

## ENSANCHAMIENTO INHOMOGÉNEO DE LAS LÍNEAS DE RMN EN SOLUCIONES PARAMAGNÉTICAS

C. Cabal  
Facultad de Física - Matemática  
Universidad de Oriente

### RESUMEN

Se estudia las regularidades del ensanchamiento inhomogéneo de las líneas de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$  y  $^7\text{Li}$  en soluciones paramagnéticas. El ensanchamiento inhomogéneo es significativo en muestras no esféricas de dimensiones limitadas y para los núcleos con largos tiempos de relajación en muestras con desviaciones de la forma esférica o cilíndrica y para frecuencias de resonancia altas.

The inhomogeneous broadening regularities for the  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^7\text{Li}$  NMR lines have been studied in paramagnetic salt solutions. It was concluded that the inhomogeneous broadening for non spherical finite dimension samples is significative like for nuclei of large relaxation times in samples with spherical or cylindrical form deviations and for high resonance frecuencies.

## INTRODUCCIÓN

En los experimentos de resonancia magnética en sistemas paramagnéticos con frecuencia, se mide el tiempo de relajación spin-spin ( $T_2$ ) por el ancho de la línea de RMN o por la señal de Inducción Libre después de un impulso de  $90^\circ$ . Es conocido /1/ que si la forma de la línea de RMN se describe por la función de Lorentz entonces la relación entre el ancho de la línea  $\Delta\nu$  y el tiempo de relajación spin-spin ( $T_2$ ) estará dada por:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2} \quad (1)$$

Por otra parte  $T_2^*$  medido a partir de la señal de inducción libre se expresa por la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad (2)$$

Aquí el primer término representa el ancho natural de la línea de RMN como consecuencia de la interacción spin - spin y el segundo sumando caracteriza el ensanchamiento a causa de las inhomogeneidades del campo magnético exterior.

En muchos casos en las soluciones paramagnéticas, se cumple que:  $\frac{1}{T_2'} \ll \frac{1}{T_2}$  y por ello se puede medir el ancho natural de la línea por la señal de inducción libre.

Sin embargo, hemos observado que la velocidad de relajación magnética spin - spin medida a partir de la señal de inducción libre es significativamente mayor que la velocidad de relajación medida por dos impulsos o por el

método de Carr-Purcell Meiboom /1/, aun cuando se cumpla que  $\frac{1}{T_2'} \ll \frac{1}{T_2}$ . Esto evidencia que tiene lugar un ensanchamiento inhomogéneo de las líneas espectrales de RMN. Este ensanchamiento inhomogéneo está relacionado con la diferencia de susceptibilidad magnética en los distintos puntos de la muestra investigada.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Para caracterizar la magnitud del ensanchamiento inhomogéneo de la línea empleamos la relación  $T_2/T_2^+$ , donde  $T_2$  es el tiempo medido por la señal de inducción libre luego de un impulso de  $90^\circ$ . La magnitud  $T_2^+$  se corrigió tomando en consideración la inhomogeneidad del campo del imán. Para esto se midió la señal de inducción libre de muestras diamagnéticas del mismo volumen y colocadas en el mismo lugar del campo magnético del imán, donde se encontraba la muestra paramagnética.

Pudimos observar ensanchamiento inhomogéneo de las líneas en soluciones de Níquel (II) y Cobalto (II) en agua, agua deuterada y dimetilsulfóxido (DMSO). No se observó ensanchamiento inhomogéneo en el caso de soluciones acuosas de Fe (III), Cr (III) y Cu (II).

En las soluciones de Ni (II) la relación  $T_2/T_2^+$  depende fuertemente de la temperatura y más débilmente en el caso del Co (II) (véase la figura 1). Además la relación  $T_2/T_2^+$  crece según  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^2\text{H}$ ,  ${}^1\text{H}$ .

Los resultados experimentales obtenidos pueden ser explicados partiendo de la expresión de la velocidad de relación dipolo-dipolo y considerando (para mayor sencillez) que el campo magnético en el interior de la muestra, debido a la diferencia de susceptibilidad magnética varía linealmente. Después de algunos cálculos se obtiene que:

$$\frac{T_2}{T_2^+} = 1 + \frac{T_2}{(T_2)_{\text{inhog}}} \quad (3)$$

$$\frac{T_2}{(T_2)_{\text{inhog}}} = \text{const} \frac{\omega_I r^n}{\gamma_I^2 \tau_c} \quad (4)$$

Donde  $\gamma_I$  es la razón giromagnética del núcleo investigado,  $\tau_c$  es el tiempo de correlación de la interacción dipolar y  $r$  es la distancia entre los electrones no apareados del ion paramagnético y el núcleo resonante in-

vestigado,  $\omega_I$  es la frecuencia de resonancia nuclear.  $n$  indica que la potencia puede ser igual a 6 ó 3 en dependencia si la relajación dipolar es inter o intramolecular.

#### CONCLUSIONES

De las fórmulas (3) y (4) se desprenden las siguientes conclusiones:

- 1) Para núcleos de un tipo dado la influencia de la inhomogeneidad es mayor cuanto menor es  $\tau_c$ . Por esta razón es que el ensanchamiento inhomogéneo se refleja más en las soluciones de Co (II), un poco menos en las de Ni (II) y prácticamente no existe en las soluciones de Fe (III), Cr (III) y Cu (II) para los cuales  $\tau_c$  es mucho mayor. Para el Co (II) y Ni (II)  $\tau_c \equiv \tau_s \sim 10^{-13}$  s y  $\tau_c \equiv \tau_r \sim 10^{-11}$  s para los demás iones.
- 2) En las soluciones de una concentración determinada de iones paramagnéticos de un tipo dado, el ensanchamiento inhomogéneo depende del valor de la frecuencia de resonancia, de la razón giromagnética del núcleo y de la distancia ion-núcleo resonante. Por ejemplo para los protones y deuterones que ocu-

ran el mismo lugar en la estructura de la solución, tendremos que el efecto del ensanchamiento inhomogéneo debe ser  $\frac{\omega_{ID}}{\omega_{IH}} \cdot \frac{\gamma_H^2}{\gamma_D^2}$  veces mayor para el deuterio que para los protones.

Debe subrayarse que las fórmulas (3) y (4) son válidas sólo para el caso de la relajación magnética dipolar.

Si están presentes otros mecanismos de relajación entonces el efecto de ensanchamiento inhomogéneo debe ser menor al que se deriva de la fórmula (3).

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1.- T.C. Farrar, Pulse and Fourier Transform NMR. Academic Press London 1971.
- 2.- H.G. Hertz. Nuclear Magnetic relaxation spectroscopy in Water. A comprehensive treatise. Cap. 7 P. 301. Press London 1973.

Recibido 22-9-82

