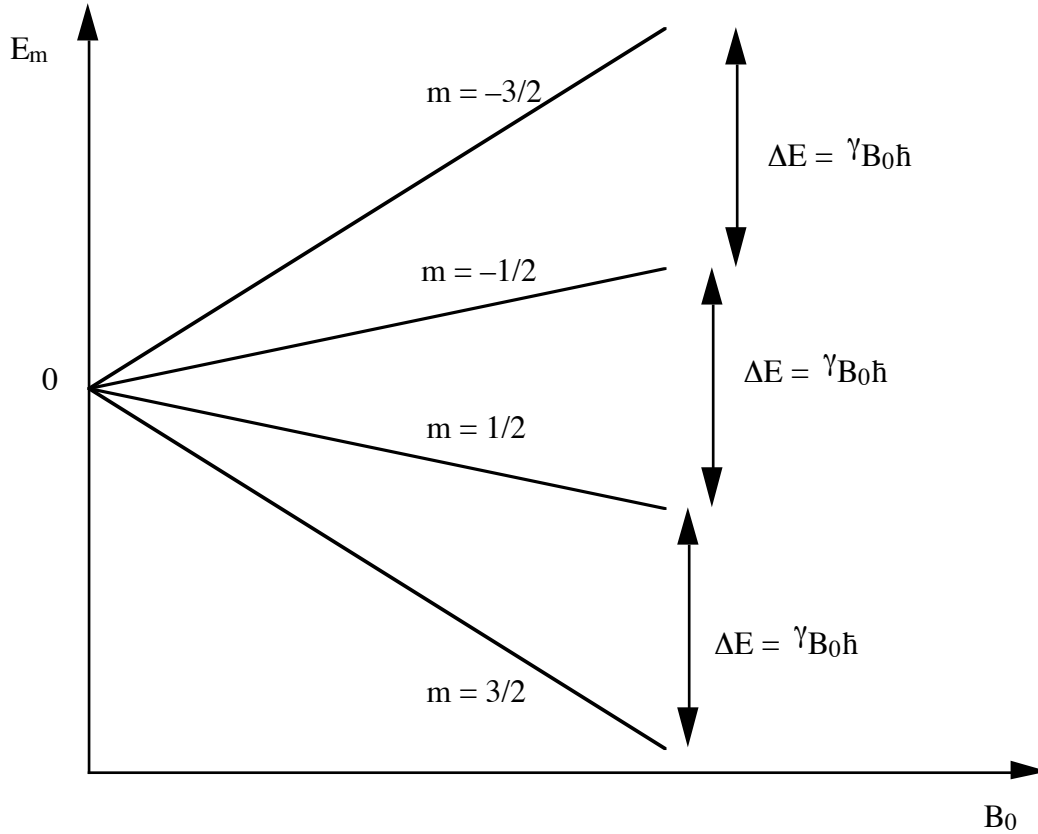


Figura 2. Efecte Zeeman en un nucli de spin 3/2.

i, si aquests camps no són massa intensos, el mètode de pertorbacions dependents del temps permet calcular la probabilitat de la transició entre qualsevol parell de nivells $\{E_m, E_{m'}\}$, probabilitat que, en primer ordre, és proporcional al quadrat del mòdul del producte escalar

$$\langle \Psi_{m'} | (-\hat{d} \cdot \vec{F}_1 - \hat{\mu} \cdot \vec{B}_1) | \Psi_m \rangle.$$

Com que estem interessats en transicions en les quals canvia la funció de spin nuclear però no de part espacial de la funció d'ona, podem descomposar la integral anterior de la manera següent:

$$\langle \Psi_{m'} | (-\hat{d} \cdot \vec{F}_1 - \hat{\mu} \cdot \vec{B}_1) | \Psi_m \rangle = \langle \psi | -\hat{d} \cdot \vec{F}_1 | \psi \rangle \langle \phi_{m'} | \phi_m \rangle + \langle \phi_{m'} | -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1 | \phi_m \rangle \langle \psi | \psi \rangle,$$

on hem utilitzat el fet que els operadors \hat{d} i $\hat{\mu}$ depenen de coordenades espacials i de spin, respectivament. Tenint en compte l'ortogonalitat entre les funcions $\phi_{m'}$ i ϕ_m , trobem, novament, un resultat independent de la part espacial de la funció d'ona:

$$\langle \Psi_{m'} | (-\hat{d} \cdot \vec{F}_1 - \hat{\mu} \cdot \vec{B}_1) | \Psi_m \rangle = \langle \phi_{m'} | -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1 | \phi_m \rangle$$

i, fent servir l'equació (1),

$$\langle \phi_{m'} | -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1 \phi_m \rangle = \gamma \{ B_{1x} \langle \phi_{m'} | \hat{I}_x \phi_m \rangle + B_{1y} \langle \phi_{m'} | \hat{I}_y \phi_m \rangle + B_{1z} \langle \phi_{m'} | \hat{I}_z \phi_m \rangle \}.$$

Com que $\hat{I}_z \phi_m = m \hbar \phi_m$ i m' ha de ser diferent de m perquè hi hagi canvi d'energia, $\langle \phi_{m'} | \hat{I}_z \phi_m \rangle = m \hbar \langle \phi_{m'} | \phi_m \rangle = 0$;

per tant, s'obtindrà un aprofitament màxim del camp oscil·lant si es disposa perpendicularment al camp estàtic, és a dir, amb $B_{1z} = 0$ (vegeu l'esquema de la figura 3). En endavant suposarem que \vec{B}_1 està dirigit segons l'eix x , de manera que

$$\langle \phi_{m'} | -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1 \phi_m \rangle = -\gamma B_1 \langle \phi_{m'} | \hat{I}_x \phi_m \rangle.$$

Expressant l'operador \hat{I}_x en funció dels operadors escala (I. N. Levine, *Química cuántica*, problema 10.13):

$$\hat{I}_x = (1/2) (\hat{I}_+ + \hat{I}_-)$$

i fent servir les relacions

$$\hat{I}_+ \phi_m = [I(I+1) - m(m+1)]^{1/2} \phi_{m+1}$$

$$\hat{I}_- \phi_m = [I(I+1) - m(m-1)]^{1/2} \phi_{m-1},$$

veiem que la probabilitat de transició s'anul·la si els nombres quàntics m i m' difereixen en més d'una unitat, obtenint-se així la *regla de selecció*

$$\Delta m \equiv m' - m = \pm 1.$$

Com que els nivells apareguts per l'efecte Zeeman són equiespaiats (figura 2) amb una separació $\Delta E = \gamma B_0 \hbar$

entre nivells consecutius, totes les transicions permeses per a un mateix nucli s'observaran a la mateixa freqüència

$$\nu = \Delta E / h = \gamma B_0 / 2\pi. \quad (3)$$

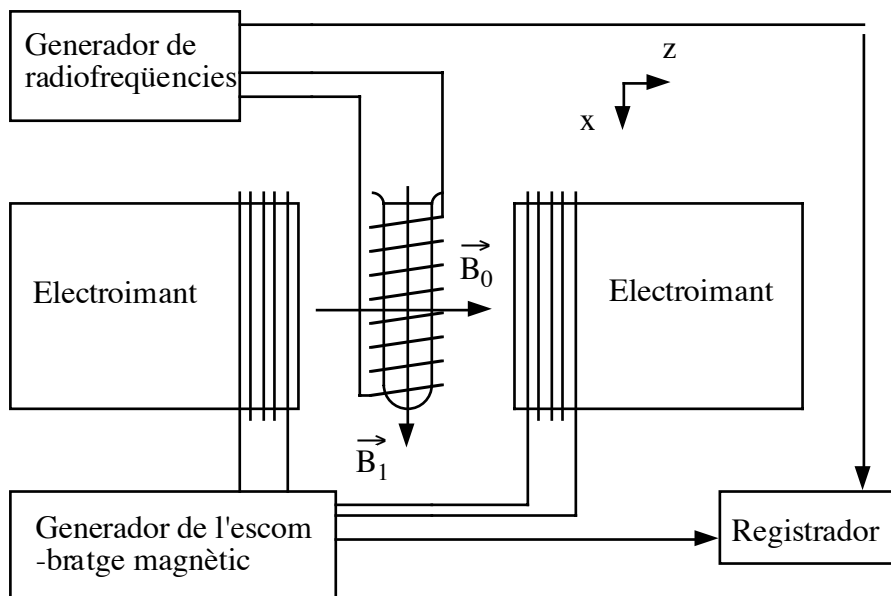


Figura 3. Esquema d'un espectròmetre de RMN. La bobina generadora de la radiofreqüència serveix també per detectar l'absorció o emissió de radiació.

La intensitat dels camps estàtics utilitzats en RMN pot variar desde 1,41 T en els aparells

clàssics fins a 14,09 T o més en els més moderns. Aquests valors corresponen a freqüències entre 60 i 600 MHz per al protó i entre 15,1 i 151 MHz per al nucli de ^{13}C , que són els nuclis més emprats. Aquestes freqüències cauen a la zona de radiofreqüències de l'espectre electromagnètic.

6. Ressonància magnètica d'un nucli en una molècula

Quan un nucli forma part d'un àtom o d'una molècula, els electrons que l'envolten i la resta dels nuclis creen camps magnètics que s'afegeixen al camp extern. En aquesta secció considerarem només l'efecte dels electrons, que es tradueix en un camp magnètic $(\vec{B}_{el})_i$ que s'afegeix al camp extern \vec{B}_0 i que depèn de la ubicació del nucli 'i' a la molècula. En mostres sòlides, el camp creat pels electrons pot tenir una direcció diferent de la del camp extern, però en mostres líquides o gasoses la rotació molecular fa que el camp electrònic mig sigui paral·lel a \vec{B}_0 :

$$(\vec{B}_{el})_i = -\sigma_i \vec{B}_0$$

on σ_i és un paràmetre conegut com a constant d'*apantallament* que depèn del tipus de nucli considerat i de la seva posició dins la molècula. El camp efectiu que sent el nucli 'i' serà, doncs,

$$\vec{B}_0 + (\vec{B}_{el})_i = \vec{B}_0 (1 - \sigma_i) . \quad (4)$$

Com a conseqüència de l'apantallament electrònic, nuclis iguals en entorns diferents donaran senyals de RMN a freqüències diferents

$$\nu_i = \gamma B_0 (1 - \sigma_i) / 2\pi = \nu_0 (1 - \sigma_i) \quad (5)$$

on ν_0 és la freqüència corresponent a un nucli del mateix tipus aïllat (eq. 3). Els espectres de RMN que permeten distingir nuclis iguals en entorns diferents es diuen d'*alta resolució*.

Els valors de les constants d'apantallament dels protons són de l'ordre de les milionèssimes i, en línies generals, aquestes constants augmenten amb el nombre d'electrons del nucli (per al ^{13}C , per exemple, solen ser un ordre de magnitud superiors que les dels protons). Els seus valors absoluts són difícils de mesurar amb precisió; per això s'acostuma a tabular els *desplaçaments químics*, que són constants d'apantallament relatives a la d'un nucli del mateix tipus de una substància de referència afegida a la mostra, multiplicades per 10^6 i canviades de signe:

$$\delta_i \equiv (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_i) \times 10^6 . \quad (6)$$

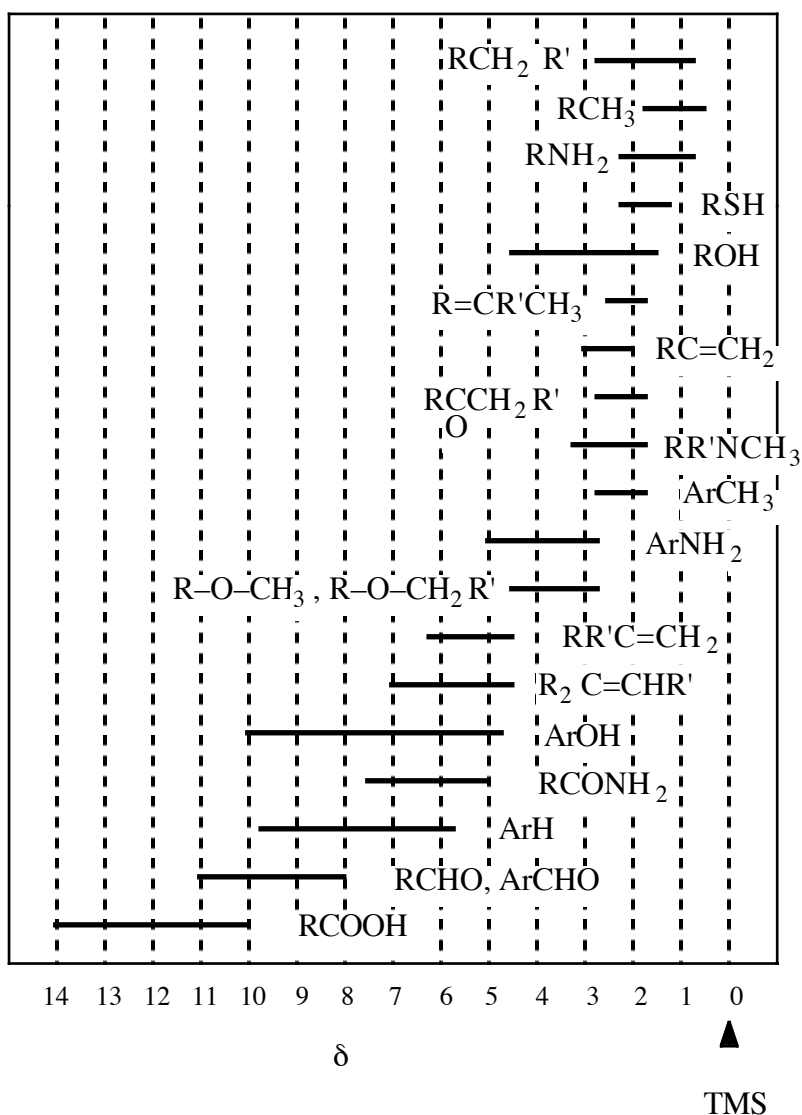
Exercici 1. Per tabular desplaçaments químics es mesura la diferència entre el senyal de cada nucli (ν_i) i el del nucli de referència (ν_{ref}). Comprova que, negligint σ_{ref} davant la unitat,

$$\delta_i = 10^6 \times (\nu_i - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}} .$$

Les unitats de desplaçament químic s'acostumen a designar com a ppm. La substància de referència que s'utilitza normalment per als espectres de protó i de ^{13}C és el $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS), degut a que és miscible amb molts compostos orgànics, és bastant inert, dona, per a cada tipus de nucli, un únic senyal molt intens (degut, com veurem més endavant, a que els seus protons i els seus carbonis són químicament equivalents) i té constants d'apantallament per al ^1H y per al ^{13}C molt grans i poc sensibles als efectes del disolvent, de manera que els senyals d'aquests

nuclis no solen interferir amb la resta de l'espectre. La taula 2 mostra els valors típics dels desplaçaments químics del protó en diferents entorns moleculars (per al ^{13}C la gama de desplaçaments és unes 20 vegades superior). Amb la informació d'aquesta taula és possible identificar, en alguns casos senzills, els nuclis responsables de cada senyal, però, en general, s'ha de tenir en compte l'efecte de la interacció entre els spins de diferents nuclis, tal com veurem en la pròxima secció. El fet que les diferències entre constants d'apantallament siguin molt més petites que les diferències entre raons giromagnètiques fa que els espectres de nuclis distints (^1H , ^2H , ^{13}C , ...) s'observin a zones ben separades de l'espectre i no es solapin (vegeu les taules 1 i 2 i l'exercici 2).

Taula 2. Desplaçaments químics del protó en algunes molècules orgàniques en dissolucions diluïdes de CCl_4 o CDCl_3 . R i Ar representen grups alquil i aril. El zero de l'escala correspon al $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS).



Exercici 2. Calculeu la diferència aproximada entre les freqüències dels senyals que donarien,

per a $B_0 = 7,05 \text{ T}$, el protó d'un grup alcohol (R–OH) i el d'un grup àcid carboxílic (R–COOH) utilitzant les dades de la taula 2 i compareu-la amb la diferència de freqüències corresponents als nuclis ^1H i ^{13}C (per a aquest segon càlcul orientatiu podeu negligir σ_i davant la unitat). *Resultats*: 2,7 kHz; 224,5 MHz

7. Ressonància magnètica d'una molècula amb dos nuclis acoblats

En l'apartat anterior hem considerat el senyal que donaria un nucli en un entorn electrònic. Ara afegirem els efectes deguts a la interacció amb la resta de nuclis amb spin de la molècula. Un tractament clàssic mostra que l'energia d'interacció entre dos moments magnètics és inversament proporcional al cub de la distància que els separa. Inclouent aquesta energia en el hamiltonià quantic es pot explicar l'efecte de la interacció entre spins nuclears sobre els espectres de RMN de *mostres sòlids*: els senyals pateixen un fort desdoblament per l'interacció amb els nuclis més propers i desdoblaments addicionals per l'interacció amb altres nuclis, la magnitud dels quals decreix amb la distància entre aquests i el nucli considerat. L'efecte resultant és un eixamplament dels senyals tal que fa, en general, impossible distingir nuclis del mateix tipus amb diferent desplaçament químic. Aquests espectres se'n diuen *de línia ampla*, i el tipus d'acoblament que permet explicar-los es coneix com a *acoblament directe*.

En els espectres amb *mostres líquides o gasoses*, que són els únics que considerarem en endavant, la rotació molecular fa desaparèixer l'efecte de l'acoblament directe, però la petita distorsió que els spins nuclears provoquen en la funció d'ona electrònica dona lloc a un mecanisme d'interacció entre els spins que subsisteix a les rotacions. En efecte, si bé el spin total d'un parell d'electrons aparellats és nul, el spin d'un nucli proper pot trencar lleugerament aquest aparellament estabilitzant l'electró antiparal·lel al nucli i desestabilitzant l'altre. El spin resultant de la parella d'electrons deixa de ser nul i pot interaccionar amb altres nuclis propers, donant lloc a un *acoblament indirecte* entre nuclis, que és molt més feble que el directe i no esborra la informació dels desplaçaments químics. La seva intensitat no depèn de la distància entre els nuclis i està més aviat relacionada amb el nombre de enllaços que els separa, sent normalment negligible quan aquest nombre és superior a tres. Com que es tracta d'un efecte transmès pels electrons que enllacen els nuclis, només es dona entre nuclis de la mateixa molècula. Conseqüentment, podem considerar independents els sistemes de spin de distintes molècules, i bastarà estudiar una sola molècula per deduir l'espectre d'un nombre macroscòpic de molècules, àdhuc en fase líquida.

La forma del terme que s'ha d'introduir en el hamiltonià de spin nuclear per tenir en compte l'acoblament indirecte entre dos nuclis A i B és

$$h J_{AB} (\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B) / \hbar^2 ,$$

on J_{AB} és una *constant d'acoblament* que depèn dels nuclis considerats i de la seva ubicació en la molècula.

Considerem una molècula amb dos nuclis de spin 1/2 acoblats. El hamiltonià de spin nuclear del sistema serà:

$$\hat{H} = -\vec{\mu}_A \cdot \vec{B}_0 (1 - \sigma_A) - \vec{\mu}_B \cdot \vec{B}_0 (1 - \sigma_B) + h J_{AB} \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B}{\hbar^2}.$$

Si no hi hagués acoblament, el hamiltonià seria separable en les coordenades de spin de cada electró:

$$\hat{H}_0 = -\vec{\mu}_A \cdot \vec{B}_0 (1 - \sigma_A) - \vec{\mu}_B \cdot \vec{B}_0 (1 - \sigma_B) \quad (7)$$

i les seves funcions propies serien els productes es poden formar amb les funcions propies de cada terme:

$$\{\Phi_1 = \alpha(1)\alpha(2) \equiv \alpha\alpha, \Phi_2 = \alpha(1)\beta(2) \equiv \alpha\beta, \Phi_3 = \beta(1)\alpha(2) \equiv \beta\alpha, \Phi_4 = \beta(1)\beta(2) \equiv \beta\beta\}, \quad (8)$$

on hem utilitzat la notació $\alpha(i)$, $\beta(i)$ per designar els estats $\phi_{1/2}(i)$, $\phi_{-1/2}(i)$, ('i' representa la coordenada de spin d'un dels dos nuclis). Com que el conjunt de funcions pròpies de \hat{H}_0 ha de ser una base de l'espai de funcions de spin dels dos nuclis, podem fer servir aquesta base per expressar l'equació de valors propis de \hat{H}

$$\hat{H} \Psi_i(A, B) = E_i \Psi_i(A, B)$$

en forma matricial, és a dir:

$$\mathbf{H} \mathbf{a}_i = E_i \mathbf{a}_i, \quad (9)$$

on \mathbf{H} és una matriu 4x4 d'elements $H_{sr} = \langle \Phi_s | \hat{H} | \Phi_r \rangle$ ($r, s = 1, 2, 3, 4$) i \mathbf{a}_i és una matriu columna que té com a elements els coeficients a_{1i}, \dots, a_{4i} que expressen Ψ_i com a combinació lineal de les funcions de base:

$$\Psi_i(A, B) = \sum_{r=1}^4 a_{ri} \Phi_r(A, B)$$

Ometent els subíndexs de J_{AB} i designant com a ν_i la freqüència del senyal que produiria el nucli 'i' en absència d'acoblements (eq. 5):

$$\nu_i = \gamma_i B_0 (1 - \sigma_i) / 2\pi \quad (10)$$

podem escriure el hamiltonià del sistema en la forma

$$\hat{H} / h = -\nu_A \hat{I}_{zA} / \hbar - \nu_B \hat{I}_{zB} / \hbar + J (\hat{I}_{xA} \hat{I}_{xB} + \hat{I}_{yA} \hat{I}_{yB} + \hat{I}_{zA} \hat{I}_{zB}) / \hbar^2. \quad (11)$$

Expressant els operadors \hat{I}_{xi} i \hat{I}_{yi} en funció de operadors escala:

$$\hat{I}_{xi} = (\hat{I}_{+i} + \hat{I}_{-i}) / 2$$

$$\hat{I}_{yi} = (\hat{I}_{+i} - \hat{I}_{-i}) / 2i$$

es pot posar el hamiltonià en una forma més adequada per al càlcul de la matriu \mathbf{H} :

$$\hat{H} / h = -\nu_A \hat{I}_{zA} / \hbar - \nu_B \hat{I}_{zB} / \hbar + J \{ (\hat{I}_{+A} \hat{I}_{-B} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{+B}) / 2 + \hat{I}_{zA} \hat{I}_{zB} \} / \hbar^2.$$

Fent servir aquesta expressió s'obté de manera immediata (exercici 3):

$$\mathbf{H}/h = \begin{pmatrix} -\frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{J}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\nu_A - \nu_B}{2} - \frac{J}{4} & \frac{J}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J}{2} & \frac{\nu_A - \nu_B}{2} - \frac{J}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{J}{4} \end{pmatrix} \quad (12)$$

Exercici 3. Calcula els elements de la matriu \mathbf{H} .

L'equació matricial (9) és un sistema lineal homogeni de quatre equacions amb les quatre incògnites a_{1i}, \dots, a_{4i} :

$$(\mathbf{H} - E_i \mathbf{1}) \mathbf{a}_i = \mathbf{0} \quad (12 \text{ bis})$$

i només tindrà solucions distintes de la trivial quan s'anula el determinant dels coeficients del sistema:

$$|\mathbf{H} - E_i \mathbf{1}| = 0.$$

Aquesta és l'equació secular, que determina les energies dels estats estacionaris del sistema:

$$\left(-\frac{v_A+v_B}{2} + \frac{J}{4} - (E_i/h)\right) \left((E_i/h)^2 + \frac{J}{2} (E_i/h) - \left(\frac{v_A-v_B}{2}\right)^2 - \frac{3J^2}{16}\right) \left(\frac{v_A+v_B}{2} + \frac{J}{4} - (E_i/h)\right) = 0$$

i són, en ordre creixent,

$$E_1/h = -\frac{v_A+v_B}{2} + \frac{J}{4}, \quad (13)$$

$$E_2/h = -\frac{\sqrt{(v_A-v_B)^2 + J^2}}{2} - \frac{J}{4}, \quad (14)$$

$$E_3/h = +\frac{\sqrt{(v_A-v_B)^2 + J^2}}{2} - \frac{J}{4}, \quad (15)$$

$$E_4/h = +\frac{v_A+v_B}{2} + \frac{J}{4}. \quad (16)$$

Substituint cada una d'aquestes energies en el sistema d'equacions (12 bis),

s'obtenen els coeficients a_{1i}, \dots, a_{4i} de la i -èssima funció pròpia de \hat{H} . Així, per a E_1 tenim

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v_B - \frac{J}{2} & \frac{J}{2} & 0 \\ 0 & \frac{J}{2} & v_A - \frac{J}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_A+v_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ a_{31} \\ a_{41} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Eliminant la primera ecuació d'aquest sistema, que no aporta cap informació sobre les incògnites, ens queda un sistema de tres equacions amb tres incògnites

$$\begin{pmatrix} v_B - \frac{J}{2} & \frac{J}{2} & 0 \\ \frac{J}{2} & v_A - \frac{J}{2} & 0 \\ 0 & 0 & v_A+v_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{21} \\ a_{31} \\ a_{41} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

que només té solució trivial:

$$a_{21} = a_{31} = a_{41} = 0,$$

ja que el determinant de coeficients del sistema es no nul (les quatre solucions de l'equació secular són diferents). L'altre coeficient ve determinat per la condició de normalització:

$$a_{11} = 1,$$

és a dir,

$$\Psi_1 = \Phi_1.$$

De forma anàloga es troba ψ_4 :

$$\Psi_4 = \Phi_4.$$

En quant a Ψ_2 i Ψ_3 , els coeficients a_{1i} i a_{4i} s'anulen en virtut de les ecuacions primera i última del sistema:

$$\left(-\frac{v_A+v_B}{2} + \frac{J}{4} - (E_i/h)\right) a_{1i} = 0$$

$$\left(\frac{v_A+v_B}{2} + \frac{J}{4} - (E_i/h)\right) a_{4i} = 0$$

i els restants quedaran determinats per la segona o la tercera equació (una d'aquestes és redundant)

$$\left(-\frac{v_A+v_B}{2} - \frac{J}{4} - (E_i/h)\right) a_{2i} + \frac{J}{2} a_{3i} = 0 \quad (17)$$

junt amb la condició de normalització

$$a_{2i}^2 + a_{3i}^2 = 1. \quad (18)$$

Introduint la notació

$$a \equiv a_{22}, \quad b \equiv -a_{32}$$

s'obté (exercici 4):

$$\Psi_2 = a\Phi_2 - b\Phi_3, \quad \Psi_3 = b\Phi_2 + a\Phi_3, \quad (19)$$

on

$$a = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{v_A - v_B}{2\sqrt{(v_A - v_B)^2 + J^2}}} \quad (20)$$

i

$$b = \pm \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{v_A - v_B}{2\sqrt{(v_A - v_B)^2 + J^2}}}. \quad (21)$$

Els signes positiu i negatiu de b corresponen, respectivament, a valors positius i negatius de J (exercici 4).

Exercici 4. a) Comproveu que els coeficients $a_{22} \equiv a$ i $a_{32} \equiv -b$ amb 'a' i 'b' definits per les expressions (20) i (21) satisfan l'equació (18).

b) Per comprovar que ψ_2 (eq. 19) és solució de la equació (17), substituiu les expressions (20) i (21) per $a \equiv a_{22}$ i $b \equiv -a_{32}$ i l'expressió (14) per a E_2/h en l'equació (17) i multipliqueu per 'a' l'equació resultant. Heu d'arribar a l'equació

$$(J^2 \mp J|J|) / \sqrt{(v_A - v_B)^2 + J^2} = 0,$$

que es compleix amb el signe $-$ per a $J > 0$ i amb signe $+$ per a $J < 0$.

La probabilitat d'una transició de ressonància magnètica entre dos estats estacionaris del sistema, Ψ_i i Ψ_j , serà proporcional a

$$|\langle \Psi_i | \widehat{I}_{xA} + \widehat{I}_{xB} | \Psi_j \rangle|^2.$$

Així, per a una transició entre Ψ_1 i Ψ_2 ,

$$\begin{aligned} |\langle \Psi_2 | \widehat{I}_{xA} + \widehat{I}_{xB} | \Psi_1 \rangle|^2 &= \left| \langle a \alpha(A) \beta(B) - b \beta(A) \alpha(B) | \widehat{I}_{xA} + \widehat{I}_{xB} | \alpha(A) \alpha(B) \rangle \right|^2 \\ &= \left| a \langle \alpha(A) | \widehat{I}_{xA} | \alpha(A) \rangle \langle \beta(B) | \alpha(B) \rangle + a \langle \alpha(A) | \alpha(A) \rangle \langle \beta(B) | \widehat{I}_{xB} | \alpha(B) \rangle \right. \\ &\quad \left. - b \langle \beta(A) | \widehat{I}_{xA} | \alpha(A) \rangle \langle \alpha(B) | \alpha(B) \rangle - b \langle \beta(A) | \alpha(A) \rangle \langle \alpha(B) | \widehat{I}_{xB} | \alpha(B) \rangle \right|^2 \\ &= (a - b)^2 / 4 \end{aligned}$$

i la freqüència de la radiació haurà de ser

$$\nu_{2-1} = (E_2 - E_1)/h = \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + J^2}}{2} - \frac{J}{2}.$$

De forma anàloga es troben les freqüències i probabilitats de les demés transicions:

$$\nu_{4-3} = \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + J^2}}{2} + \frac{J}{2} \quad \text{amb probabilitat} \propto (a + b)^2$$

$$\nu_{3-1} = \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + J^2}}{2} - \frac{J}{2} \quad \text{amb probabilitat} \propto (a + b)^2$$

$$\nu_{4-2} = \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + J^2}}{2} + \frac{J}{2} \quad \text{amb probabilitat} \propto (a - b)^2.$$

Les transicions 4-1 i 3-2 tenen probabilitat nula, és a dir, estan prohibides per dipol magnètic.

Com que, a les temperatures usuals, tots els nivells tenen poblacions molt semblants (vegeu la secció 9), les intensitats de les línies de l'espectre de ressonància d'una mostra macroscòpica seran proporcionals a les probabilitats de transició que hem calculat, i l'espectre tindrà la forma indicada a la figura 4.

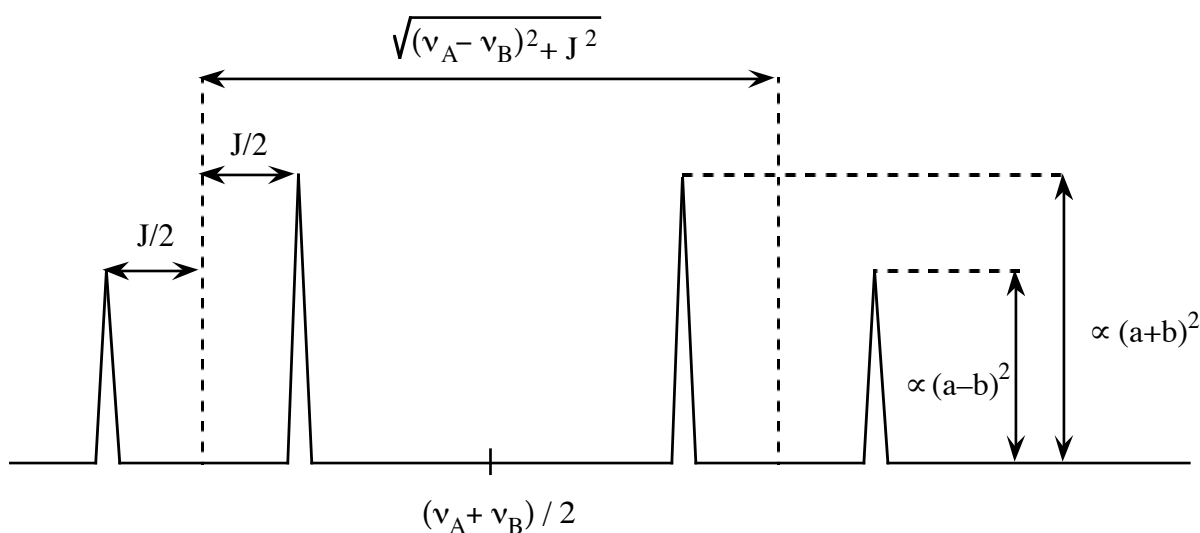


Figura 4. Espectre de RMN corresponent a una molècula amb dos nuclis de spin 1/2 acoblats.

Exercici 5. Comproveu que la forma de l'espectre representat en la figura 4 es independent del signe de J .

Considerem alguns casos particulars:

i) Nuclis iguals en entorns idèntics o *químicament equivalents* ($\gamma_A = \gamma_B$ i $\sigma_A = \sigma_B$, es a dir, $\nu_A = \nu_B$).

Les dues línies centrals de l'espectre es fonen en una d'intensitat doble a la freqüència $\nu_A = \nu_B$, i les dues externes desapareixen, ja que, en aquest cas, $a=b$. Diem que l'espectre és de tipus A_2 . L'espectre de protó del H_2CO n'és un exemple.

Aprofitarem aquest cas per comentar una qüestió que hem eludit fins aquest moment. Dos nuclis iguals són dues partícules idèntiques i, d'acord amb el postulat de simetrització de la funció d'ona, aquesta hauria de ser simètrica o antisimètrica respecte de l'intercanvi dels nuclis,

segons sigui sencer o semi-imparell el seu spin. No obstant això, si els nuclis tenen constants d'apantallament diferents i el seu intercanvi està físicament impedit per una barrera de potencial elevada, podem utilitzar els respectius entorns moleculars per distingir-los i no cal tenir en compte el postulat de simetrització. En canvi, si són químicament equivalents no podem distingir-los mitjançant l'entorn molecular i han de tenir funcions convenientment simetritzades. En el cas de dos nuclis de spin 1/2 químicament equivalents amb $J > 0$ ($a=b$), les funcions de spin nuclear $\Psi_1 = \alpha\alpha$, $\Psi_3 = (\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$ i $\Psi_4 = \beta\beta$ són simètriques respecte de l'intercanvi de A i B, i $\Psi_2 = (\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$ és antisimètrica. Aquestes funcions s'han de multiplicar per la resta de la funció molecular (traslacional, rotacional, vibracional i electrònica) per obtenir la funció d'ona total, que, d'acord amb el caràcter fermiònic dels nuclis, haurà de ser antisimètrica. Com que en les transicions de RMN nomès canvia la funció de spin nuclear, aquestes s'han de produir entre estats de la mateixa simetria, d'acord amb el que hem obtingut ($\Psi_4 - \Psi_3$ i $\Psi_3 - \Psi_1$). Podriem pensar que les transicions $\Psi_2 - \Psi_1$ i $\Psi_4 - \Psi_2$ encara es podrien produir si anessin acompanyades de un canvi en la resta de la funció d'ona que restablís l'antisimetria de la funció total. Aquesta possibilitat queda descartada per la regla de selecció que es demostra en l'exercici 6.

Exercici 6. Demostreu que les funcions pròpies del hamiltonià d'un sistema de dos nuclis de spin 1/2 són pròpies del operador \widehat{T}_z , on $\vec{T} \equiv \vec{I}_A + \vec{I}_B$ és el spin nuclear total, i determineu els valors propis corresponents. En el cas que els nuclis siguin químicament equivalents, es pot demostrar que les funcions de spin simètriques Ψ_1, Ψ_3 i Ψ_4 , són també pròpies de \widehat{T}^2 amb valor propi $2\hbar^2$ i la funció antisimètrica Ψ_2 ho és amb valor propi 0. Tenint en compte això, demostreu que les transicions entre Ψ_2 i qualsevol altre estat estan prohibides.

ii) Nuclis *no acoblats* ($J_{AB} = 0$).

Suposant que $\nu_A > \nu_B$, s'obté $a=1$ i $b=0$, de manera que $\Psi_2 = \Phi_2 = \alpha\beta$ i $\Psi_3 = \Phi_3 = \beta\alpha$. Aquest resultat era previsible, ja que es tracta d'un sistema sense interacció que tindrà com a hamiltonià l'operador separable \widehat{H}_0 (eq. 7); les funcions pròpies d'aquest són els productes (8) i les energies seran sumes de les energies de cada nucli:

$$E_{m_A m_B} = -\nu_A m_A - \nu_B m_B.$$

De les quatre transicions permeses, les dues que corresponen al canvi de spin del nucli A s'observaran a la mateixa freqüència ν_A , i les que corresponen al canvi de spin del nucli B s'observaran a ν_B (figura 5a):

$$\nu_{3-1} = \nu_{\beta\alpha \leftarrow \alpha\alpha} = \nu_A$$

$$\nu_{4-2} = \nu_{\beta\beta \leftarrow \alpha\beta} = \nu_A$$

$$\nu_{2-1} = \nu_{\alpha\beta \leftarrow \alpha\alpha} = \nu_B$$

$$\nu_{4-3} = \nu_{\beta\beta \leftarrow \beta\alpha} = \nu_B.$$

Les dues línies tindran la mateixa intensitat, ja que $b=0$. Com que els nuclis són independents, podem establir regles de selecció per als nombre quàntics m_A i m_B :

$$\Delta m_i = \pm 1, \quad \Delta m_j = 0 \quad \text{per a } j \neq i, \quad \text{on } i, j = A, B. \quad (21 \text{ bis})$$

Les conclusions anteriors es poden estendre al cas $\nu_A < \nu_B$ bescanviant els estats Ψ_2 i Ψ_3 . Un exemple important el constitueixen els espectres de ^{13}C fets amb mostres no enriquides: degut a que l'abundància natural del ^{13}C es petita ($\approx 1\%$), la probabilitat de que dos nuclis de ^{13}C es trobin en una mateixa molècula pròxims entre sí es molt baixa i s'obtenen senyals de RMN que corresponen a nuclis no acoblats.

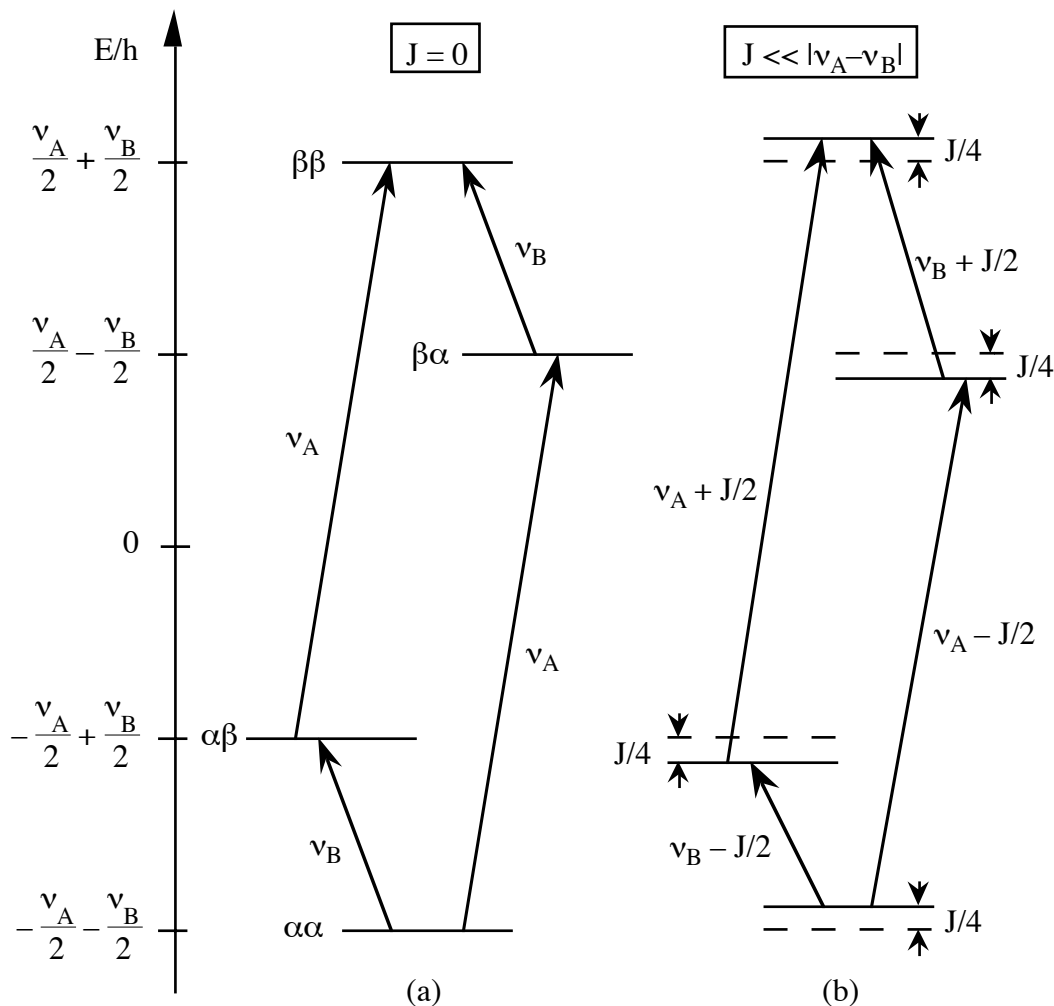


Figura 5. Nivells d'energia i transicions permeses per a dos nuclis de spin 1/2 amb $\nu_A > \nu_B$ sense acoblament (a) i amb acoblament feble (b).

iii) Nuclis distints o nuclis iguals amb desplaçaments químics molt diferents en relació amb la constant d'acoblament (*dèbilment acoblats*): $|\nu_A - \nu_B| \gg |J_{AB}|$.

Suposant, com en el cas anterior, que $\nu_A > \nu_B$, s'obté que $b \ll a$ i podem fer l'aproximació $\Psi_2 \approx \alpha\beta$ i $\Psi_3 \approx \beta\alpha$. Les quatre línies de l'espectre s'agrupen en dues parelles pròximes a les freqüències que correspondrien als nuclis no acoblats:

$$\nu_{3-1} = \nu_{\beta\alpha \leftarrow \alpha\alpha} = \nu_A - J/2$$

$$\nu_{4-2} = \nu_{\beta\beta \leftarrow \alpha\beta} = \nu_A + J/2$$

$$\nu_{2-1} = \nu_{\alpha\beta \leftarrow \alpha\alpha} = \nu_B - J/2$$

$$\nu_{4-3} = \nu_{\beta\beta \leftarrow \beta\alpha} = \nu_B + J/2$$

i, com en el cas ii), podem assignar (aproximadament) les transicions a canvis en la orientació d'un dels spins (figura 5b), d'acord amb les regles de selecció 21 bis. Les dues línies interiors seran una mica més intenses que les exteriors, ja que el valor de b és petit però no nul. Diem que l'espectre és de tipus AX. Un exemple amb nuclis distints el constitueixen els espectres de protó i de ^{19}F del $\text{HC}\equiv\text{CF}$, i un amb nuclis iguals l'espectre de protó del HCOOH .

Els espectres de nuclis dèbilment acoblats s'anomenen *de primer ordre* degut a que es poden interpretar fent servir el primer ordre del mètode pertorbacional per aproximar les energies dels nivells. En efecte, si $|J_{AB}| \ll |\nu_A - \nu_B|$ el terme d'acoblament del hamiltonià (\widehat{H}') serà petit en comparació amb els termes d'interacció amb el camp (\widehat{H}_0), i podrem utilitzar les funcions pròpies d'aquests (eqs. 8) com a funcions d'ordre zero per introduir l'efecte de l'acoblament com a pertorbació. L'energia dels nivells corregida a primer ordre coincideix amb els termes diagonals de la matriu \mathbf{H} (eq. 12) calculada per resoldre exactament l'equació de Schrödinger (eq. 9):

$$E_1 = \langle \alpha\alpha | \widehat{H}_0 | \alpha\alpha \rangle + \langle \alpha\alpha | \widehat{H}' | \alpha\alpha \rangle = H_{11} = -\frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{J}{4} \quad (22)$$

$$E_2 = \langle \alpha\beta | \widehat{H}_0 | \alpha\beta \rangle + \langle \alpha\beta | \widehat{H}' | \alpha\beta \rangle = H_{22} = -\frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{J}{4} \quad (23)$$

$$E_3 = \langle \beta\alpha | \widehat{H}_0 | \beta\alpha \rangle + \langle \beta\alpha | \widehat{H}' | \beta\alpha \rangle = H_{33} = +\frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{J}{4} \quad (24)$$

$$E_4 = \langle \beta\beta | \widehat{H}_0 | \beta\beta \rangle + \langle \beta\beta | \widehat{H}' | \beta\beta \rangle = H_{44} = +\frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{J}{4}, \quad (25)$$

de manera que el primer ordre pertorbacional equival a negligir els termes no diagonals de la matriu del hamiltonià en resoldre l'equació de Schrödinger. Les expressions (22)-(25) admeten una interpretació física senzilla: l'energia de cada estat s'obté com a suma de les energies d'interacció de cada nucli amb el camp extern ($-\nu_i m_i$) i d'un terme d'interacció entre els nuclis ($J m_A m_B$) que, per a $J > 0$, és positiu o negatiu segons siguin paral·lels o antiparal·lels els seus spins.

Exercici 7: Comproveu que, si negligim els termes $\widehat{I}_{xA}\widehat{I}_{xB}$ i $\widehat{I}_{yA}\widehat{I}_{yB}$ del producte escalar $\widehat{I}_A \cdot \widehat{I}_B$ en el hamiltonià \widehat{H} (eq.11), les funcions pròpies de \widehat{H}_0 (eqs. 8) ho són també del hamiltonià resultant, i els valors propis d'aquest operador són les energies (22) a (25).

iv) Nuclis iguals *fortament acoblats*: $|\nu_A - \nu_B|$ comparable a $|J_{AB}|$. En aquest cas no podem fer aproximacions i les dues línies de cada doblet poden estar bastant allunyades del seu punt mig, que no correspon exactament a ν_A o ν_B sino a

$$\frac{\nu_A + \nu_B}{2} \pm \frac{\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + J^2}}{2},$$

tal com s'indica a la figura 4. Això fa que l'assignació de línies sigui més difícil, sobre tot si hi ha intercalats senyals d'altres nuclis de la molècula. Aquests espectre es diuen de tipus AB, i l'espectre de protó del $\text{HClC}=\text{CHBr}$ n'és un exemple.

Exercici 8. a) Comproveu que, en un sistema de spins de tipus AB amb $\nu_A > \nu_B$, $\Delta\nu \equiv \nu_A - \nu_B$

és igual a la mitjana geomètrica de les distàncies entre els pics interns i els externs:

$$\Delta\nu \equiv \sqrt{(\nu_{4-2} - \nu_{2-1})(\nu_{3-1} - \nu_{4-3})}$$

b) Comproveu que, designant com a ν_m la freqüència del punt mig de l'espectre (o mitjana aritmètica de les freqüències dels pics):

$$\nu_m \equiv \frac{\nu_A + \nu_B}{2},$$

podem determinar les freqüències ν_A i ν_B fent servir les relacions:

$$\nu_A = \nu_m + \Delta\nu/2 \quad \text{i} \quad \nu_B = \nu_m - \Delta\nu/2.$$

8. Espectre de RMN de molècules amb més de dos nuclis acoblats

El procediment desenvolupat en la secció anterior per resoldre exactament el problema de dos nuclis de spin 1/2 acoblats es pot estendre, en principi, a qualsevol nombre de nuclis acoblats amb qualsevols valors de spin. Per exemple, per a tres nuclis de spin 1/2 acoblats el hamiltonià serà

$$\hat{H} = \vec{\mu}_A \cdot \vec{B}_0(1-\sigma_A) - \vec{\mu}_B \cdot \vec{B}_0(1-\sigma_B) - \vec{\mu}_C \cdot \vec{B}_0(1-\sigma_C) + h J_{AB} \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{I}_B}{\hbar^2} + h J_{AC} \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{I}_C}{\hbar^2} + h J_{BC} \frac{\hat{I}_B \cdot \hat{I}_C}{\hbar^2}$$

i la base que agafarem per resoldre l'equació de Schrödinger en forma matricial tindria $2^3=8$ elements: $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\alpha\beta\beta$, $\beta\alpha\alpha$, $\beta\alpha\beta$, $\beta\beta\alpha$ i $\beta\beta\beta$. La resolució d'aquesta equació es pot fer amb l'ajut d'un programa de diagonalització de matrius y, segons els valors de les constants d'acoblament en relació amb les diferències de desplaçaments químics, es poden distingir espectres de tipus A_3 , AB_2 , AX_2 , ABC , ABX i AMX . Les lletres representen nuclis fortament o dèbilment acoblats segons estiguin properes o separades en l'alfabet, i els nuclis químicament equivalents es representen amb la mateixa lletra. L'ordre de les lletres en l'alfabet es correspon amb l'ordre dels corresponents senyals en l'espectre, que sol ser l'invers de l'ordre de freqüències. Així, un sistema AMX consistirà en tres spins acoblats amb constants d'acoblament petites en relació a les diferències de desplaçaments químics.

Per a més de tres nuclis acoblats s'ha de tenir en compte un nou tipus de relació d'equivalència entre nuclis: si dos o més nuclis químicament equivalents (és a dir, amb el mateix desplaçament químic) tenen constants d'acoblament iguals amb qualsevol altre nucli de la molècula, diem que són *magnèticament equivalents*. Així, els protons del CH_2F_2 són magnèticament equivalents i, junt amb els àtoms de fluor, formen un sistema A_2X_2 ; en canvi els protons del $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$ són químicament equivalents però no magnèticament equivalents, ja que les constants d'acoblament entre un F i els H en *cis* i en *trans* són diferents. Això fa que la forma de l'espectre de RMN sigui diferent que la d'un sistema A_2X_2 , i direm que la molècula és de tipus $AA'XX'$. Les dues constants d'acoblament H-F es designen com a J_{HF} i J'_{HF} .

Els resultats obtinguts en el cas i) de la secció anterior es poden generalitzar a un nombre qualsevol n de nuclis químicament equivalents: malgrat que hi hagi acoblament entre ells, s'observarà un únic senyal d'intensitat n vegades superior al que donaria un de sol, sempre que no hi hagi cap altre nucli acoblat amb ells (per exemple, el CH_4 o el C_6H_6).

Si la molècula té dos grups de nuclis químicament equivalents (A_m i X_n) amb una sola

constant d'acoblament J_{AX} entre els nuclis de l'un i l'altre (és a dir, els nuclis de cada grup són magnèticament equivalents) i la constant d'acoblament és petita en comparació amb la diferència de desplaçaments químics, direm que el sistema de spins és de tipus A_mX_n . L'espectre de RMN d'un sistema d'aquest tipus és de primer ordre i, si tots els nuclis tenen spin 1/2, constarà de $n+1$ línies centrades al voltant de la freqüència que correspondria als nuclis A si no estiguessin acoblats amb els X, i $m+1$ línies centrades al voltant del senyal que correspondria als nuclis X. La separació entre línies adjacents de cada grup és J_{AX} i les intensitats de les línies són proporcionals als nombres combinatoris $\binom{n}{k} = n! / k! (n-k)!$, amb $k = 0, 1, \dots, n$, per al primer grup, i $\binom{m}{k}$, amb $k = 0, 1, \dots, m$, per al segon, amb una lleugera assimetria tal que les línies més pròximes entre si dels dos multiplets són una mica més intenses que les més allunyades. Finalment, la intensitat total de cada multiplet (mesurada integrant l'àrea sota les línies) és proporcional al nombre de nuclis que el formen.

Considerem, com a exemple, l'espectre de RMN de protó de l'etanal, CH_3CHO . Malgrat que, fixada una conformació de la molècula, els protons del grup metílic ocupin posicions distingibles, han de considerar-se químicament equivalents a temperatura ambient, donat que la rotació del grup al voltant de l'enllaç C-C es prou ràpida com perquè la tècnica de RMN no els distingueixi; això explica, per exemple, que els 12 protons del $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ donin una única línia molt intensa. Com que el desplaçament químic dels protons metílics és bastant diferent del del protó aldehídic (taula 2), podem esperar que l'espectre sigui de primer ordre i el designarem com a A_3X . El protó aldehídic donarà, doncs, quatre línies amb intensitats proporcionals als nombres 1,3,3,1 en la zona de desplaçaments $\delta = 8-11$ ppm i els protons metílics donaràn dues línies en la zona de desplaçaments $\delta=1-2$ ppm amb intensitats similars. La integració d'aquestes dues línies donarà un valor tres vegades superior que la de les quatre primeres.

Exercici 9. Amb l'ajut de la taula 2, feu un esquema qualitatiu de l'espectre de RMN de protó del $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Si un conjunt de nuclis químicament equivalents està dèbilment acoblat a dos altres conjunts, el tipus de senyal que donen a l'espectre de RMN es pot obtenir aplicant dues vegades les regles anteriors: la primera per obtenir el desdoblament degut a la interacció amb un dels conjunts, i la segona per desdoblar cada línia del multiplet obtingut en el primer pas, com a conseqüència de l'acoblament amb l'altre grup. Veiem-ho en el cas del propanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (figura 6). Els protons del grup CH_3 estan separats de l'hidroxílic per quatre enllaços i podem negligir l'acoblament corresponent; en canvi haurem de tenir en compte l'acoblament entre aquests protons i els del grup CH_2 , separats per tres enllaços. Suposarem que les corresponents constants d'acoblament són suficientment petites com per poder aplicar el tractament de primer ordre. El sistema serà, doncs, de tipus A_3M_2X . Els protons A desdoblaran el senyal dels M en quatre línies amb separacions J_{AM} i intensitats proporcionals als nombres 1, 3, 3, 1, i cada una d'aquestes es desdoblarà en dues d'intensitats similars i separació J_{MX} per l'acoblament entre els protons M i el X. L'espectre es completarà amb tres línies d'intensitats 1:2:1 i separació J_{AM} dels protons metílics i tres més del protó aldehídic separades J_{MX} .

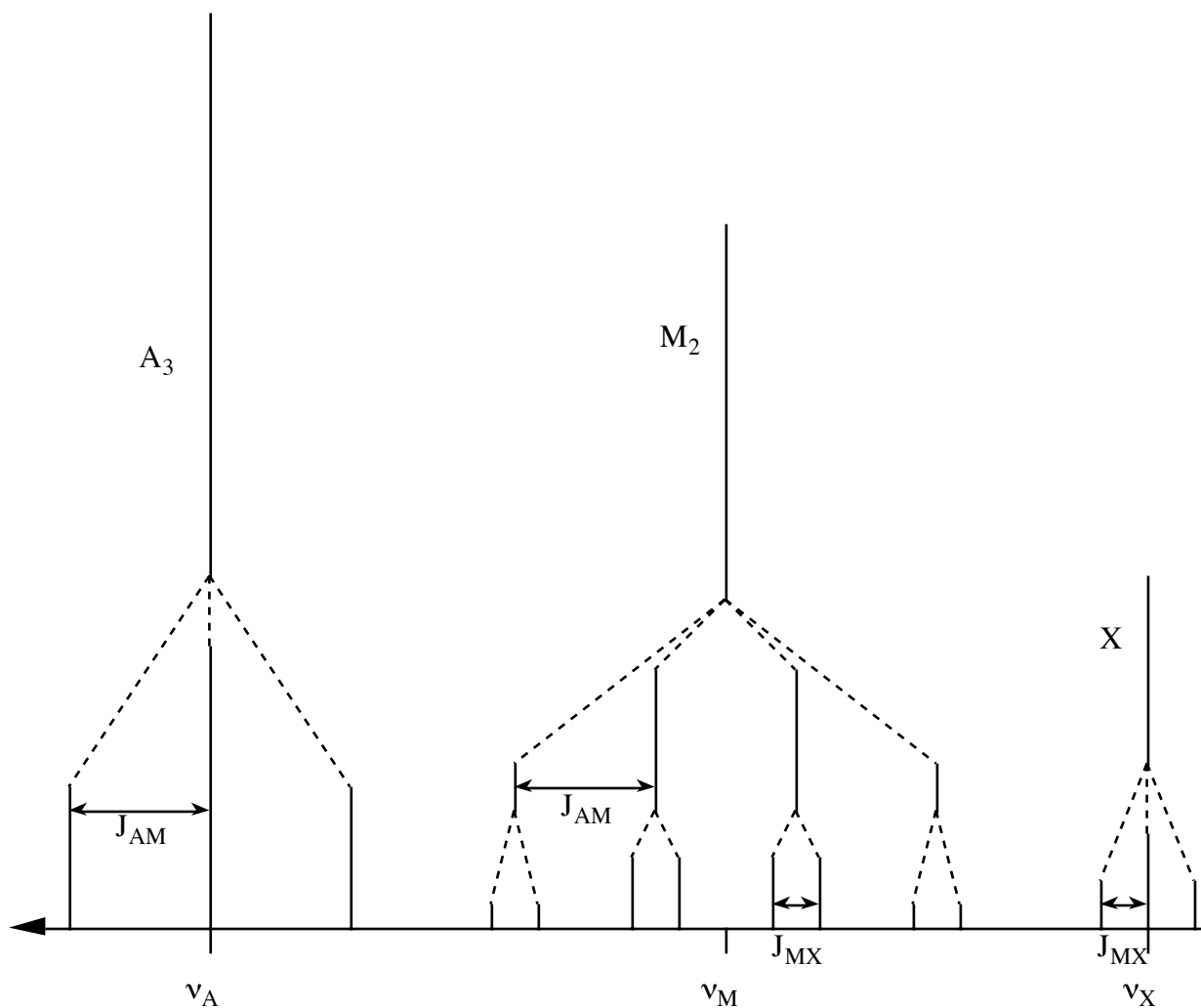


Figura 6. Espectre d'un sistema de spins 1/2 de tipus A_3M_2X .

L'espectre d'un sistema A_4X_2 es pot considerar com un cas particular de l'anterior amb $J_{AM} = J_{MX}$ i $\nu_A = \nu_X$ (figura 7). Les 8 línies del nucli M es redueixen ara a 5 línies per al nucli X amb intensitats 1:4:6:4:1 degut a coincidències entre algunes freqüències.

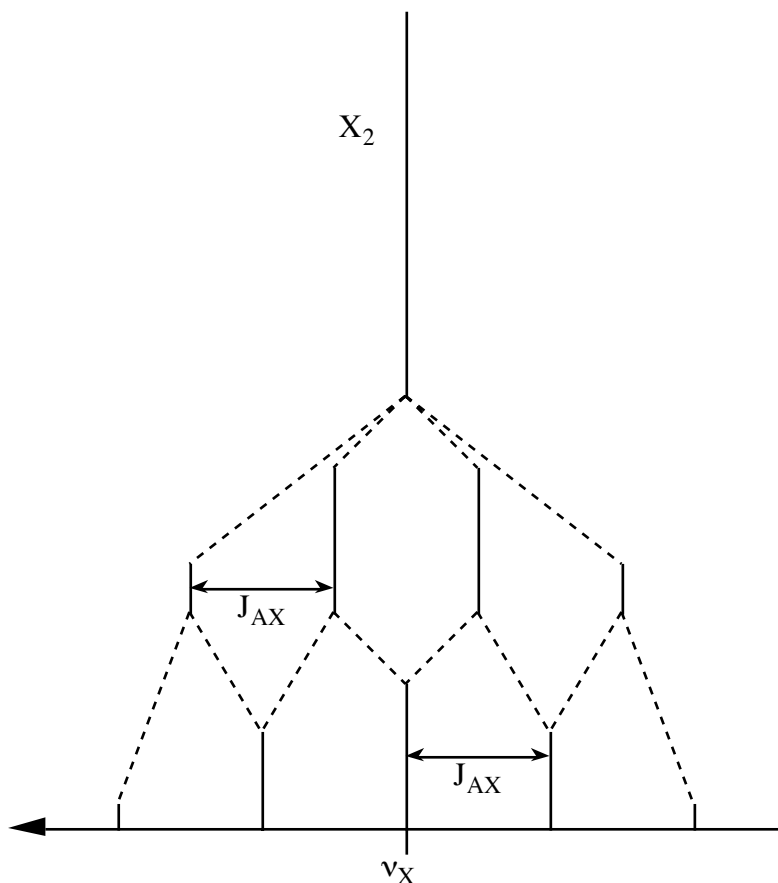


Figura 7. Espectre d'un sistema de spins 1/2 de tipus A_4X_2 .

9. RMN d'ona contínua

La discussió de les dues seccions anteriors posa de manifest que els espectres de primer ordre són particularment senzills d'interpretar, la qual cosa fa que sigui de gran interès trobar les condicions experimentals adequades perquè els espectres de RMN s'aproximin el màxim possible a aquell tipus. Les constants d'acoblament no depenen del dispositiu experimental, però les separacions entre senyals degudes a diferències entre desplaçaments químics són proporcionals a la intensitat del camp estàtic (eqs. 5 i 6):

$$\nu_i - \nu_j = \gamma B_0 (\sigma_j - \sigma_i) / 2\pi = \gamma B_0 (\delta_i - \delta_j) \times 10^{-6} / 2\pi ; \quad (26)$$

per tant, un espectre que, amb un cert camp, és de tipus AB, passarà a ser de tipus AX si s'augmenta suficientment la intensitat del camp. Per tal d'obtenir camps magnètics uniformes i estables de gran intensitat, els moderns aparells de RMN fan servir electroimants en què el conductor elèctric es manté a una temperatura prou baixa perquè es comporti com a superconductor; en aquestes condicions, la seva resistència és pràcticament nul·la i admet intensitats de corrent molt elevades per a valors moderats del potencial aplicat.

Els aparells de RMN comercialitzats fins als anys 70 s'en diuen *d'ona contínua* (CW-NMR) i registren les línies d'absorció d'una de les següents maneres:

i) fent un escombrat de freqüències a camp B_0 fix, o

ii) fent un escombrat del camp B_0 a freqüència ν_{esp} fixa.

El segon mètode s'utilitza més que el primer, degut a la dificultat tècnica que presenta la fabricació de fonts de radiofreqüència de freqüència variable i gran estabilitat. En la figura 8 es veu com varia l'energía dels nivells de dos nuclis de spin 1/2 no acoblats amb desplaçaments químics diferents en variar B_0 (eqs. 2 i 4):

$$E_i / h = - (\gamma B_0 / 2\pi) (1 - \sigma_i) m_i.$$

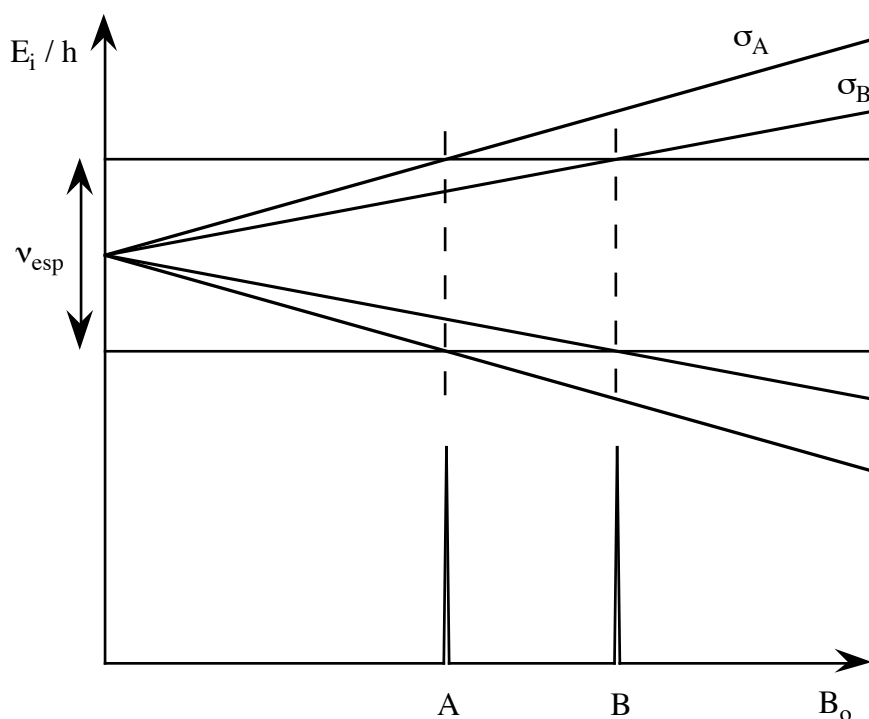


Figura 8. Nivells d'energia de dos nuclis de spin 1/2 amb desplaçaments químics $\sigma_A < \sigma_B$, no acoblats, en funció de la intensitat del camp estàtic (B_0) i senyals corresponents en l'espectre de RMN obtingut a la freqüència fixa ν_{esp} .

Com que el nucli B té una constant d'apantallament més gran (o un desplaçament químic més petit) que el nucli A, necessitarà un camp extern més gran perquè la diferència d'energia entre els seus nivells sigui igual a $h\nu_{\text{esp}}$ i pugui absorbir energia del camp oscil·lant. El seu senyal estarà, doncs, a un camp més alt. En canvi, en un espectre d'escombrat de freqüències a camp fix el nucli de major constant d'apantallament tindria una separació entre nivells més petita i el seu senyal es trobaria a un valor més baix de l'escala de freqüències. El que s'acostuma a fer és representar sempre els espectres en una escala de desplaçaments químics amb el zero (el senyal del TMS) a la part dreta i els valors positius creixents de dreta a esquerra. Si l'espectre s'havia obtingut a camp fix les freqüències augmentaran de dreta a esquerra (eq. 26) i, si havia estat mesurat a freqüència fixa, el camp augmentarà cap a la dreta.

L'ordre de valors de la freqüència de la radiació dependrà de la potència de l'electroimant (B_0) i del tipus de nucli considerat (és a dir, del valor de γ):

$$\nu_{\text{esp}} \approx \gamma B_0 (1 - \sigma_{\text{ref}}) / 2\pi \approx \gamma B_0 / 2\pi ;$$

així, si l'electroimant es capaç de crear camps al voltant dels 7,05 T, la freqüència de la radiació adequada per obtenir espectres de protó ($\gamma = 26,7522 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) serà de uns 300 MHz i, per a espectres de ^{13}C ($\gamma = 6,7283 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$), d'uns 75,5 MHz. Es sol dir que l'aparell és de 300 MHz, és a dir, s'identifica la potència de l'electroimant amb la freqüència de ressonància del protó. Una vegada seleccionada la freqüència adient per al tipus de nucli a estudiar, es fa un petit escombrat de camps al voltant de $B_0(1 - \sigma_{\text{ref}})$ (o de freqüències al voltant de ν_{esp}) i cada nucli donarà (si l'espectre és de primer ordre) un multiplet centrat a

$$B_i = \frac{2\pi \nu_{\text{esp}}}{\gamma (1 - \sigma_i)} \quad (\text{o a } \nu_i = \gamma B_0 (1 - \sigma_i) / 2\pi). \quad (27)$$

Cal assenyalar que, en una escala de desplaçaments químics, les constants d'acoblament semblen més petites quant més gran és la intensitat del camp, ja que la diferència de desplaçaments que correspon a una diferència de freqüències J és (eq. 26)

$$\Delta\delta = 2\pi \times 10^6 J / \gamma B_0 .$$

Això fa que els multiplets d'un espectre obtingut amb un camp elevat es vegin més apretats que els d'un mesurat a camp baix, i pot semblar que el primer espectre sigui més confús. En realitat és tot el contrari, ja que el que fa que un espectre sigui fàcil d'interpretar és la relació entre les diferències de senyals degudes a diferències de desplaçaments i les degudes a acoblaments.

D'altra banda, en l'espectre obtingut a camp més alt ν_{esp} és més gran i l'escombrat de camps serà més ampli (eq. 27), el que permet eixamplar l'escala de desplaçaments químics per poder distingir millor les components dels multiplets.