

14-F 1977



SEMINARIO AVANZADO SOBRE ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Dra. D.G. de Kowalewski
2º Cuatrimestre 1977

1.- La Resonancia Magnética Nuclear

El spin y el momento magnético nuclear. La condición de resonancia. Descripción clásica de la condición de resonancia magnética. Sistema de coordenadas rotantes. Campo magnético efectivo. Efecto del campo magnético alternativo. Descripción cuántica de la Resonancia Magnética Nuclear. Población de los estados de spin. Saturación. Ecuaciones de Bloch. Soluciones estacionarias.

2.- La experiencia de Resonancia Magnética Nuclear.

Requisitos básicos. Método de detección, Método de alta resolución. Factores experimentales importantes. Preparación de la muestra. El espectro de RMN. Mediciones relativas a señales de referencia. Interconversión de escalas de referencia. Corrimientos químicos y constantes de acoplamiento.

3.- Formulaci3n mecánica-cuántica de los estados de spin nuclear.

Fundamentos de la Mecánica Cuántica. Operadores. Impulso angular orbital e intrínseco del núcleo. Hamiltoniano de un conjunto de núcleos en un campo magnético. Hamiltoniano de un conjunto de núcleos en un campo magnético en presencia de un campo de radiofrecuencia intenso. Transiciones. Intensidad y reglas de selección. Propiedades de simetría.

4.- Análisis de espectros de RMN de alta resolución.

Notación. Núcleos equivalentes. Equivalencia resultante del movimiento conformacional. Análisis de espectros característicos por una constante de interacción. El sistema A B.

El sistema de tres spines AB₂, AX₂.

Espectros caracterizados por 3 constantes de interacción. El sistema de 3 spines ABC, ABX.

Q

Aprobado por Resolución DT. 071/78

5.- Relajación de la Magnetización Nuclear

Mecanismos y constantes de tiempos características (tiempo de relajación "spin-red" T_1 y "spin-spin" T_2).

Métodos pulsados de la R.M.N. Inducción nuclear libre en campos no homogéneos (decaimiento libre y ecos de spin) y su aplicación a la medición de tiempos de relajación.

6.- Doble Resonancia

El Hamiltoniano de doble resonancia de espectros de primer orden. Sistema de coordenadas rotantes, frecuencias e intensidades de las transiciones.

Límite de bajo campo de irradiación: "tickling".

Límite de alto campo de irradiación: desacople total.

Obtención de espectros INDCR. Aplicación a la identificación de diagramas de niveles. Determinación de los signos relativos de las constantes de acoplamiento. Análisis de líneas no resueltas.

7.- Matriz densidad

Propiedades de la matriz; ecuación de movimiento. Aplicación a un sistema de spin 1/2; forma de líneas. Ecuaciones de Redfield de relajación.

Cálculo de coeficientes de relajación. Aplicación al estudio de los procesos de relajación. Aplicación a la doble resonancia.

8.- Efecto del solvente en la R.M.N.

Interpretación de las contribuciones al apantallamiento nuclear debido a interacciones moleculares entre solutos y solventes, por medio del modelo de colisiones binarias y del modelo de Onsager. Aplicación al caso de solutos no polares y polares en solventes no polares.

9.- Complejos moleculares en RMN

Interacciones ligadas y no ligadas. Características de la interacción débil. Distintos tipos de complejos moleculares. Curvas de dilución para dímeros y trímeros. Determinación de las constantes de los equilibrios

y de los corrimientos límite del complejo. Ecuaciones de Benesi-Hildebrand, Foster-Fyfe y otras. Consideración del solvente inerte como una fracción no interactuante del solvente activo: ecuación de Benesi-Hildebrand modificada.

Ampliación del rango de concentración experimental adecuado para el cálculo de los parámetros de la interacción: estudio simultáneo de más de un modelo. Utilización del estadístico F para aceptar la validez de un modelo a un nivel de confianza determinado.

El anterior programa se desarrollará en 28 horas de clase (2 horas semanales).

P.

DR. CONSTANTINO FERRO FONTAN
DIRECTOR ADJUNTO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Aprobado por Resolución DT. 071/78