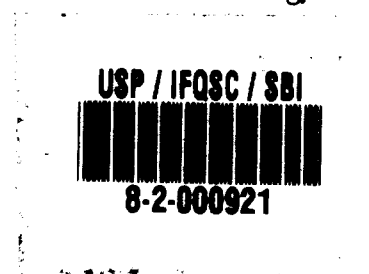


Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos

Instrumentação para
Implementação da Técnica
de Rotação da Amostra em
Torno do Ângulo Mágico para
Espectroscopia de Sólidos
por RMN

Gilberto Moretto



Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de São Carlos
para obtenção do título de
Mestre em Física Aplicada.

Orientador: *Prof.Dr. Horácio Carlos Panepucci.*

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1991

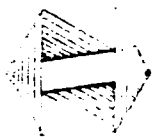
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Esse texto foi preparado
com L^AT_EX Version 2.09.

Lamport, Leslie.

L^AT_EX: A Document Preparation System.

Special version of Donald Knuth's T_EX program.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GILBERTO MORETTO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25.04.91

COMISSÃO JULGADORA:

Claudio José Magnn

Prof. Dr. Claudio José Magnn

Pedro

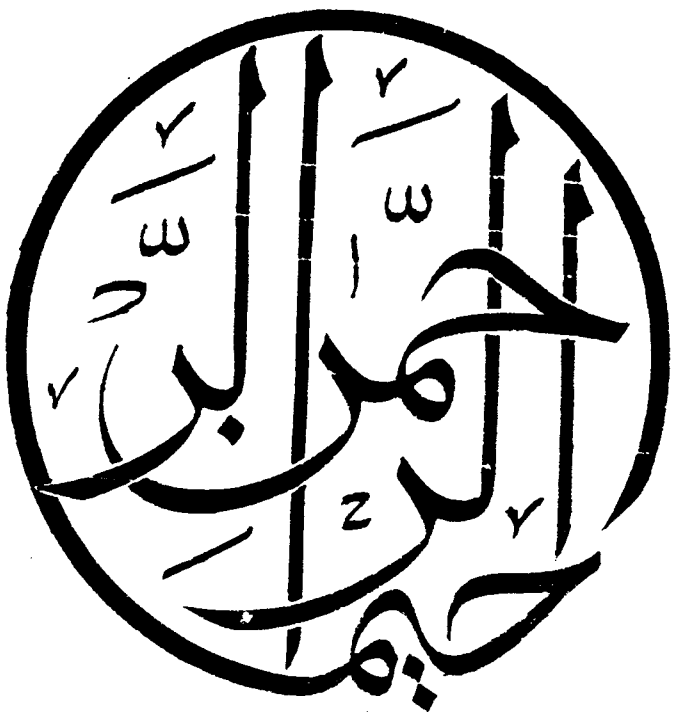
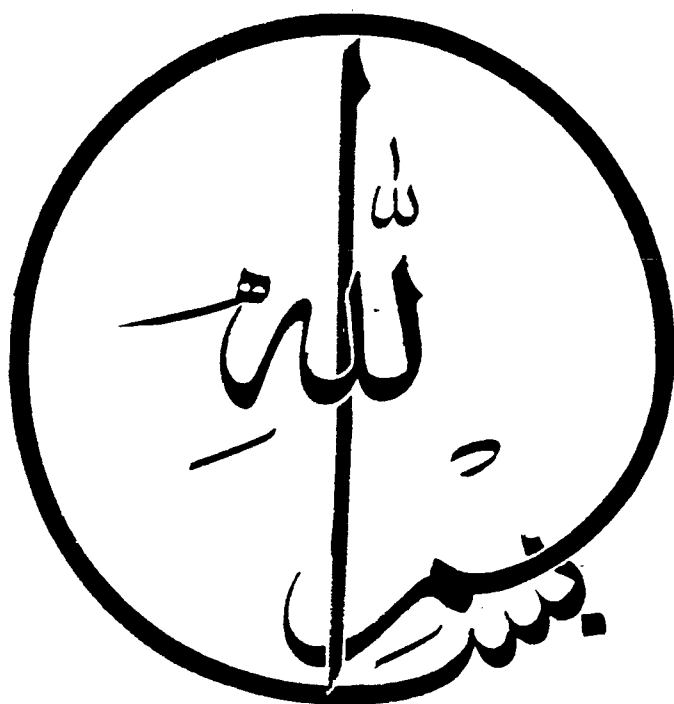
Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

Luiz Alberto Colnago

Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

Dominus Illuminatio Mea

A meus pais,
Orlando Moretto
Antonia Breschigliavo Moretto
e a amiga e companheira **Bartira Mendes Soares**
pelo carinho e por tudo mais.



Agradecimentos

Gostaria, aqui, de manifestar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para a realização desse trabalho e tornaram-no possível e agradável.

Prof. Tito J. Bonagamba e Prof. Dr. Horácio C. Panepucci pela orientação e discussões tão frutíferas.

Prof. Dr. Claudio J. Magon que se dispôs a substituir o Prof. Panepucci, a partir de dezembro de 1990, devido a sua viagem aos EUA.

Prof. Dr. Jarbas C. Castro Neto pela amizade, apoio, incentivo e preocupação com o futuro papel do Físico no Brasil.

Prof. Dr. Luis Dias da Fac. de Farmácia e Bioquímica da Universidade de Buenos Aires, que nos iniciou em sistema de rotação com mancais aerostáticos cilíndricos.

Engenheiro do grupo Edson L. G. Vidoto pelo auxílio técnico nesse projeto, sempre com carinho e paciência, característicos de sua pessoa.

Dr. Luiz A. Colnago da Embrapa pelo apoio, discussões e pelas amostras.

Engenheiro André T. Neto da Embrapa pelo apoio e discussões.

Prof. Dr. Henrique Cunha Jr., (EESC-USP), pela orientação em robótica no início desse programa de mestrado; infelizmente, tal projeto não foi possível.

Técnicos do laboratório de Ressonância Magnética, Odir A. Canevarollo, João G. Silva Filho, José Menegazzo e Carlos Gazziro pelas discussões técnicas tão importantes para a construção de Rotores e Cabeçotes de RMN.

Pessoal da Oficina Mecânica do DFCM, Celso E. Ferri, Manoel R. Roncon, Carlos N. Gonçalves, José R. Pelissari, Marcos J. Estefani e João C. Santos, pela confecção e sugestões tão frutíferas ao nosso sistema de rotação e cabeçotes de RMN.

Bartira M. Soares e Jane Bonagamba pelas correções ortográficas.

Isabel C. V. Sertori, secretária do Grupo de Ótica, pela paciência, carinho que nos dedica no cumprimento de sua profissão.

Pessoal do Grupo de Ressonância, Telmo L. Euler, Maria Gorette Cavalcante, Valmir Fadel, Pedro Frare, Peter Krauss, Ricardo Giannoni, pela amizade e companhia nesse trabalho.

Claudio Vincenzi, Prof. Dr. Jan F.W. Slaets, Prof. Dr. Carlos A. Ruggiero ("Toto"), Fredy J. Valente, Paulo Ruffino, Valdir C. Melchior, pelo apoio e esclarecimentos junto ao VAX 6420 do IFQSC-USP e do L^AT_EX.

Italo Celestini e Eduardo P. Freitas, pela prontidão, e dedicação a nossos infatigáveis trabalhos de gráfica e a “Tides” C. Vieira, pelas ... cópias xerox.

Pessoal da vigia, Paulo S. dos Santos, Silvio Aguiar, João A. Dotta, pela companhia de noites & madrugadas adentro.

Dna. Ivoni Clemente, pelos, já tradicionais chás, cafés e sucos sempre dedicados a um dia mais agradável.

Aos amigos

Tai, sentimento indispensável para a harmonia do ser humano. Bem, alguns foram citados acima, outros agora virão.

“Caeco” Lutz, “Lu” Vencato, Katia Assolan, Carlos Godo, “Edu” Varjão, “Tuto” Lutz ... e todos mais que partilham do caminho.

Alexandre Martinez (Grenoble), Tomaz Catunda (Boston), Luis A. Cury (Toulouse), Marcelo Maialle (S. Diego), Valmor Mastellaro (Orsay), Tião J. N. Pádua (Stony Brook), Clisthenis P. Constantinidis & Tera (S. Paulo), Marcos Manzocchi (Nice), Luis A. O. Nunes (Red Bank), J. Leonil Duarte (Londrina), todos agora longe, porém, perto em minhas lembranças.

Henrique Barcellos¹ & Karla, Almir A. Massambani, Peter William, “Paulinho” Andrade & “Ro” Ghidelli, pelas discussões sobre a vida noites & madrugadas adentro.

Cesar Oliveira, Reginaldo J. Napolitano & Claudia Guaratini, Esmerindo “Gandhi” & Fatima Sousa, Miled H. Y. Moussa, Wilson B. da Costa, Pedro Del Santoro, Nagib M. Hazbun, Fátima M. Yasuoka, Adão A. Silva, Newton La Scala Jr., Fernando Delboni, Braz Bello Jr., Dorotéia F. Bozano, Mauro Masili, Claudio Lima ..., pelos dia a dia tão agradáveis.

“Pessoar lá di casa”, Ivo “Maionese” Vieira & Harumi Nakahara, Nelson & Bete Sato, “Lili” Tonetti, “Ge” B. Romanelli, Marco “Mangüeba” Brandão, Silvete M. Soares & Marcos Chinellato, Dalton Pessoa e aos três pequenos.

Ao Amadeu pela arte de fazer um bom lanche, satisfazendo nosso apetite madrugadas adentro.

Bem, devo ter esquecido alguém. Por favor, mil desculpas.

¹ As coisas não são bem assim do jeito que nós pensamos que elas são mesmo !

Sumário

Este trabalho experimental teve como objetivo o desenvolvimento instrumental necessário para implementação da técnica de Rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS). Tal técnica tem por objetivo anular os efeitos das interações dipolares, bem como a interação de deslocamento químico anisotrópico, que provocam o alargamento das linhas de RMN em sólidos. Essas interações anisotrópicas possuem dependências geométricas do tipo $(3 \cos^2 \theta - 1)$, sendo θ o ângulo entre o campo magnético externo B_0 e o eixo principal do Sistema de Eixos Principais (SEP). O efeito dessas interações podem ser canceladas através de um ajuste fino do ângulo de rotação da amostra com respeito a direção do campo magnético externo, quando a rotação da amostra for maior que a frequência típica da interação. Isto acontece num ângulo de $54^{\circ}44'$, dito "ângulo mágico"

O cabeçote de RMN, que é composto de um ressonador e um sistema de alta rotação é descrito em detalhes. O desenvolvimento de sistemas de rotação com mancais de ar cilíndrico que obtemos pode atingir até 1 KHz sendo usado nesse trabalho para o estudo de núcleos de C^{13} e H^1 .

Para avaliarmos a performance do nosso espectrometro apresentamos resultados experimentais obtidos com semente de soja (H^1) e adamantano (C^{13}).

Abstract

The main goal of this work is to develop the necessary instrumentation for the Magic Angle Spinning (MAS) technique, which can be used to remove the dipolar broadening of the NMR spectra. This interaction and also the anisotropic Chemical Shift, have the angular dependence of the type $(3 \cos^2 \theta - 1)$, when θ is the angle between the magnetic external field B_0 and the principal axes of Principal Axis Frame. The effect of all these interactions can be canceled by a fine adjustment of the rotation angle of the sample with respect to the magnetic external field B_0 direction when the spinning frame is higher than the typical interaction frequency. This happens at an angle of $54^{\circ}44'$ the so called "Magic Angle".

The NMR probe, which is composed by the resonator and the high speed spinning system is described in detail. Developed to work with cylindrical air bearings the rotation system can achieved speed of 1 KHz and can be used to study of nucleus such as H^1 , C^{13} .

To evaluate the performance of the spectrometer is presented the experimental results obtained in soybean (H^1) and adamantane (C^{13}).

Conteúdo

Introdução	1
1 Hamiltoniano de Spin Nuclear em Sólidos	5
1.1 Introdução	5
1.2 Rotações nos Hamiltonianos de Spin Nuclear	6
1.3 Hamiltoniano Dipolar	8
1.3.1 Sistema de dois núcleos com $(\gamma_1 \neq \gamma_2)$	12
1.3.2 Sistema de dois núcleos com $\gamma_1 = \gamma_2$	14
1.3.3 Significado do Alfabeto Dipolar	18
1.4 Deslocamento Químico em Sólidos	24
1.4.1 Introdução	24
1.4.2 Interação de Deslocamento Químico	25
1.5 Espectros de Pó	32
1.5.1 Formas de Linhas	32
1.5.2 Acoplamento Dipolar de um Sistema AX	36
2 Rotação da amostra em Torno do Ângulo Mágico	41
2.1 Introdução	41
2.2 Rotações e Sistemas de Referências	42
2.3 Ecos Rotacionais e Bandas Laterais	44
3 Instrumentação Básica	55
3.1 Introdução	55
3.2 O Magneto	57
3.3 Fonte de Radiação	57
3.4 Recepção do Sinal	58
3.5 Sistema de Controle	58
3.6 Cabeçote de RMN	58
3.7 Cálculos para a Sonda de RF	59
3.8 Montagem da Sonda de RMN	62

4	Sistema de Rotação da Amostra	69
4.1	Introdução	69
4.2	Mancais Aerostáticos Radiais	70
4.3	Turbina	72
4.4	Seleção dos Materiais	73
4.5	Nosso Rotor	75
5	Resultados Experimentais	83
5.1	Apresentação	83
5.2	Bandas Laterais & Ecos Rotacionais	83
5.3	Desacoplamento em Alta Potência & RAAM	84
	Conclusão	91
A	 rotações	93
A.1	Introdução	93
A.2	Matriz dos Operadores Rotação	94
A.3	Determinação das Matrizes de Rotação	96
B	 Tensores Irredutíveis	103
B.1	Introdução	103
B.2	Componentes de um Tensor Irredutível $\ell = 2$	104
C	 Projeto do Sistema de Rotação da Amostra	109

Introdução

Nesse trabalho experimental enfocamos a espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN, utilizando amostras com núcleos de spin $1/2$. Devido ao fato de amostras sólidas possuírem alta rigidez interna e um estado molecular congelado, resulta em sinais muito largos, da ordem de vários kHz, que impossibilitam a observação de espectros isotrópicos.

Estes alargamentos de sinais provêm de interações anisotrópicas que os vários núcleos de um sólido experimentam com suas vizinhanças. As interações que mais contribuem para tais alargamentos são as *interações dipolares (homo e heteronucleares)* e o *fenômeno de deslocamento químico anisotrópico*.

Nossa intenção é o estreitamento controlado dessas linhas espectrais, resultando num espectro isotrópico de alta resolução em sólidos que permita a obtenção de espectros que contenha informações sobre a estrutura química da molécula, isto é, aquele no qual o deslocamento químico isotrópico seja a única interação relevante. Cabe aqui deixar claro que o alargamento do espectro traz também informações importantes porém essas são relevantes à própria interação.

Questionamentos sobre esse estreitamento de linhas espectrais, nos levam a espectros de amostras líquidas, que são muito mais estreitos quando comparados com espectros de amostras sólidas. Esse estreitamento em amostras líquidas devem-se aos movimentos rápidos, aleatórios e isotrópicos de reorientação e translação existentes intrinsecamente numa amostra líquida.

Um outro fator que se deve levar em conta é que, tanto a interação dipolar como o deslocamento químico anisotrópico possuem uma dependência geométrica do tipo $(3 \cos^2 \theta - 1)$, onde θ é o ângulo entre o campo magnético externo B_0 e o eixo principal do sistema de eixos principais (SEP).

Considerando que os movimentos rápidos, aleatórios e isotrópicos em líquidos resultam em linhas de alta resolução, fica evidente o interesse em introduzi-los artificialmente em amostras sólidas, [1]. Para tal utilizamo-nos da técnica de rotação da amostra em torno de um determinado ângulo θ — dito *ângulo mágico* — que anula o termo $(3 \cos^2 \theta - 1)$, e conseqüentemente cancelando os efeitos da interação dipolar e deslocamento químico anisotrópico.

Daí a motivação para o nosso trabalho experimental, onde nos preocupamos com o desenvolvimento do instrumental necessário para implementação de tal técnica, que consiste em prover à amostra uma rotação macroscópica em torno do ângulo dito mágico. Construimos, assim, cabeçotes de RMN que permitem à amostra tais rotações e numa

freqüência suficiente para uma eliminação eficiente dos alargamentos de linhas, [3] — [5].

Nessa tese apresentamos no *capítulo 1*, um estudo das interações anisotrópicas e como elas se manifestam nos espectros, através do formalismo de tensores irredutíveis esféricos, *apêndice A & B*.

No *capítulo 2* estudamos o comportamento dessas interações sob rotação e seus efeitos sobre os espectros. Por sua vez no *capítulo 3* discutimos o equipamento básico necessário e no *capítulo 4* a elaboração de rotores desenvolvidos em nosso laboratório para rotação da amostra. Finalmente, no *capítulo 5* apresentamos resultados obtidos com o nosso rotor.

*A elaborada exposição
de desenhos à nanquim, deve-se
ao esmero, paciência & talento de
Samuel Alvarez - Desenhista do DFCM
ao qual manifesto meus agradecimentos.*

Bibliografia

- [1] E. R. Andrew, in *Philosophical Transactions of The Royal Society of London - Mathematical and Physical Sciences - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Solids*, **299**, 505, No 1452, (1981).
- [2] I. I. Lowe, in *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 285, (1959).
- [3] J. S. Waugh, M. M. Maricq, and R. Cantor, in *J. Magn. Reson.*, **29**, 183, (1978).
- [4] E. O. Stejskal, J. Schaefer, R. A. McKay, in *J. Magn. Reson.*, **25**, 256, (1977).
- [5] M. M. Mariq and J. S. Waugh, in *J. Chem. Phys.*, **70**, 3300 (1979).

Capítulo 1

Hamiltoniano de Spin Nuclear em Sólidos

1.1 Introdução

Quando nos propomos a analisar interações de spins nucleares em sólidos nos defrontamos com alta rigidez interna e um estado molecular congelado, que resultam em sinais muito largos, da ordem de vários KHz. Estes alargamentos de sinais provêm de interações anisotrópicas¹ que os vários núcleos de um sólido experimentam com as suas vizinhanças.

Em amostras sólidas de spin nuclear $\frac{1}{2}$, as interações que mais contribuem para o alargamento de espectro de RMN são as *interações dipolares*, \mathcal{H}_D e *deslocamento químico anisotrópico*, \mathcal{H}_{DQ} .

$$\mathcal{H}_{DQ} = \sum_i \gamma_n^i \mathbf{I}^i \cdot \sigma^i \cdot \mathbf{B}_o, \quad (1.1)$$

que descreve a interação dos spins nucleares com o campo magnético induzido, devido ao movimento orbital dos elétrons. O tensor σ^i é o tensor desvio químico anisotrópico no sítio do i -ésimo núcleo e γ_n é a constante giromagnética, característica do núcleo.

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < k} \left(-\frac{\gamma_i \gamma_k \hbar}{r_{ik}^3} \right) \left[\frac{3(\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{r}_{ik})(\mathbf{I}^k \cdot \mathbf{r}_{ik})}{r_{ik}^3} - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k \right] \quad (1.2)$$

$$= \sum_{i < k} (-2\gamma_n^i \gamma_n^k \hbar^2) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \mathbf{I}_\alpha^i \cdot \mathbf{R}_{\alpha\beta}^{ik} \cdot \mathbf{I}_\beta^k, \quad (1.3)$$

que descreve a interação de spins nucleares entre si, através de seu momento de dipolo magnético, sendo \vec{r}_{ik} o vetor internuclear, vide figura (1.1) e $\mathbf{R}_{\alpha\beta}^{ik}$ componentes do tensor \mathbf{R}^{ik} que são justamente os coeficientes que advem das variáveis geométricas.

¹Dependem da orientação dos eixos cristalográficos relativamente ao campo magnético externo.

Por isso, nesse capítulo iremos estudar essas duas interações, verificando como elas se manifestam sobre os espectros de RMN.

1.2 Rotações nos Hamiltonianos de Spin Nuclear

Introduziremos aqui uma estrutura em comum, dada por *Haebleren* [2], para expressar os Hamiltonianos de spin nuclear. Isto é feito em termos de componentes de operadores esféricos irredutíveis, segundo bases de harmônicos esféricos (apêndices A & B), pois quando a amostra estiver em rotação, esse formalismo se mostrará mais conveniente.

Segundo *Haebleren* [2], se desprezarmos a soma sobre os núcleos i ou pares i, k os Hamiltonianos de spin nuclear podem ser expressos por:

$$\mathcal{H}_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha, \beta}^\lambda T_{\beta \alpha}^\lambda \quad (1.4)$$

sendo C^λ uma constante que depende das propriedades nucleares, tais como:

- Interação Dipolar $\rightarrow C^D = -2\gamma_n^i \gamma_n^k \hbar$
- Deslocamento Químico $\rightarrow C^{DQ} = \gamma_n^i$

Os termos $T_{\beta \alpha}^\lambda = I_\alpha A_\beta^\lambda$ são produtos de diádicas construídas de dois vetores, onde \mathbf{I} é sempre um vetor de spin nuclear, enquanto \mathbf{A}^λ pode ser um outro spin nuclear, no caso de $\lambda = D$ ou o campo magnético externo, no caso de $\lambda = DQ$.

Por sua vez, \mathbf{R}^λ que é função de σ^i , $\mathbf{R}^{i, k}$, depende do estado eletrônico, da configuração geométrica nuclear, estados vibracionais e rotacionais da molécula.

Observe que essa forma compacta de escrever as interações de spin nuclear traz sempre uma parte dependente das variáveis de spin e outra das coordenadas nucleares (parte geométrica), sendo que ambas transformam-se como um tensor de segunda ordem. De (B.2) e (B.4) vimos que dois tensores irredutíveis de ordem iguais podem ser contraídos resultando num invariante. Para os nossos dois tensores irredutíveis de ordem dois, resulta o invariante:

$$\mathcal{H}_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^{(l)} (-1)^m R_{l, -m}^\lambda T_{lm}^\lambda \quad (1.5)$$

onde $R_{l, -m}^\lambda$ deriva de $R_{\alpha \beta}^\lambda$ e T_{lm}^λ deriva de $T_{\alpha \beta}^\lambda$.

Todo tensor \mathbf{R}_λ de segunda ordem pode ser decomposto numa soma de tensores irredutíveis de ordem zero, um e dois (Apêndice B):

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}^0 + \mathbf{R}^1 + \mathbf{R}^2 \quad (1.6)$$

sendo a parte isotrópica de \mathbf{R}^λ dada por $\mathbf{R}^0 = \frac{1}{3} \text{Tr}(\varrho \mathbf{R}) = \varrho R$, onde ϱ é a unidade diádica.

Considerando-se os tensores das interações como simétricos², dependendo da estrutura eletrônica molecular e/ou da simetria do meio cristalino, existe um sistema de eixos no qual esses tensores são diagonais. Esse sistema é dito *Sistema de Eixos Principais (SEP)*, e tais valores diagonais são denominados *valores principais* do tensor dado por R_{aa}, R_{bb}, R_{cc} , (bases $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$).

Para trabalhar com \mathbf{R} simétrico, juntamos a componente isotrópica \mathbf{R}^0 mais dois parâmetros δ e η , definidos por:

$$\delta = R_{cc} - \frac{1}{3}Tr\mathbf{R} = R_{cc} - R \quad (1.7)$$

$$\eta = \frac{R_{aa} - R_{bb}}{R_{cc} - \frac{1}{3}Tr\mathbf{R}} = \frac{R_{aa} - R_{bb}}{\delta} \quad (1.8)$$

resultando no sistema de eixos principais (SEP):

$$\mathbf{R}(SEP) = \begin{pmatrix} R_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & R_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & R_{cc} \end{pmatrix} = \rho R + \delta \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1-\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1+\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

A partir dessas considerações vem de (B.9), que R_{lm}^λ só será diferente de zero se $l = 0$ e $l = 2$. Agora se estivermos no (SEP) podemos verificar de (B.19)-(B.24) que somente os elementos para $m = 0, \pm 2$ serão diferentes de zero, resultando nesse sistema para as componentes do operador tensor esférico irreduzíveis R_{lm} , denotadas por ϑ_{lm} :

$$\vartheta_{00} = \frac{1}{3}Tr\mathbf{R} = R \quad (1.10)$$

$$\vartheta_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}}(R_{cc} - \frac{1}{3}Tr\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{3}{2}}\delta \quad (1.11)$$

$$\vartheta_{2\pm 2} = \frac{1}{2}(R_{aa} - R_{bb}) = \frac{1}{2}\eta\delta. \quad (1.12)$$

Quanto ao tensor $T_{\beta\gamma}^\lambda$, precisamos lembrar que I_α e A_β^λ estão ligados ao sistema de referência do laboratório (LAB); isso é óbvio para A_β^λ que pode ser componente do campo estático ou oscilatório e também é verdade para I_α que está ligado às variáveis de spin que são as variáveis dinâmicas num experimento de RMN. É sua evolução temporal que observamos utilizando-se de equipamentos de laboratório e portanto do sistema de referência do laboratório. Devemos assim expressar R_{lm}^λ no referencial do laboratório.

Vimos no apêndice B que sendo R_{lm}^λ componente de um operador tensor esférico irreduzível podemos expressá-lo no LAB em termos de ϑ_{lm} , e das matrizes de rotação de

²Veremos à frente que os tensores dipolares (\mathbf{D}) possuem traços nulos e são simétricos. Por sua vez os tensores de deslocamento químico (σ), possuem as suas componentes isotrópicas, simétrica, de traço nulo e a anti-simétrica de traço nulo, porém somente a parte isotrópica e simétrica de traço nulo é mensurável pelas técnicas espectroscópicas de RMN.

Wigner $\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(\alpha^\lambda \beta^\lambda \gamma^\lambda)$ por:

$$R_{lm}^\lambda = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(\alpha^\lambda \beta^\lambda \gamma^\lambda) \vartheta_{lm}^\lambda \quad (1.13)$$

onde $\alpha^\lambda, \beta^\lambda, \gamma^\lambda$ são os ângulos de Euler que levam o sistema do laboratório a coincidir com o sistema de eixos principais. Como estamos tratando de tensores de segunda ordem somente iremos precisar da matriz $\mathcal{D}_{m'm}^{(2)}$, expressa no apêndice B.

1.3 Hamiltoniano Dipolar

Estaremos agora interessados em discutir explicitamente \mathcal{H}_D . A situação é a interação de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$ com momentos de dipolo magnético μ_1 e μ_2 , dados por: $\mu_1 = \gamma_n^1 \hbar \mathbf{I}^1$ e $\mu_2 = \gamma_n^2 \hbar \mathbf{I}^2$, figura (1.1). Os spins nucleares “veem” não somente o campo magnético aplicado mas também os campos dipolares que se originam dos momentos magnéticos nucleares associados com os spins de todos os vizinhos do núcleo. Será então a soma dos vetores de todos os campos magnéticos no sítio de um núcleo que irá determinar onde esse núcleo irá “aparecer” num espectro de RMN. O campo local criado por cada núcleo no sítio do outro núcleo acoplando-os é dado por:

$$\frac{4\pi}{\mu_0} \mathbf{B}_1(r) = \frac{\gamma_1}{r^5} \hbar [3(\mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2 \mathbf{I}^1] \quad (1.14)$$

$$\frac{4\pi}{\mu_0} \mathbf{B}_2(r) = \frac{\gamma_2}{r^5} \hbar [3(\mathbf{I}^2 \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2 \mathbf{I}^2] \quad (1.15)$$

resultando para o Hamiltoniano de interação dipolar entre esses dois núcleos³:

$$\hbar \mathcal{H}_D = \left(-\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3}\right) \left[\frac{3(\mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}^2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} - \mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{I}^2 \right] \quad (1.16)$$

onde \mathbf{r}_{12} é o vetor entre os núcleos 1 e 2. No caso geral, somamos sobre todos os núcleos i, k possíveis, resultando:

$$\hbar \mathcal{H}_D = \sum_{i < k} \left(-\frac{\gamma_i \gamma_k \hbar^2}{r_{ik}^3}\right) \left[\frac{3(\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{r}_{ik})(\mathbf{I}^k \cdot \mathbf{r}_{ik})}{r_{ik}^2} - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k \right]. \quad (1.17)$$

Precisamos agora analisar o termo vetorial $(\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{r}_{ik})(\mathbf{I}^k \cdot \mathbf{r}_{ik})$, para tal lembramo-nos da contração de dois tensores cartesianos:

³Da interação Zeeman $\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, sendo $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$ no sítio do núcleo 2 e $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_2$ no sítio do núcleo 1.

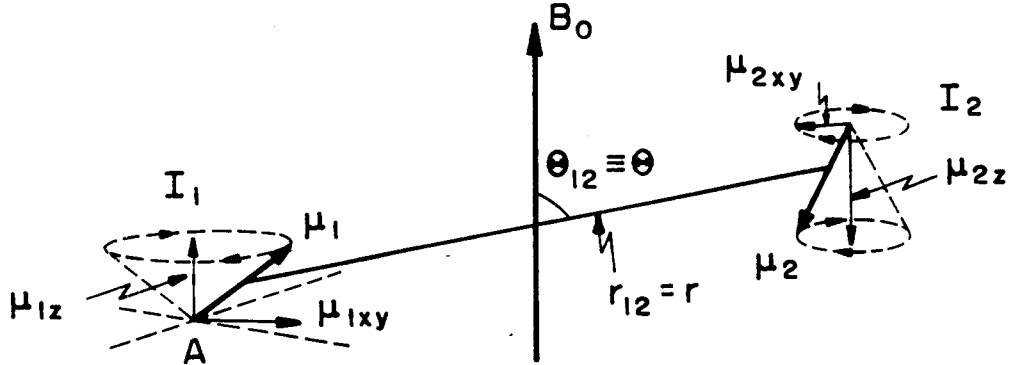


Figura 1.1: Interação Dipolar entre os momentos de dipolo magnético μ_1 e μ_2 na presença do campo estático B_0 .

(i) A, B tensores de ordem um, resultando H invariante dado por:

$$H = A \cdot B = \tilde{A}_\rho B = \sum_{\nu=1}^n A_\nu B_\nu \quad (1.18)$$

onde $\rho = \ell \times \ell$ matriz unitária, A é um vetor coluna de dimensão ℓ e \tilde{A} é um vetor linha de dimensão ℓ .

(ii) R, T tensores de ordem dois, resultando H invariante dado por:

$$H = Tr(\tilde{R}\tilde{T}) = \sum_{\nu\epsilon} R_{\nu\epsilon} T_{\epsilon\nu} \quad (1.19)$$

Obtemos assim tensores de ordem dois do acoplamento de tensores de ordem um A e B , sendo $\tilde{R} = A\tilde{B}$, $\tilde{T} = C\tilde{D}$, que resulta:

$$H = Tr(\tilde{R}\tilde{T}) = Tr(A\tilde{B}C\tilde{D}) = \sum_{\gamma\lambda} (A\tilde{B})_{\gamma\lambda} (C\tilde{D})_{\lambda\gamma} = \sum_{\gamma\lambda} A_\gamma B_\lambda C_\lambda D_\gamma \quad (1.20)$$

$$= \sum_{\gamma\lambda} D_\gamma A_\gamma B_\lambda C_\lambda = \sum_{\gamma\lambda} D_\gamma (A\tilde{B})_{\gamma\lambda} C_\lambda = \tilde{D}(A\tilde{B})C \equiv D \cdot \tilde{R} \cdot C \quad (1.21)$$

$$= (\tilde{D}A)(\tilde{B}C) = (D \cdot A)(B \cdot C). \quad (1.22)$$

que resulta em várias formas equivalentes de contração de um tensor de ordem dois.

Utilizando-se das relações (1.18), (1.21) e (1.22) resulta para o hamiltoniano dipolar:

$$\mathcal{H}_D = -2\gamma_1\gamma_2\hbar^2 \mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{I}^2, \quad (1.23)$$

onde $\mathbf{R} = \frac{1}{2r_{12}^2}(3\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \varrho)$, é simétrica e de traço nulo, e $\hat{\mathbf{r}}$ é o vetor unitário internuclear no sistema de referência do operador \mathbf{I}^1 e \mathbf{I}^2 . Para transformar (1.23) na forma de uma contração de tensores esféricos, fazemos $\mathbf{T} \equiv \tilde{\mathbf{I}}^2\mathbf{I}^1$ ou $\mathbf{T} \equiv \mathbf{I}^1\tilde{\mathbf{I}}^2$ resultando $\mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{I}^2 \equiv \tilde{\mathbf{I}}^1\mathbf{R}\mathbf{I}^2 = Tr(\mathbf{RT})$, disso e de (B.4) resulta para o hamiltoniano dipolar:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_D &= -2\gamma_1\gamma_2\hbar^2 Tr(\mathbf{RT}) \\ &= -2\gamma_1\gamma_2\hbar^2 \sum_m (-1)^m R_{2-m} T_{2m}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Retornando para o sistema de eixos principais ($\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{b}}, \hat{\mathbf{c}}$) no sistema cartesiano, colocamos $\hat{\mathbf{r}}_{12}$ sobre $\hat{\mathbf{c}}$, isto é ($\hat{\mathbf{r}}_{12} = \hat{\mathbf{c}}$), resultando:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{r_{12}^3} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.25)$$

Conforme (1.7), (1.8), temos $\delta^{D,12} = r_{12}^{-3}$ e $\eta^{D,12} = 0$, resultando para as componentes de ϑ_{lm} :

$$\vartheta_{00} = 0, \quad (1.26)$$

$$\vartheta_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} r_{12}^{-3}, \quad (1.27)$$

$$\vartheta_{2m'} = 0, \text{ para } m' \neq 0. \quad (1.28)$$

Utilizando-se dessas componentes expressamos R_{lm} de (1.13) no LAB, resultando $R_{2m} = \mathcal{D}_{0m}^{(2)}(\Omega^{D,12}) \sqrt{\frac{3}{2}} r_{12}^{-3}$ e por sua vez para (1.24):

$$\mathcal{H}_D = -\frac{\sqrt{6}\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r_{12}^{-3}} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \mathcal{D}_{0m}^{(2)}(\Omega^{D,12}) T_{2m}^{D,12}. \quad (1.29)$$

Para as componentes $T_{2m}^{D,12}$, lembramos de (B.9), que resulta:

$$T_{20}^{D,12} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2U_{10}V_{10} + U_{11}V_{1-1} + U_{1-1}V_{11}], \quad (1.30)$$

$$T_{2\pm 1}^{D,12} = \frac{1}{\sqrt{2}} [U_{1\pm 1}V_{10} + U_{10}V_{1\pm 1}], \quad (1.31)$$

$$T_{2\pm 2}^{D,12} = U_{1\pm 1}V_{1\pm 1}, \quad (1.32)$$

onde:

$$U_{10} = I_z^1, \quad (1.33)$$

$$U_{11} = -\frac{I_x^1 + iI_y^1}{\sqrt{2}} = -\frac{I_+^1}{\sqrt{2}}, \quad (1.34)$$

$$U_{1-1} = -\frac{I_x^1 - iI_y^1}{\sqrt{2}} = \frac{I_-^1}{\sqrt{2}}, \quad (1.35)$$

e da mesma maneira para $V \equiv I_2$, resultando de (1.30), (1.31) e (1.32):

$$T_{20}^{D,12} = \frac{1}{\sqrt{6}} [I_z^1 I_z^2 - \frac{I_+^1 I_-^2}{2} - \frac{I_-^1 I_+^2}{2}], \quad (1.36)$$

$$T_{2\pm 1}^{D,12} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\mp I_{\pm}^1 I_z^2 \mp I_z^1 I_{\pm}^2], \quad (1.37)$$

$$T_{2\pm 2}^{D,12} = I_{\pm}^1 I_{\pm}^2. \quad (1.38)$$

Quanto aos elementos de $\mathbf{R}(LAB)$, se faz necessário notar que $\beta^{D,ik}$ e $\alpha^{D,ik}$ são respectivamente idênticos aos ângulos polares θ^{ik} e φ^{ik} do vetor internuclear \mathbf{r}_{ik} no referencial do laboratório conforme a figura (1.2). Resulta então para os elementos R_{2m} , (1.13) e utilizando-se dos elementos de Wigner $\mathcal{D}_{0m}^{(2)}(\Omega^{D,12})$, para tensores de segunda ordem (Apêndice B):

$$R_{20}(LAB) = \sqrt{\frac{3}{8}} \delta (3 \cos \theta_{12} - 1), \quad (1.39)$$

$$R_{2\pm 1}(LAB) = \pm \frac{3}{4} \delta \sin 2\theta_{12} e^{\mp i\varphi_{12}}, \quad (1.40)$$

$$R_{2\pm 2}(LAB) = \frac{3}{4} \delta \sin^2 \theta_{12} e^{\mp 2i\varphi_{12}}. \quad (1.41)$$

Voltando ao Hamiltoniano Dipolar, com os elementos $R_{2m}^{D,12}$ e $T_{2m}^{D,12}$, obtemos \mathcal{H}_D na forma de "Alfabeto Dipolar"

$$\mathcal{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \{A + B + C + D + E + F\} \quad (1.42)$$

onde

$$A = (I_z^1 I_z^2) \times (3 \cos^2 \theta_{12} - 1), \quad (1.43)$$

$$B = (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) \times \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1), \quad (1.44)$$

$$C = (I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) \times \left[-\frac{3}{2\sqrt{2}} (\sin 2\theta_{12} e^{i\varphi_{12}}) \right], \quad (1.45)$$

$$D = (I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) \times \frac{3}{2\sqrt{2}} (\sin 2\theta_{12} e^{-i\varphi_{12}}), \quad (1.46)$$

$$E = (I_+^1 I_+^2) \times \frac{3}{2} (\sin^2 \theta_{12} e^{2i\varphi_{12}}), \quad (1.47)$$

$$F = (I_-^1 I_-^2) \times \frac{3}{2} (\sin^2 \theta_{12} e^{-2i\varphi_{12}}). \quad (1.48)$$

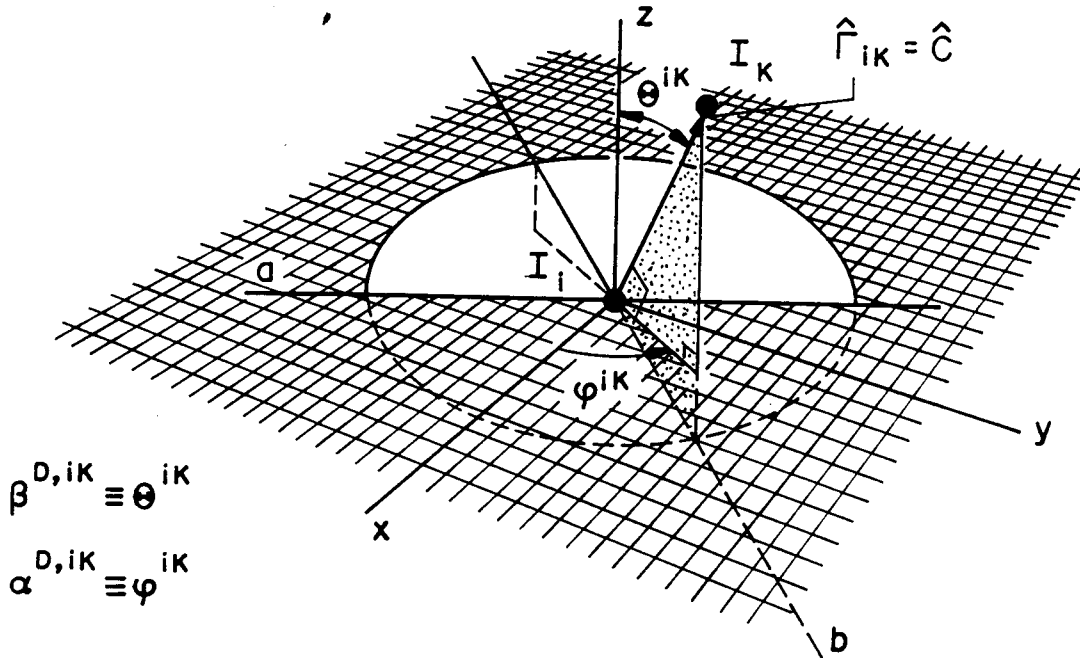


Figura 1.2: Relação entre o sistema do laboratório (LAB) e o sistema de eixos principais (SEP).

Observe que a presença da interação dipolar atua como um efeito perturbativo no hamiltoniano do sistema, pois $(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3})$ corresponde a interação do momentum nuclear com um campo de aproximadamente 1 gauss ($10^{-4}T$), enquanto o Hamiltoniano Zeeman $\mathcal{H}_Z = -\gamma_1 \hbar B_0 I_z^1 - \gamma_2 \hbar B_0 I_z^2$ corresponde a uma interação com um campo da ordem de 10^4 gauss (1T).

No sistema de um monocristal, isto é com um só valor para r_{12} entre dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$ colocados no campo estático B_0 , acoplados via \mathcal{H}_D , teremos dois casos a serem analisados.

1.3.1 Sistema de dois núcleos com $(\gamma_1 \neq \gamma_2)$.

Na ausência da interação dipolar temos:

$$\mathcal{H}_Z |m_1 m_2\rangle = \hbar(m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2) |m_1 m_2\rangle \quad (1.49)$$

onde $\omega_1 > \omega_2$ sendo $\omega_i = -\gamma_i B_0$ e $E_{12} = -\hbar B_0 (\gamma_1 m_1 + \gamma_2 m_2)$, que está esquematizado⁴ na figura (1.3).

Quando aplicamos um campo de rádio-freqüência $B_1 \cos \omega t$ paralelo ao eixo x do LAB, obtemos uma série de linhas de ressonância, figura (1.3). A linha cheia na figura (1.3) liga

⁴Usaremos a notação $|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$, tal que $|m_1 m_2\rangle = \frac{1}{2} |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle$ onde $\{|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle\} \rightarrow \{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}$, que formam o conjunto de bases ortonormais do nosso sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$.

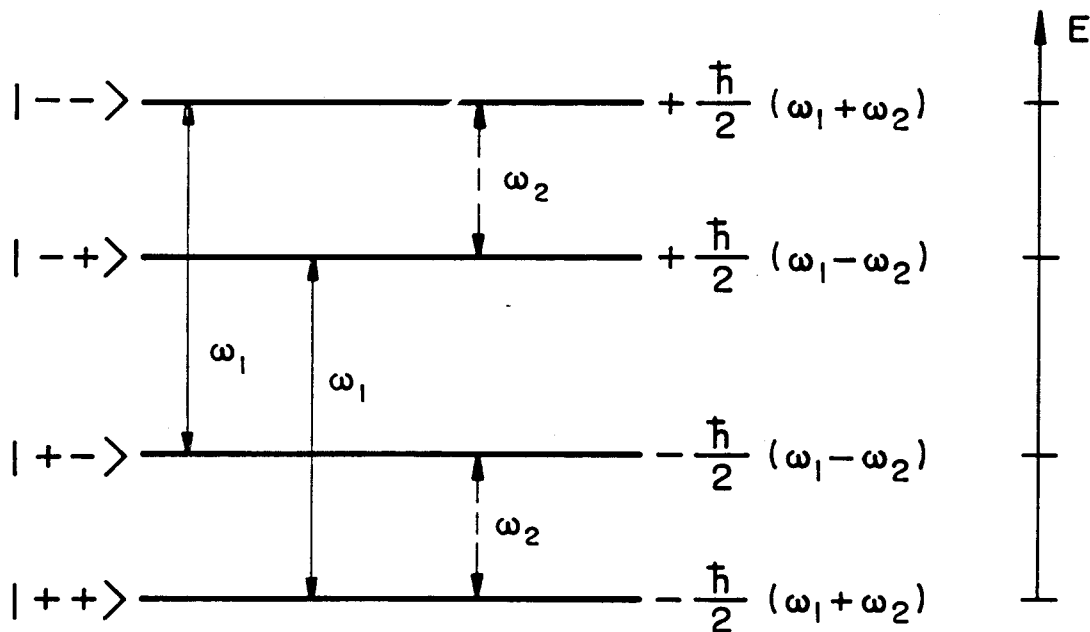


Figura 1.3: Níveis de energia de um sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$, com $\gamma_1 \neq \gamma_2$, num campo magnético externo $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$.

níveis para os quais $\langle m_1 m_2 | I_{1x} | m_1 m_2 \rangle \neq 0^5$ e por sua vez a linha pontilhada liga níveis para os quais $\langle m_1 m_2 | I_{2x} | m_1 m_2 \rangle \neq 0$. Verifica-se a existência de duas frequências distintas de Bohr ω_1 e ω_2 , correspondendo às ressonâncias individuais de cada spin nuclear.

Agora, levando-se em conta \mathcal{H}_D e o fato dos níveis não serem degenerados, o efeito da interação dipolar é obtido em primeira ordem calculando-se os elementos diagonais de \mathcal{H}_D , $\langle m_1 m_2 | \mathcal{H}_D | m_1 m_2 \rangle$, que de (1.42) fica claro que só o termo A tem uma contribuição diferente de zero para os elementos da diagonal, resultando:

$$\langle m_1 m_2 | \mathcal{H}_D | m_1 m_2 \rangle = \Omega \hbar m_1 m_2 \quad (1.50)$$

onde $\Omega = \frac{\hbar \mu_0 \gamma_1 \gamma_2}{16\pi r_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{12})$ e por sua vez sendo $\mathcal{H}_D \ll \mathcal{H}_Z$, temos $\Omega \ll \omega_1 - \omega_2$, que resulta nos seguintes deslocamentos de níveis:

$$\langle -- | \mathcal{H}_D | -- \rangle = +\hbar\Omega, \quad (1.51)$$

$$\langle -+ | \mathcal{H}_D | -+ \rangle = -\hbar\Omega, \quad (1.52)$$

$$\langle +- | \mathcal{H}_D | +- \rangle = -\hbar\Omega, \quad (1.53)$$

$$\langle ++ | \mathcal{H}_D | ++ \rangle = +\hbar\Omega. \quad (1.54)$$

Na figura (1.4), linhas cheias representam transições correspondentes a:

$$\langle m_1 m_2 | I_{1x} | m_1 m_2 \rangle \neq 0 \quad (1.55)$$

⁵A Probabilidade de transição entre os níveis m e n é dada por $P_{mn} \propto \gamma_1 \gamma_2 B_1^2 (\langle \psi_m | I_{1x} | \psi_n \rangle)^2$.

com frequências $\omega_1 + 2\Omega$ e $\omega_1 - 2\Omega$. Para as linhas pontilhadas temos transições correspondentes a:

$$\langle m_1 m_2 | I_{2x} | m_1 m_2 \rangle \neq 0 \quad (1.56)$$

com frequências $\omega_2 + 2\Omega$ e $\omega_2 - 2\Omega$. Resulta que o espectro de ressonância é composto por dois “doublets” centrados em ω_1 e ω_2 , espaçados de 4Ω , conforme figura (1.5).

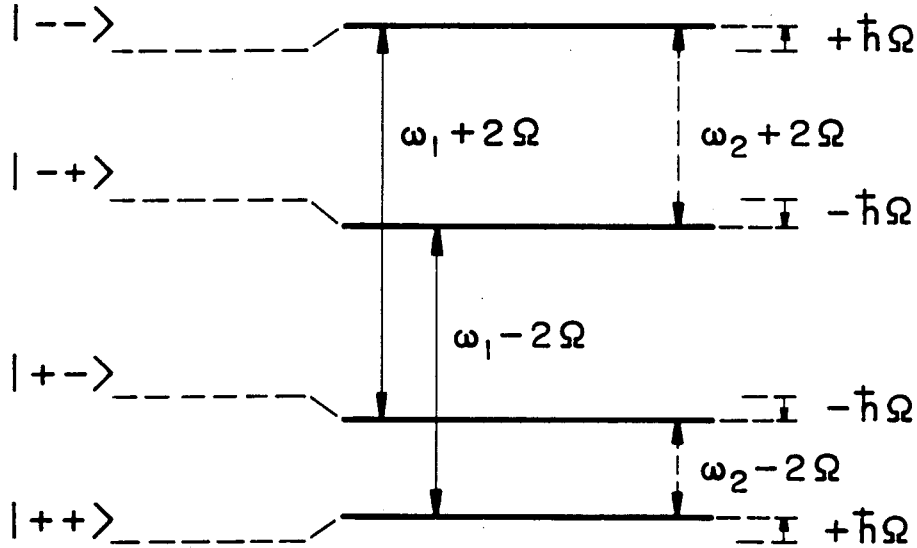


Figura 1.4: Níveis de energia de um sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$, num campo magnético externo \mathbf{B}_0 e com $\gamma_1 \neq \gamma_2$ levando-se em conta o termo de primeira ordem da interação dipolar entre os spins nucleares. Para as linhas cheias temos transições correspondentes à $\langle m_1 m_2 | I_{1x} | m_1 m_2 \rangle \neq 0$ e para linhas pontilhadas transições correspondentes à $\langle m_1 m_2 | I_{2x} | m_1 m_2 \rangle \neq 0$.

Temos assim que a interação dipolo-dipolo resulta numa estrutura fina no espectro de ressonância magnética.

1.3.2 Sistema de dois núcleos com $\gamma_1 = \gamma_2$.

Na ausência da interação dipolar temos

$$\mathcal{H}_Z |m_1 m_2\rangle = \hbar\omega(m_1 + m_2) |m_1 m_2\rangle \quad (1.57)$$

onde $\omega_1 = \omega_2 = \omega = -\gamma\mathbf{B}_0$ e $E_{12} = -\hbar\gamma B_0(m_1 + m_2)$.

Na figura (1.6) vemos quatro transições, que correspondem a uma frequência angular ω , que resulta por sua vez no espectro de uma única linha, como representado na figura (1.7-a).

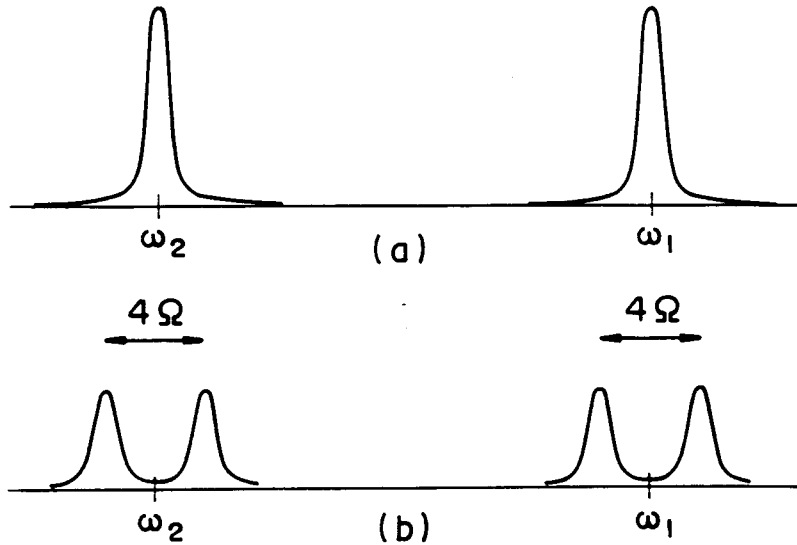


Figura 1.5: Posições das linhas de ressonância que são observadas para um sistema de dois spins nucleares com $\gamma_1 \neq \gamma_2$, para os casos: (a) na ausência de interação dipolar e (b) com a presença de interação dipolar (transições correspondentes as setas da figura (1.4)).

Quando introduzimos a interação dipolar criamos modificações que podem ser analisadas a partir da (1.50), com resultados dados pela tabela (1.1) e figura (1.8):

\mathcal{H}_D	$ ++\rangle$	$ - + \rangle$	$ + - \rangle$	$ -- \rangle$
$ + + \rangle$	$\hbar\Omega$	0	0	0
$ - + \rangle$	0	$-\hbar\Omega$	$-\hbar\Omega$	0
$ + - \rangle$	0	$-\hbar\Omega$	$-\hbar\Omega$	0
$ - - \rangle$	0	0	0	$\hbar\Omega$

Tabela 1.1: Valores de $\langle m_1 m_2 | \mathcal{H}_D | m_1 m_2 \rangle = \Omega \hbar m_1 m_2$.

Observe que nesse caso não estamos somente considerando o termo A, pois nesse caso temos um sistema degenerado precisamos então considerar também o termo B, resultando nos termos fora da diagonal $\langle + - | \mathcal{H}_D | - + \rangle$ e $\langle - + | \mathcal{H}_D | + - \rangle$, pois:

$$\langle + - | B | - + \rangle = -\hbar\Omega \langle + - | + - \rangle, \tag{1.58}$$

$$\langle - + | B | + - \rangle = -\hbar\Omega \langle - + | - + \rangle, \tag{1.59}$$

isso mostra a degenerescência dos níveis $| + - \rangle$ e $| - + \rangle$ do nosso sistema nas bases:

$$\{|\epsilon_1, \epsilon_2\rangle\} = \{|++\rangle, |-+\rangle, |+-\rangle, |--\rangle\}. \tag{1.60}$$

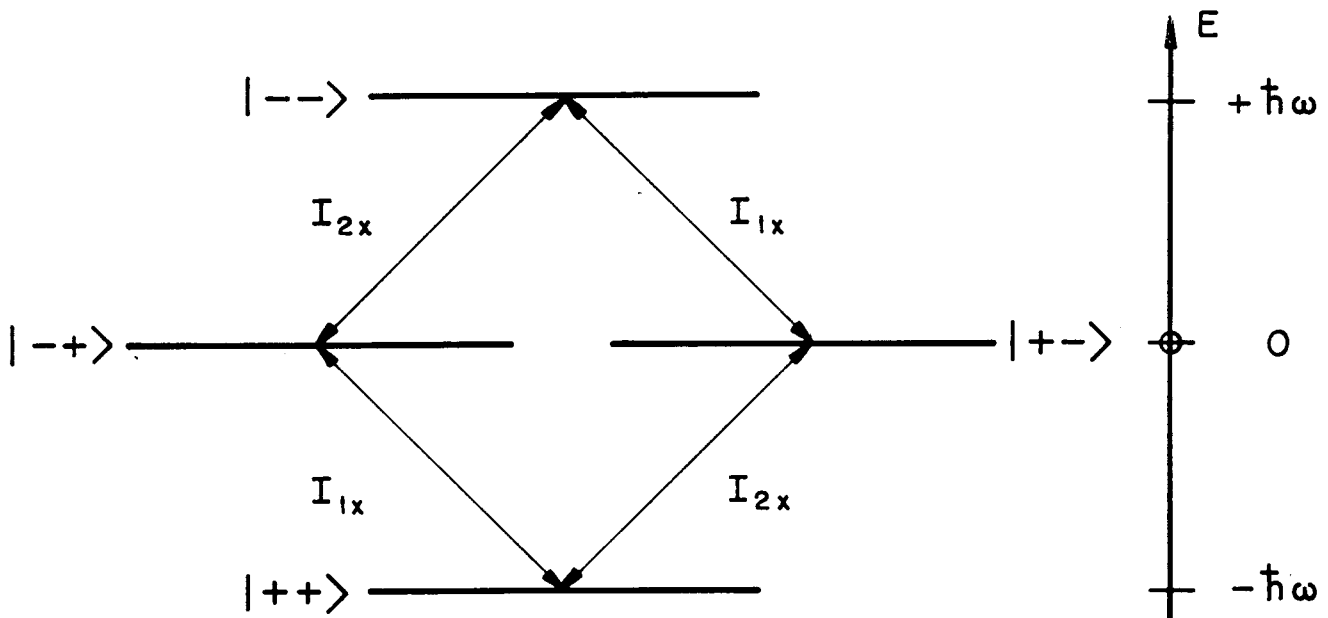


Figura 1.6: Sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$ com $(\gamma_1 = \gamma_2)$, na ausência de interação dipolar, resultando numa mesma frequência angular de Bohr $\omega_0 = -\gamma B_0$ e num nível duplamente degenerado.

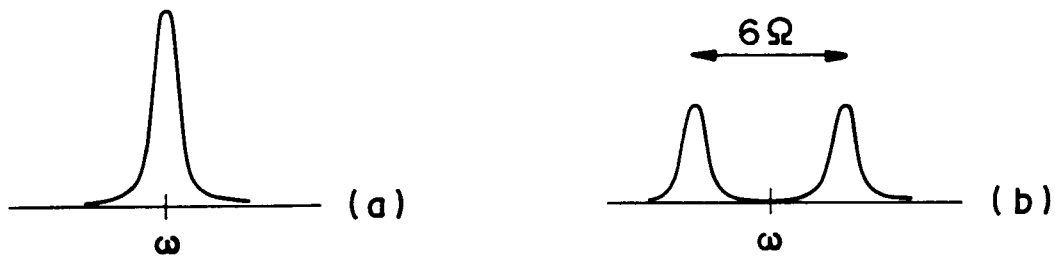


Figura 1.7: Forma do espectro de RMN que é observado para um sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$, que possuem $\gamma_1 = \gamma_2$, colocado num campo magnético estático B_0 . Na ausência de interação dipolar observamos um espectro de uma única linha (a). Na presença da interação dipolar (b) a linha se divide com separação de 6Ω .

Para analisarmos os efeitos criados pela introdução de \mathcal{H}_D , precisamos quebrar essa degenerescência. Para tal criamos bases a partir da combinação linear das bases antigas $| - + \rangle$ e $| + - \rangle$; em outras palavras, limitamos-nos ao sub-espço $\{| + - \rangle, | - + \rangle\}$.

Lembrando-se que \mathcal{H}_D , S_z e S^2 comutam:

$$[\mathcal{H}_D, S^2] = [\mathcal{H}_D, S_z] = 0, \quad (1.61)$$

podemos construir a nova base a partir dos auto-estados comuns a S^2 e S_z , onde $S = S_1 + S_2$ é o spin nuclear total do sistema e $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2$, onde:

$$S^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{1} & \boxed{1} & 0 \\ 0 & \boxed{1} & \boxed{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (1.62)$$

Observe que assim como \mathcal{H}_D , S^2 também possui uma degenerescência nos estados $| + - \rangle$ e $| - + \rangle$ que deve ser quebrada. Para tal diagonalizamos essa sub-matriz comum a S^2 e \mathcal{H}_D , definindo-se nova base $|SM\rangle$, tal que satisfaça:

$$S_1^2 |SM\rangle = S_2^2 |SM\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |SM\rangle, \quad (1.63)$$

$$S^2 |SM\rangle = S(S+1) \hbar^2 |SM\rangle, \quad (1.64)$$

$$S_z |SM\rangle = M \hbar |SM\rangle, \quad (1.65)$$

onde $-S \leq M \leq +S$.

Obtemos assim para os auto-vetores:

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[| + - \rangle + | - + \rangle], \quad (1.66)$$

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[| + - \rangle - | - + \rangle], \quad (1.67)$$

que de (1.63), (1.64) e (1.65) resulta:

auto-vetor	auto-valores			$ SM\rangle$
	$S(S+1)\hbar^2$	δE	$M\hbar$	
$ \psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[+ - \rangle + - + \rangle]$	$2\hbar^2$	$-2\hbar\Omega$	0	$ 10\rangle$
$ \psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[+ - \rangle - - + \rangle]$	0	0	0	$ 00\rangle$

Observamos aqui a degenerescência dupla associada a $M = 0$, para S_z . Para o caso de $S = 1$, existem ainda as possibilidades de $M = \pm 1$, que são associados às duas

sub-matrizes unidimensionais restantes:

$$\langle ++ | \mathcal{H}_D | ++ \rangle = 2\hbar^2, \quad (1.68)$$

$$\langle -- | \mathcal{H}_D | -- \rangle = 2\hbar^2, \quad (1.69)$$

$$\langle ++ | S^2 | ++ \rangle = \hbar\Omega, \quad (1.70)$$

$$\langle -- | S^2 | -- \rangle = \hbar\Omega, \quad (1.71)$$

que possuem os mesmos auto-valores e auto-vetores tanto em $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$ com $|S, M\rangle$. Resulta assim a nova base ortonormal $|S, M\rangle$, comum a S^2 , S_z e \mathcal{H}_D , dadas por:

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle - |-+\rangle], \quad (1.72)$$

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+-\rangle + |-+\rangle], \quad (1.73)$$

$$|11\rangle = |++\rangle, \quad (1.74)$$

$$|1-1\rangle = |--\rangle, \quad (1.75)$$

onde o conjunto $|1M\rangle$ constitui os estados *tripletos*, que são simétricos com respeito à mudança de dois spins e $|00\rangle$ é denominado *singlete* que é antisimétrico com relação à mudança de dois spins.

Desses novos estados resulta o esquema apresentado na figura (1.8), onde observamos duas transições possíveis correspondente às frequências de $(\omega + 3\Omega)$ e $(\omega - 3\Omega)$, que resulta num espectro de RMN com um dubleto centrado em ω com separação de 6ω , conforme figura (1.7-b).

1.3.3 Significado do Alfabeto Dipolar

Considerando-se o caso anterior onde $\gamma_1 = \gamma_2$, questionamos que pares de estado são conectados pelos termos do alfabeto dipolar.

Inicialmente vemos que o termo **A**, que é proporcional a $I_{1z}I_{2z}$, é um termo diagonal tornando-se responsável por conexões de estados $|m_1, m_2\rangle$ com $\langle m_1, m_2|$, conforme é mostrado na figura (1.9). Por sua vez o termo **B**, que é proporcional a $I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+$, conecta estados $|m_1, m_2\rangle$ com estados $\langle m_1 + 1, m_2 - 1|$ ou $\langle m_1 - 1, m_2 + 1|$, pois:

$$\begin{aligned} \langle m_1, m_2 | \mathbf{B} | m_1, m_2 \rangle &= \frac{1}{4}(1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (1.76) \\ &\times \{ [I(I+1) - m_1(m_1+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times [I(I+1) - m_2(m_2-1)]^{\frac{1}{2}} \langle m_1, m_2 | m_1+1, m_2-1 \rangle \\ &+ [I(I+1) - m_1(m_1-1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times [I(I+1) - m_2(m_2+1)]^{\frac{1}{2}} \langle m_1, m_2 | m_1-1, m_2+1 \rangle \}. \end{aligned}$$

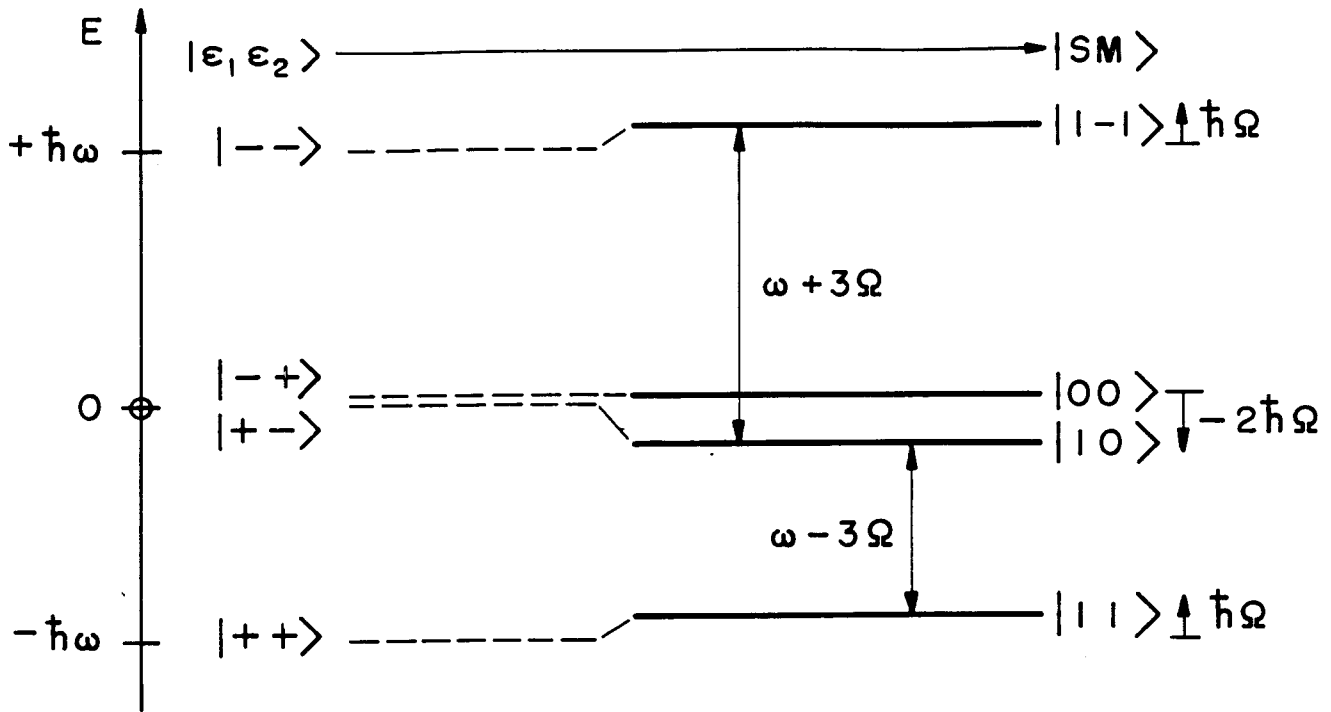


Figura 1.8: Sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$ com $\gamma_1 = \gamma_2$, na presença da interação dipolar. Os níveis se deslocam numa aproximação de primeira ordem conforme indicado no lado direito da figura. Para zero-ordem em \mathcal{H}_D , os estados estacionários são auto-estados $|SM\rangle$ do spin total. As setas ligam níveis onde $\langle SM|I_{1x} + I_{2x}|SM\rangle \neq 0$.

Dizemos que o termo B “*flipa*” os spins nucleares simultaneamente um para cima e outro para baixo, figura (1.9). Observe que esse termo não possui elementos de matriz diagonal nas bases m_1, m_2 , mas possui elementos fora da diagonal, entre os estados que são degenerados, contribuindo para a transição entre eles. Vimos também que o termo B serviu para quebrar a degenerescência dos estados degenerados $|+-\rangle$ e $|-+\rangle$.

Os termos C & D são proporcionais a $(I_{2z}I_1^+ + I_2^+I_{1z})$ e $(I_{1z}I_2^- + I_1^-I_{2z})$, sendo $\tilde{D} = C$, conectando estados $|m_1, m_2\rangle$ com estados $|m_1, m_2 - 1\rangle + |m_1 + 1, m_2\rangle$, pois :

$$\begin{aligned} \langle m_1, m_2|C|m_1, m_2\rangle &= -\frac{3}{2\sqrt{2}}(\sin 2\theta_{12} e^{i\varphi}) \\ &\times \{m_2[(I(I+1) - m_1(m_1+1))]^{\frac{1}{2}}\langle m_1, m_2|m_1+1, m_2\rangle \\ &+ m_1[I(I+1) - m_2(m_2+1)]^{\frac{1}{2}}\langle m_1, m_2|m_1, m_2+1\rangle\}, \\ \langle m_1, m_2|D|m_1, m_2\rangle &= +\frac{3}{2\sqrt{2}}(\sin 2\theta_{12} e^{-i\varphi}) \\ &\times \{m_2[(I(I+1) - m_1(m_1-1))]^{\frac{1}{2}}\langle m_1, m_2|m_1-1, m_2\rangle \\ &+ m_1[I(I+1) - m_2(m_2-1)]^{\frac{1}{2}}\langle m_1, m_2|m_1, m_2-1\rangle\}. \end{aligned}$$

Isto é, os termos C e D “*flipam*” somente um spin conectando estados que diferem de energia $\hbar\omega$, figura (1.10).

Os termos E & F são proporcionais a $I_1^+I_2^+$ e $I_1^-I_2^-$, sendo $\tilde{E} = F$, conectando estados $|m_1, m_2\rangle$ a estados $|m_1 \pm 1, m_2 \pm 1\rangle$, pois:

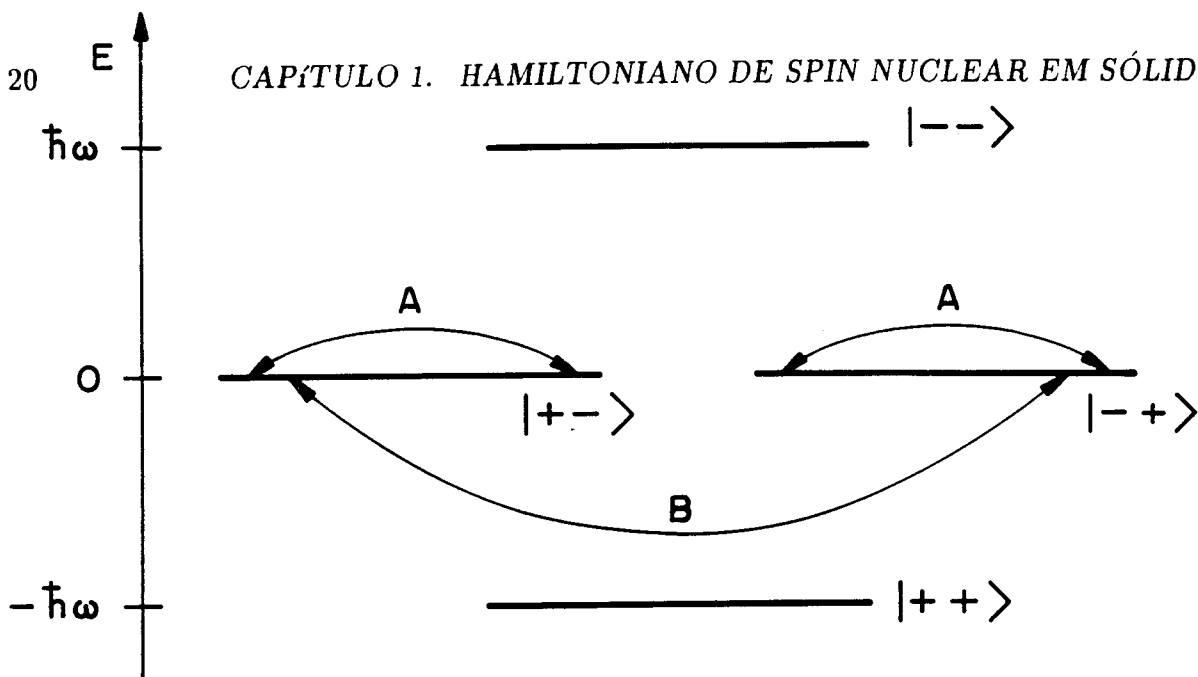


Figura 1.9: Transições entre estados proporcionadas pelo campo de rádio-freqüência via termos A&B da interação dipolar, para um sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$ com $\gamma_1 = \gamma_2$.

$$\langle m_1, m_2 | \mathbf{E} | m_1, m_2 \rangle = \frac{3}{2} (\sin^2 \theta_{12} e^{2i\varphi}) \quad (1.77)$$

$$\times [I(I+1) - m_1(m_1+1)]^{\frac{1}{2}} \times [I(I+1) - m_2(m_2+1)]^{\frac{1}{2}} \langle m_1, m_2 | m_1+1, m_2+1 \rangle, \quad (1.78)$$

$$\langle m_1, m_2 | \mathbf{F} | m_1, m_2 \rangle = \frac{3}{2} (\sin^2 \theta_{12} e^{2i\varphi}) \times [(I(I+1) - m_1(m_1-1))]^{\frac{1}{2}} \times [I(I+1) - m_2(m_2-1)]^{\frac{1}{2}} \langle m_1, m_2 | m_1-1, m_2-1 \rangle.$$

Isto é, os termos E&F “flipam” ambos os spins, conectando estados que diferem na energia de $2\hbar\omega_0$, figura (1.10).

Desses resultados observa-se que os termos do Hamiltoniano Dipolar são termos que provocam mistura de estados através de transições induzidas pela rádio-freqüência. Os termos C,D,E e F, em particular, são termos fora da diagonal permitindo misturas de estados exatos $|++\rangle$, $|--\rangle$ e estados de primeira ordem $|10\rangle$ e $|00\rangle$.

Para calcularmos a mistura de estados, obtemos inicialmente a função de onda de ordem zero corretas, isto é consideramos para a perturbação \mathcal{H}_D o sistema já com os níveis degenerados abertos em $|00\rangle$ e $|10\rangle$, conforme (1.72) e (1.73), resultando:

$$\psi_n \approx \varphi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \varphi_m^{(0)} | \mathcal{H}_D | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \varphi_m^{(0)}, \quad (1.79)$$

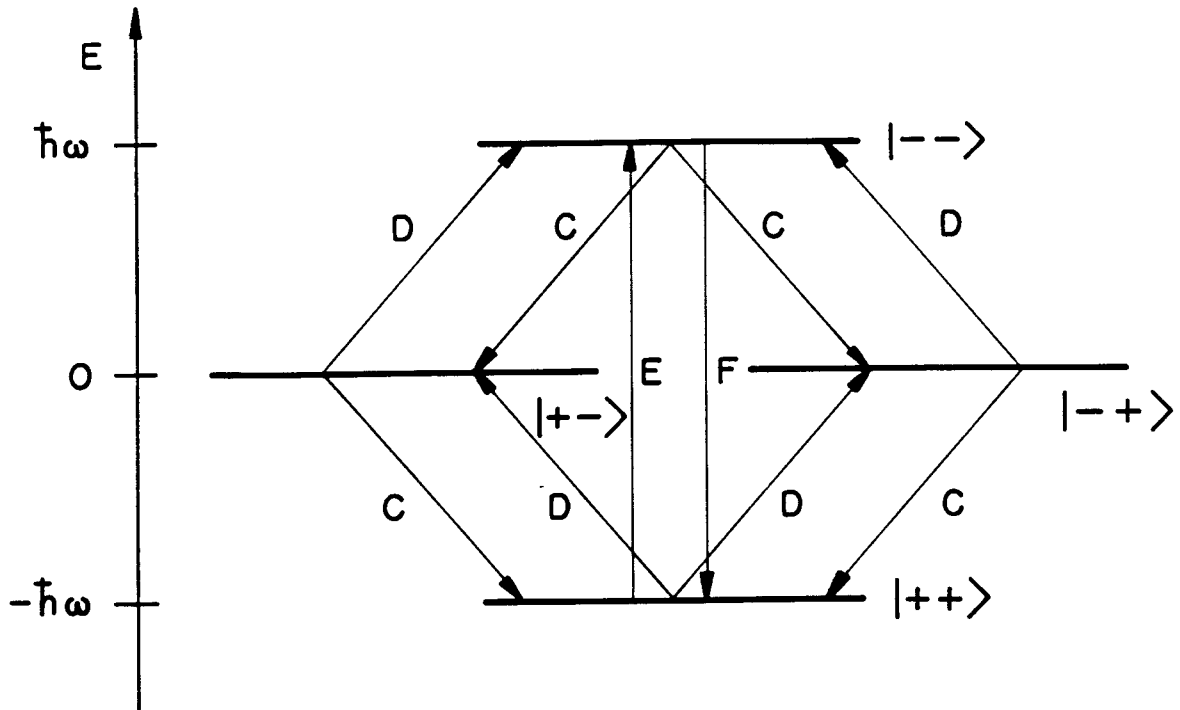


Figura 1.10: Transições entre estados proporcionadas pelo campo de rádio-freqüência via termos C, D, E e F da interação dipolar, para um sistema de dois núcleos de spin $\frac{1}{2}$ com $\gamma_1 = \gamma_2$.

onde:

$$\begin{aligned}
 \varphi_1^{(0)} &= |11\rangle, & E_1^{(0)} &= \hbar(\omega_0 + \Omega), \\
 \varphi_2^{(0)} &= |00\rangle, & E_2^{(0)} &= 0, \\
 \varphi_3^{(0)} &= |10\rangle, & E_3^{(0)} &= -2\hbar\Omega, \\
 \varphi_4^{(0)} &= |1-1\rangle, & E_4^{(0)} &= \hbar(\Omega + \omega_0).
 \end{aligned}
 \tag{1.80}$$

Realizando-se as contas obtemos os seguintes estados misturados:

$$|\psi_1\rangle = \alpha_1|++\rangle + \alpha_2|+-\rangle + \alpha_3|-+\rangle + \alpha_4|--\rangle, \tag{1.81}$$

$$|\psi_2\rangle = \beta_1|++\rangle + \beta_2|+-\rangle + \beta_3|-+\rangle + \beta_4|--\rangle, \tag{1.82}$$

$$|\psi_3\rangle = \gamma_2|+-\rangle + \gamma_3|-+\rangle, \tag{1.83}$$

$$\rightarrow |\psi_4\rangle = \delta_1|++\rangle + \delta_2|+-\rangle + \delta_3|-+\rangle + \delta_4|--\rangle. \tag{1.84}$$

onde:

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= -\frac{\gamma^2 \hbar E(\theta, \varphi)}{2r^3 \omega_0} & \alpha_2 &= -\frac{\gamma^2 \hbar C(\theta, \varphi)}{2r^3 (\omega_0 + \Omega)} \\
\alpha_3 &= \alpha_2 & \alpha_4 &= 1 \\
\beta_1 &= -\frac{\gamma^2 \hbar C(\theta, \varphi)}{r^3 (\omega_0 + 3\Omega)} & \beta_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{2}\Omega} \left\{ 1 - \frac{\gamma^2 \hbar}{r^3} \left[\frac{A(\theta)}{2} + B(\theta) \right] \right\} \\
\beta_3 &= -\beta_2 & \beta_4 &= -\frac{\gamma^2 \hbar D(\theta, \varphi)}{r^3 (\omega_0 - 3\Omega)} \\
\gamma_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} & \gamma_3 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \\
\delta_1 &= 1 & \delta_2 &= -\frac{2\gamma^2 \hbar D(\theta, \varphi)}{\sqrt{2} r^3 (\omega_0 + 3\Omega)} \\
\delta_3 &= \delta_2 & \delta_4 &= -\frac{\gamma^2 \hbar F(\theta, \varphi)}{2r^3 \omega_0}
\end{aligned} \tag{1.85}$$

Para analisarmos a regra de seleção das transições entre níveis pensamos num único núcleo, onde a hamiltoniana da rádio-freqüência é dada por:

$$\mathcal{H}_{rf}(t) = 2\gamma B_1 \cos \omega t I_{1x}, \tag{1.86}$$

onde:

$$I_{1x} = \frac{1}{2}(I_1^+ + I_1^-). \tag{1.87}$$

Resulta assim para a probabilidade de transição P_{mn} , do nosso sistema com estados misturados $|\psi_n\rangle$:

$$P_{mn} \propto B_1^2 [\langle \psi_m | I_{1x} | \psi_n \rangle]^2. \tag{1.88}$$

$$P_{12} = P_{23} = P_{14} = P_{24} \propto \gamma^2 \frac{B_1^2 B_{loc}^2}{B_0^2} \sim 10^{-14}, \tag{1.89}$$

$$P_{34} = P_{13} \propto \gamma^2 B_1^2 \sim 10^{-7}. \tag{1.90}$$

Observe que a mistura de estados provocada pelos termos C, D, E e F da interação dipolar propicia à rádio-freqüência induzir transições de estados $|++\rangle$ e $|--\rangle$, que antes eram proibidas. De (1.89) vemos porém que essas transições possuem probabilidades muito pequena, são ditas transições fracas, que ocorrem numa freqüência de -2Ω e 2ω , figura (1.11). Por sua vez, para as transições fortes (1.90) vimos que ocorrem numa freqüência de $\omega \pm 3\Omega$. O efeito desses termos C, D, E e F é então permitir absorções perto de -2Ω e 2ω , conforme figura (1.12), que são desprezíveis para a nossa análise.

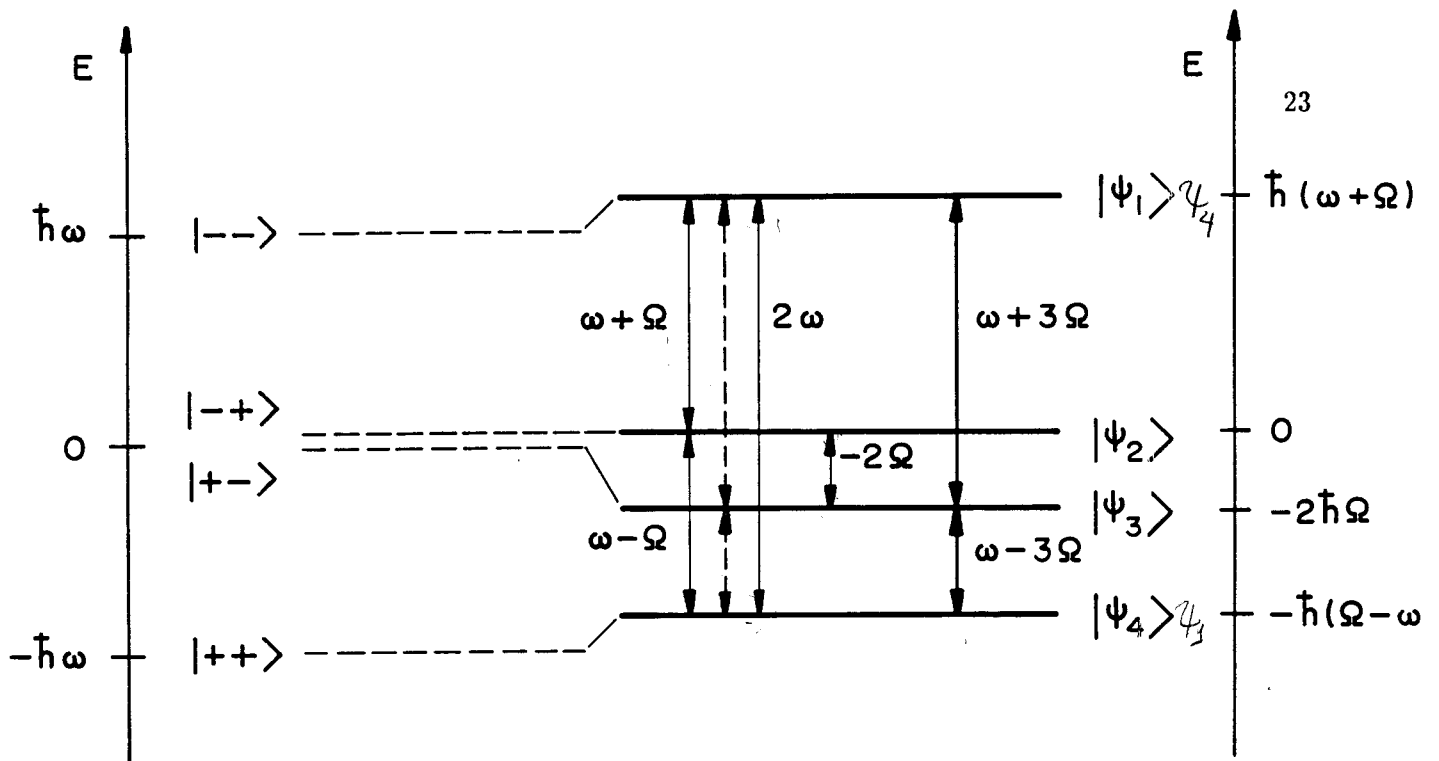


Figura 1.11: Transições de um núcleo do sistema de dois núcleos com $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$. A transição indicada pela linha cheia e linha dupla são transições propiciadas pela mistura de estados devidos à interação dipolar. A linha pontilhada é a transição devida à rádio-freqüência sem levar em conta a mistura de estados.

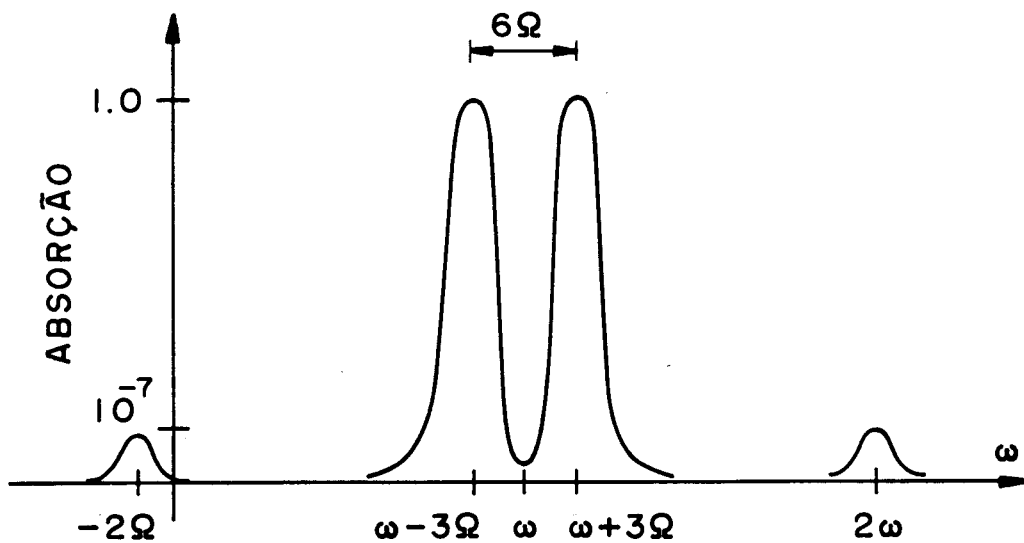


Figura 1.12: Absorção versus freqüência incluindo a interação dipolar.

1.4 Deslocamento Químico em Sólidos

1.4.1 Introdução

Estaremos agora interessados em discutir a interação anisotrópica de proteção magnética nuclear, que é responsável pelos deslocamentos químicos. A principal razão para ocorrência dos deslocamentos químicos em RMN reside nos elétrons.

Num experimento de RMN, a frequência de um spin nuclear não é somente determinada pela constante giromagnética γ , mas também pela interação do spin nuclear com os elétrons circundantes, que são responsáveis por correntes de elétrons induzidas nas moléculas da amostra pelo campo aplicado ou, por outras palavras, em termos de alteração (polarização)⁶ do comportamento orbital dos elétrons produzidos pelo campo aplicado. Isto é, o campo magnético no sítio do núcleo é alterado e inferior ao campo aplicado⁷, resultando:

$$\mathbf{B} = (1 - \sigma) \mathbf{B}_0, \quad (1.91)$$

onde σ , dito tensor de proteção magnética, adimensional, simétrico e de segunda ordem, representa os deslocamentos anisotrópicos da frequência de ressonância de um núcleo numa molécula com relação ao núcleo nú.

Esse deslocamento químico é representado pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{nQ} = \hbar\gamma\mathbf{I} \cdot \sigma \cdot \mathbf{B}_0. \quad (1.92)$$

Em líquidos de baixa viscosidade, a rotação isotrópica anula a parte anisotrópica do tensor de deslocamento químico, resultando para a parte isotrópica:

$$\sigma = \frac{1}{3} \text{tr} \sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{aa} + \sigma_{bb} + \sigma_{cc}) \quad (1.93)$$

onde σ_{aa} , σ_{bb} e σ_{cc} são os elementos principais do tensor de deslocamento químico. Porém, em sólidos, usualmente não existe rotação molecular isotrópica suficiente para anular a parte anisotrópica do deslocamento químico. Assim a frequência de ressonância de um certo spin num sólido depende da direção do campo externo com relação à amostra. Isto nada mais é que uma manifestação experimental de que a nuvem de elétrons em volta de um núcleo geralmente não possui simetria esférica. Portanto, o tensor de deslocamento químico nos fornece informações sobre a simetria local da nuvem de elétrons em torno do núcleo e este, por sua vez, apresenta uma descrição muito mais detalhada das ligações químicas de certos átomos, do que o deslocamento químico obtido em solução.

⁶Sendo extremamente complexas as circulações dos elétrons induzidas por um campo magnético numa molécula, recorre-se freqüentemente à aproximação de considerar o efeito total como o resultado da polarização do movimento orbital dos elétrons associados formalmente aos vários átomos e ligações químicas.

⁷Tal fenômeno é dito diamagnetismo, isso só é possível por estarmos tratando de material diamagnético (moléculas que possuem elétrons com spins compensados).

Apesar de estarmos interessados em anular essas interações anisotrópicas, elas possuem informações sobre a geometria, estrutura e movimento no sólido, que refletem em outro aspecto de espectroscopia revelando informações sobre a própria interação. Convém aqui lembrar que nosso interesse são espectros isotrópicos de alta resolução permitindo a obtenção de informações sobre a estrutura química da molécula, isto é prevalece o deslocamento químico isotrópico.

1.4.2 Interação de Deslocamento Químico

Como sempre, definimos a direção do campo magnético externo \mathbf{B}_0 , sobre a direção do eixo z do referencial do laboratório (LAB). Nesse sistema de referência o tensor deslocamento químico é representado por:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (1.94)$$

que resulta para o \mathcal{H}_{DQ} na condição de $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$:

$$\mathcal{H}_{DQ} = \hbar \gamma B_0 (I_z \sigma_{zz} + I_x \sigma_{xz} + I_y \sigma_{yz}). \quad (1.95)$$

Em geral σ não é necessariamente simétrico, porém suas componentes antisimétricas contribuem em segunda ordem para o deslocamento da frequência de ressonância, podendo ser ignoradas mesmo no caso de σ ser antisimétrico. Assim, σ_{zz} é que rege o comportamento do deslocamento da frequência de ressonância que depende da orientação de \mathbf{B}_0 com relação aos eixos principais do tensor σ .

Uma maneira de verificar essa dependência geométrica é escrever σ_{zz} em função das componentes principais σ_{ii} . Sendo o elemento de tensor:

$$\sigma_{zz}(LAB) = \sum_{i=1}^3 a_{iz} a_{iz} \sigma_{ii}(SEP) \quad (1.96)$$

onde a_{iz} e a_{kz} são cossenos diretores dado por:

$$a_{iz} = \hat{e}_i \cdot \hat{z} = \cos \beta_{iz} = \cos \beta_i \quad (1.97)$$

conforme figura(1.13), resulta para σ_{zz} :

$$\begin{aligned} \sigma_{zz}(LAB) &= (\hat{a} \cdot \hat{z})^2 \sigma_{aa} + (\hat{b} \cdot \hat{z})^2 \sigma_{bb} + (\hat{c} \cdot \hat{z})^2 \sigma_{cc}, \\ &= \sin^2 \beta \cos^2 \gamma \sigma_{aa} + \sin^2 \beta \sin^2 \gamma \sigma_{bb} + \cos^2 \beta \sigma_{cc}. \end{aligned} \quad (1.98)$$

Para um sistema de estrutura com simetria axial, temos $\sigma_{aa} = \sigma_{bb} = \sigma_{\perp}$ e $\sigma_{cc} = \sigma_{\parallel}$, resulta para (1.98):

$$\sigma_{zz}(LAB) = \sigma + \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\gamma] \quad (1.99)$$

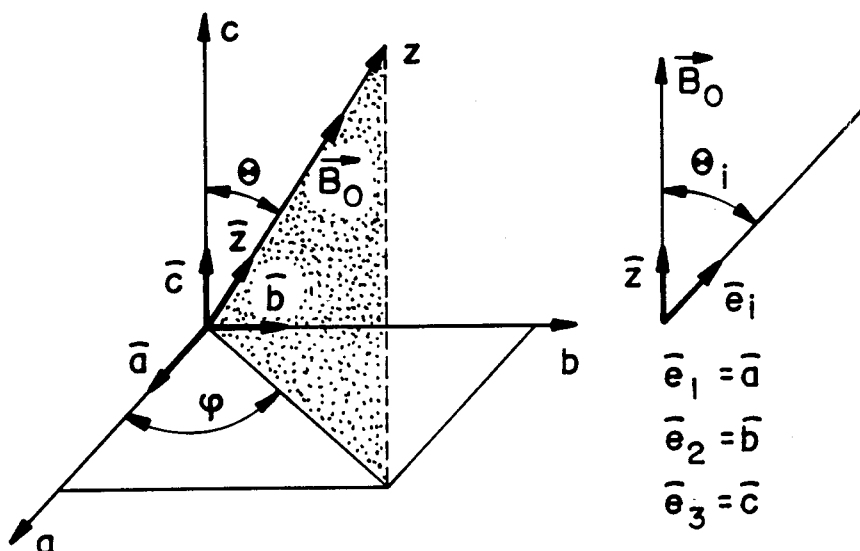


Figura 1.13: Cossenos diretores, onde: $(\hat{\mathbf{a}} \cdot \hat{\mathbf{z}}) = \sin \beta \cos \gamma$, $(\hat{\mathbf{b}} \cdot \hat{\mathbf{z}}) = \sin \beta \sin \gamma$, $(\hat{\mathbf{a}} \cdot \hat{\mathbf{z}}) = \cos \gamma$.

Tratando-se agora do tensor de deslocamento químico no sistema de eixos principais (SEP), vimos no início desse capítulo que o tensor $\mathbf{R} = \sigma$ de segunda ordem é descrito pela componente isotrópica σ mais dois parâmetros δ e η , onde:

$$\delta = \sigma_{cc} - \sigma \quad (1.100)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{aa} - \sigma_{bb}}{\delta}, \quad (1.101)$$

onde os elementos diagonais são ordenados de maneira que $|\sigma_{cc} - \sigma| \geq |\sigma_{aa} - \sigma| \geq |\sigma_{bb} - \sigma|$.

Observe que δ é responsável pela anisotropia do deslocamento químico e η pela assimetria, da condição de estrutura com simetria axial, resulta de (1.100) e (1.101), que $\delta = \frac{2}{3}(\sigma_{||} - \sigma_{\perp})$.

De (1.10), (1.11) e (1.12) vimos que as componentes esféricas são expressas em termos de três parâmetros:

$$\sigma_{00}(SEP) = \sigma, \quad (1.102)$$

$$\sigma_{20}(SEP) = \sqrt{\frac{3}{2}}\eta, \quad (1.103)$$

$$\sigma_{2\pm 1}(SEP) = \frac{1}{2}\eta\delta. \quad (1.104)$$

Na notação de tensores irredutíveis, o Hamiltoniano de Deslocamento Químico de um dado núcleo (n) assume a forma⁸:

⁸Vimos no apêndice B, equações (B.19)-(B.24) que somente $\ell = 0, 2$ resultam em $R_{\ell m}^{DQ} \neq 0$, para um \mathbf{R} simétrico.

$$\mathcal{H}_{DQ} = \gamma_n \sum_{\ell=0}^2 \sum_{m=-\ell}^{+\ell} (-1)^m \sigma_{\ell,-m}^{DQ} T_{\ell,m}^{DQ}. \quad (1.105)$$

onde $T_{\ell,m}^{DQ} = \mathbf{IB}$ em coordenadas esféricas são dadas de (B.38) por⁹:

$$\begin{aligned} T_{00}^{DQ} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) &= \frac{1}{\sqrt{3}}I_0 B_0, \\ T_{02}^{DQ} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2T_{zz} - T_{xx} - T_{yy}) &= \sqrt{\frac{2}{3}}I_0 B_0, \\ T_{2\pm 1}^{DQ} &= \mp \sqrt{\frac{1}{2}}(T_{xz} \pm iT_{yz}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}I_{\pm 1} B_0, \\ T_{2\pm 2}^{DQ} &= \frac{1}{2}(T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})) &= 0, \\ T_{1\pm 1}^{DQ} &= \frac{1}{2}(T_{zx} - T_{xz} \pm i(T_{zy} - T_{yz})) &= 0, \\ T_{10}^{DQ} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}) &= 0. \end{aligned} \quad (1.106)$$

Transformando $\sigma_{\ell m}(SEP)$ para o sistema do laboratório (LAB), temos:

$$\sigma_{\ell m}(LAB) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}^{\ell} \sigma_{\ell m'}(SEP), \quad (1.107)$$

resultando para (1.105):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{DQ} &= \gamma_n \sum_{\ell=0,2} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} (-1)^m T_{\ell,m} \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}^{\ell} \sigma_{\ell m'} \\ &= \gamma_n T_{00} \sigma_{00} + \gamma_n \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m T_{2m} \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}^2 \sigma_{2m'} \quad \begin{array}{cc} \ell & m \end{array} \\ &= \omega_0 \sigma I_0 \quad \begin{array}{cc} 0 & 0 \end{array} \\ &+ \omega_0 \left\{ \sqrt{\frac{2}{3}} I_0 \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{00}^2 + \frac{\eta}{2} (\mathcal{D}_{20}^2 + \mathcal{D}_{-20}^2) \right] \quad \begin{array}{cc} 2 & 0 \end{array} \right. \\ &- \frac{1}{\sqrt{2}} I_{-1} \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{01}^2 + \frac{\eta}{2} (\mathcal{D}_{21}^2 + \mathcal{D}_{-21}^2) \right] \quad \begin{array}{cc} 2 & -1 \end{array} \\ &- \frac{1}{\sqrt{2}} I_{+1} \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{0-1}^2 + \frac{\eta}{2} (\mathcal{D}_{2,-1}^2 + \mathcal{D}_{-2,-1}^2) \right] \left. \right\}. \quad \begin{array}{cc} 2 & 1 \end{array} \end{aligned} \quad (1.108)$$

Não existem os termos $\ell = 2, m = \pm 2$, porque vimos que $T_{2,\pm 2}^{DQ} = 0$. Considerando-se somente as componentes do campo induzido pelos elétrons ($\sigma \cdot \mathbf{B}_0$) no sítio do núcleo, que são paralelas ou anti-paralelas ao campo aplicado $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$, restringimos o Hamiltoniano aos termos seculares, $\mathcal{H}_{DQ,sec}$. Utilizando-se dos elementos da matriz de rotação de

⁹Definimos o campo magnético externo \mathbf{B}_0 paralelo ao eixo z , $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$, e também $\mathbf{I}_z = I_0$.

Wigner, $\mathcal{D}_{\ell,m}^{(2)}$ (Apêndice A), resulta:

$$\mathcal{H}_{DQ,sec} = \omega_0 I_0 \left\{ \sigma + \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma_{20}(LAB) \right\}, \quad (1.109)$$

$$\sigma_{20}(LAB) = \sqrt{\frac{3}{8}} \delta \left[(3 \cos^2 \beta - 1) + \eta \sin^2 \beta \cos 2\gamma \right]. \quad (1.110)$$

Comparando-se (1.109), (1.110) com (1.99) vemos que:

$$\mathcal{H}_{DQ,sec} = \omega_0 I_0 \sigma_{zz}, \quad (1.111)$$

onde σ_{zz} é a componente de “shielding” no sistema de laboratório. Observe que $\mathcal{H}_{DQ,sec}$ não depende do ângulo de Euler α . Isto reflete o fato de que experimentos de RMN são invariantes quando sofrem rotações em torno do campo externo aplicado \mathbf{B}_0 , figura (A.1).

Considerando-se agora um sistema de dois níveis, $|+\rangle$ e $|-\rangle$, com $\sigma_{zz} > 0$, levando-se em conta o termo Zeeman resulta para o Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\omega_0 \hbar (1 - \sigma_{zz}) \mathbf{I}_z, \quad (1.112)$$

com deslocamentos dos níveis de energia, figura (1.14) dado por:

$$\langle + | \mathcal{H} | + \rangle = -\frac{\omega_0 \hbar}{2} (1 - \sigma_{zz}), \quad (1.113)$$

$$\langle - | \mathcal{H} | - \rangle = +\frac{\omega_0 \hbar}{2} (1 - \sigma_{zz}). \quad (1.114)$$

A posição de uma linha no espectro para um núcleo i é governada por $\mathcal{H}_{DQ,sec}^i$, conforme (1.109). Porém precisamos de um referencial para obtermos a posição de linha de ω^i no espectro. Para tal utilizamos-nos de uma ω^{ref} , que é a posição de linha de uma amostra de referência para o qual σ_{20}^i é nulo¹⁰. Assim obtemos de (1.109):

$$\omega^i - \omega^{ref} = -\omega_0 \left\{ \sigma^i + \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma_{20}^i(LAB) - \sigma_{ref} \right\} \quad (1.115)$$

sendo que $\omega^i - \omega^{ref}$ é o que medimos numa experiência de RMN, pois o deslocamento escalar que medimos não é σ_{zz}^i , mas sim $\sigma_{zz}^i - \sigma_{ref}^i$, conforme figura (1.15). Agora para um núcleo i numa amostra com σ axialmente simétrico e com $\sigma_{ref} = 0$, resulta para (1.115):

$$\frac{\omega^{ref} - \omega^i}{\omega_0} = \sigma_{\parallel}^i \cos^2 \beta^i + \sigma_{\perp}^i \sin^2 \beta^i \quad (1.116)$$

donde variando-se β^i , revelamos as posições das linhas σ_{\parallel} e σ_{\perp} , conforme figura (1.16).

¹⁰Como faremos isto, será visto no capítulo 2.

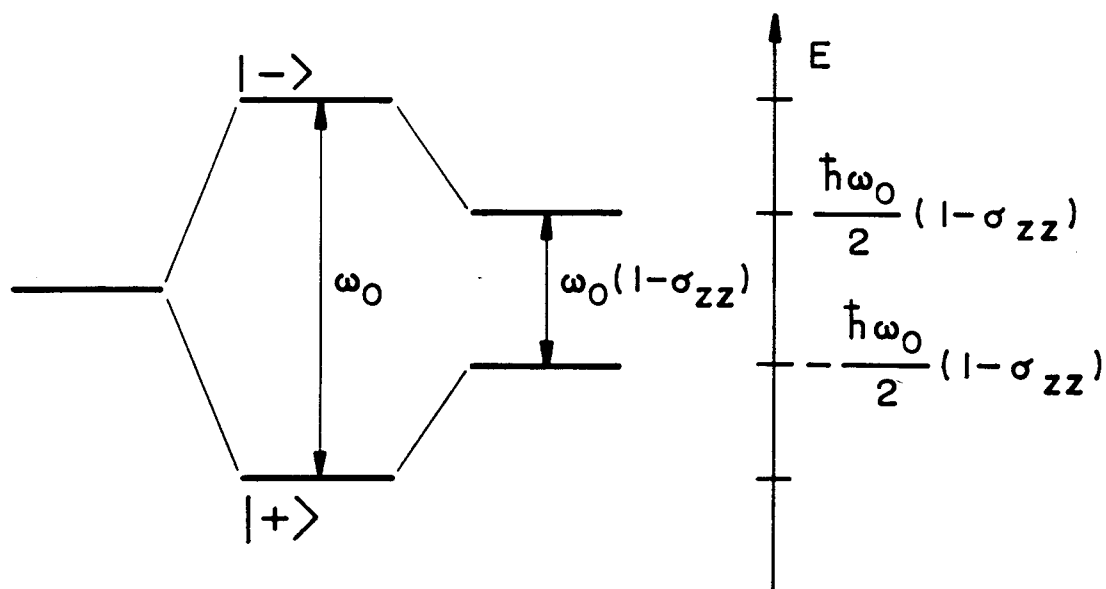


Figura 1.14: Níveis de energia para um sistema de dois níveis sujeitos a interação Zeeman e deslocamento químico.

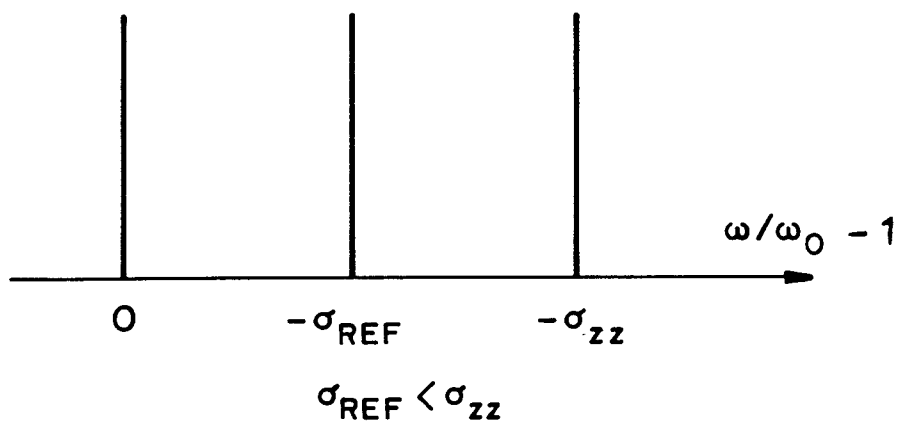


Figura 1.15: Posições das linhas para o núcleo "nu", ω_0 , para o núcleo de referência, $\omega_0(1 - \sigma_{ref})$ e para um núcleo desconhecido, $\omega_0(1 - \sigma_{zz})$.

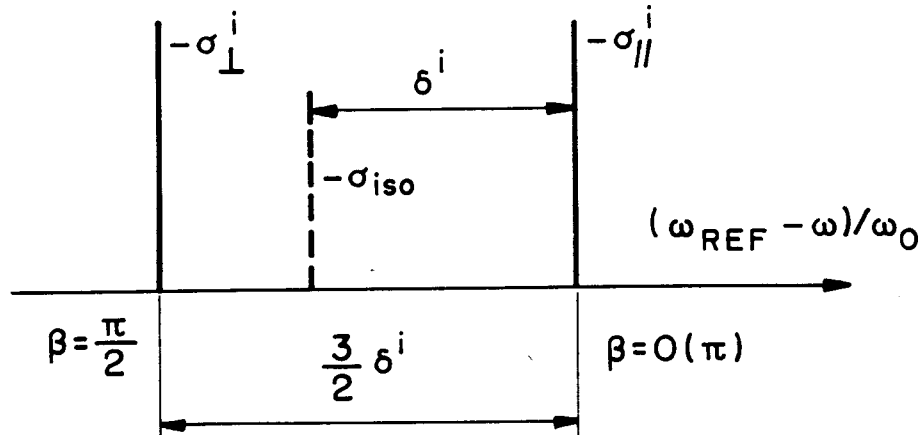


Figura 1.16: Posições das linhas σ_{\perp} e σ_{\parallel} , onde $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$ e $\sigma_{iso} \ll \sigma_{\parallel} \& \sigma_{\perp}$.

Obtemos assim os parâmetros de “shildeing” das posições espectrais dessa linha, que depende do parâmetro externo β^i , que é a orientação da amostra com relação a \mathbf{B}_0 . Num caso geral (não axialmente simétrico), temos que $\sigma_{20}^i(LAB)$ é expresso em termos de $\delta^i, \eta^i, \beta^i, \gamma^i$. Embora β^i e γ^i são parâmetros que $\omega^i - \omega^{ref}$ depende diretamente, esses não são os parâmetros que realmente estamos interessados.

Os parâmetros que nos interessa realmente são $\sigma^i - \delta_{ref}^i, \delta^i, \eta^i$ e os ângulos de Euler $\alpha'_i, \beta'_i, \gamma'_i (\equiv \Omega')$, que relaciona o sistema da amostra (AMO) arbitrariamente escolhido com o sistema de eixos principais (SEP) do tensor σ^i .

Nessas condições precisamos expressar σ_{20}^i em termos de $\delta^i, \eta^i, \Omega'_i$ e de $\alpha'', \beta'', \gamma''$, que relaciona o sistema de eixos da amostra com o sistema do laboratório, figura (1.17).

Para facilitar nossa visualização utilizamo-nos dos ângulos polares θ e φ que especificam a direção de um campo magnético externo no referencial da amostra, sendo:

$$\beta'' = \theta, \quad (1.117)$$

$$\gamma'' = \varphi. \quad (1.118)$$

Para tal utilizamos-no da matriz de rotação de Wigner $\mathcal{D}_{m'0}^{(2)}(\Omega'')$, onde Ω'' são os ângulos de Euler que levam o sistema da amostra (AMO) a coincidir com o sistema do laboratório (LAB), resultando:

$$\sigma_{20}^i(LAB) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'0}^{(2)}(\Omega'') \sigma_{2m'}^i(AMO), \quad (1.119)$$

agora do sistema da amostra (AMO) para o sistema de eixos principais (SEP), utilizando-se de (1.102), (1.103) e (1.104):

$$\sigma_{20}^i(LAB) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'0}^{(2)}(\Omega'') \sum_{m''} \mathcal{D}_{m''m'}^{(2)}(\Omega'_i) \sigma_{2m''}^i(SEP) \quad (1.120)$$

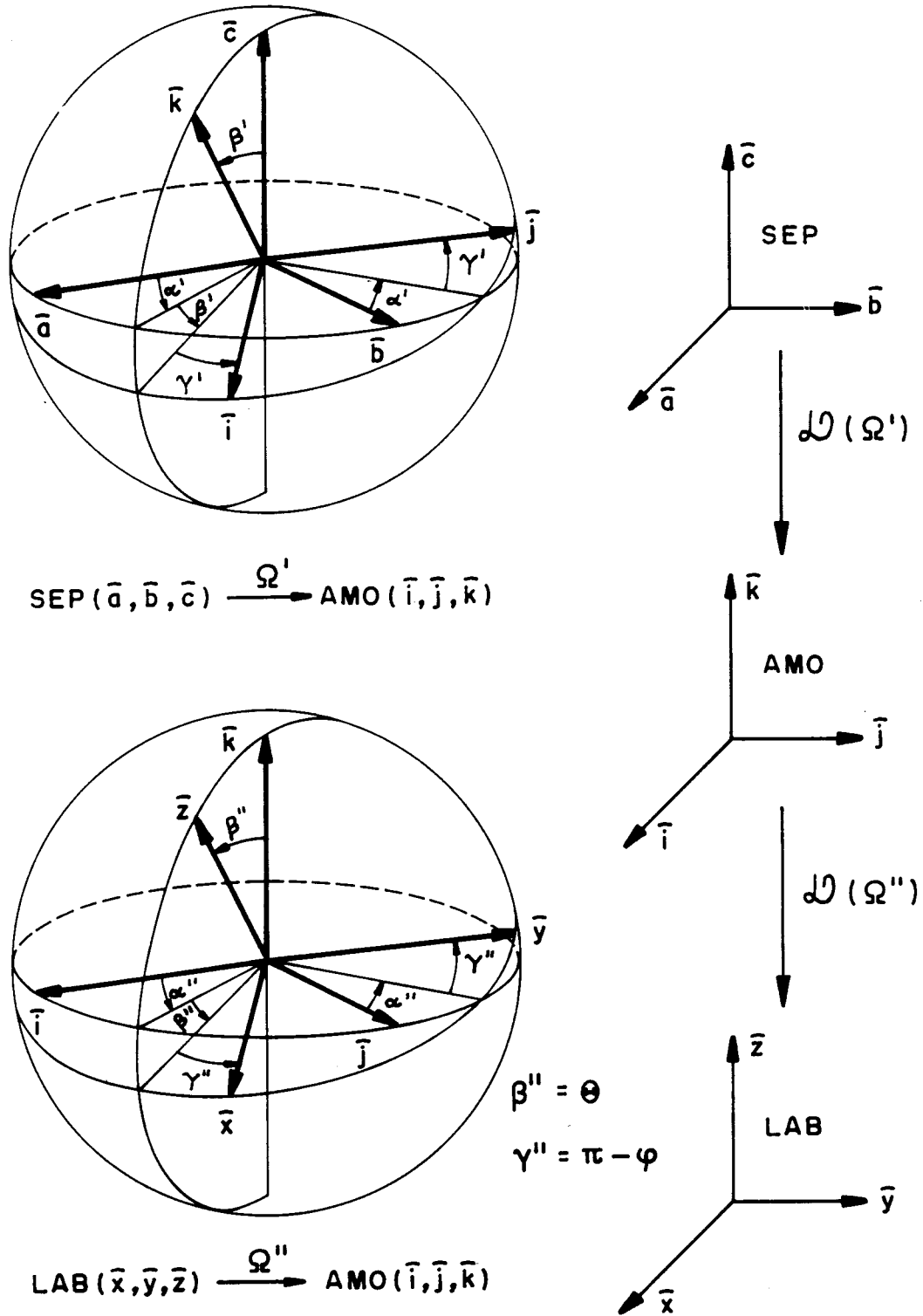


Figura 1.17: Relação dos sistema de eixos principais [(SEP) $(\hat{a}, \hat{b}, \hat{c})$] e sistema da amostra [(AMO) $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$] com orientação relativa ao (SEP) dada pelos ângulos de Euler $\alpha', \beta', \gamma' (\equiv \Omega')$ e por sua vez o sistema do laboratório [(LAB)] $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ com orientação de \hat{z} relativa a $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$ especificado por dois ângulos de Euler, aqui denominado $\theta = \beta''$ e $\varphi = \pi + \gamma''$, de $\alpha'', \beta'', \gamma''$.

$$= \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'0}^{(2)}(\Omega'') \delta^i \left\{ \sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{0m'}^{(2)}(\Omega'_i) + \frac{1}{2} \eta^i [\mathcal{D}_{2m'}^{(2)}(\Omega'_i) + \mathcal{D}_{-2m'}^{(2)}(\Omega'_i)] \right\}.$$

Das matrizes de Wigner, verificamos que $\mathcal{D}_{m'0}^{(2)}(\Omega'')$ não depende de α'' mas sim de β'' e γ'' . Isto vem dos harmônicos esféricos, que resulta para $\mathcal{D}_{-m',0}^{(2)}(\Omega'')$ ¹¹:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m'0}^{(2)}(\Omega'') &= (-1)^{m'} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2m'}(\beta'', \gamma'') \\ &= (-1)^{m'} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2m'}(\theta, \pi - \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2-m'}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (1.121)$$

Por sua vez, resulta para a posição das linhas em função dos parâmetros δ^i , η^i , Ω'_i e $\sigma^i - \delta_{ref}$, de (1.121), (1.103), (1.104) e (1.115) com $\sigma_{ref} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\omega^{ref} - \omega^i}{\omega_0} &= \sigma^i - \sigma_{ref} + \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \delta^i \sum_{m'} Y_{2,-m'}(\theta, \varphi) \\ &\quad \times \left\{ \sqrt{\frac{3}{2}} \mathcal{D}_{0m'}^{(2)}(\Omega'_i) + \frac{1}{2} \eta^i [\mathcal{D}_{2m'}^{(2)}(\Omega'_i) + \mathcal{D}_{-2m'}^{(2)}(\Omega'_i)] \right\}, \end{aligned} \quad (1.122)$$

que dá as posições das linhas para o caso geral, dependente dos parâmetros externos θ e φ . Sua forma de linha será analisada na próxima seção.

1.5 Espectros de Pó

1.5.1 Formas de Linhas

Uma amostra em pó consiste de um aglomerado de monocristais, aleatoriamente orientados, resultando em todas as orientações possíveis dos eixos principais de σ em relação a \mathbf{B}_0 . Fazendo-se o sistema de eixos principais (SEP) do tensor σ coincidir com os eixos da amostra, isto é $\Omega'_i = (0, 0, 0)$. Desde que $\mathcal{D}_{m'm'}^{(2)}(0) = \delta_{m'm'}$, resulta para (1.122):

$$\begin{aligned} \frac{\omega^{ref} - \omega^i}{\omega_0} &= \sigma^i - \sigma_{ref} + \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \delta^i \left[\sqrt{\frac{3}{2}} Y_{20}(\theta, \varphi) + \frac{1}{2} \eta^i (Y_{22}(\theta, \varphi) + Y_{2,-2}(\theta, \varphi)) \right] \\ &= \sigma^i - \sigma_{ref} + \delta^i \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta^i \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right], \end{aligned} \quad (1.123)$$

¹¹Utilizamos-nos de $\mathcal{D}_{-m0}^{(2)}(\alpha'', \beta'', \gamma'') = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{2m}(\beta'', \gamma'')$ conforme *Rose* [1], pg 60.

donde é facil verificar que a dependência orientacional da posição de linha é dada pelo termo:

$$\omega = \omega_0 \delta \left[\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right]. \quad (1.124)$$

O espectro de RMN de uma amostra em pó será a superposição das linhas de RMN para todos os núcleos de todos os grãos da amostra. Por sua vez, as direções de um único eixo de todos os tensores σ_i podem ser graficado sobre uma esfera de raio unitário, resultando numa distribuição constante sobre essa.

A intensidade $I(\omega)$ do espectro quando integrado num intervalo ω_{ini} à ω_{fin} é proporcional ao número de núcleos cuja linha de RMN caem nesse intervalo, que é uma cinta circular de espessura $(\omega_{fin} - \omega_{ini})$, sendo ω_{ini} e ω_{fin} constantes sobre essa esfera, conforme (1.123). Integrando-se em ω nesse intervalo constante, obtemos $I(\omega)$ proporcional ao número de núcleos (número de orientações de σ), cuja linha de RMN caem nesse intervalo de freqüência, isto é:

$$\int_{\omega_{ini}}^{\omega_{fin}} I(\omega) d\omega = N \underbrace{\int \int d\Omega}_{\omega_{ini} \rightarrow \omega_{fin}} = N \int \int \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (1.125)$$

onde N é um fator de normalização tal que $\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = 1$. Isto significa que será proporcional a área entre as curvas $\omega = \omega_{ini}$ e ω_{fin} na superfície esférica (orientações de σ entre o ângulos sólidos Ω e $\Omega + d\Omega$).

Se $p(\Omega) d\Omega$ for a probabilidade de ocorrência das tais orientações de σ , correspondente a ω na variação de ω e $\omega + d\Omega$, teremos:

$$p(\Omega) d\Omega = I(\omega) d\omega, \quad (1.126)$$

lembrando que numa amostra em pó todos os ângulos Ω são igualmente prováveis, resulta para (1.125):

$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{d\Omega}{d\omega}. \quad (1.127)$$

No caso de σ ser axialmente simétrico ($\eta = 0$), temos a dependência de ω somente do ângulo θ , resultando para (1.124) e conseqüentemente para (1.125), integrada de 0 à $\frac{\pi}{2}$ e $N = \frac{2}{\pi}$:

$$\omega = \frac{\omega_0 \delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1.128)$$

$$\int_{\omega_i}^{\omega_f} I(\omega) d\omega = \sqrt{\frac{1}{3\omega_0 \delta}} \int_{\omega_i}^{\omega_f} \frac{d\omega}{\left[1 + \left(\frac{2\omega}{\omega_0 \delta}\right)\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (1.129)$$

Resultando para $I(\omega)$, conforme apresentado na figura (1.18-a)

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{3\omega_0 \delta} \left[1 + 2\left(\frac{\omega}{\omega_0 \delta}\right)\right]} \quad \text{onde: } -\omega_0 \frac{\delta}{2} \leq \omega \leq \omega_0 \delta. \quad (1.130)$$

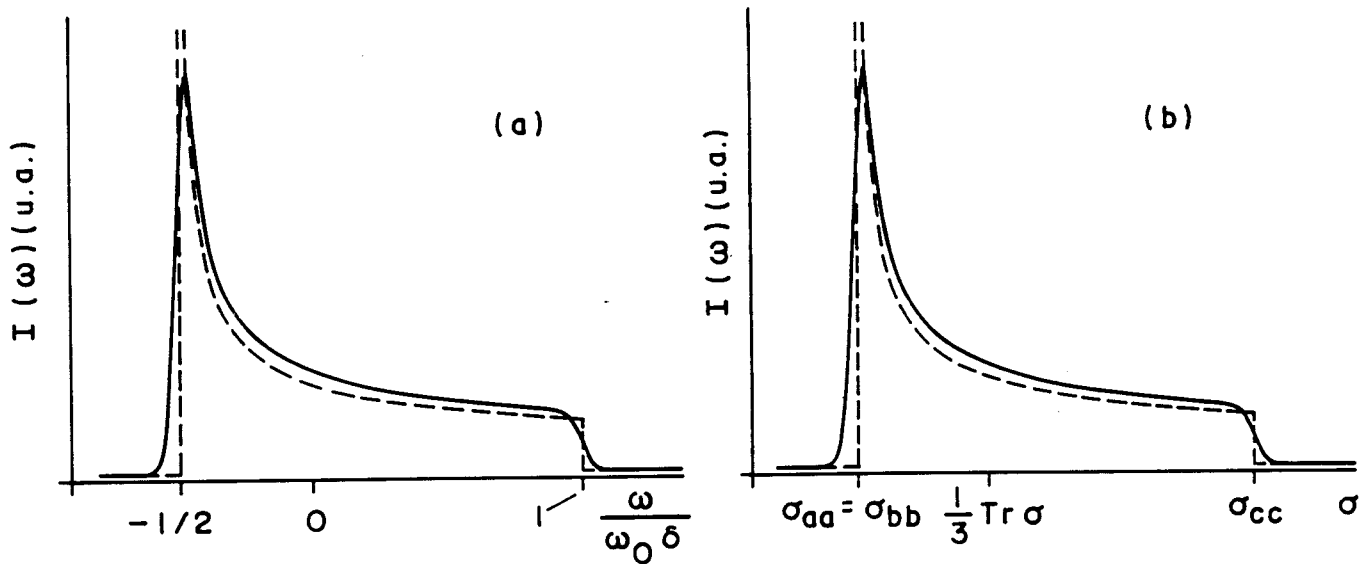


Figura 1.18: Forma da linha de absorção para uma amostra em pó com tensor de deslocamento químico com simetria axial.

Paralelamente, vimos de (1.99), no caso axial que:

$$\sigma_{zz} = (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \cos^2 \theta + \sigma_{\perp}, \quad (1.131)$$

$$\omega_{zz} = (\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}) \cos^2 \theta + \omega_{\perp}, \quad (1.132)$$

resultando de (1.127), conforme apresentado na figura (1.18-b):

$$I(\omega) = \frac{1}{4} [(\omega_{\parallel} - \omega_{\perp})(\omega - \omega_{\perp})]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.133)$$

Aqui cabe uma análise da variação de ω , através de (1.128):

- $\omega \rightarrow -\frac{1}{2}\omega_0\delta \Rightarrow \theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ e de (1.123) temos $\frac{\omega^{ref}-\omega}{\omega_0} = \sigma_{\perp}$,
- $\omega \rightarrow \omega_0\delta \Rightarrow \theta \rightarrow 0$ e de (1.123) temos $\frac{\omega^{ref}-\omega}{\omega_0} = \sigma_{\parallel}$,
- $\omega \rightarrow 0 \Rightarrow \cos^2 \theta = \frac{1}{3}$ e de (1.123) temos $\frac{\omega^{ref}-\omega}{\omega_0} = \sigma^i$.

Tais resultados também podem ser obtidos de (1.133) e são representados na figura (1.18). Observe que tais resultados são os mesmos obtidos na seção anterior e representados na figura (1.16).

No caso de uma simetria qualquer temos $\eta \neq 0$. Utilizando-nos do método de *Haeblerlen*, [2], pag.27, onde é definido:

$$\omega_1 = -\frac{1}{2}(\omega_0\delta)(1 + \eta) = \omega_0\sigma_{aa}, \quad (1.134)$$

$$\omega_2 = -\frac{1}{2}(\omega_0\delta)(1 - \eta) = \omega_0\sigma_{bb}, \quad (1.135)$$

$$\omega_3 = \omega_0\delta. \quad (1.136)$$

A intensidade $I(\omega)$ do espectro de RMN como função de ω e dado por:

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \pi^{-1}[(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)]^{-\frac{1}{2}} F\left\{\left[\frac{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}\right]^{\frac{1}{2}}, \frac{\pi}{2}\right\} \\ &= \pi^{-1}[(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)]^{-\frac{1}{2}} K\left\{\arcsin\left[\frac{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \end{aligned} \quad (1.137)$$

para $\omega_2 \leq \omega \leq \omega_3$. Por sua vez para $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$, temos:

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \pi^{-1}[(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)]^{-\frac{1}{2}} F\left\{\left[\frac{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}\right]^{\frac{1}{2}}, \frac{\pi}{2}\right\} \\ &= \pi^{-1}[(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)]^{-\frac{1}{2}} K\left\{\arcsin\left[\frac{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \end{aligned} \quad (1.138)$$

$F(k, \phi)$ é uma integral elíptica (incompleta) de primeira ordem, e $K(\arcsin k) = F(k, \frac{\pi}{2})$ e a integral elíptica completa de primeira ordem. Normalizando-se $I(\omega)$ de maneira que a área sob $I(\omega)$ seja unitária, resulta num espectro de pó apresentado pela figura (1.19).

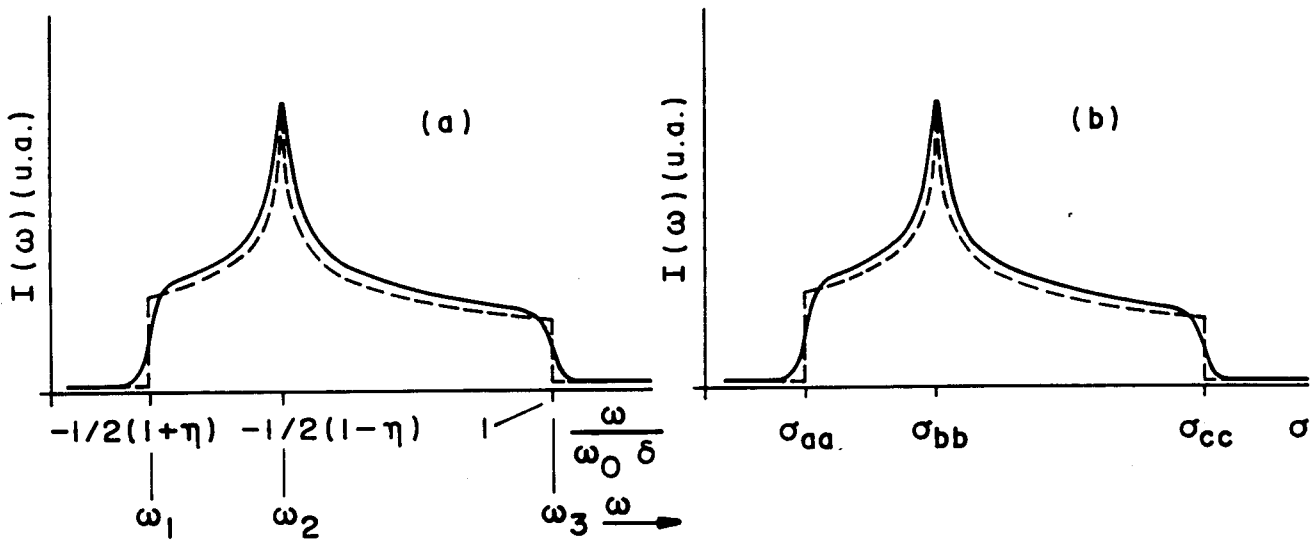


Figura 1.19: Forma de linha de absorção para uma amostra em pó, com tensor de deslocamento químico sem simetria axial ($\eta = \frac{2}{3}$).

Observe que as descontinuidades $\omega_3, \omega_2, \omega_1$ resultam em $\sigma_{cc}, \sigma_{bb}, \sigma_{aa}$ ou δ, η, σ conforme (1.134), (1.135) e (1.136). Tais componentes podem ser obtidas desses espectros, porém o mesmo não acontece com as orientações dos eixos principais de σ com relação aos eixos cristalográficos.

1.5.2 Acoplamento Dipolar de um Sistema AX

Para um sistema heteronuclear de dois núcleos de spin (AX), onde ignoramos quaisquer outras interações, é possível escrever o hamiltoniano de spin como a soma do termo de Zeeman e dipolar truncada no termo A:

$$\mathcal{H}_{AX} = -\hbar B_0 (\gamma_A I_{Az} + \gamma_X I_{Xz}) + \mathcal{H}_{D,AX}, \quad (1.139)$$

onde:

$$\mathcal{H}_{D,AX} = -\frac{\hbar^2 \gamma_A \gamma_X}{r_{AX}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) I_{Az} I_{Xz}. \quad (1.140)$$

No caso de um monocristal, com um só valor para r_{AX} , a ressonância do núcleo A apresenta-se desdobrada em duas linhas simétricas com relação a $\omega_{0A} = \gamma_A B_0$ cujas frequências são:

$$\omega = \pm \frac{1}{2} R (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1.141)$$

isso para o núcleo A, sendo que existe também duas linhas para o núcleo X, $R = \frac{\hbar \gamma_A \gamma_X}{r_{AX}^3}$ é dita constante de acoplamento dipolar entre os spins A e X. Isso lembra (1.128), discutido anteriormente para o caso de simetria axial, $\eta = 0$, que resulta no espectro da figura (1.18) para o núcleo A e a situação semelhante para o núcleo X. O espectro total constituído pela sobreposição dos espectros dos estados $m_X = +\frac{1}{2}$ e $m_X = -\frac{1}{2}$, é apresentado na figura (1.20), sendo o resultado a área sombreada.

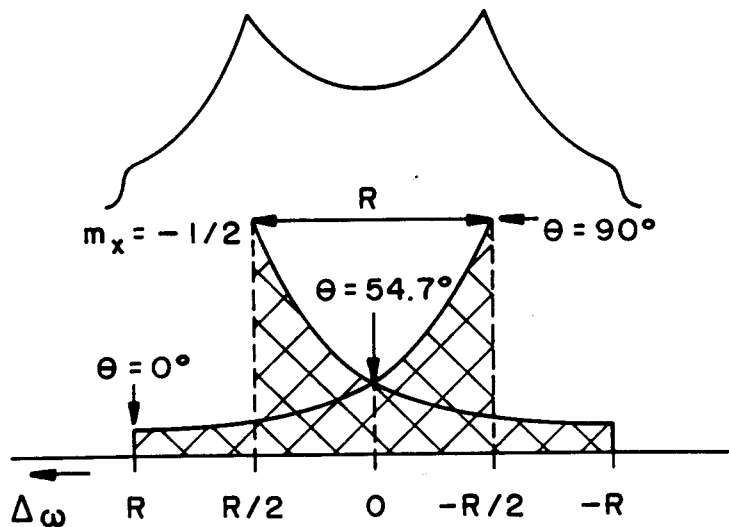


Figura 1.20: Esquema de um espectro de pó, proveniente dum acoplamento dipolar, para o núcleo A num sistema heteronuclear de dois spins AX. Indicam-se valores de θ para o subspectro $m_X = +\frac{1}{2}$.

Observe que este espectro permite obter o valor de R variando-se os valores de θ , conforme fizemos no caso de deslocamento químico, uma vez obtido o valor de R podemos obter o valor de r . Essa separação foi obtida anteriormente (1.51) onde analisamos um sistema heteronuclear, a separação 4Ω que obtivemos nada mais é que R , pois $4\Omega = R$, conforme figuras (1.20) e (1.5-b).

No caso de um sistema com acoplamento dipolar homonuclear, vimos de (1.72), (1.73), (1.74), (1.75) o aparecimento de dois estados tripleto $|1M\rangle$ e singleto $|00\rangle$. As possíveis transições correspondem a frequência de $\omega + 3\Omega$ e $\omega - 3\Omega$, que resulta no dubleto centrado em ω com separação 6Ω , isto é $\frac{3}{2}D$ conforme figuras (1.21) e (1.7-b).

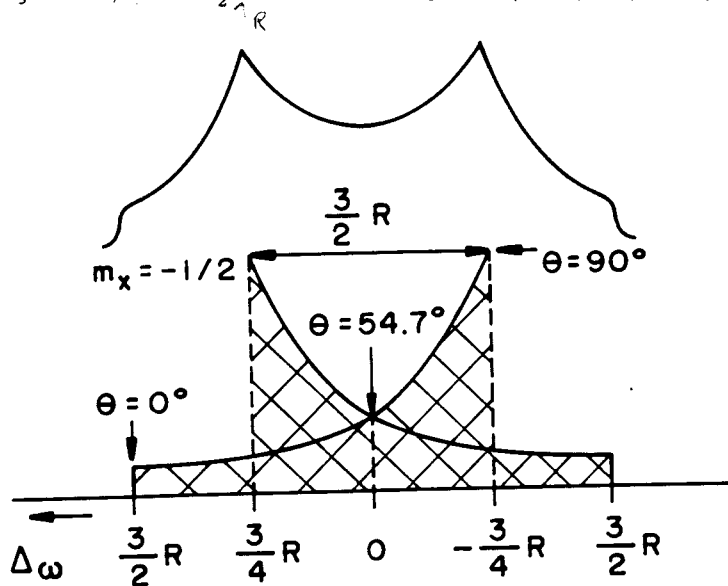


Figura 1.21: Esquema de um espectro de pó, proveniente dum acoplamento dipolar, para o núcleo A num sistema homonuclear de dois spins AX . Indicam-se valores de θ para o subespectro $m_x = +\frac{1}{2}$.

Bibliografia

- 530.41
5769
- [1] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, (1967), J. Wiley.
- [2] U. Haeberlen, *High Resolutions NMR in Solids*, (1976), Academic Press.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, vol.2, (1977), Hermann.
- [4] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, (1980), Spring-Verlag, 2nd edition.
- [5] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids* (1983), Spring-Verlag.
- [6] N. Chandrakumar, S. Subramanian, *Modern Techniques in High Resolution FT-NMR* (1987), Spring-Verlag.
- 538.3
43146
- [7] V. M. S. Gil, C. F. Geraldès, *Ressonância Magnética Nuclear*, (1987), F. Calouste Gulbenkian.
- [8] R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, A Physicochemical View, (1986), Longman.
- [9] R. G. Griffin, in *International School of Physics "Enrico Fermi", Società Italiana di Fisica, Varenna (1986) - 2nd Course*.
- 538.3
43146
- [10] E. R. Andrew, in *Philosophical Transactions of The Royal Society of London - Mathematical and Physical Sciences - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Solids*, **299**, 621-641, No 1452, (1981).

Capítulo 2

Rotação da amostra em Torno do Ângulo Mágico

2.1 Introdução

Tratando-se de amostras sólidas, uma característica básica de seu comportamento são os largos espectros de RMN, quando comparados com uma amostra líquida.

Tal diferença, conforme discutimos no capítulo 1, reside nas interações anisotrópicas estáticas a que um núcleo, presente numa amostra sólida, está sujeito. Numa amostra líquida, naturalmente temos os movimentos aleatórios isotrópicos e rápidos dos núcleos que resulta num processo de média dos tensores de segunda ordem responsáveis pelas interações anisotrópicas, removendo-as efetivamente do espectro de RMN.

Dependendo da amostra sólida podemos encontrar tais movimentos nucleares, o suficiente para estreitar o espectro de RMN e, às vezes suficiente o bastante para resolvermos tal espectro. Isso é o caso por exemplo de núcleos P^{31} , numa amostra policristalina P_4S_3 , numa temperatura de $420K$, $26K$ abaixo do seu ponto de fusão, conforme *Andrew* [5], [9].

Porém, nos casos mais gerais, não encontramos esse movimento suficiente para estreitar os espectros de RMN. Nessa situação podemos emular esse movimento *impondo-o* ao núcleo. Isso foi feito inicialmente girando rapidamente uma amostra sólida, *Andrew* [1] e *Lowe* [2]. Poucos anos depois, uma maneira alternativa foi sugerida impondo agora, o movimento do núcleo no espaço de spin, *Mansfield & Ware* [3] e *Ostroff & Waugh* [4].

Em particular para materiais policristalinos e amorfos, nossos materiais de maior interesse, o estreitamento do espectro só pode ser obtido com a utilização da *Técnica de Rotação da amostra em torno do Ângulo Mágico*, que remove as fontes anisotrópicas de alargamento de linha.

Discutiremos nesse trabalho, *Técnica de Rotação da amostra em torno do Ângulo Mágico* para sistemas nucleares de spin $1/2$ onde as interações que prevalecem são as interações dipolares e deslocamento químico anisotrópico.

2.2 Rotações e Sistemas de Referências

Inicialmente, analisamos tal efeito sobre a interação dipolar que está sempre presente numa amostra sólida e foi historicamente a primeira a ser considerada e removida. Como vimos, seu Hamiltoniano para todos os pares nucleares i e k no sólido, é dado por:

$$\mathcal{H}_D = -2\hbar \sum_{i < k} \gamma_n^i \gamma_n^k \sum_{m=-2}^{+2} R_{2,-m}^{D,ik} T_{2,m}^{D,ik}. \quad (2.1)$$

Precisamos agora transformar o termo espacial $R_{2,-m}^{D,ik}$ para cada par de núcleos para o referencial do laboratório em termos de suas componentes num referencial da amostra, este por sua vez girando no referencial do laboratório. Posteriormente, essas componentes do referencial da amostra são expressas em termos de quantidades invariantes $\vartheta_{2m}^{D,ik}$ do tensor no seu sistema de eixos principais. Isso é feito conforme o procedimento que fizemos no capítulo 1 para o deslocamento químico, onde vimos que essas duas transformações são convenientemente acopladas pelas matrizes de rotação de Wigner $\mathcal{D}_{m'm}^{\ell}(\Omega')$ e $\mathcal{D}_{m'm}^{\ell}(\Omega'')$, conforme (1.17) resultando:

$$R_{2,-m}^{D,ik}(LAB) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}^{(2)}(\Omega'') R_{2,-m}^{D,ik}(AMO) \quad (2.2)$$

$$= \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}^{(2)}(\Omega'') \sum_{m''} \mathcal{D}_{m'',m'}^{(2)}(\Omega'_{ik}) \vartheta_{2m''}^{D,ik}, \quad (2.3)$$

onde:

- $\vartheta_{2m}^{D,ik}$ são quantidades invariantes sob rotação.
- os ângulos de Euler $\Omega'_{ik} = (\alpha'_{ik}, \beta'_{ik}, \gamma'_{ik})$ relacionam o referencial da amostra ($\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$) arbitrariamente escolhido com o referencial dos eixos principais ($\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$); observe que Ω'_{ik} é diferente para diferentes pares de spin.
- $\Omega'' = (\alpha'', \beta'', \gamma'')$ é um conjunto de ângulos de Euler que relaciona o sistema do laboratório ($\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$) com os eixos da amostra ($\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$).

Girando a amostra de ω_r em torno de um eixo \hat{k} inclinado po um ângulo arbitrário $\beta'' = \theta$ com relação ao campo aplicado \mathbf{B}_0 , resulta que Ω'' passa a ser dependente do tempo, conforme figura (2.1).

$$\Omega'' = \Omega''(0, \beta'', \omega_r t). \quad (2.4)$$

Como o campo aplicado excede por várias ordens de magnitude o campo dipolar interno, somente as componentes que são paralelas ou anti-paralelas ao campo aplicado são mais importantes quando somados ao campo aplicado. Assim “truncamos” ou restringimo-nos aos “termos seculares”, $m = 0$, do Hamiltoniano Dipolar.

A contribuição de campo de um núcleo vizinho, seja paralelo ou anti-paralelo ao campo aplicado, depende entre outras coisas da orientação de spin desse núcleo. Normalmente

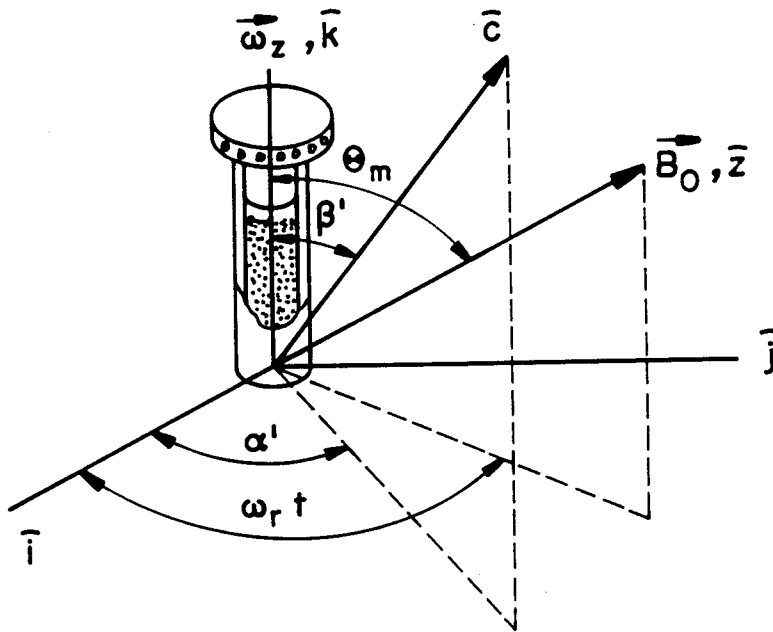


Figura 2.1: Relação entre os sistema de referência da amostra ($\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$) com o sistema de eixos principais ($\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$) e o sistema do campo magnético externo \mathbf{B}_0 , ($\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$).

os spins são orientados em sua boa parte aleatoriamente. Portanto, o campo dipolar que o spin nuclear “vê” é uma soma de contribuições de sinais que podem ser tanto (+) como (-), resultando que para um conjunto de spins numa amostra macroscópica, existe uma distribuição de magnitudes de campo magnético, que reflete num espectro da amostra com alargamento de linha dipolar.

Assim para os termos seculares, temos:

$$\mathcal{D}_{00}^2(0, \beta'', \omega_r t) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta'' - 1), \quad (2.5)$$

por sua vez, sendo $\vartheta_{2m''}^{D, ik} = 0$; para $m'' \neq 0$, conforme (1.26), (1.25) e (1.27), resulta:

$$R_{2,0}^{D, ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{r_{ik}^3} \mathcal{D}_{00}^2(0, \beta'', \omega_r t) \mathcal{D}_{00}^2(\Omega'_{ik}). \quad (2.6)$$

Se girarmos a amostra segundo um eixo de rotação inclinado de um ângulo $\beta'' = \beta_m = \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}}) = 54^\circ 44'$ dito *Ângulo Mágico*, as interações descritas pelo tensor de segunda ordem $\mathcal{D}_{00}^2(0, \beta'', \omega_r t)$, que usualmente governam as anisotropias dos espectros de RMN, serão mediadas a zero. Isto foi feito experimentalmente e independentemente por *Andrew* [1] e *Lowe* [2].

Observe que, se todos os tensores da amostra possuírem simetria axial cilíndrica, quando rodamos a amostra suficientemente rápido, todos os tensores e todos os vetores que conectam dois spin nucleares distintos, estarão girando sobre cones diversos, resultando em média um único eixo de rotação na mesma direção do eixo de rotação da amostra,

conforme figura (2.2). Eliminamos assim anisotropias não só do tipo interação¹ dipolar, mas também deslocamentos químicos, que sob rotação espacial transformam-se da mesma maneira que a interação dipolar, (2.5), tornando-se isotrópico ($\mathcal{H}_{DQ} = \omega_0 I_0 \sigma$), como de uma amostra em solução.

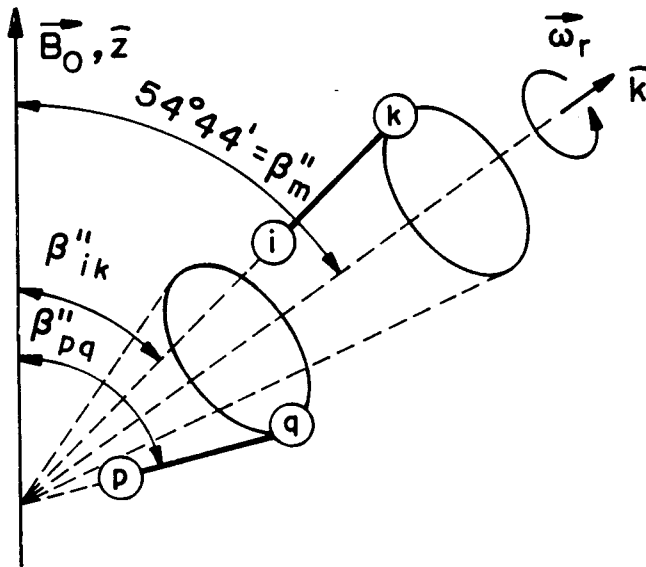


Figura 2.2: Rotação da amostra em torno do ângulo mágico, resultando para os valores médios $\langle \beta''_{ik} \rangle = \langle \beta''_{pq} \rangle = \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$, sendo que $\beta''_{ik} \neq \beta''_{pq}$.

Porém, para mediar efetivamente todas as interações de spin precisamos girar a amostra numa frequência da ordem das interações entre os spins nucleares. Por exemplo para um acoplamento dipolar de $2.5kHz$, precisamos girar a amostra numa frequência maior que 2500 rotações por segundo, para que possamos nos livrar efetivamente dessa interação.

2.3 Ecos Rotacionais e Bandas Laterais

A situação descrita anteriormente nem sempre ocorre, existem situações onde a rotação da amostra é menor que as frequências das interações presentes, isto é, a rotação não é rápida o suficiente para remover tais interações. Nesses casos surgem os *Ecos Rotacionais* no domínio do tempo e as *Bandas Laterais* no domínio da frequência.

Para entendermos tais fenômenos, consideremos uma interação de spin nuclear dada no referencial do laboratório por:

$$\mathcal{H}_\lambda = C^\lambda \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m R_{l,-m}^\lambda(t) T_{lm}^\lambda(t'). \quad (2.7)$$

¹Podemos citar aqui também a interação quadrupolar, que não é do nosso interesse nesse trabalho.

Observe que as dependências temporais são diferentes: o tempo t' em $T_{\ell m}^\lambda(t')$ provém da precessão ω_0 do spin no campo magnético estático, enquanto que a dependência t em $R_{\ell, -m}^\lambda(t)$ é imposta pela rotação da amostra. Para os termos seculares ($m = 0$), resulta:

$$\mathcal{H}_S = C^\lambda \{R_{00}T_{00} + R_{10}(t)T_{10}(t') + R_{20}(t)T_{20}(t')\}. \quad (2.8)$$

De (1.8), (1.9) e (1.10) vimos que para um *tensor simétrico*, a componente R_{10} não contribui para interação sendo $R_{\ell, m} \neq 0$ para $\ell = 0$ e $\ell = 2$. Por sua vez a parte isotrópica $R_{00} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \text{Tr}\{R_{ij}\}$ é invariante por rotação, logo:

$$\mathcal{H}_S = C^\lambda \{R_{00}T_{00} + R_{20}(t)T_{20}(t')\}. \quad (2.9)$$

Para $R_{20}(t)$ no referencial do laboratório temos:

$$R_{20}(t) = \sum_{m'=-2}^{+2} \mathcal{D}_{m',0}^2(\Omega'') R_{2m'}(AMO), \quad (2.10)$$

onde Ω'' carrega a dependência temporal pois $\Omega'' = (0, \theta, \omega_r t)$. Utilizando-se das matrizes de rotação de Wigner, resulta:

$$\mathcal{H}_s = C^\lambda \{R_{00}T_{00} + T_{20} \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',0}^2(0, \theta, \omega_r t) R_{2m'}(AMO)\} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} &= C^\lambda \{R_{00}(AMO)T_{00} + T_{20} [\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)R_{20}(AMO) \\ &+ \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\theta (R_{21}(AMO) \exp(i\omega_r t) - R_{2,-1}(AMO) \exp(-i\omega_r t)) \\ &+ \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta (R_{22}(AMO) \exp(2i\omega_r t) + R_{2,-2}(AMO) \exp(-2i\omega_r t))]\} \quad (2.12) \end{aligned}$$

Sendo que $R_{2m}(AMO)$ pode ser diagonalizado, devido a uma rotação $\Omega' = (\alpha', \beta', \gamma')$ que leva o sistema da amostra para o sistema de eixos principais, resultando para as componentes do tensor:

$$R_{2m}(AMO) = \sum_{m'=-2}^{+2} \vartheta_{2m'} \exp(-im'\alpha') \mathcal{D}_{m',m}^2(\beta') \exp(-im\gamma') \quad (2.13)$$

onde $(\alpha', \beta', \gamma')$ são os ângulos de Euler que relacionam os eixos principais com o sistema dos eixos do rotor (AMO), conforme figuras (2.1) e (1.17).

Vimos que para o sistema de eixos principais, conforme (1.8), (1.9) e (1.10), resulta:

$$\vartheta_{2,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} (\delta_{cc} - \delta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta, \quad (2.14)$$

$$\vartheta_{2,\pm 1} = 0, \quad (2.15)$$

$$\vartheta_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{2}} (\delta_{aa} - \delta_{bb}) = \frac{1}{2} \delta \eta. \quad (2.16)$$

Utilizando-se agora desse resultado, vem de (2.10);

$$R_{20}(t) = \sum_m \left\{ \sum_{m'} \vartheta_{2,m'} \exp(-im'\alpha') \mathcal{D}_{m',m}^2(\beta') \exp(-im\gamma') \right\} \\ \times \exp(-im\omega_r t) \mathcal{D}_{m',0}^2(\theta). \quad (2.17)$$

Realizando-se as somatórias e substituindo-se os valores de $\vartheta_{2m'}$, lembrando-se também que a parte isotrópica de $R_{\ell,m}$ é dada por $\frac{1}{\sqrt{3}}\vartheta_{00} = R = \frac{1}{3}Tr R$, resulta para o Hamiltoniano secular (2.12):

$$\mathcal{H}_s = C^\lambda \left\{ RT_{00} + \sqrt{\frac{3}{2}} \delta T_{20} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta' - 1) + \frac{\eta}{2} \sin^2 \beta' \cos 2\gamma' \right] + \sqrt{\frac{3}{2}} \delta T_{20} \Lambda(t) \right\}, \quad (2.18)$$

onde:

$$\Lambda(t) = C_1 \cos \omega_r t + S_1 \sin \omega_r t + C_2 \cos 2\omega_r t + S_2 \sin 2\omega_r t \quad (2.19)$$

e por sua vez:

$$C_1 = \frac{1}{2} \sin 2\theta \sin \beta' [\cos \beta' (\eta \cos 2\gamma' - 3) \cos \alpha' - \eta \sin 2\gamma' \sin \alpha'], \quad (2.20)$$

$$S_1 = \frac{1}{2} \sin 2\theta \sin \beta' [\cos \beta' (3 - \eta \cos 2\gamma') \sin \alpha' - \eta \sin 2\gamma' \cos \alpha'], \quad (2.21)$$

$$C_2 = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left\{ \left[\frac{3}{2} \sin^2 \beta' + \frac{\eta}{2} \cos 2\gamma' (1 + \cos^2 \beta') \right] \cos 2\alpha' \right. \\ \left. - \eta \cos \beta' \sin 2\gamma' \sin 2\alpha' \right\}, \quad (2.22)$$

$$- \eta \cos \beta' \sin 2\gamma' \sin 2\alpha' \}, \quad (2.23)$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left\{ - \left[\frac{3}{2} \sin^2 \beta' + \frac{\eta}{2} \cos 2\gamma' (1 + \cos^2 \beta') \right] \sin 2\alpha' \right. \\ \left. - \eta \cos \beta' \sin 2\gamma' \cos 2\alpha' \right\}. \quad (2.24)$$

$$- \eta \cos \beta' \sin 2\gamma' \cos 2\alpha' \}. \quad (2.25)$$

Agora considerando-se o deslocamento químico anisotrópico, sendo as componentes de $T_{\ell m}$ dadas por:

$$T_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} I_z B_o, \quad (2.26)$$

$$T_{20} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z B_o, \quad (2.27)$$

de (2.18) resulta para um particular grupo k isocromático de spins nucleares:

$$\mathcal{H}_{S,DQ} = \gamma_k I_z B_o \left\{ \sigma + \delta_k \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta' - 1) + \frac{\eta_k}{2} \sin^2 \beta' \cos 2\gamma' \right] + \delta_k \Lambda_k(t) \right\}, \quad (2.28)$$

donde podemos obter a frequência desse grupo de spin k , dado por:

$$\begin{aligned} \omega(t) = & \omega_0 \left\{ \sigma + \delta_k \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \right. \\ & \left. \times \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta' - 1) + \frac{\eta_k}{2} \sin^2 \beta' \cos 2\gamma' \right] + \delta_k \Lambda_k(t) \right\}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Observe que $\omega(t)$ pode ser separada em duas partes:

$$\omega(t) = \bar{\omega} + \omega_0 \delta_k \Lambda_k(t), \quad (2.30)$$

$$\bar{\omega} = \omega_0 \left\{ \sigma + \delta_k \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta' - 1) \right] \times \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta' - 1) + \frac{\eta_k}{2} \sin^2 \beta' \cos 2\gamma' \right] \right\}. \quad (2.31)$$

Ainda considerando-se a interação de deslocamento químico, numa amostra em pó de maneira que na situação estacionária o espectro de cada espécie n , distintas quimicamente tenha o espectro de pó característico, conforme a figura (1.18) & (1.19). Para cada espécie n , temos k grupos de spin isocromáticos, resultando na situação de ângulo mágico:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cc,DQ}^{k,n} &= \gamma_n B_0 I_{zn} [\sigma_n + \delta_n \Lambda_{kn}(t)] \\ &= \omega_{kn}(t) I_{zn} \end{aligned} \quad (2.32)$$

onde:

$$\omega_{kn}(t) = \omega_0 \{ \sigma_n + \delta_n \Lambda_{kn} \}, \quad (2.33)$$

sendo:

$$\sigma_n = \frac{1}{3} [\sigma_{aa,n} + \sigma_{bb,n} + \sigma_{cc,n}], \quad (2.34)$$

$$\delta_n = \sigma_{cc,n} - \sigma_n. \quad (2.35)$$

Se a amostra gira lentamente, isto é $\omega_r \ll \omega_0 \delta_n$, o FID seguindo um pulso de $\frac{\pi}{2}$ decai rapidamente no tempo $\sim (\omega_0 \delta_n)^{-1}$, tal como no caso estacionário. Assim cada grupo k , tem sua magnetização inicialmente ao longo do eixo x do referencial que gira, resultando no tempo um deslocamento de $\phi_{kn}(t)$, dado por:

$$\begin{aligned} \phi_{kn}(t) &= \int_0^t \omega_{kn}(t') dt' \\ &= \omega_0 \sigma_n t + \omega_0 \delta_n \int_0^t \Lambda_{kn}(t') dt'. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Por sua vez o vetor magnetização relaxa com $\exp(-\frac{t}{T_2})$, mas ao mesmo tempo ele processa-se sobre o eixo z com uma frequência de "offset" ω_{kn} . Resulta que a ponta do vetor descreve um decaimento tipo saca-rolha, conforme figura (2.3). Experimentalmente detectamos a projeção de M sobre os planos y' e x' , que são dadas por:

$$M_{x'} = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \sin \phi_{kn} t, \quad (2.37)$$

$$M_{y'} = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos \phi_{kn} t. \quad (2.38)$$

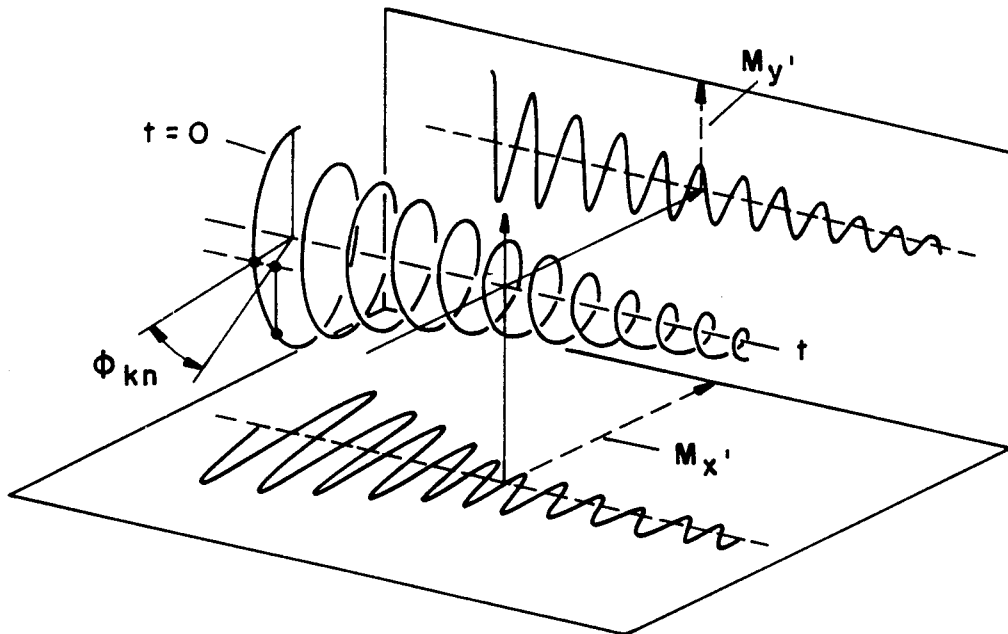


Figura 2.3: Decaimento e precessão da magnetização nuclear, seguido de um pulso, para um determinado grupo isocromático k de spins, pertencente a uma espécie química n .

Lembrando que um espectro consiste em mais de uma linha, o FID será a soma de todos esses decaimentos para cada linha, onde teremos n grupos de núcleos com vizinhanças quimicamente distintas e para cada grupo n temos k grupos isocromáticos de spins, representando k linhas distintas, conforme figura (2.4), resultando para o FID:

$$g(t) = \sum_n \sum_k p_n \exp(i\phi_{kn}(t)), \quad (2.39)$$

onde p_n representa a população das espécies n na amostra e $\exp(i\phi_{kn}(t))$ contém as dependências da magnetização com $\cos \phi_{kn}(t)$ e $\sin \phi_{kn}(t)$, sendo que o termo $\exp(-t/T_2)$ é desprezível, comparado com t pois T_2 é muito longo.

Combinando-se (2.39) e (2.36) resulta:

$$g(t) = \sum_n p_n \exp(i\omega_0 \sigma_n t) \sum_k \exp[i\omega_0 \delta_n \int_0^t \Lambda_{kn}(t') dt'] \quad (2.40)$$

De (2.40) vemos que o fator que precede a soma sobre k representa uma precessão uniforme do azimute no qual os sucessivos ecos são refocados, e é justamente o FID de uma amostra líquida, dado por $g_{In}(t)$:

$$g_{In}(t) = p_n \exp(i\omega_0 \sigma t). \quad (2.41)$$

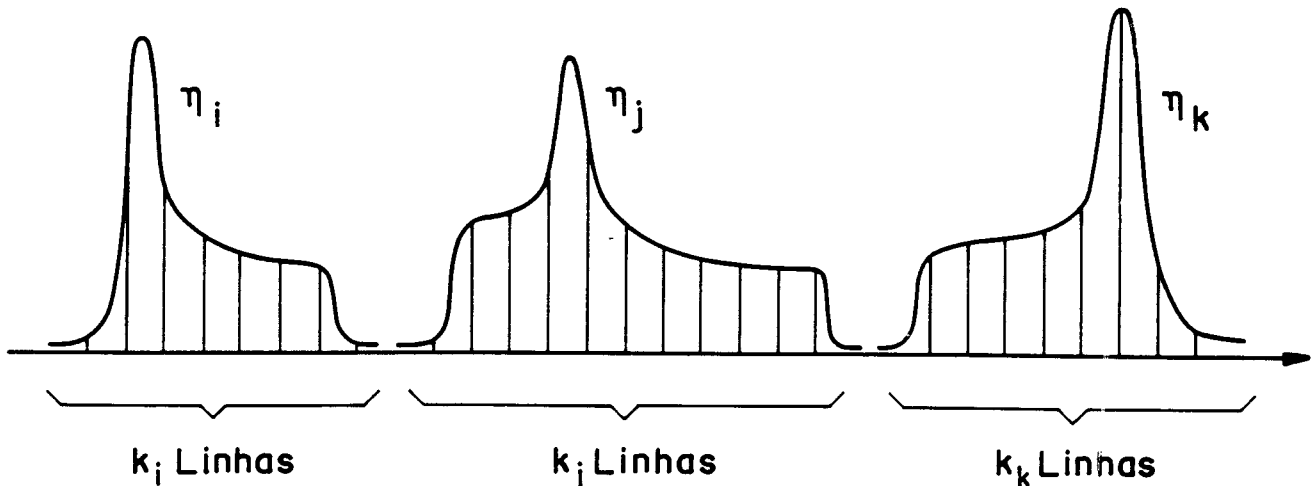


Figura 2.4: Representação de n grupos de spins distintos quimicamente com suas respectivas k linhas isocromáticas.

No que diz respeito a termo somado sobre k e n , observe que devido ao fato de Λ_{kn} ser puramente oscilatório resulta que a integral se anula para os valores $t = (\frac{2\pi}{\omega_r})p$, sendo p inteiro. Essa soma sobre k representa um Trem de Ecos com forma $g_{E_n}(t - p(\frac{2\pi}{\omega_r}))$, dado por:

$$g_{E_n}(t - p(\frac{2\pi}{\omega_r})) = \sum_k \exp(i\omega_0\delta_n \int_0^t \Lambda_{kn}(t') dt'). \quad (2.42)$$

Agora utilizando-se da função impulso para os vários $p\frac{2\pi}{\omega_r} = t$, dada por:

$$\mathfrak{S}(t - \frac{2\pi}{\omega_r}) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \delta(t - p(\frac{2\pi}{\omega_r})), \quad (2.43)$$

e da propriedade de reprodutividade do trem de eco, que é representado pelo produto de convolução² de g_E com $\mathfrak{S}(t - \frac{2\pi}{\omega_r})$:

$$g_{E_n}(t - p(\frac{2\pi}{\omega_r})) = \mathfrak{S}(t - \frac{2\pi}{\omega_r}) \otimes g_{E_n}(t), \quad (2.44)$$

²A Convolução de duas funções $x(t)$ e $h(t)$ é dada por:

$$y(t) = x(t) \otimes h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau)h(t - \tau) dt$$

ou

$$y(t) = x(t) \otimes h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)x(t - \tau) dt$$

$y(t)$ é dita Convolução de $x(t)$ e $h(t)$.

resulta de (2.44) & (2.41):

$$g(t) = \sum_n g_{In}(t) [\mathfrak{S}(t - \frac{2\pi}{\omega_r}) \otimes g_{En}(t)]. \quad (2.45)$$

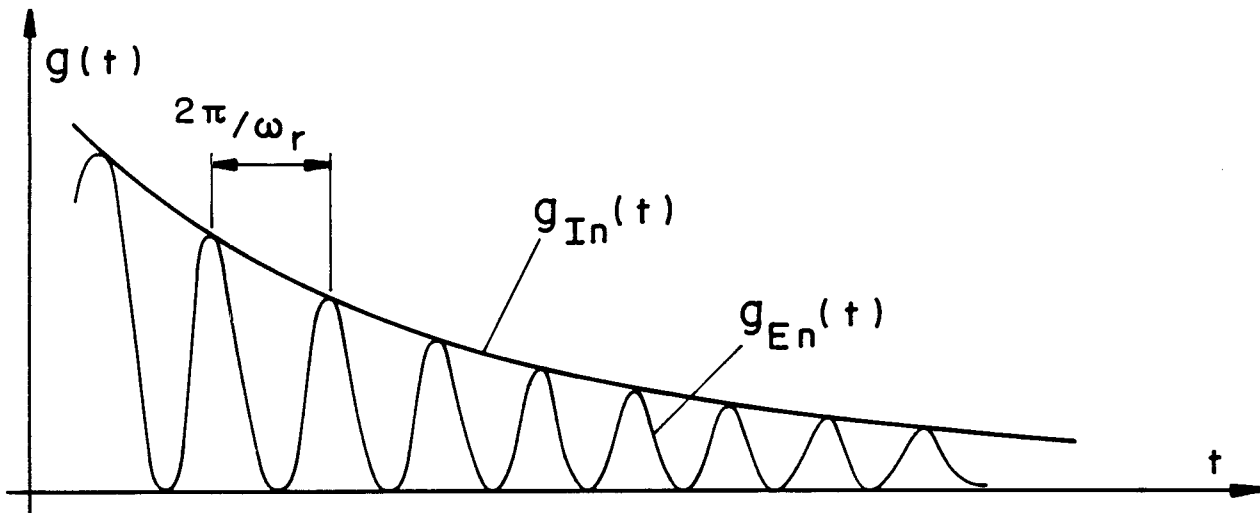


Figura 2.5: Trem de Ecos Rotacionais.

Note que temos para o FID, figura (2.5), uma parte $g_{In}(t)$ livre de anisotropias do deslocamento químico e a outra parte $[\mathfrak{S} \otimes g_{En}]$ responsável pelas anisotropias.

No espaço de frequência, figura (2.6), resulta da transformada de Fourier em $g(t)$:

$$g(\omega) = \omega_r \sum_n g_{In}(\omega) \otimes [\mathfrak{S}(\omega - \omega_r) \times g_{En}(\omega)], \quad (2.46)$$

onde utilizamo-nos dos Teoremas de Convolução³ e do fato de:

$$\mathfrak{F}\left(t - \frac{2\pi}{\omega_r}\right) \diamond \mathfrak{F}(\omega - \omega_r). \quad (2.47)$$

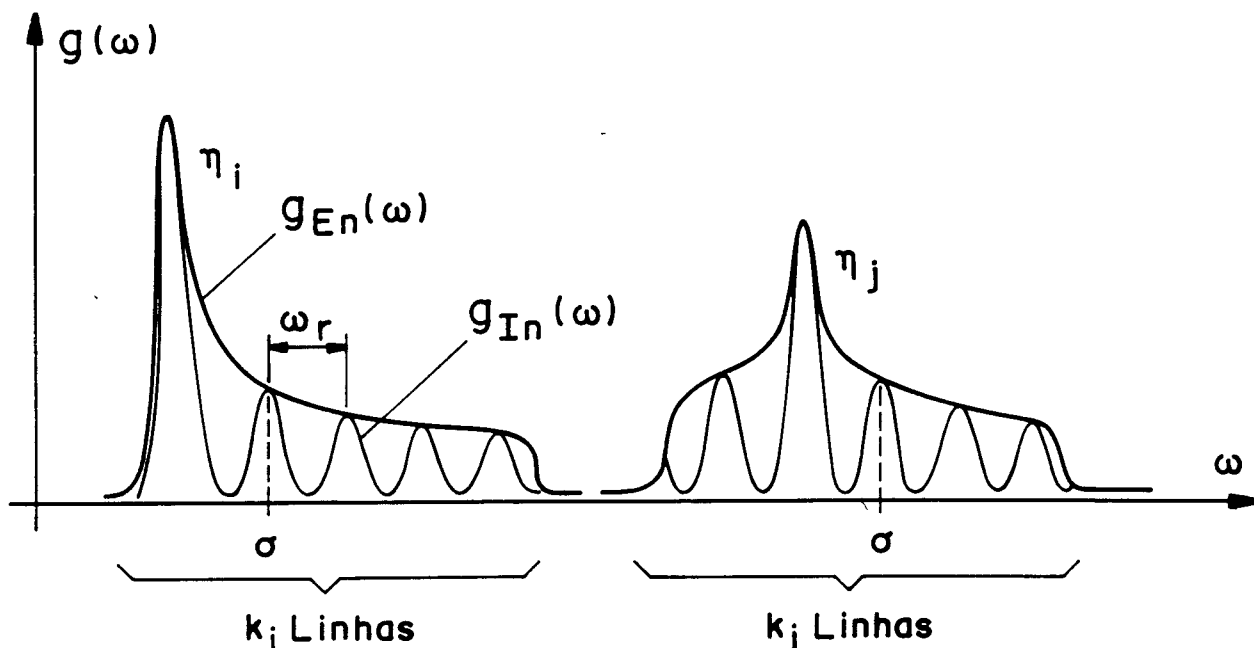


Figura 2.6: *Bandas Laterais.*

Observe que os fatores entre colchetes representam a transformada de Fourier de um eco rotacional amostrado num intervalo de ω_r , isto é, uma sequência de bandas laterais, sendo que cada sequência é uma série de réplicas da n -ésima linha $g_{In}(\omega)$ no espectro isotrópico.

3

Teorema 2.3.1 (Teorema da Convolução) Se $h(t)$ e $x(t)$ possuem transformadas de Fourier $H(\omega)$ e $X(\omega)$ respectivamente, então $h(t) \otimes x(t)$ possuem transformada de Fourier $H(\omega)X(\omega)$, resultando para o par de Transformada de Fourier (\diamond):

$$h(t) \otimes x(t) \diamond H(\omega)X(\omega).$$

Teorema 2.3.2 (Teorema da Convolução da frequência) Se a transformada de Fourier do produto $h(t) \times x(t)$ é igual à convolução $H(\omega) \otimes X(\omega)$, temos para o par de Transformadas:

$$h(t)x(t) \diamond H(\omega) \otimes X(\omega).$$

Bibliografia

- [1] E. R. Andrew, A. Bradbury and R. G. Eades, *Nature* **182**, 1659, (1958) e **183**, 1802, (1959).
- [2] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285 (1959).
- [3] P. Mansfield, D. Ware, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 133-135, (1966).
- [4] E. D. Ostroff, J. S. Waugh, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 1097-1098, (1966).
- [5] E. R. Andrew, W. S. Hinshaw, A. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 399-401 (1974).
- [6] E. R. Andrew, W. S. Hinshaw, M. G. Hutchins and A. Jasinski, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A364**, 553-567, (1978).
- [7] M. Matti Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **70**, 3300-3316, (1979).
- [8] J. Herfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **73**, 6021-6030, (1980).
- [9] E. Lippmaa, M. Alla, T. Tuherm, in *Magnetic Resonance and Related Phenomena: Proceedings of the XIX Congress Ampere*, pp. 113-118, Heidelberg, September 1976.
- [10] J. S. Waugh, M. M. Maricq, R. Cantor *J. Magn. Res.* **29**, 183-190, (1978).
- [11] R. Hentschel, J. Schlitter, H. Sillescu, H. S. Spiess, *J. Chem. Phys.* **68**, 56-66, (1978).
- [12] R. G. Griffin, in *International School of Physics "Enrico Fermi", Società Italiana di Fisica, Varenna (1986) - 2nd Course*.
- [13] E. R. Andrew, in *Philosophical Transactions of The Royal Society of London - Mathematical and Physical Sciences - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Solids*, **299**, 505-520, No 1452, (1981).
- [14] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids* (1983), Spring Verlag.
- [15] U. Haeberlen, *High Resolutions NMR in Solids* (1976), Academic Press.
- [16] N. Chandrakumar, S. Subramanian, *Modern Techniques in High Resolution FT-NMR* (1987), Spring-Verlag.

- [17] V. M. S. Gil, C. F. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear*, F. Calouste Gulbenkian, (1987).
- [18] D. Shaw, *Fourier Transform NMR Spectroscopy*, 2nd Edition, Elsevier, (1984).
- [19] E. O. Brigham, *The Fast Fourier Transform*, Prentice-Hall (1974).

Capítulo 3

Instrumentação Básica

3.1 Introdução

As técnicas para obtenção de informações sobre as propriedades microscópicas da matéria são vastas. A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução baseada na transformada de Fourier (TF) vem desde o ano 66¹, ocupando um papel importante dentre essas técnicas. Esse método espectroscópico permite-nos obter medidas de pequenas diferenças de energia que refletem em pequenas diferenças na estrutura molecular da amostra.

Separações da ordem de 0.1 Hz podem ser medidas, correspondendo a diferenças de energia da ordem de 10^{-13} *Joule/Mol*. Além dessas informações detalhadas da estrutura molecular podemos obter também informações a respeito de tempo de relaxação spin-rede que resulta em informações da cinética e movimento molecular.

A espectroscopia por RMN é constituída basicamente por:

- Magneto, para estabelecer uma condição inicial à nossa amostra, que é um campo magnético B_0 , o mais estável e homogêneo possível.
- Fonte de radiofrequência para excitação do sistema de spins.
- Desacoplador.
- Sistema de detecção e registro para que possamos adquirir e processar os resultados obtidos.

O diagrama de blocos de nosso espectrômetro está esquematizado na figura 3.1.

¹Surgimento dos espectrometros comerciais, Ernst & Anderson, [2].

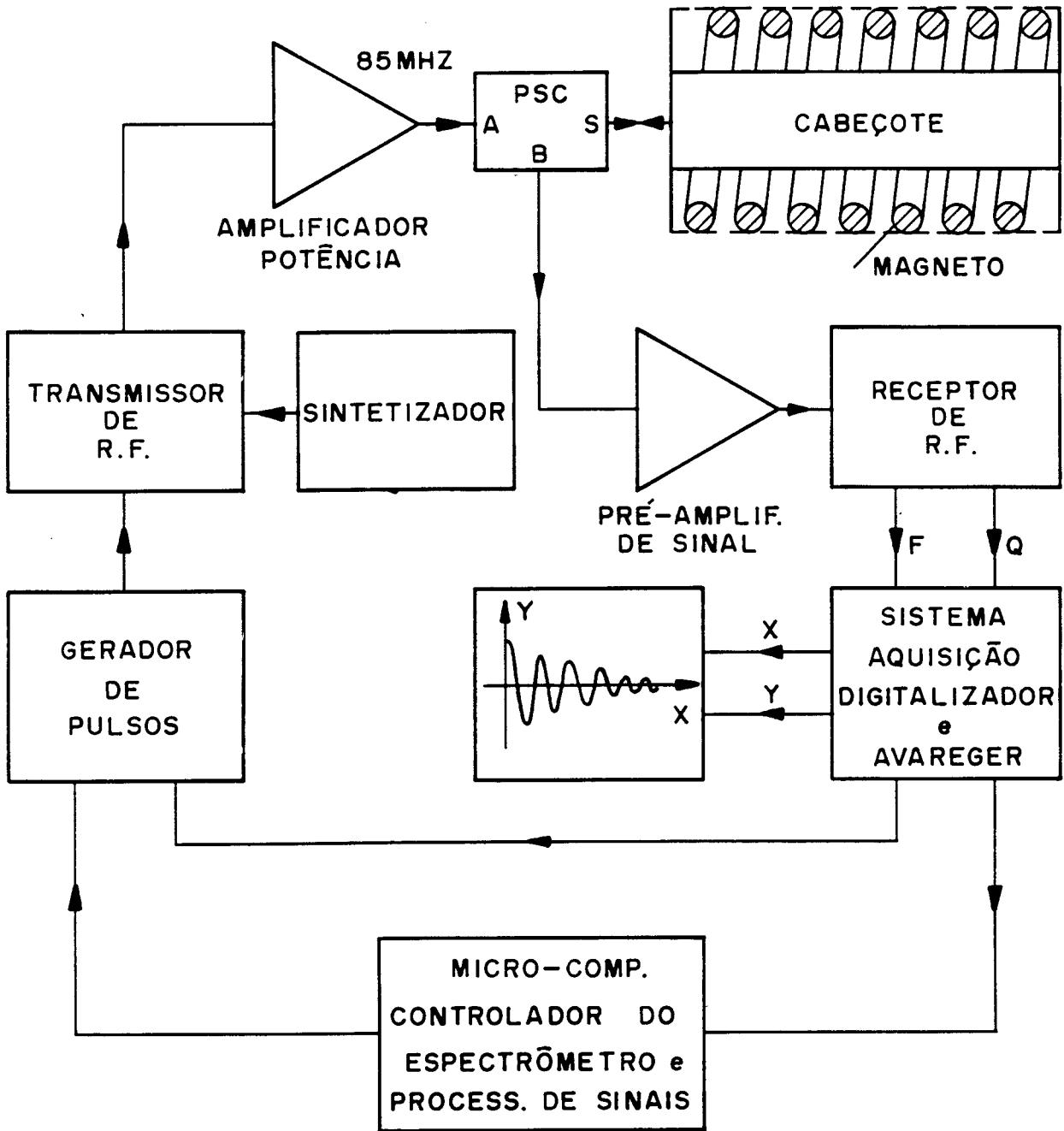


Figura 3.1: Diagrama de bloco do espectrômetro.

3.2 O Magneto

O magneto do nosso espectrômetro é um magneto supercondutor solenoidal (*OXFORD 85/310HR*), que possui as seguintes especificações:

- Campo magnético de 2.0 T (85 MHz).
- Estabilidade de campo de 0.1 ppm/hora.
- homogeneidade de campo até 0.25ppm, isso para uma esfera de diâmetro de 20 mm.
- Sete bobinas de homogeneização de campo supercondutoras, responsáveis pelas ordens de correção:

$$X, Y, Z, ZX, ZY, XY, \text{ e } (X^2 - Y^2).$$

- Quinze bobinas de homogeneização de campo à temperatura ambiente, responsáveis pelas ordens de correção:

$$\begin{aligned} &Z_0, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, X, Y, \\ &ZX, ZY, XY, ZX, ZY, \\ &ZXY, Z(X^2 - Y^2), (X^2 - Y_2). \end{aligned}$$

- Diâmetro útil de 310 mm.
- Comprimento útil de 947 mm.

3.3 Fonte de Radiação

Utilizamos como fonte de rádio-freqüência um cristal de alta estabilidade, que é parte principal dum sintetizador de RF (*WAVETEK - 5120A*), que fornece sinal para modulação e referência na detecção. Este aparelho é capaz de gerar sinais de 500 Hz a 160 MHz, ajustáveis em passos de 0.001 Hz.

Os sinais provenientes deste sintetizador entram no transmissor o qual é capaz de prover pulsos de RF retangulares de curta duração (microsegundos) previamente programados, controlados pelo gerador de eventos. Tal transmissor também fornece sinais contínuos em fase e quadratura ($0^\circ, 90^\circ$), utilizados como referência no receptor de sinais de RMN.

Os pulsos vindos do transmissor são amplificados por um amplificador de RF (*AMPLIFIER RESEARCH - 200L*). Esses, depois de amplificados, passam por um duplexador que resulta numa isolação entre transmissor de RF e o receptor de sinais de RMN. Tal duplexador tem por função dirigir ao ressoador os pulsos de potência de RF, produzidos pelo transmissor (capaz de gerar potência pulsada de 700 W), na fase de excitação e por sua vez dirigir os sinais pela amostra no ressoador ao receptor de sinais na fase de recepção.

Esses sinais de RMN gerados pela amostra são amplificados depois de passarem pelo duplexador tornando-se adequados à demodulação no receptor.

3.4 Recepção do Sinal

O receptor dos sinais gerados pela amostra é dividido em três fases distintas: *amplificação de RF, demodulação, filtragem de áudio (passa-baixas até 300 KHz)*, essas duas últimas, duais. O sinal demodulado é dirigido para o sistema de digitalização, promediação e visualização num monitor XY. Posteriormente o sinal pode ser enviado a um microcomputador para ser processado.

3.5 Sistema de Controle

Utilizamos para controlar toda essa dinâmica de aquisição e radiação um gerador de eventos, que foi desenvolvido em nosso laboratório [1]. Esse por sua vez gera os diferentes intervalos de tempos necessários nas sequências de pulsos que controlam o sincronismo do experimento. Observe que o gerador de eventos controla praticamente todos os componentes de um espectrômetro.

Esse gerador é capaz de produzir pulsos com estreita relação de sincronismo entre si em 8 canais independentes. O número de eventos em uma sequência pode chegar a 16, podendo qualquer parte da sequência ser repetida até 999 vezes.

Sua programação é feita através do microcomputador por meio de uma linha serial.

3.6 Cabeçote de RMN

O cabeçote que utilizamos para espectroscopia de alta resolução em sólidos possui duas partes distintas: sonda de RF e Rotores para rotação da amostra em torno do ângulo mágico

Discutiremos neste capítulo, a sonda de RF, ficando a parte da rotação da amostra, que diz respeito à técnica que implementamos, num capítulo à parte.

A sonda de RF que utilizamos em nosso cabeçote é constituída de uma bobina solenoidal, contendo no seu interior, a amostra para excitação dos núcleos atômicos e posteriormente captar o sinal de RF proveniente da amostra. Aplicamos sobre essa bobina uma corrente alternada com frequência idêntica a de Larmor e intensidade suficiente o bastante para tirarmos a magnetização da direção ao longo do campo estático, isto é de sua posição de equilíbrio.

Além dessa bobina, o circuito do nosso cabeçote é constituído de capacitores, resultando num circuito ressonante; assim podemos intensificar o valor do campo de RF produzido pela bobina. Sabendo-se que a impedância padrão dos equipamentos de RF é de 50Ω , procuramos estabelecer através do circuito que montamos um casamento de

impedâncias pois a amostra (carga) que queremos excitar está dentro de um solenóide, isto é, uma indutância.

Tal circuito é representado pela figura 3.2, onde vemos um capacitor em série C_s e um em paralelo C_p com a bobina L. Observe que podemos com a variação de C_s controlar a impedância e com C_p controlar a sintonia do circuito. Tais capacitâncias são calculadas por:

$$C_s = [(Q\omega L - R_0)R_0\omega^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

$$C_p = \frac{QR_0\omega C_s - 1}{QR_0\omega^3 C_s L} \quad (3.2)$$

onde a indutância L e seu fator de qualidade Q^2 , são determinados experimentalmente por um medidor de fator de qualidade (HEWLETT-PACKARD - 260A), e por sua vez $R_0 = 50\Omega$ que é a impedância padrão do equipamento e ω , a frequência de ressonância do circuito, que deve ser igual à frequência de ressonância dos núcleos — Larmor $\omega = \gamma B_0$.

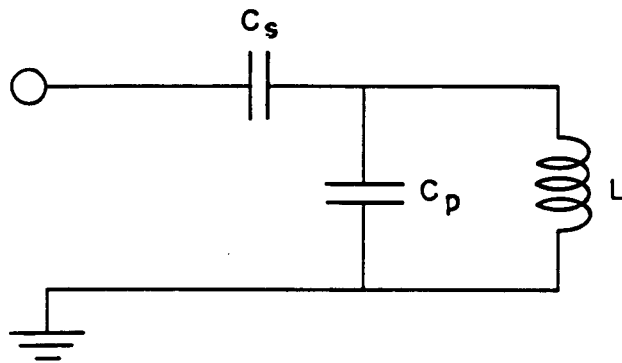


Figura 3.2: Circuito de RF, para excitação dos núcleos atômicos e detecção de sinal.

Nesse nosso cabeçote utilizamos a mesma bobina de excitação como bobina de detecção de sinal.

3.7 Cálculos para a Sonda de RF

Quando nos propomos a construir cabeçotes de RMN, temos que levar em conta vários fatores. Um deles é quanto à dimensão da amostra que será alojada no interior da bobina. Isso vem do fato que o campo de RF, B_1 , produzido pela bobina é dado por Clarck [9] como:

² $Q = \omega \frac{L}{R}$, onde L e R são a indutância e a resistência da bobina.

$$B_1 \cong 3\left(\frac{PQ}{V\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

onde P é a potência de RF transmitida em watts ao circuito, Q é o fator de qualidade do indutor, μ é a frequência de Larmor em MHz e V o volume da bobina em cm^3 .

Observe que Q pode ser feito grande para minimizar a resistência e maximizar a indutância para uma dada frequência de ressonância ω . Isto maximiza B_1 durante o pulso e incrementa a sensibilidade do sinal de RMN.

O volume da amostra V alojada na bobina deverá ser pequeno para maximizar B_1 . Porém a relação sinal/ruído (S/R) é proporcional ao número de núcleos da amostra e ao quadrado do fator de preenchimento. Disso resulta a necessidade de uma dimensão adequada para a bobina de acordo com a quantidade média da amostra que se utiliza.

Além desse fator geométrico, precisamos levar em conta que a frequência de auto ressonância³ da bobina não pode ser próxima a frequência de trabalho de 85 MHz, e por sua vez a bobina tem que se adaptar ao nosso sistema de rotação. Estes fatores levam-nos a trabalhar com fio de cobre fino e com uma bobina com poucas voltas.

Para se obter uma bobina com Q grande e boa homogeneidade de campo utilizamo-nos de parâmetros técnicos estabelecidos pela experiência em construção de bobinas:

- Utilizamo-nos de bobinas solenoidais com o comprimento correspondendo a cerca de 70% do seu diâmetro [4], figura 3.3.
- A distância entre duas espiras deve ser no mínimo igual ao triplo do raio dos condutores [7], figura 3.3.

Para calcular o número de voltas necessárias para uma determinada indutância L , temos de Landee [8]:

$$L = \frac{4n^2 a^2}{7a + 8g}, \quad (3.4)$$

onde a e g estão representados na figura 3.3. Observe que (3.4) é uma fórmula que ajuda a estimar o número de voltas, porém o número exato tem que ser obtida empiricamente.

O valores de Q , C_L e ω_T (frequência de trabalho) são obtidos pelo Q -meter, donde obtemos os vários valores de Q em função de ω_T , podendo-se estimar o valor de Q para f_0 e por sua vez, obtemos o valor de L da condição de sintonia:

$$LC_L\omega_T^2 = 1. \quad (3.5)$$

Utilizando-se de (3.1) e (3.2) obtemos os valores de C_p e C_s , conforme está apresentada na tabela 3.1. Para obtermos esses resultados utilizamo-nos dos valores de Q , L e do fato de que nosso espectrômetro possui um campo de 2 tesla, resultando numa frequência de ressonância para H^1 de aproximadamente 85.24 MHz.

³frequência de Auto Ressonância: frequência na qual a bobina ressoa com sua própria capacitância distribuída.

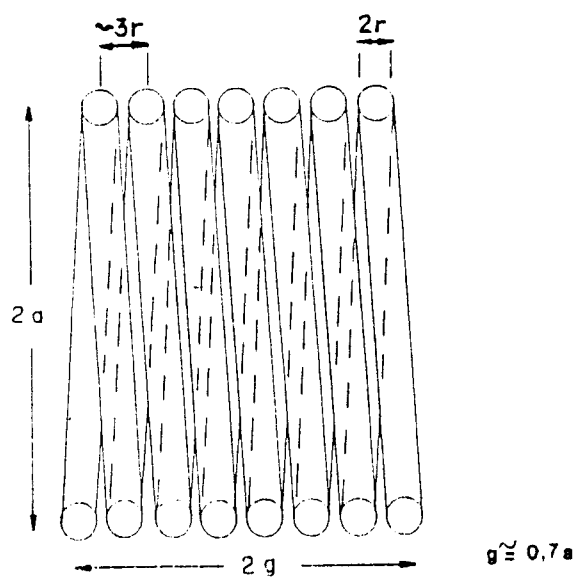


Figura 3.3: Geometria "Ótima" para bobinas solenoidais.

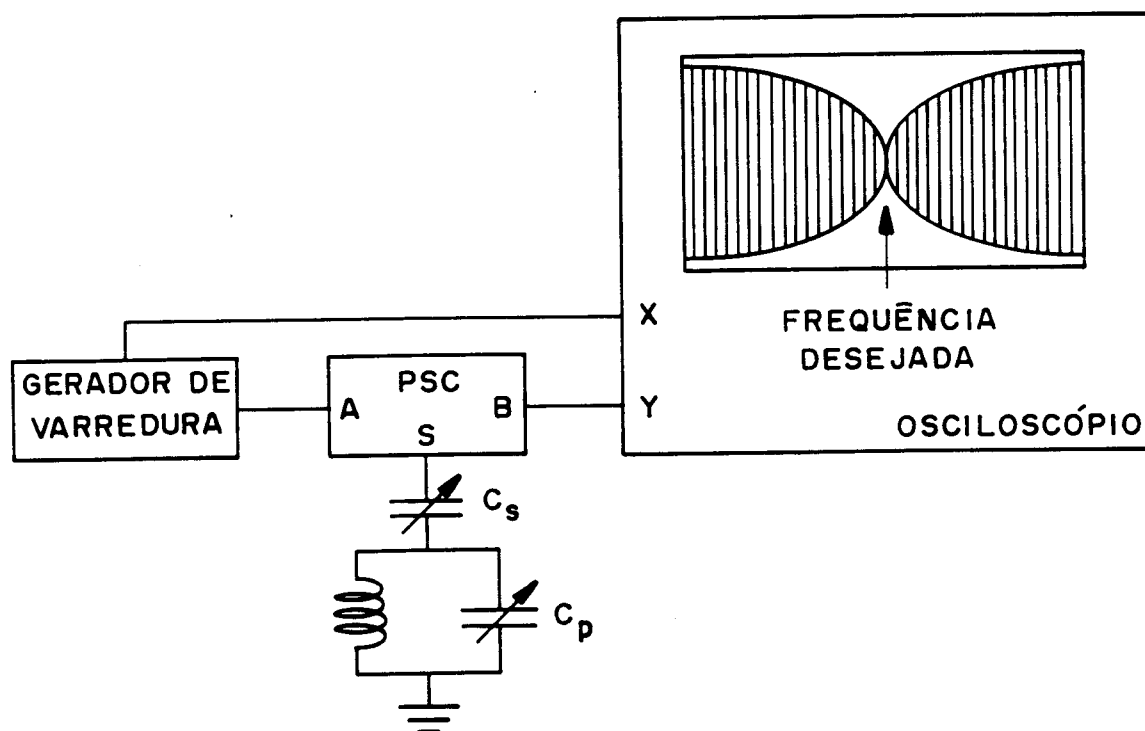


Figura 3.4: Condição de Sintonização.

Bobina	Q	L [νh]	C_s [pF]	C_p [pF]	Capacitor Utilizado
1	90.0	0.7	1.5	3.3	0.8 pF \leftrightarrow 10 pF
2	95.5	0.8	1.3	2.5	0.8 pF \leftrightarrow 10 pF

Tabela 3.1: Valores de C_s e C_p obtidos para nosso cabeçote.

Um outro fator que deve ser levado em conta são os ruídos produzidos pela sonda. A microfonia é um dos ruídos que devem ser evitados, isto é vibrações mecânicas da sonda que afetam o sinal. Por isso é necessária uma boa fixação da bobina de RF e de outros componentes, mesmo porque a nossa amostra estará girando, fato que é propício a provocar vibrações e também durante o pulso, uma corrente flui na bobina, essa por sua vez imersa no campo magnético externo B_0 , resultando em grandes forças sobre a bobina causando vibrações mecânicas, resultando em ruídos que se evidenciam após aplicação dos pulsos.

Tais vibrações podem modular a capacitância existente entre a bobina e a própria estrutura da sonda, resultando numa sintonia degenerada. Ainda devemos estar seguros de que as soldas estão bem feitas. Soldas mal feitas resultam numa degradação do sinal de RMN.

Os equipamentos que fazem parte da sonda de RF, também devem ser protegidos pois no cabeçote de RMN manipulamos potências de RF que podem variar de dezenas à centenas de watts. Para evitar faiscamentos e deteriorização dos pulsos de RF os circuitos de RF devem ser cuidadosamente confeccionados.

Um outro fato ainda que deve ser levado em conta, é a não utilização de materiais que possuam o núcleo que estamos interessados em excitar, na construção do cabeçote e seus componentes. Em nosso cabeçote utilizamo-nos de alumínio na estrutura externa e de suporte, por ser um material não magnético, servindo de blindagem de sinais externos a sonda aterrada adequadamente. Quanto ao suporte para nossa bobina de RF, utilizamo-nos de TEFLON e DELRIN⁴. Sua construção será discutida detalhadamente no capítulo que descreve a construções de rotores para a técnica de ângulo mágico.

3.8 Montagem da Sonda de RMN

Nosso circuito, figura 3.2, depois de calculado é montado sobre suas bases circulares de alumínio, sendo que o cilindro estabelecido por essas duas bases é separado em quatro partes por duas chapas de alumínio, conforme a figura 3.7.

Com essa separação estamos aptos a instalar os circuitos de RF, em compartimentos separados e blindados eletromagneticamente entre si, de modo a evitar o acoplamento mútuo entre cada circuito. No caso estamos interessados somente no núcleo de H^1 e utilizamo-nos somente de uma parte para instalação do circuito de RF. Porém, a estrutura da sonda fica apta a ser utilizada para futuras instalações de outros circuitos quando

⁴DELRIN é nome de marca registrada da E. I. Dupont DeNemours Co. para a resina de poliamida.

quisermos, por exemplo, trabalhar com dupla ressonância.

Essas bases cilíndricas de suporte e blindagem do circuito de RF são adaptadas num tubo de alumínio de 12 cm de diâmetro, que também serve de suporte e blindagem geral, figura 3.7. Por sua vez, esse tubo de alumínio possui anéis de acrílico que servem como suporte para sua fixação no magneto; além desses anéis, possui uma flange de alumínio em uma de suas extremidades, que é fixada ao magneto por parafusos metálicos, que atuam também como terra comum entre o cabeçote e o magneto. Na extremidade oposta possui uma tampa de alumínio que além de blindagem, serve de suporte para "portas laterais", que nada mais são que duas tampas semi-cilíndricas que podem ser retiradas quando for necessária a troca de amostra ou manutenção, figura 3.5; além dessa função, esta tampa de alumínio serve como sustentação de uma barra de fenolite, que é eixo de uma engrenagem diferencial que serve para ajuste do ângulo mágico e também como suporte para o bocal de alimentação de ar comprimido do rotor, figura 3.6.

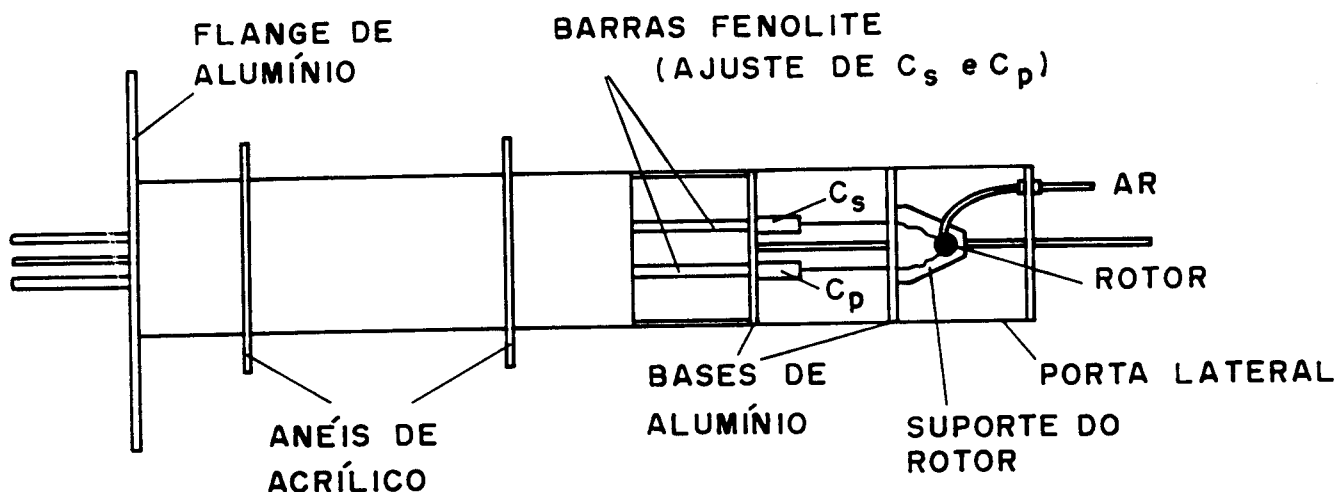


Figura 3.5: Aspecto geral do cabeçote de RMN.

Também utilizamos-nos de barras de fenolite para ajustar os capacitores variáveis, que são fixadas nos próprios capacitores e na flange de fixação de alumínio, figura 3.7. Todas as barras possuem travas de segurança para evitar que os capacitores saiam da sintonia.

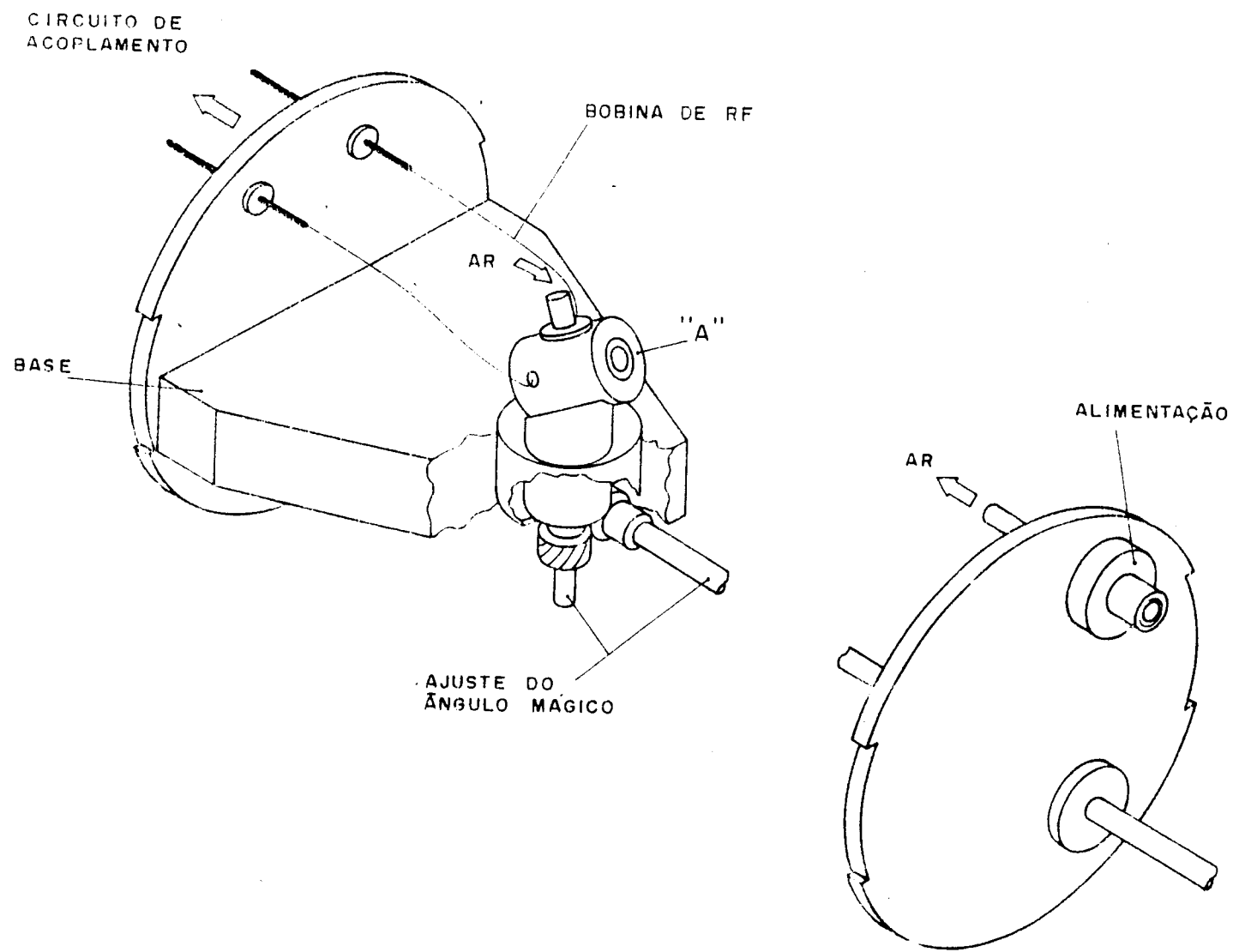


Figura 3.6: Aspecto geral do sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

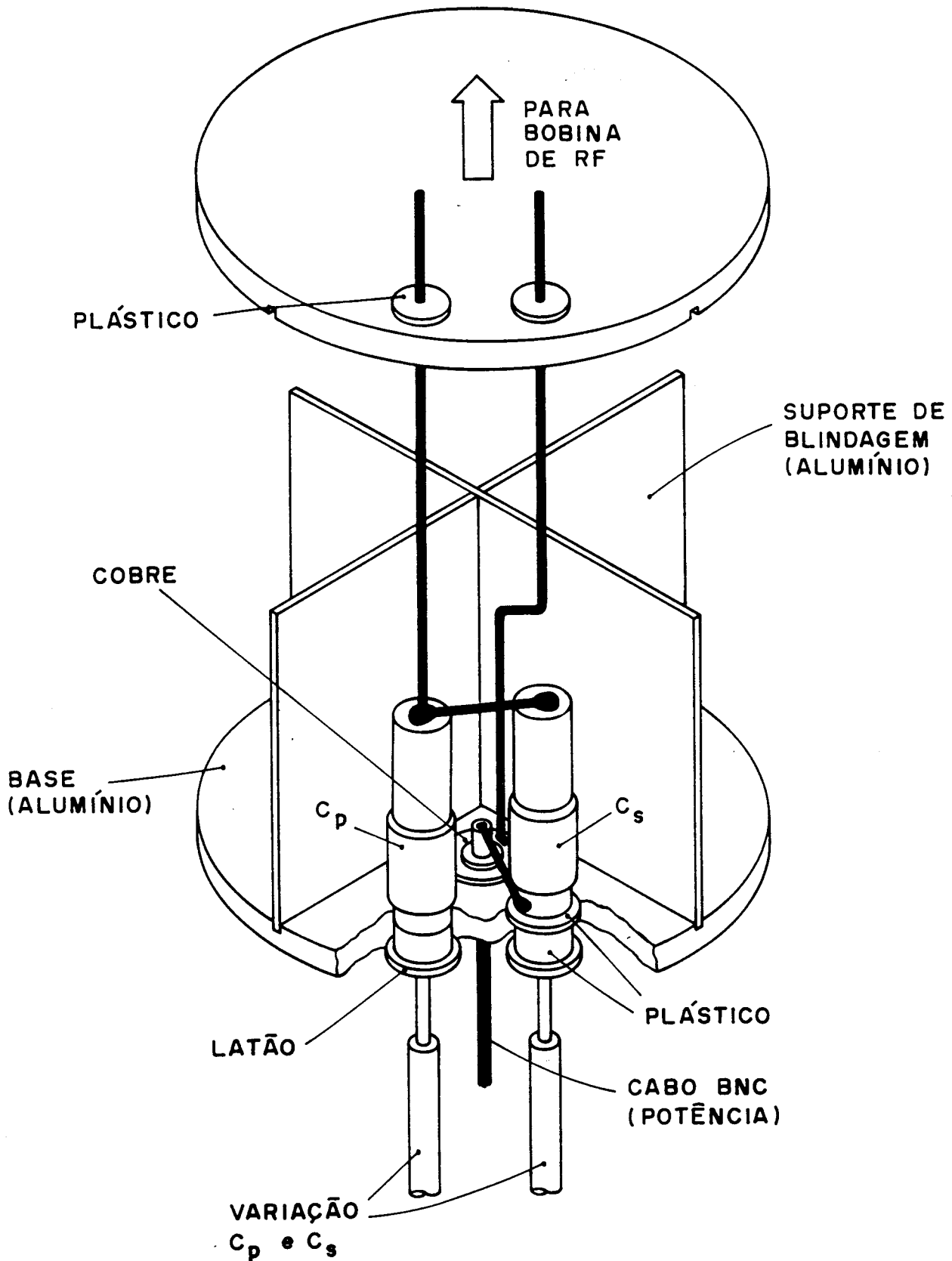


Figura 3.7: Representação dos compartimentos onde montamos nosso circuito de RF.

Bibliografia

- [1] M. S. Veludo de Paiva, *Construção de um Gerador de Pulsos Programáveis para experiência de RMN Pulsada* — Tese de Mestrado DFCM - IFQSC - USP (1983).
- [2] R. R. Ernst and W. A. Anderson, *The Review of Scientific Instruments*, **37**, number 1, 93 -102, January 66.
- [3] D. I. Hoult, R. E. Richards, *The signal-to-noise Ratio of NMR Experiment*, *J. Mag. Res.* **24**, 71-85 (1986).
- [4] D. I. Hoult, P. C. Loutebur, *Sensitivity of Zegmatografic Experiment Involving Human Samples*, *J. Mag. Res.*, **34**, 425-433, (1970).
- [5] Manual da Bruker - "*High Resolution NMR of Solids*".
- [6] T. J. Bonagamba, Relatório de período probatório 88/90, Projeto: Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN.
- [7] F. E. Terman, *Electronic and Radio Enginneering*.
- [8] R. W. Landee, D. C. Davis and A. P. Albrecht, *The Electronic Designers' Handbook*, MacGraw Hill Book Co., N.York, 1957.
- [9] W. G. Clarck, *Pulsed Nuclear Resonance Apparatus*, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 316-333 (1964).
- [10] E. R. Andrew, W. S. Hinshaw, M. G. Hutchins and A. Jasinski, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A364**, 553-567, (1978).
- [11] M. Matti Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **70**, 3300-3316, (1979).
- [12] J. Herfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **73**, 6021-6030, (1980).
- [13] E. Lippmaa, M. Alla, T. Tuherm, in *Magnetic Resonance and Related Phenomena: Proceedings of the XIX Congress Ampere*, pp. 113-118, Heidelberg, September 1976.
- [14] J. S. Waugh, M. M. Maricq, R. Cantor *J. Magn. Res.* **29**, 183-190, (1978).
- [15] R. Hentschel, J. Schlitter, H. Sillescu, H. S. Spiess, *J. Chem. Phys.* **68**, 56-66, (1978).

- [16] R. G. Griffin, in *International School of Physics "Enrico Fermi", Società Italiana di Fisica, Varenna (1986) - 2nd Course*.
- [17] E. R. Andrew, in *Philosophical Transactions of The Royal Society of London - Mathematical and Physical Sciences - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Solids*, **299**, 505-520, No 1452, (1981).
- [18] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids* (1983), Spring Verlag.
- [19] U. Haeberlen, *High Resolutions NMR in Solids* (1976), Academic Press.
- [20] N. Chandrakumar, S. Subramanian, *Modern Techniques in High Resolution FT-NMR* (1987), Spring-Verlag.
- [21] V. M. S. Gil, C. F. Geraldés, *Ressonância Magnética Nuclear*, F. Calouste Gulbenkian, (1987).
- [22] D. Shaw, *Fourier Transform NMR Spectroscopy*, 2nd Edition, Elsevier, (1984).
- [23] E. O. Brigham, *The Fast Fourier Transform*, Prattice-Hall (1974).

Capítulo 4

Sistema de Rotação da Amostra

4.1 Introdução

Quando nos propomos a construir um sistema de rotação para girar nossa amostra para espectroscopia em sólidos por RMN, levamos em conta a necessidade de rotores com operação em alta rotação e alta estabilidade. Tais necessidades leva-nos a utilizarmos rotores lubrificados a ar, isto é *Mancais Aerostáticos*, pelo seu excelente desempenho devido, ao seu baixo nível de ruído e atrito praticamente nulo.

Esses mancais aerostáticos podem ainda ser utilizados com grande variação de temperatura tornando-se eficientes para experimentos que necessitam de tais variações. Porém, faz-se necessário levar em conta que para tais projetos com mancais aerostáticos, requer-se um projeto cuidadoso para evitar-se vibrações devido à compressibilidade do ar; isso impõe extrema precisão e estabilidade de dimensões limitando-nos na escolha de materiais.

A utilização de mancais lubrificados a óleo não é satisfatório pois um grande fluxo de óleo de baixa viscosidade seria requerida para evitar um calor excessivo na superfície do mancal; além do mais, um sistema de recuperação do óleo é inconveniente levando-se em conta os vínculos de um experimento de RMN.

Historicamente tais rotores utilizados em espectroscopia por RMN, podem ser divididos em dois tipos: os de *Andrew* [2] — que emprega uma superfície de ar do mancal e da turbina cônicos — e os posteriores que utilizam-se de sistemas cilíndricos com sistema de mancal e propulsão separados. Os sistemas de rotação de *Andrew* são fáceis de serem fabricados, porém, não é possível de se otimizar conjuntamente a eficiência de propulsão e a estabilidade de tais rotores, principalmente com amostras inhomogêneas em alta rotação.

Por isso, em nosso projeto, utilizamo-nos de rotores com sistema de propulsão e mancal separados, conforme *Doty & Ellis* [1], que possuem duas partes fundamentais: o *Mancal de Sustentação e Lubrificação do Rotor* e *Sistema de Propulsão do Rotor*, que iremos discutir separadamente nas próximas seções.

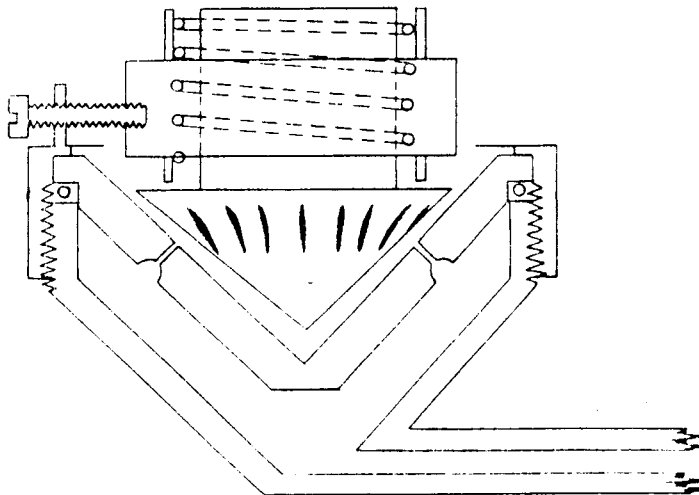


Figura 4.1: Sistema de rotação da amostra de Andrew et al (1969), fonte: [3].

4.2 Mancais Aerostáticos Radiais

A característica principal de um mancal é a rigidez da película de fluido que escoo entre as duas superfícies que determinam o mancal, figura (4.2). Essas películas são mantidas numa determinada pressão de sustentação devido a uma fonte de alimentação externa com pressão constante.

Observe que o furo de diâmetro d (restritor) possui um papel fundamental, que é controlar a vazão de ar entre a fonte de alimentação e a folga (h) do mancal, controlando assim sua rigidez. Segundo Powell [4] a rigidez (K) [N/m] dos mancais é dado por:

$$K \propto \frac{W_c}{h} \quad (4.1)$$

sendo W_c a carga, que é fixa, necessitamos para aumentar a rigidez de nosso mancal, diminuir a folga (h). Observe que a carga W que o mancal deve suportar devido à gravidade e impulsos das aletas propulsoras é insignificante perto da carga radial W_r produzida devido ao empacotamento assimétrico da amostra. Considerando-se uma amostra com uma quantidade de massa desbalanceada (m_a) que encontra-se num raio r e com uma velocidade angular ω , resulta da segunda lei de Newton para W_r :

$$W_r = m_a \omega^2 r. \quad (4.2)$$

Para uma amostra em pó bem empacotada, m_a é em torno de 1% da massa total da amostra, enquanto para uma amostra que seja um polímero granular temos que m_a é em torno de 10% da massa total da amostra. Um exemplo, uma amostra de um grama ($m_a = 0.01 \text{ g}$) num raio médio de 4mm e com uma velocidade angular de 3.2 kHz, resulta numa carga de 16.7 N ! (1.6 kg para $g = 10 \text{ m/s}^2$), observe que $W_r \gg W_c$.

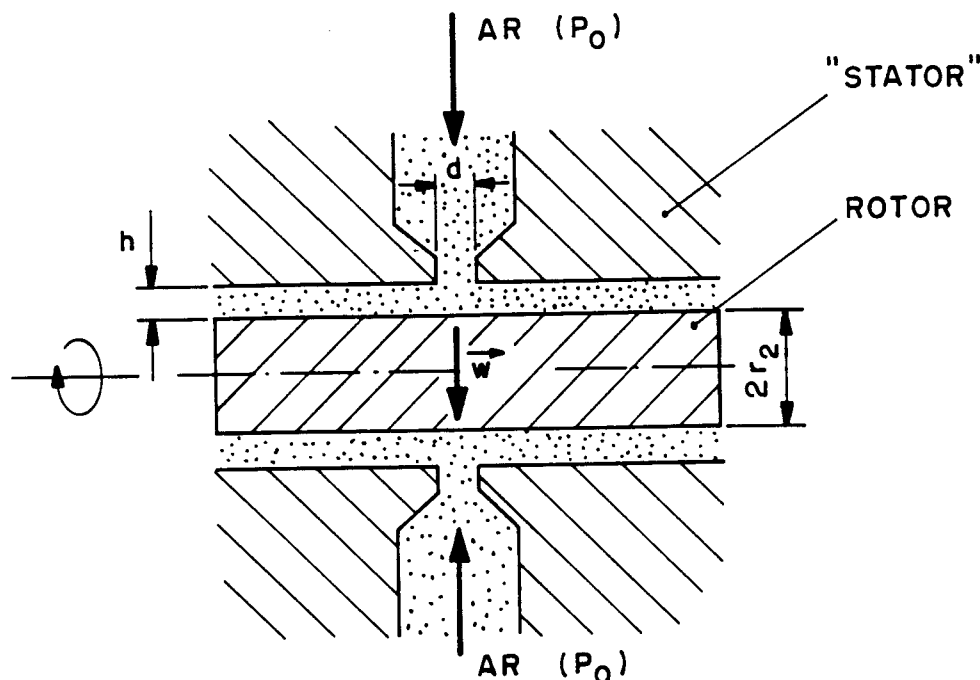


Figura 4.2: Mancal aerostático.

Precisamos então dimensionar nosso mancal e por sua vez sua folga (h), levando-se em conta que tais mancais precisam ter uma capacidade pelo menos igual à carga radial W_r . Segundo *Doty & Ellis* [1], uma folga radial ótima (h) é dada por:

$$h \simeq \left[\frac{7000 \mu^2 r_2}{c^2 \rho^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.3)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica do gás, $\mu_{ar} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ dyns/cm}^2$, c é a velocidade do som¹, ρ é a densidade do gás, $\rho_{ar} = 0.0754 \text{ lb/ft}$ a 20°C e r_2 é o raio do rotor, figura (4.2). Esta quantidade é aproximadamente $2.0 \times 10^{-3} \text{ mm}$ para um rotor de 6.0 mm de diâmetro com ar numa pressão de $\approx 3.0 \text{ atm}^2$. Apesar dessa aproximação para a folga (h), é aconselhável, sempre que possível, trabalhar com a menor folga possível, assim teremos um aumento da rigidez dos mancais.

Um outro fator experimental que devemos levar em conta é o fato da velocidade máxima praticável do rotor ser aproximadamente $0.5c$, resultando uma frequência máxima

¹Velocidade do som:

$$c = \left[\frac{\gamma p}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}}$$

onde p é a pressão, γ a razão de calor específico do gás, $\gamma = 1.41$ para o gás diatômico.

²Essas dimensões são do nosso projeto.

(f_{max}) dada por:

$$f_{max} \simeq 0.08 \frac{c}{r_2}. \quad (4.4)$$

Para estimarmos o diâmetro do furo de alimentação do mancal (d), assumimos uma pressão de trabalho de 3 atm, um comprimento do furo desprezível e também desprezamos os efeitos inerciais em torno do furo, resultando:

$$d \sim \left[2.8 \frac{h^3}{c} \right]^{\frac{1}{2}} \times 10^4. \quad (4.5)$$

Para o nosso rotor de diâmetro de 6 mm isso resulta $d \sim 0.01mm$. Nessa aproximação ignoramos as perdas devido a viscosidade e turbulência no e em volta do furo de alimentação e assumimos também um fluxo irrotacional. Levando-se em conta essas perdas sugere-se o aumento de 10–30% no raio desse furo. Uma maneira de auxiliar o escoamento de ar nesses furos de alimentação é através de “rebaixos” construídos nas entradas desses furos.

4.3 Turbina

No projeto de rotores outro tópico que deve ser levado em conta é o sistema de propulsão dos rotores. Uma maneira ilustrativa do princípio de propulsão do rotor é mostrada na figura (4.3), onde a propulsão é realizada pelo jato de ar em alta velocidade que incide sobre as aletas. Esses jatos de ar são alimentados por uma fonte externa de ar comprimido em alta pressão.

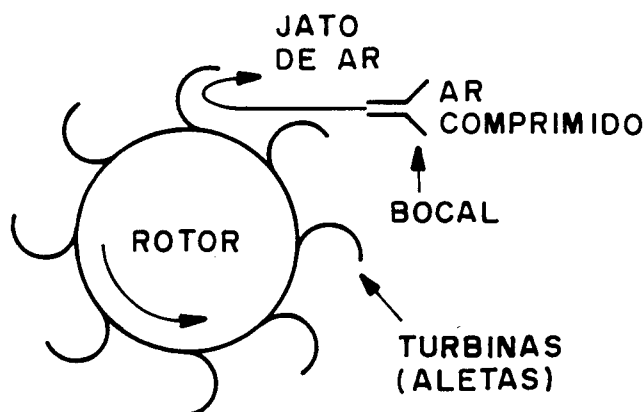


Figura 4.3: Princípio de propulsão do rotor.

Sendo assim faz-se necessário o dimensionamento do sistema de propulsão para melhor eficiência de rotação. Isso foi feito por Doty & Ellis [1], a partir da experiência adquirida em vários projetos de rotores. Um ponto importante do projeto do sistema de propulsão são os orifícios de alimentação do jato propulsor. Esses deviam possuir um formato

afunilado evitando-se estrangulamentos na passagem do ar, isto é, tornando o seu caminho o mais suave possível.

Porém, tais afunilamentos são muito difíceis de serem feitos na prática, requerendo alta sofisticação de maquinário. Assim, o que procuramos fazer é um furo de alimentação o mais curto possível, evitando-se perdas de velocidades. Para um rotor com velocidade de $0.5 c$ e um jato com velocidade propulsora de c , o raio desse orifício é estimado de:

$$r_j \simeq 0.02[r_2^{\frac{2}{3}} \ell]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.6)$$

Infelizmente, a experiência mostra-nos que essa estimativa é metade do valor real. Isto sugere outros mecanismos de perda que não levamos em conta tal como vibração do rotor e especialmente turbulências no jato e nas aletas do rotor. Para o nosso projeto com um rotor de 6 mm de diâmetro, resulta para o raio desse orifício, 0.03 mm . Por sua vez uma profundidade ótima, h_a para as aletas, é de 0.9 vezes o diâmetro do jato, resultando $h_a = 0.54 \text{ mm}$ para o nosso projeto.

4.4 Seleção dos Materiais

O projeto de rotores para espectroscopia em sólidos impõe várias restrições no que diz respeito à escolha de materiais para confeccioná-los. A folga para o mancal aerostático é de $\sim \frac{5}{1000}$ do diâmetro do rotor; isso requer alta precisão e para tal precisamos levar em conta as propriedades físicas do material, que para alguns materiais plásticos, cerâmicos e vítreos estão relacionados na Tabela (4.1).

Lembrando que a pressão de esforço p_m num cilindro de raio r e com uma parede fina de espessura e é dado por:

$$p_m = T \frac{e}{r} \quad (4.7)$$

onde T é a resistência a tensão do material.

Por sua vez a tensão radial ϵ , que é o aumento porcentual no raio causada pela pressão centrífuga é dada por:

$$\epsilon = \frac{p_s r}{Y e}, \quad (4.8)$$

onde Y é o módulo de Young de elasticidade do material. Por sua vez, da equação (4.1) temos que a pressão centrípeta p_s na superfície do rotor necessária, para suportar o tensor de densidade ρ e raio r numa velocidade angular ω é dada por:

$$p_s = \frac{1}{2} \omega^2 r^2. \quad (4.9)$$

Para o caso de um rotor que contenha uma amostra de densidade ρ_1 , raio interno r_i , raio externo r_2 e feito de um material com densidade ρ_2 , a pressão total será:

Material	Resistência a Tensão $\text{dyn/cm}^2 \times 10^8$	Modulo de Young $\text{dyn/cm}^2 \times 10^{10}$	Densidade g/cm^3	Constante Dielétrica 1 MHz	Condutividade Térmica $\text{cal/cm s} \times 10^{-4}$	Expansão Térmica $^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6}$
Delrin ^a	6.5	3	1.4	3.7	5.5	100
Teflon	1.2	0.4	2.2	2.1	5.8	120
Nylon	7	2.5	1.2	3.3	6	100
Al_2O_3 (99.8%) ^b	26	390	3.9	9	600	7
BN (95%) ^c	4.5	60	2.08	4.4	600	3
Diamante ^d	200	1000	3.5	5.5	18000	2
Macor ^e	8	64	2.52	5.8	40	9
Pirex ^f	6	70	2.32	4.65	30	5
Quartzo	5	72	2.2	3.9	33	0.5
Kel-F	2	1.3	2.1	2.45	5	60
Kevlar 49 ^g	270	117	1.44	5	6	-2
Policarbonato	6	2.5	1.2	2.8	4.5	60
Poliestireno	4	3	1.05	2.5	2.5	70
Fenólica	10	10	1.35	5.4	4	40
PMMA ^h	7	3	1.2	2.75	4.5	80
Polipropileno	3	1.2	0.9	2.25	5	110
Vespel SPI ⁱ	8	2.5	1.4	3.5	8	50

^a Polioxidometileno — Marca registrada da E. I. DUPONT DeNumours Co.

^b Material experimental da Coors Ceramics, 99.8% Al_2O_3 (Safira) extrusado.

^c Tipo de HBN prensado a quente da Union Carbide.

^d Diamante sintético da Glennel Corporation — As Características de diamante sintético variam muito de fabricante para fabricante.

^e Vidro — Cerâmica maquinável da Corning Glass Works, com 55% de mica sintético fluoretado e 45% de vidro borossilicato.

^f Fibra de Vidro da Corning Glass com resistência até 10^{10} dyn/cm^2

^g Fibra Aramida (Poliamida Aromático) da DUPONT.

^h Acrílico.

ⁱ Resina de Poliamida — Marca registrada da E. I. DUPONT DeNumours Co.

Tabela 4.1: *Propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de alguns materiais plásticos, cerâmicos e vítreos.*

$$p_s = \frac{1}{2}\omega^2[\rho_1 r_i^2 + \rho_2(r_2^2 - r_i^2)]. \quad (4.10)$$

Observe que temos uma expansão de raio do rotor; porém, não podemos pensar em diminuir o raio do rotor sem antes levar em conta a expansão térmica de cada material e que a rigidez do mancal aerostático depende da folga que será influenciada pela diminuição desse raio. Para materiais cerâmicos e vítreos *Doty & Ellis* [1] mostrou que a diminuição do raio do rotor não afeta a estabilidade do rotor. Porém, o mesmo não é verdade para materiais plásticos que possuem uma alta expansão térmica e baixo módulo de Young. Portanto o que se faz necessário é uma otimização experimental de cada material utilizado.

4.5 Nosso Rotor

Em nosso projeto de sistema de rotação da amostra, utilizamo-nos de um sistema baseado num mancal aerostático e num sistema de propulsão idênticos aos discutidos anteriormente.

Apresentamos o projeto do sistema de rotação da amostra desenvolvido no Laboratório de Ressonância Magnética do DFCM-IFQSC-USP, figura (4.4) em três componentes principais:

- Rotor - É o compartimento que contém a amostra. Ele gira através da propulsão de suas aletas, confeccionadas na tampa desse rotor (“end cap rotor”).
- “Stator” - A sustentação da amostra e seu recipiente (o rotor) é feita pelo mancal aerostático — que também serve de lubrificante de rotação desse rotor — entre o rotor e a estrutura que contém os bocais de alimentação, o “stator”. Esse por sua vez possui duas entradas para alimentação. A primeira (superior) serve para produção de jatos de ar comprimido para a propulsão do rotor e a segunda (inferior) serve para a alimentação do mancal aerostático. O “stator” também serve de suporte para a bobina de RF com acesso ao exterior do sistema via saídas estabelecidas no “housing” que são parafusos que não permitem a saída do ar do compartimento do “housing”.
- “Housing” - É um reservatório de ar comprimido à pressão constante para o sistema de mancal aerostático e sistema de propulsão, além de servir como sustentação mecânica do “stator”.

A alimentação do ar comprimido para o mancal aerostático e propulsão é feita através de uma fonte externa, isto é compressores de ar que não usam óleo. Esse sistema de alimentação externa deve possuir um filtro de partículas, para evitar que provoquem danos ao rotor e aletas de propulsão ou entupimentos dos pequenos furos de alimentação. Além disso possui um desumidificador para secar a água contida no ar comprimido. Para tal utilizamo-nos de um circuito de ar conforme a figura (4.5).

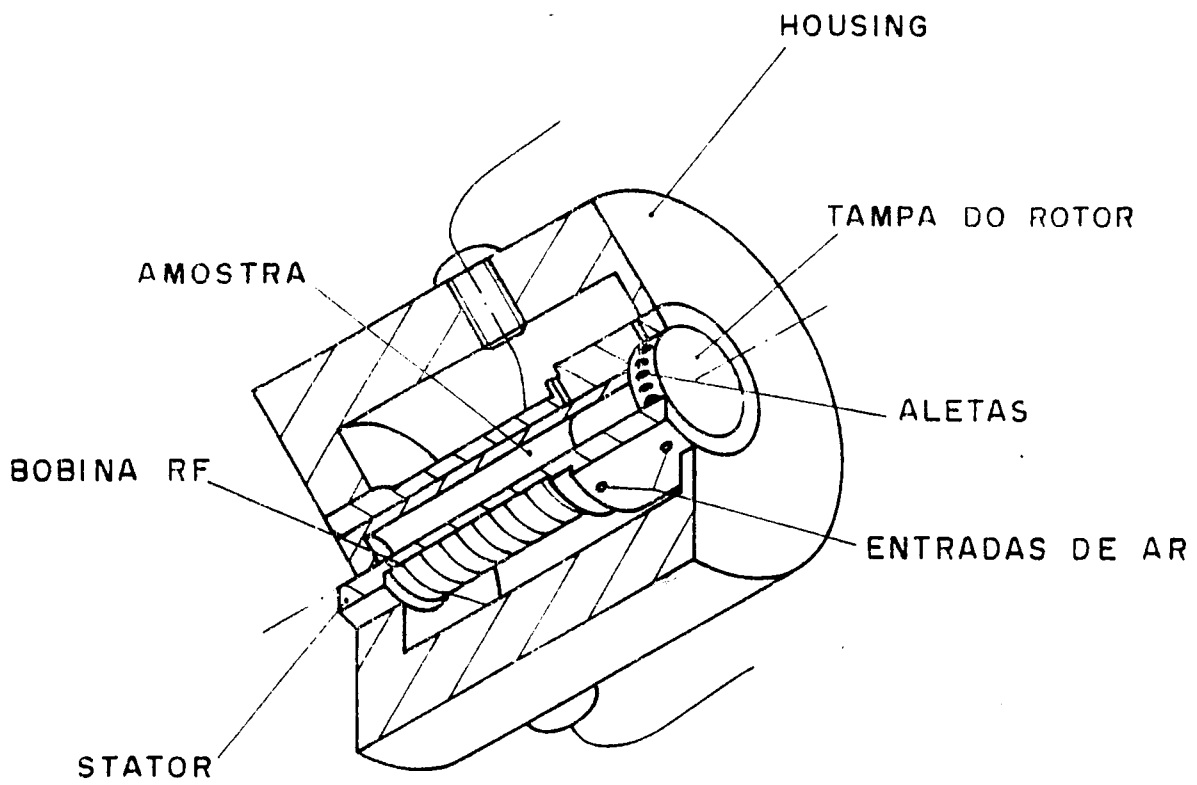


Figura 4.4: Sistema de Rotação da Amostra (LRM-DFCM-IFQSC-USP).

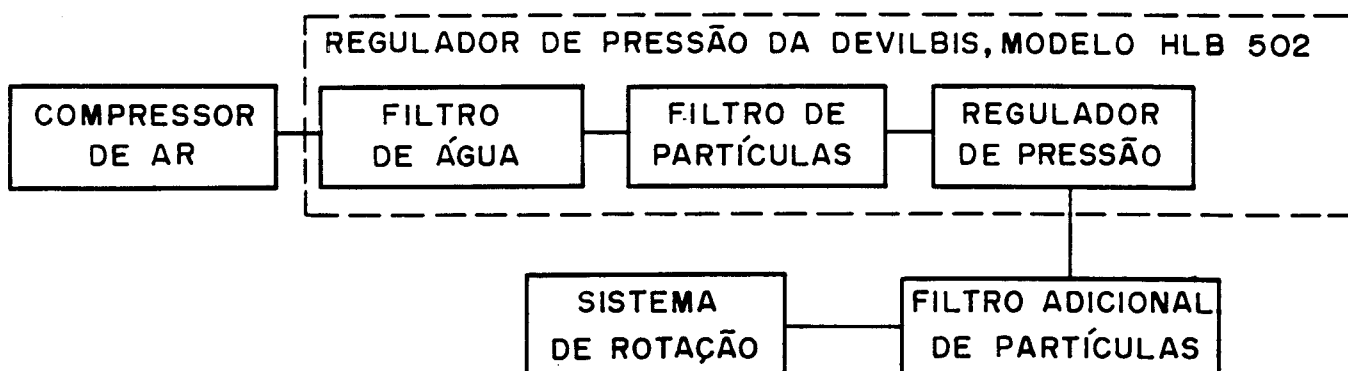


Figura 4.5: *Circuito de ar comprimido.*

O nosso sistema possui limitações no que diz respeito à escolha de materiais e sua usinagem. Tínhamos a nossa disposição Delrin, Teflon e Nylon, apesar de várias tentativas de importação de Nitrato de Boro (BN) e Macor. Outra limitação foi a confecção desses rotores, pois contamos com uma estrutura de oficina mecânica que não é adaptada para confecções de alta precisão, com os materiais utilizados, por exemplo precisão da ordem de milésimos de milímetros.

Construímos várias versões (três) com variações no que diz respeito a:

- Material utilizado para rotor e “stator”.
- Dimensões da tampa do rotor com relação ao “stator”.
- Número de aletas utilizadas.

Precisamos sempre levar em conta que esses materiais para confecção dos rotores não devem conter os núcleos atômicos que estamos interessados em medir. Além disso, procuramos escolher um material de baixa dureza para o rotor e um de alta dureza para o “stator”, de modo que em caso de algum acidente ficaria mais fácil substituir o rotor do que o “stator”.

Para possíveis experimentos com variação da temperatura, podemos utilizarmos do próprio fluido que serve o mancal aerostático para variarmos a temperatura. Por isso a necessidade de materiais para o rotor e “stator” de baixa expansão térmica e por outro lado alta condutividade térmica para suportar grandes variações de temperatura.

Como o “stator” suporta a bobina de RF e o rotor gira dentro do “stator”, seus materiais também não devem possuir constantes dielétricas que introduzam capacitâncias

espúrias no circuito de RF. Sendo altas rotações nosso interesse, também se torna necessário materiais para o rotor com baixa densidade e que suporte altas tensões radiais e também conforme (4.8), alto módulo de Young.

Obtivemos, assim, uma versão final, apresentada no apêndice C, onde utilizamos-nos de Teflon para os rotores e Del-rin para o “stator” e “housing” e tampas do rotor com 13 aletas.

As medidas de frequência de rotação dos rotores e verificação de sua estabilidade temporal foram feitas, a partir de um fototransistor, conforme o esquema demonstrado na figura (4.6). Na tampa do rotor pintamos uma faixa negra, e nela incidimos luz. O fototransistor, conta o número de incidências dessa faixa escura, emitindo um sinal oscilante, modulado pela frequência de repetição dessa faixa. O circuito comparador LM311 recebe esse sinal oscilante, converte-o em pulsos retangulares de $\pm 12V$, que são enviados ao osciloscópio e/ou frequencímetro que medem a frequência de repetição registrada que resulta na frequência de rotação do rotor.

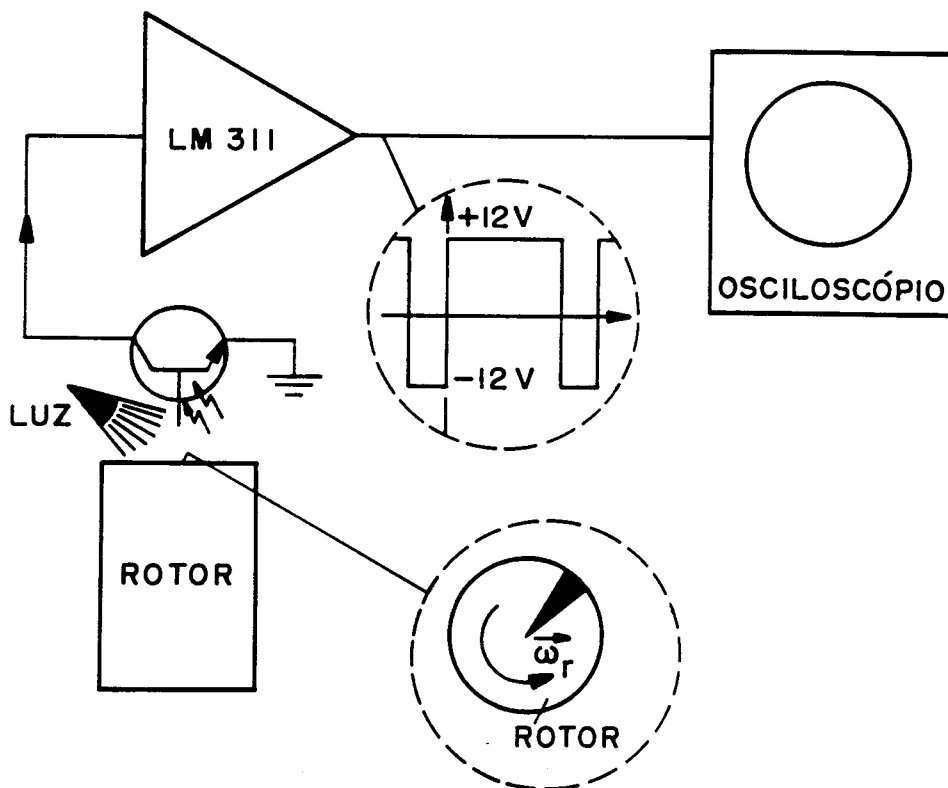


Figura 4.6: Sistema para medição da frequência do rotor.

No próximo capítulo veremos como medir essa frequência de rotação da amostra

4.5. *NOSSO ROTOR*

79

através das bandas laterais.

Bibliografia

- [1] F. David Doty and Paul D. Ellis, *Design of High Speed Cylindrical NMR Sample Spinners*, Rev. Sci. Instrum. **52**(12),1868-1875, (1981).
- [2] E. Andrew, L. Farnell, M. Firth, T. Gladhill and I. Roberts, J. Magn. Reson. **1**,27 (1969). Uma versão desse projeto menos susceptível a vibrações: V. J. Bartuska end G. E. Maciel, J. Mag. Reso. **42**,312 (1891).
- [3] E. R. Andrew, in *Philosophical Transactions of The Royal Society of London - Mathematical and Physical Sciences - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Solids*, **299**, 505-520, No 1452, (1981).
- [4] J. W. Powell, *Design of Aerostatic Bearings*, The Machinery Publishing. London (1970).
- [5] B. M. Purquerio, *Banco de Ensaio para Mancais Aerostáticos Axiais Projeto Construção e Testes Experimentais.*, Tese de Mestrado — EESC-USP, (1975).
- [6] Manual da Bruker - "*High Resolution NMR of Solids*".
- [7] T. J. Bonagamba, Relatório de período probatório 88/90 - IFQSC-USP, Projeto: Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN.
- [8] A. Samoson and A. Pines, *Double Rotor for Solid-State NMR*, Rev. Sci. Instrum. **60** (10), 1989, (Artigo de Qualificação).
- [9] E. R. Andrew, W. S. Hinshaw, M. G. Hutchins and A. Jasinski, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A364**, 553-567, (1978).
- [10] D. F. Wilcock and E. R. Booser, *Bearing Design and Application*, McGraw-Hill Book Company, Inc. First Edition,(1957).
- [11] A. H. Shapiro, *The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow*, Vol. 1, The Ronald Press Company, New York, (1953).
- [12] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique des Fluides*, Cours de Physique Théorique, Tome VI, Editions Mir, Moscou (1971).

- [13] V. M. S. Gil, C. F. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear*, F. Calouste Gulbenkian, (1987).

Capítulo 5

Resultados Experimentais

5.1 Apresentação

Nossa intenção nesse trabalho foi o desenvolvimento instrumental da técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, para isso construímos e caracterizamos rotores para rotação da amostra, (apêndice C).

Porém, para o aprimoramento dessa técnica realizamos vários testes procurando a otimização e estabilidade da rotação da amostra. Para tal, utilizamo-nos de amostras sólidas com núcleos de spin $\frac{1}{2}$ que não apresentassem larguras de linha muito grandes.

A sequência de pulsos indicada na figura (5.1), foi utilizada para a geração dos ecos rotacionais.

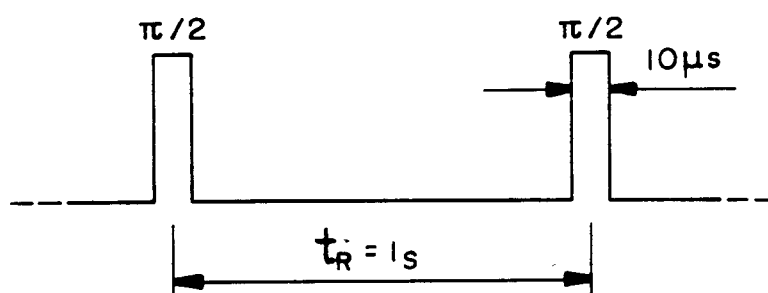


Figura 5.1: Sequência de pulsos utilizada em nosso experimento.

5.2 Bandas Laterais & Ecos Rotacionais

Para determinar a frequência de rotação da amostra via bandas laterais e/ou ecos rotacionais utilizamo-nos de núcleos de hidrogênio presentes em amostras sólidas onde a

largura de linha não fosse muito grande. Isto se fez necessário pois o sinal de RMN será muito melhor e compatível com a rotação do rotor, que gira em torno de 500 Hz , determinada a partir do esquema com o fototransistor apresentado no capítulo anterior.

Procuramos satisfazer tais necessidades, utilizando como amostra pó bem fino de semente de soja, empacotado dentro do compartimento para amostra do rotor. Essa amostra apresenta um espectro de H^1 com largura de linha em torno de 670 Hz , obtido experimentalmente conforme figura (5.2), onde não utilizamos da rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

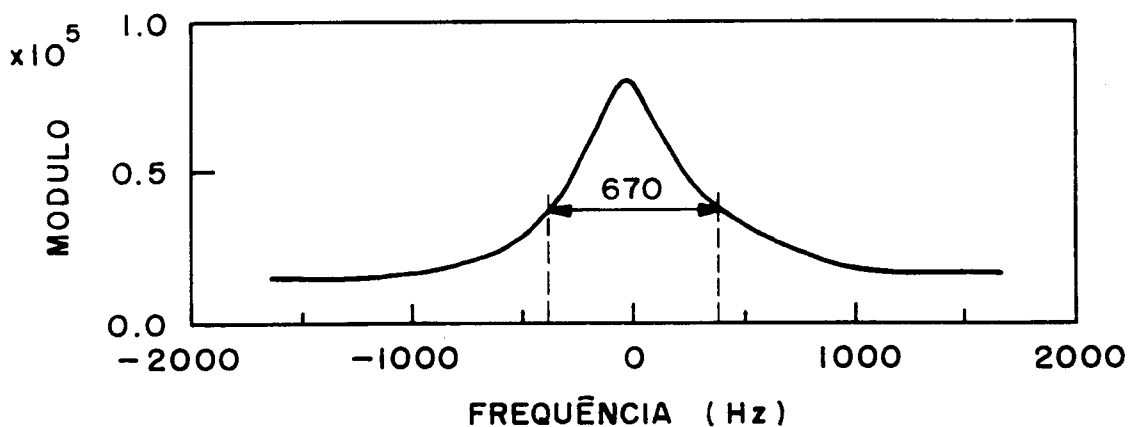


Figura 5.2: Espectro de RMN, para amostra de soja sem RAAM para o núcleo de H^1 .

Utilizando o sistema de rotação, giramos a amostra em torno do ângulo mágico, porém, com frequência menor que 670 Hz , resultando num sinal de RMN com ecos rotacionais, conforme equação (2.45) \mathcal{E} (figura (5.3)), e por sua vez, temos um espectro com bandas laterais, conforme (2.46) \mathcal{E} (figura (5.4)).

Do sinal de RMN com ecos rotacionais podemos obter o período de rotação da amostra T_r , medindo-se a separação entre os ecos rotacionais. Por sua vez, do espectro de RMN com bandas laterais, obtemos a frequência de rotação da amostra ν_r , medindo-se a separação entre as bandas laterais. A partir desse procedimento, obtemos a curva de calibração do sistema de rotação medindo-se ν_r ou T_r em função da pressão P do sistema de ar comprimido que alimenta o sistema de rotação. Isso está mostrado na figura (5.5).

5.3 Desacoplamento em Alta Potência & RAAM

Além da técnica de rotação em torno do ângulo mágico, existe outra técnica que também propicia-nos estreitamento de linhas. Somente depois do desenvolvimento da combinação das duas técnicas simultaneamente em apenas um experimento é que se tornou possível a

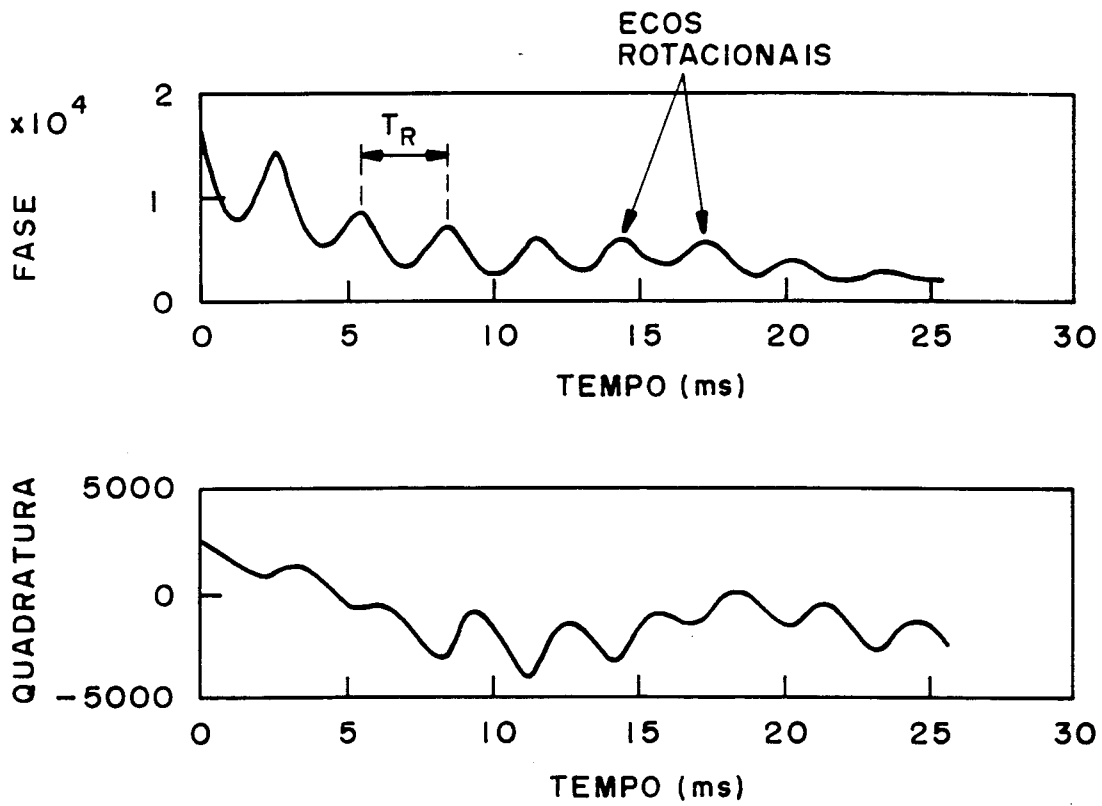


Figura 5.3: Sinal de RMN em fase e quadratura com Ecos Rotacionais após 16 médias, resultando num período de rotação da amostra de soja, $T_R \simeq 3$ ms.

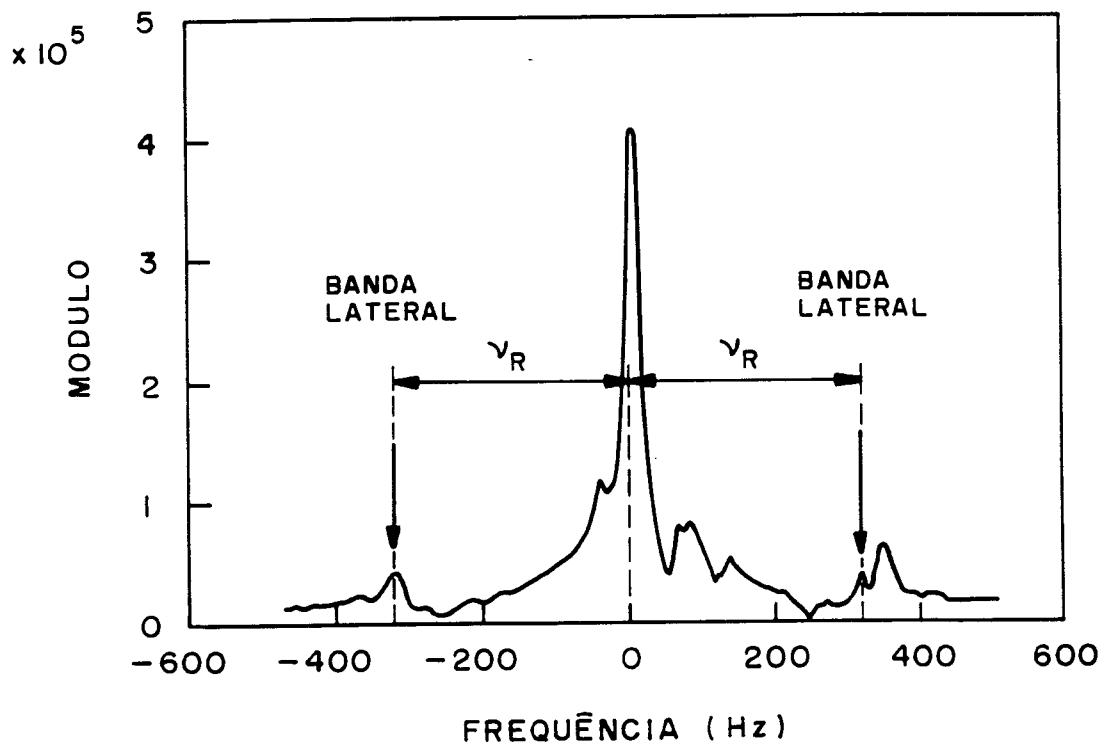


Figura 5.4: Espectro de RMN com Bandas Laterais, após 16 médias, resultando para a frequência de rotação da amostra de soja, $\nu_r \simeq 323$ Hz.

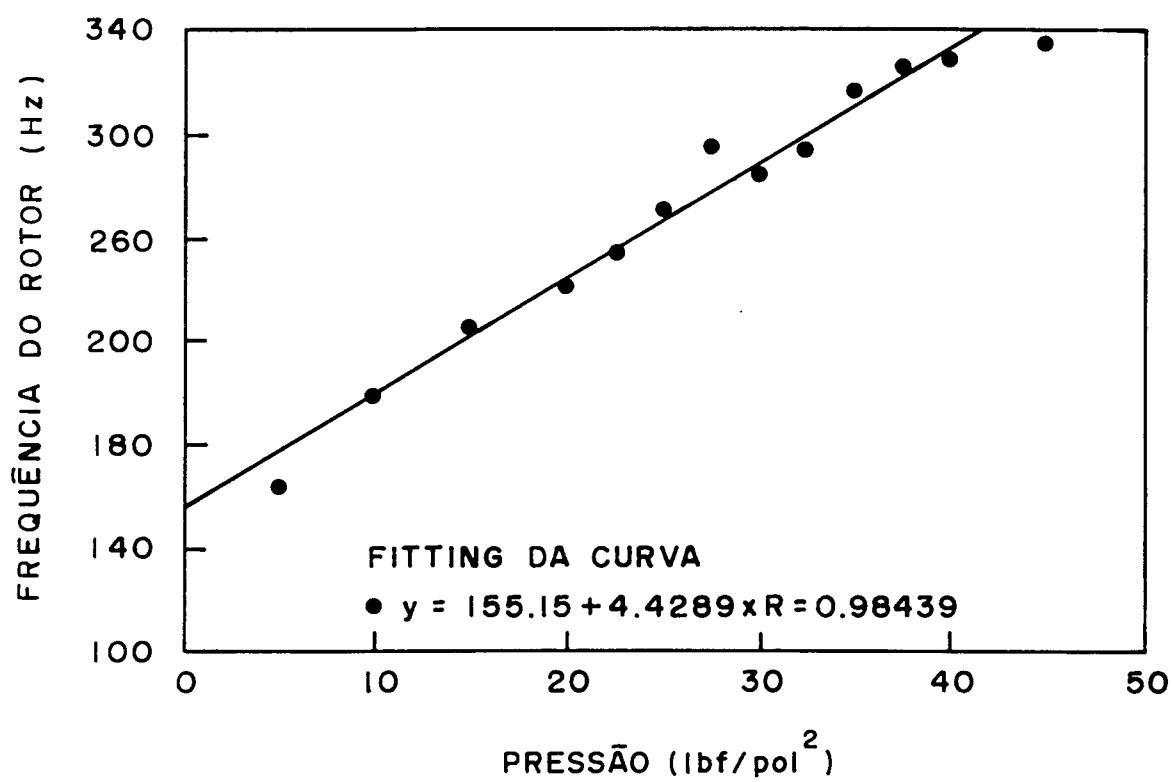


Figura 5.5: Curva de calibração do sistema de rotação da amostra.

obtenção de espectros de alta resolução em sólidos por RMN em núcleos como, C^{13} , N^{15} , P^{31} , etc.

Quando trabalhamos com núcleos de C^{13} em amostras sólidas observamos que seus espectros são alargados fundamentalmente pela interação dipolar heteronuclear ($\sim kHz$). O campo magnético adicional local que surge é devido à presença de núcleos vizinhos mais abundantes como, por exemplo, prótons em sólidos orgânicos. É possível desacoplar os núcleos de C^{13} dos prótons vizinhos. Esse desacoplamento é feito via redução do momento magnético efetivo do próton pela aplicação de um campo de radiofrequência (RF) B_2 que mantém o momento de dipolo magnético (μ), do mesmo em alta rotação, figura (5.6). Observe que o valor médio de μ torna-se nulo, $\langle \mu \rangle = 0$.

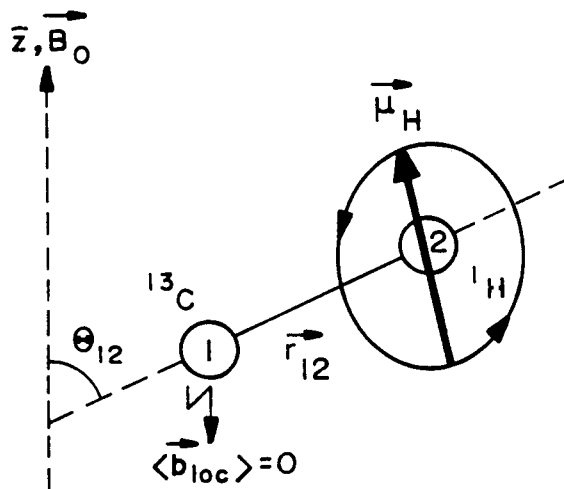


Figura 5.6: Efeito do desacoplamento. Devido a rápida rotação do momento magnético (μ), do núcleo H^1 o campo local (b_{loc}), é reduzido a zero, em média para o C^{13} .

Para o nosso experimento, utilizamo-nos de amostras sólidas de adamantano, com estrutura química apresentada na figura (5.7), onde observamos a existência de dois grupos de C^{13} com vizinhança diferentes, 6 grupos CH_2 e 4 grupos CH . Eliminando-se as anisotropias de interação dipolar e deslocamento químico anisotrópico através de RAAM e DAP, teremos um espectro com duas linhas bem distintas entre si, definidas pelo deslocamento químico isotrópico distinto para cada grupo (CH & CH_2) com relação de intensidades de 6:4. Caso contrário seria muito difícil observar o sinal, pois vimos que a largura de linha dipolar é da ordem de kHz.

Como a anisotropia de deslocamento químico é pequena para o adamantano, somente a utilização de desacoplamento em alta potência, bastaria para obter o espectro de deslocamento químico resolvido como mostramos na figura (5.8)-(a) Porém se utilizarmos também da técnica RAAM observamos um melhor estreitamento da linha. Isso devido a eliminação da pequena anisotropia de deslocamento químico e a contribuição da RAAM na eliminação da anisotropia devido a interação dipolar, vide figura (5.7)-(b).

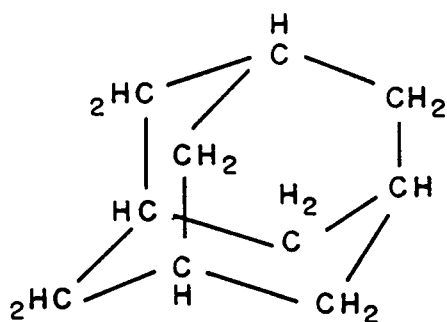


Figura 5.7: Estrutura química do Adamantano.

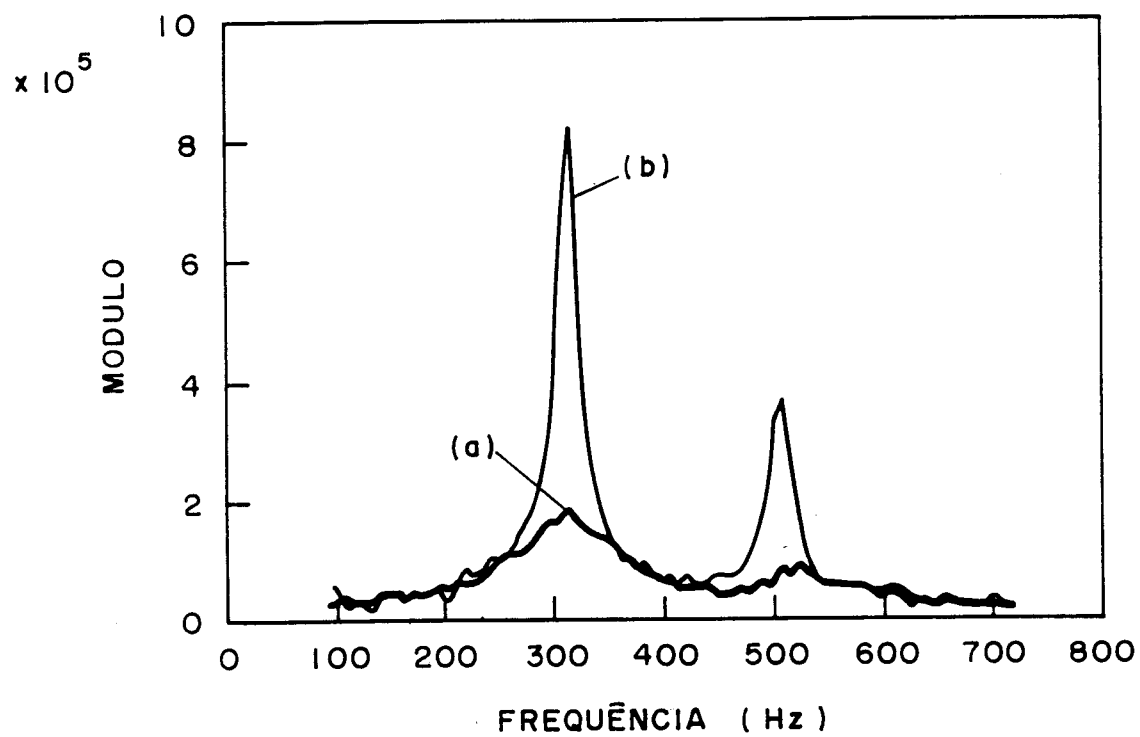


Figura 5.8: Espectro do Adamantano após 50 médias, sendo (a) apenas com DAP e (b) com DAP e RAAM.

Conclusão

A implementação e desenvolvimento de instrumentação da Técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico, foi concluída — depois de três versões — com a construção de rotores com mancais aerostáticos de alta rotação, conforme apêndice C.

Obtivemos uma rotação baixa devido fundamentalmente aos seguintes fatores:

- Falta de material adequado para sua execução, ao invés de Delrin e Teflon, deveríamos ter trabalhado, por exemplo, com Macor e NB. Isso não foi possível, mesmo após várias tentativas de importação.
- Nesses projetos estivemos envolvidos com alta precisão da ordem de milésimos de milímetros, porém o maquinário que tínhamos a disposição não correspondeu à precisão requerida. Por exemplo, para confecção de furos da ordem de milésimos de milímetros, utiliza-se de laser e mesmo a confecção de superfícies de alta precisão envolve a necessidade de retificadoras e tornos mecânicos ultra-precisos.

Porém, a experiência adquirida na técnica RAAM foi eficiente, tornando possível a espectroscopia de alta resolução em amostras sólidas orgânicas, com núcleos de C^{13} e H^1 , com bandas estáticas da ordem de 500 — 1000 Hz, que foi a faixa de rotação do nosso rotor. Exemplos de núcleos de H^1 em soja e C^{13} em adamantano são apresentados nos nossos resultados experimentais.

O grupo de Ressonância Magnética - DFCM-IFQSC-USP está atualmente estabelecendo cooperação para posterior desenvolvimento do projeto de RAAM com um grupo do Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP, especializado em Engenharia de Mancais Aerostáticos.

Apêndice A

rotações

A.1 Introdução

Estaremos aqui interessados na conexão entre momentum angular de um sistema e as propriedades de transformação desse sistema sujeito a rotação. Estas transformações são expressas em termos do que acontece com a função de onda do sistema quando sujeito a rotação. Para tal consideramos a rotação de coordenadas desse sistema de um ângulo θ em torno de um eixo dado pela direção \hat{n} , um vetor unitário. A função de onda ψ no sistema original é relacionada com a função de onda ψ' no sistema rodado pela transformação unitária¹:

$$\psi' \equiv \mathcal{R}(\hat{n}, \theta)\psi, \quad (\text{A.1})$$

$$\mathcal{R}(\hat{n}, \theta) = e^{-i\mathcal{S}(\hat{n}, \theta)}, \quad (\text{A.2})$$

sendo que $\mathcal{S}(\hat{n}, \theta) \rightarrow 0$ para $\theta \rightarrow 0$, resultando em $\mathcal{R}(\hat{n}, \theta) \rightarrow 1$.

A transformação unitária $\mathcal{R}(\hat{n}, \theta)$ depende de três ângulos: dois para definir a direção de \hat{n} e o ângulo θ que define a magnitude da rotação. Considerando-se transformações unitárias infinitesimais, isto é, desprezando os termos de ordem maior que um, para a expansão de $\mathcal{S}(\hat{n}, \theta)$, resulta:

$$\mathcal{R}(\hat{n}, \theta)\psi = (1 - i\mathcal{S}(\hat{n}, \theta))\psi. \quad (\text{A.3})$$

Definimos os operadores momento angular em termos de propriedades de transformações da função de onda sujeita a rotações do sistema de coordenadas. Observe que essas propriedades são independentes da magnitude do ângulo θ de rotação.

Para rotações em torno dos eixos x , y e z resulta:

$$\mathcal{R}\psi - \psi = -i\theta\mathbf{J}_z\psi, \quad (\text{A.4})$$

$$\mathcal{R}\psi - \psi = -i\theta\mathbf{J}_y\psi, \quad (\text{A.5})$$

$$\mathcal{R}\psi - \psi = -i\theta\mathbf{J}_x\psi. \quad (\text{A.6})$$

¹Transformação unitária é uma transformação homogênea linear que preserva os comprimentos e ângulos envolvidos, isto é o produto escalar permanece invariante sob tal rotação.

Os três operadores Hermitianos J_x , J_y e J_z são operadores para as três componentes cartesianas do momentum angular. Agora para um eixo de rotação arbitrário \hat{n} temos:

$$\mathcal{R}\psi - \psi = -i\theta(\hat{n} \cdot \mathbf{J})\psi, \quad (\text{A.7})$$

sendo θ o ângulo de rotação que de (A.3) resulta, $\mathcal{S} = (\hat{n} \cdot \mathbf{J})\theta$, sendo o momentum angular \mathbf{J} definido pela equação:

$$\mathcal{R}(\hat{n}, \theta)\psi = e^{-i\theta(\hat{n} \cdot \mathbf{J})}\psi. \quad (\text{A.8})$$

Assim, o momentum angular determina a propriedade de transformação de um sistema sujeito a rotação de suas coordenadas e inversamente, o operador \mathbf{J} do momentum angular pode ser determinado pelas propriedades de rotação do sistema.

A.2 Matriz dos Operadores Rotação

A função de onda ψ_{ij} que diagonaliza \mathbf{J}^2 e uma componente do momentum angular \mathbf{J} , com autovalores $j(j+1)$ e m respectivamente, pressupõe a escolha de um eixo de quantização, pois m é autovalor da componente do momentum angular sobre esse eixo. Desde que \mathbf{J}^2 comuta com o operador rotação:

$$[\mathbf{J}^2, e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}}] = \sum_v \frac{1}{v!} (-i\theta)^v [\mathbf{J}^2, (\hat{n} \cdot \mathbf{J})^v] = 0, \quad (\text{A.9})$$

resulta que \mathbf{J}^2 comuta com cada elemento da série que expande $e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}}$. Sendo a função rodada (A.8) autofunção de \mathbf{J}^2 com autovalor invariante $j(j+1)$, temos:

$$\mathbf{J}^2 e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}}\psi_{jm} = j(j+1) e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}}\psi_{jm}. \quad (\text{A.10})$$

Isso expressa o fato de o momentum angular total \mathbf{J} não se importar com a qual direção rodamos ou mesmo com qual sistema de coordenadas estamos referindo-nos.

Por sua vez essa mesma função rodada não diagonaliza J_z , resultando numa superposição de autofunções $\psi_{jm'}$ com diferentes projeções de número quântico m' mas com o mesmo momentum angular total j :

$$\mathcal{R}\psi_{jm} = \sum_{m'} \langle jm' | e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}} | jm \rangle \psi_{jm'}. \quad (\text{A.11})$$

Resulta assim para a rotação em torno do eixo de quantização, $\hat{n} \cdot \mathbf{J} = J_z$:

$$\langle jm' | e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}} | jm \rangle = \delta_{m,m'} e^{-im\theta}, \quad (\text{A.12})$$

observe que o número quântico projetado permanece o mesmo, mudando somente a fase de acordo com $\mathcal{R}\psi_{jm} = e^{-im\theta}\psi_{jm}$.

No caso geral precisamos calcular os elementos da matriz que representa o operador rotação, $\mathcal{R}\psi_{jm} = e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}}$, dado por, $\langle jm' | e^{-i\theta\hat{n} \cdot \mathbf{J}} | jm \rangle$. Vimos que é necessário três

parâmetros para especificar a rotação, isto é as três componentes do vetor $(\theta\hat{n})$, onde θ é a magnitude e \hat{n} é a direção da rotação dada pelos ângulos de Euler, os quais são denominados por α, β e γ , que são definidos por três passos sobre o sistema original x, y e z assim descritos:

1. Rotação de α sobre z , definindo x', y', z' , fig. 1(a).
2. Rotação de β sobre y' , definindo x'', y'', z'' , fig. 1(b).
3. Rotação de γ sobre z'' , definindo x''', y''', z''' , fig. 1(c).

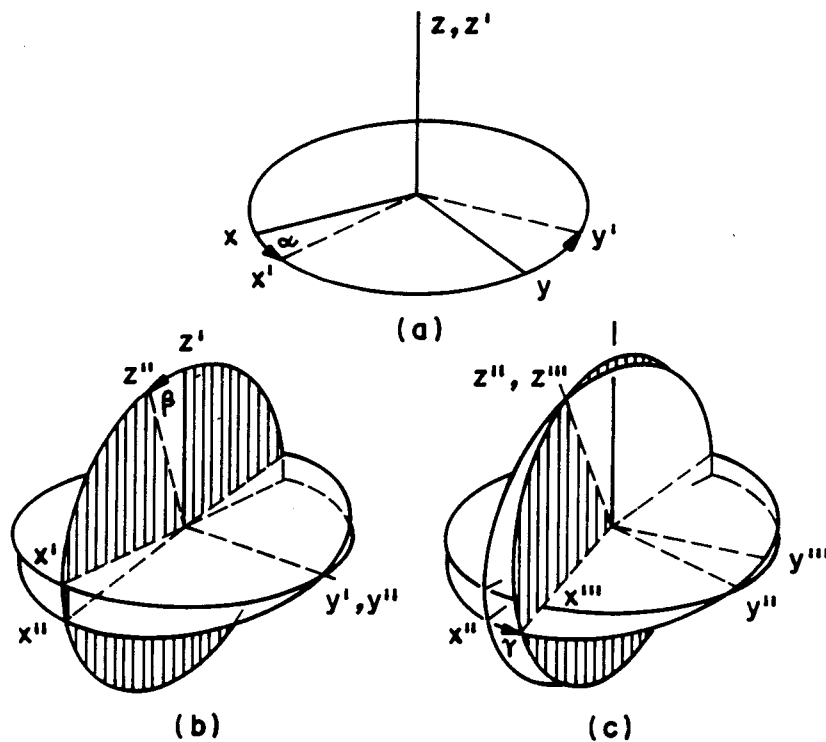


Figura A.1: Ângulos de Euler α, β e γ e as três rotações que carregam o sistema de coordenadas iniciais (x, y, z) para o sistema final (x''', y''', z''') .

Resultando:

$$e^{-i\theta(\hat{n}\cdot\mathbf{J})} = \mathcal{R}_\gamma \mathcal{R}_\beta \mathcal{R}_\alpha = e^{-i\gamma J_{z''}} e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\alpha J_z}, \quad (\text{A.13})$$

onde $J_{y'}$ e $J_{z''}$ são as componentes de \mathbf{J} ao longo de y' e z'' .

Observe que $\mathcal{R}_\beta = e^{-i\beta J_{y'}}$ é a transformação de $e^{-i\alpha J_z}$ que carrega o eixo y para o eixo y' , sob uma prévia rotação $\mathcal{R}_\alpha = e^{-i\alpha J_z}$. Lembrando-se de que uma transformação unitária \mathcal{U} transforma um operador Ω em $\Omega' = \mathcal{U}\Omega\mathcal{U}$, isto é, $e^{-i\beta J_{y'}} = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{i\alpha J_z}$. Por sua vez $\mathcal{R}_\gamma = e^{-i\gamma J_{z''}}$ é a transformação de $e^{-i\gamma J_{z'}}$ sob rotação $\mathcal{R}_\beta = e^{-i\beta J_{y'}}$ carregando z' em z'' , vindo $\mathcal{R}_\gamma = e^{-i\gamma J_{z''}} = e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\gamma J_{z'}} e^{i\beta J_{y'}}$.

Substituindo \mathcal{R}_γ e \mathcal{R}_β em (A.13), resulta finalmente:

$$\mathcal{R} = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z}, \quad (\text{A.14})$$

essa equação expressa o fato de que a rotação R é realizada segundo tres ângulos de Euler sucessivas, conforme os itens 1,2 e 3 definido anteriormente. Observe que os eixos de rotações são eixos de diferentes sistemas de coordenadas obtidos pelas rotações sucessivas. Porém essas rotações podem ser levadas num mesmo sistema de coordenadas se as ordens de rotações forem invertidas, isto é, primeiro uma rotação de γ é feita sobre o eixo z , depois uma rotação β é feita sobre o eixo y e finalmente, uma rotação α é feita sobre o eixo z :

$$R \leftarrow \underbrace{e^{-i\alpha J_z}}_{\text{sobre } z} \leftarrow \underbrace{e^{-i\beta J_y}}_{\text{sobre } y} \leftarrow \underbrace{e^{-i\gamma J_z}}_{\text{sobre } z}. \quad (\text{A.15})$$

Podemos agora calcular a dependência que o operador rotação possui de α , β e γ seguido a convenção de Wigner, (A.11), definimos a matriz $\mathcal{D}_{m',m}^{(j)}(\alpha\beta\gamma)$:

$$\mathcal{R}\psi_{jm} = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',m}^{(j)}(\alpha\beta\gamma)\psi_{jm'}. \quad (\text{A.16})$$

Por sua vez de (A.11) e (A.14) vem:

$$\mathcal{D}_{m',m}^{(j)}(\alpha\beta\gamma) = e^{-i\alpha m'} \langle jm' | e^{-i\beta J_y} | jm \rangle e^{-i\gamma m}, \quad (\text{A.17})$$

que são os elementos da matriz de Wigner dos operadores de rotação.

A.3 Determinação das Matrizes de Rotação

Vimos que quando rodamos um sistema de coordenadas segundo os ângulos de Euler $\mathcal{R}(\alpha\beta\gamma)$, cada autofunção do operador momentum angular transforma-se segundo $\mathcal{D}_{m',m}^{(j)}(\alpha\beta\gamma)$. Por sua vez utilizando-se da série inversa de Clebsh-Gordon² dada por:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\mu,m}^{(j)} &= \sum_{\mu_1} \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) C(j_1 j_2 j; \mu_1, \mu - \mu_1) \\ &\times \mathcal{D}_{\mu_1, m_1}^{(j_1)} \mathcal{D}_{\mu - \mu_1, m - m_1}^{(j_2)} \quad \text{sendo } \mu = \mu_1 + \mu_2, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

poderemos construir as matrizes- $\mathcal{D}^{(j)}$ com elementos $\mathcal{D}_{\mu,m}^{(j)}$ para um momentum angular arbitrário j para os quais os momentos angulares j_1 e j_2 satisfaçam:

$$\Delta(j_1, j_2) \Rightarrow |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (\text{Regra do Triângulo}). \quad (\text{A.19})$$

²pag. 58 da referência [1]

Inicialmente determinamos $\mathcal{D}_{m',m}^{(1)}$ a partir das propriedades de transformações sob rotações das autofunções de um sistema com momentum angular $j = 1$, para tal utilizamos-nos dos harmônicos esféricos $Y_{1,m}$, $m = 0, 1, -1$, que são autofunções do momentum angular orbital para $\ell = 1$. A razão para essa escolha é que $Y_{1,m}$, que da a posição de um ponto P sobre a esfera unitária, possui propriedades de transformações do sistema de coordenadas cartesianas (x, y, z) para o sistema de coordenadas esférico (r, θ, φ) , dado por:

$$Y_{1,m}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{r} \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy), & m = 1 \\ z, & m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy), & m = -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

Em particular, o vetor do ponto P nas bases esféricas será:

$$\mathbf{r}_s = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) \\ z \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.21})$$

Se o sistema de coordenadas é rodado através dos ângulos de Euler (α, β, γ) , as coordenadas (x, y, z) passam para (x', y', z') , sendo conectados por $\mathcal{M}(\alpha, \beta, \gamma)$ onde $\mathbf{r}' = \mathcal{M}\mathbf{r}$ e por sua vez o vetor \mathbf{r}'_s para o ponto P , será:

$$\mathbf{r}'_s = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(x' + iy') \\ z' \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x' - iy') \end{pmatrix}. \quad (\text{A.22})$$

Observe que de (A.21) e (A.22) resulta $\mathbf{r}'_s = \mathcal{M}_s \mathbf{r}_s$. Agora se multiplicarmos \mathbf{r}'_s e \mathbf{r}_s pelo invariante $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{r}$, temos as propriedades de transformações dos esféricos harmônicos de primeira ordem:

$$Y_{1m}(\theta', \varphi') = \sum_{m'} (\mathcal{M}_s)_{mm'} Y_{1m'}(\theta, \varphi). \quad (\text{A.23})$$

Porém da definição de $\mathcal{D}_{mm'}^{(j)}$, na equação (A.16) e da definição de funções rodadas (A.1) resulta:

$$Y_{1m}(\theta', \varphi') = \sum_{m'} \mathcal{D}_{mm'}^1 Y_{1m'}(\theta, \varphi). \quad (\text{A.24})$$

A comparação desses dois resultados leva-nos à conclusão de que a matriz rotação para $j = 1$ é a transposta de \mathcal{M}_s . Em termos de elementos isto significa que:

$$\mathcal{D}_{mm'}^{(1)} = (\mathcal{M}_s)_{m'm} \quad (\text{A.25})$$

Para encontrar \mathcal{M}_s , primeiro encontramos $\mathcal{M}(\alpha\beta\gamma)$ que é o produto das três rotações de Euler, $\mathcal{M}(\alpha\beta\gamma) = \mathcal{M}_\alpha \mathcal{M}_\beta \mathcal{M}_\gamma$, onde:

1. $\mathcal{M}(\alpha)$ - Rotação de α sobre z .

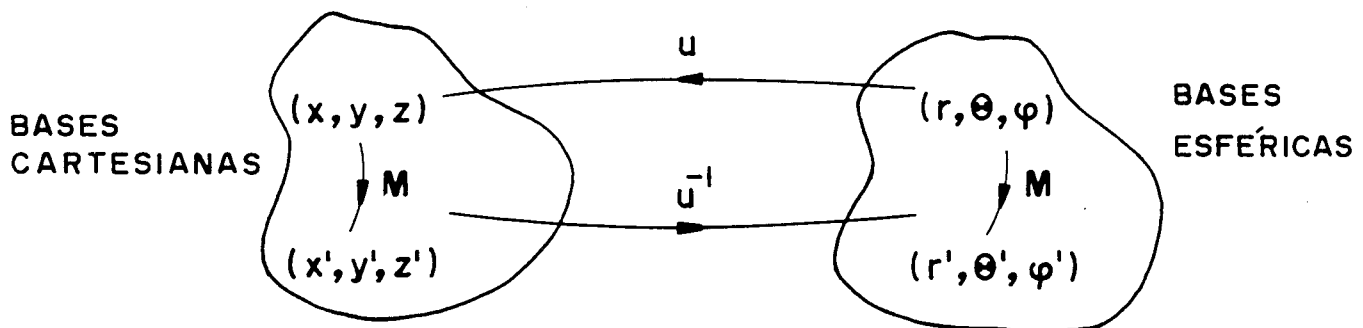
2. $\mathcal{M}(\beta)$ - Rotação de β sobre o novo eixo y .

3. $\mathcal{M}(\gamma)$ - Rotação de γ sobre o eixo z final.

Calculando-se essas rotações, resulta:

$$\mathcal{M}(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}. \quad (\text{A.26})$$

A transformação unitária \mathcal{U} que leva das bases cartesianas para as bases esféricas transforma o operador rotação de maneira usual, pois é ela que carrega \mathbf{r} em \mathbf{r}_s , $\mathbf{r}_s = \mathcal{U}\mathbf{r}$ e \mathbf{r}' em \mathbf{r}'_s , $\mathbf{r}'_s = \mathcal{U}\mathbf{r}'$. Lembrando-se de (A.21) e (A.22), onde vimos que $\mathbf{r}' = \mathcal{M}\mathbf{r}$, resulta:



$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_s &= \mathcal{U}\mathbf{r}' = \mathcal{U}\mathcal{M}\mathbf{r} \\ \mathbf{r}'_s &= \mathcal{U}\mathcal{M}\mathcal{U}^{-1}\mathbf{r}_s = \mathcal{M}_s\mathbf{r}_s \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

obviamente:

$$\mathcal{M}_s = \mathcal{U}\mathcal{M}\mathcal{U}^{-1}. \quad (\text{A.28})$$

Falta ainda determinar \mathcal{U} . Para tal definimos de (A.20) as bases esféricas para um vetor \mathbf{T} com três componentes T_m ($m = 1, 0, -1$):

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_1 \\ T_0 \\ T_{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(T_x + iT_y) \\ T_z \\ +\frac{1}{\sqrt{2}}(T_x - iT_y) \end{pmatrix} = \mathcal{U} \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix}. \quad (\text{A.29})$$

Assim como fizemos para \mathcal{M} , calculamos \mathcal{U} em três passos, $\mathbf{abc} = \mathcal{U}$. sabendo-se (A.29), resulta:

$$\mathbf{a} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ iy \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{a} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

$$\mathbf{b} \begin{pmatrix} x \\ iy \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) \\ +\frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.31})$$

$$\mathbf{c} \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) \\ +\frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) \\ z \\ +\frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.32})$$

De (A.30), (A.31), (A.32), resulta:

$$\mathcal{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -i & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.33})$$

De $\mathcal{M}_s = \mathcal{U}\mathcal{M}\mathcal{U}^{-1}$ temos

$$\mathcal{M}_s(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma} & e^{i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma} & \cos\beta & \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{i\gamma} \\ e^{-i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{i\gamma} & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{i\gamma} & e^{i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.34})$$

A matriz rotação $\mathcal{D}^{(1)}(\alpha\beta\gamma)$, de (A.25) será

$$\mathcal{D}^{(1)}(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & -e^{-i\gamma} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{-i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma} & \cos\beta & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma} \\ e^{i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & e^{i\alpha} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.35})$$

A partir da Série Inversa de Clebsh-Gordon, (A.18), podemos construir as matrizes de rotação $D^{(j)}(\alpha\beta\gamma)$ para um momentum angular arbitrário j que satisfaça a regra do triângulo. Resultando assim, por exemplo para $\mathcal{D}_{m'm}^2(\alpha, \beta, \gamma)$, conforme apresentado na figura (A.1).

$\mathcal{D}_{m'm}^{(2)}$	$m = -1$	$m = -2$
$m' = 2$	$\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\gamma-\alpha)}$	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\gamma-\alpha)}$
$m' = 1$	$[\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta] e^{i(\gamma-\alpha)}$	$\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\gamma-2\alpha)}$
$m' = 0$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{-i\alpha}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\alpha}$
$m = -1$	$[\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}] e^{-i(\alpha+\gamma)}$	$\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(2\alpha+\gamma)}$
$m' = -2$	$-\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(2\gamma+\alpha)}$	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{-2i(\gamma+\alpha)}$

$\mathcal{D}_{m'm}^{(2)}$	$m = 2$	$m = 1$	$m = 0$
$m' = 2$	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\alpha+\gamma)}$	$\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\gamma+\alpha)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\gamma}$
$m' = 1$	$-\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\gamma+2\alpha)}$	$[\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}] e^{i(\alpha+\gamma)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\alpha}$
$m' = 0$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{2i\gamma}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{i\alpha}$	$\frac{3\cos^2\beta-1}{2}$
$m = -1$	$-\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha-\gamma)}$	$[\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta] e^{i(\alpha-\gamma)}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-i\gamma}$
$m' = -2$	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{2i(\alpha-\gamma)}$	$-\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha-2\gamma)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2\beta e^{-2i\gamma}$

Tabela A.1: Elementos da Matriz de Rotação de Wigner, $\mathcal{D}_{m'm}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$.

Bibliografia

- [1] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, (1967), J. Wiley.
- [2] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, (1964), MacGraw-Hill.
- [3] R. L. Cook, F. C. De Lucia, *Am.J.Phys.*, **39**,1433 (1971).
- [4] G. Goertzel, *Phy.Rev.*,**70**,897 (1946).

Apêndice B

Tensores Irredutíveis

B.1 Introdução

Em nossos sistemas sempre iremos encontrar interações onde a dependência de spin e coordenadas transformam-se como um tensor de segunda ordem. Como estaremos envolvidos com rotações dos Hamiltonianos de interação, nada mais conveniente que expressar esses tensores em bases esféricas.

Nessa representação esférica o operador tensor esférico de ordem j , é definido como um conjunto de $2j + 1$ funções $T_{jm}(m = -j, -j + 1, \dots, j)$ que transforma-se de acordo com a representação irredutível $\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}$, dada por:

$$T'_{jm} = \mathcal{R}(\alpha\beta\gamma)T_{jm}\mathcal{R}^{-1}(\alpha\beta\gamma) = \sum_{m'=-j}^{+j} \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha\beta\gamma)T_{jm'}. \quad (\text{B.1})$$

O operador $\mathcal{R} = e^{-i\theta\hat{n}\cdot\mathbf{J}}$ é o operador rotação introduzido na parte A desse apêndice, sendo $\mathcal{D}_{m,m}^{(j)}(\alpha\beta\gamma)$ os elementos desse operador na representação jm .

Um tensor de ordem j é construído a partir de dois tensores de ordem j_1 e j_2 , contanto que seja satisfeita $\Delta(j, j_1, j_2)$ (Regra do Triângulo) e o número quântico projetado m some-se algebricamente ($m = m_1 + m_2$), resultando:

$$T_{jm} = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) V_{j_1 m_1} U_{j_2 m - m_1}, \quad (\text{B.2})$$

observe que a partir de tensores j_1 e j_2 de ordem um podemos construir tensores de ordem j superiores, através de (B.2).

Rose [1] provou que T_{jm} , definido como (B.1), é um tensor irredutível de ordem j se $V_{j_1 m_1}$ e $U_{j_2 m - m_1}$ são componentes dum tensor irredutível de ordem j_1 e j_2 respectivamente. Quanto a ordem de um tensor resultante, essa varia de $j = |j_1 + j_2|$ a $j = |j_1 - j_2|$ em passos inteiros (geralmente de um a um). Disso resulta um fato importante para nossos estudos, que é a possibilidade de $j_1 = j_2$, tornando-se possível construir um invariante, isto é um tensor de ordem zero. De (B.2) com $j = 0$, $j_1 = j_2$ temos:

$$T_{00} = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 0; m_1, -m_1) V_{j_1 m_1} U_{j_2, -m_1}, \quad (\text{B.3})$$

sendo $C(j_1 j_2 0; m_1, -m_1) = (-1)^{j_1 - m_1} (2j_1 + 1)^{\frac{1}{2}}$.

Observe que o termo $(-1)^{j_1} (2j_1 + 1)^{\frac{1}{2}}$ pode se retirado para fora da soma e ser absorvido por T_{00} , resultando:

$$\mathfrak{S}_j = \sum_m (-1)^m V_{jm} U_{j, -m} \quad (\text{B.4})$$

que é um invariante. Usaremos-nos desse fato quando tratarmos dos nossos Hamiltonianos de interação.

B.2 Componentes de um Tensor Irredutível $\ell = 2$

É conveniente agora expressarmos as componentes de um tensor irredutível de segunda ordem tanto em coordenadas cartesianas como esféricas. Para tal iniciamos com um tensor de ordem um, designado por \mathbf{T}_1 , onde suas componentes esféricas T_{1m} ($m = 1, 0, -1$) são dadas por:

$$\begin{aligned} T_{1m} &= \hat{\mathbf{e}}_{1m} \cdot \mathbf{T} \\ &= \hat{\mathbf{e}}_{1m} \cdot (T_x \hat{\mathbf{x}} + T_y \hat{\mathbf{y}} + T_z \hat{\mathbf{z}}). \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Vimos que para um tensor de ordem um, suas bases são dadas pelo harmônico esférico de ordem um, conforme (A.20), resultando para as bases esféricas $\hat{\mathbf{e}}_{1m}$:

$$\hat{\mathbf{e}}_{10} = \hat{\mathbf{e}}_z, \quad (\text{B.6})$$

$$\hat{\mathbf{e}}_{1\pm 1} = \mp \frac{\hat{\mathbf{e}}_x - i\hat{\mathbf{e}}_y}{\sqrt{2}} \equiv \frac{\hat{\mathbf{e}}_{\pm}}{\sqrt{2}}, \quad (\text{B.7})$$

onde $\hat{\mathbf{e}}_{\pm}$ são vetores unitário de rotação sendo \pm a direção dessa rotação.

Resulta assim para as componentes de um tensor irredutível de ordem um (B.5) em termos das componentes cartesianas:

$$\begin{aligned} T_{01} &= T_z, \\ T_{1\pm 1} &= \mp \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (T_x \pm iT_y) \right). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Agora para um tensor irredutível de ordem dois ($j = 2$), com $j_1 = j_2 = 1$, obtemos-o com a contração desses dois tensores de ordem um, V_1 & U_1 , conforme (B.2), resultando:

$$T_{jm} = \sum_{m_1} C(11j; m_1, m - m_1) V_{1m_1} U_{1m - m_1}, \quad (\text{B.9})$$

substituindo os coeficientes de Clabsh-Gordon resulta para os elementos:

$$T_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{11}V_{1-1} - U_{10}V_{10} + U_{1-1}V_{11}), \quad (\text{B.10})$$

$$T_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{11}V_{10} - U_{10}V_{11}), \quad (\text{B.11})$$

$$T_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{11}V_{1-1} - U_{1-1}V_{11}), \quad (\text{B.12})$$

$$T_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{1-1}V_{10} + U_{10}V_{1-1}), \quad (\text{B.13})$$

$$T_{22} = U_{11}V_{11}, \quad (\text{B.14})$$

$$T_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{11}V_{10} + U_{10}V_{11}), \quad (\text{B.15})$$

$$T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2U_{10}V_{10} + U_{11}V_{1-1} + U_{1-1}V_{11}), \quad (\text{B.16})$$

$$T_{2-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{1-1}V_{10} + U_{10}V_{1-1}), \quad (\text{B.17})$$

$$T_{2-2} = U_{1-1}V_{1-1}. \quad (\text{B.18})$$

Agora utilizando-se de (B.8), resulta para T_{jm} em termos das coordenadas cartesianas:

$$T_{00} = -\frac{1}{3}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}), \quad (\text{B.19})$$

$$T_{10} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}), \quad (\text{B.20})$$

$$T_{1\pm 1} = -\frac{1}{2}[T_{zx} - T_{xz} \pm i(T_{zy} - T_{yz})], \quad (\text{B.21})$$

$$T_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}[3T_{zz} - (T_{xx} + T_{yy} + T_{zz})], \quad (\text{B.22})$$

$$T_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2}[T_{zx} + T_{xz} \pm i(T_{yz} + T_{zy})], \quad (\text{B.23})$$

$$T_{2\pm 2} = \frac{1}{2}[T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})]. \quad (\text{B.24})$$

Observe que um tensor cartesiano de segunda ordem é decomposto em três tensores irredutíveis de ordem 0, 1 e 2:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^0 + \mathbf{T}^1 + \mathbf{T}^2. \quad (\text{B.25})$$

É aparente também de (B.9) que num caso de tensor cartesiano simétrico e de traço nulo, somente o tensor irredutível de ordem 2 não se anulam.

Bibliografia

- [1] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, (1967), J. Wiley.
- [2] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, (1964), McGraw-Hill.
- [3] R. L. Cook, F. C. De Lucia, *Am.J.Phys.*, **39**, 1433 (1971).

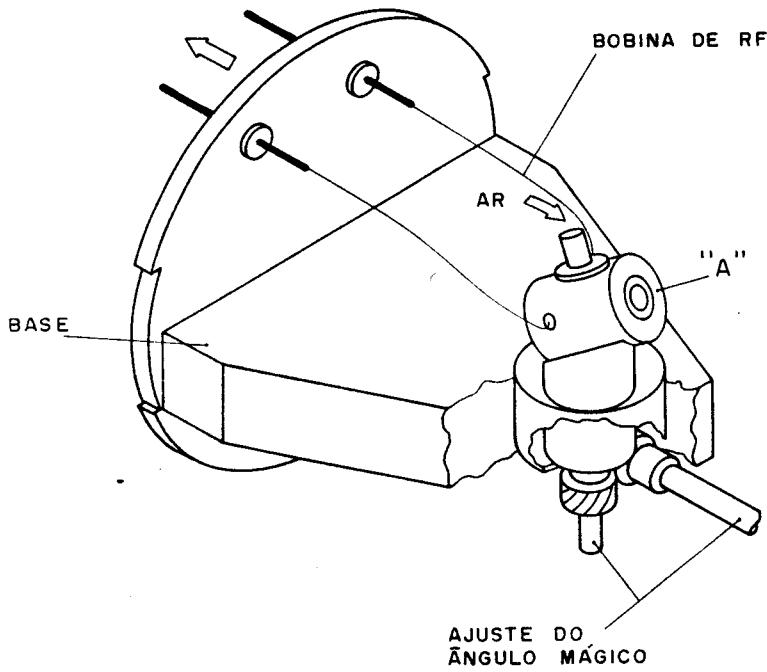
Apêndice C

Projeto do Sistema de Rotação da Amostra

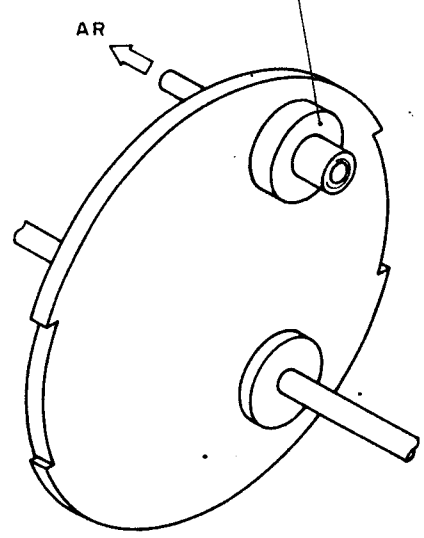
Neste apêndice estão reunidos os desenhos do projeto do sistema de rotação da amostra desenvolvido na oficina do DFCM-IFQSC-USP, na seguinte ordem:

1. Aspecto geral da montagem do sistema de rotação sobre o suporte de sustentação. Também são apresentados o sistema de engrenagem para o posicionamento do rotor no ângulo mágico e detalhe em perspectiva do sistema de rotação (detalhe A).
2. Vista de elevação e planta em corte (AB) do sistema de rotação.
3. Apresentação do Detalhe A do item 2.
4. Detalhes e dimensões do “stator”, com a bobina de RF posicionada.
5. Detalhes e dimensões do rotor e sua tampa (“end caps”) com aletas.
6. Detalhes e dimensões do “housing”.
7. Detalhes e dimensões do suporte do sistema de rotação.

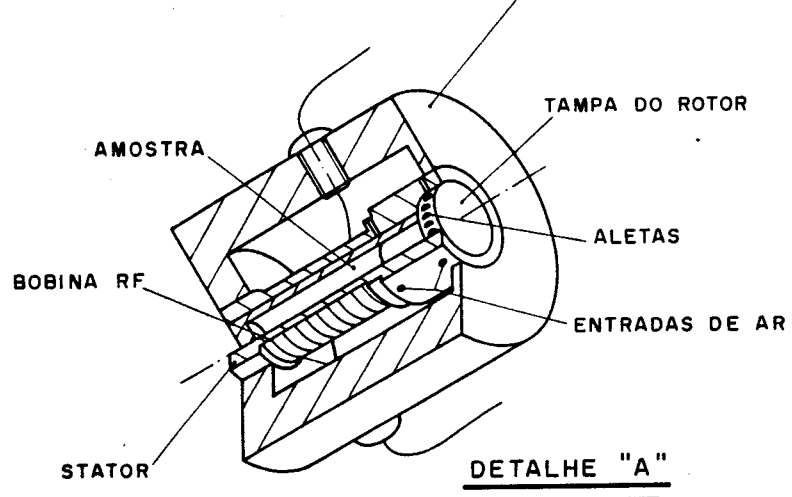
CIRCUITO DE ACOPLAMENTO



ALIMENTAÇÃO

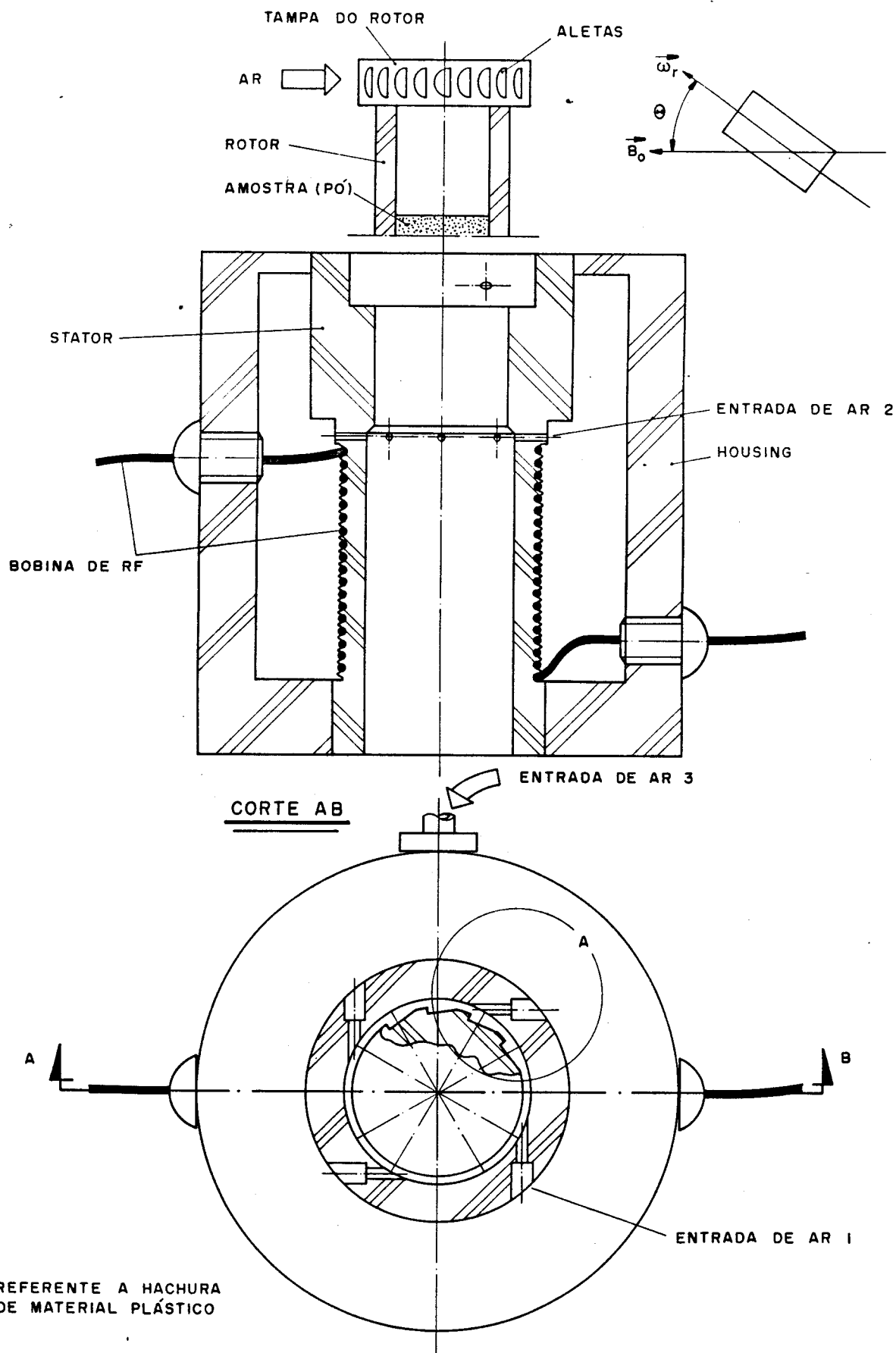


HOUSING

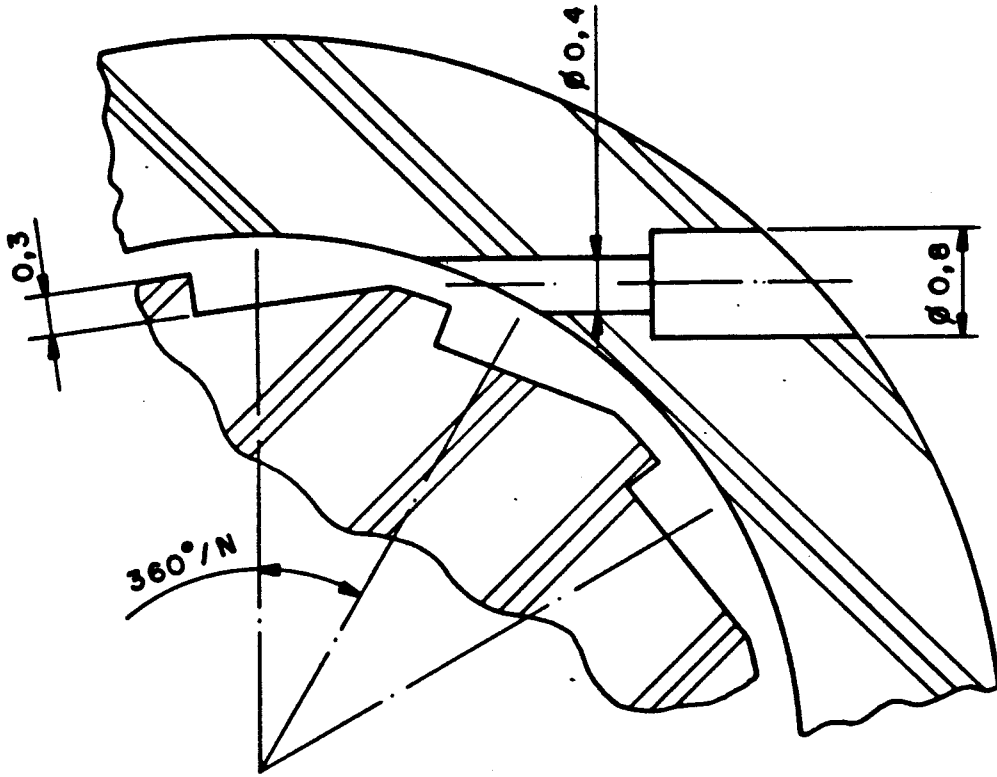


DETALHE "A"

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - DFCM - USP				
PROJ.	Gilberto/Tito	DENOMINAÇÃO :		
DATA	---	TÉCNICA DE ROTAÇÃO EM TORNO DO ÂNGULO MÁGICO - SISTEMA DE ROTAÇÃO DA AMOSTRA		
DES.	Samuel			
DATA	---			
VISTO	---	ESCALA	FOLHA	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
DATA	---	---	---	



SISTEMA DE ROTAÇÃO DA AMOSTRA

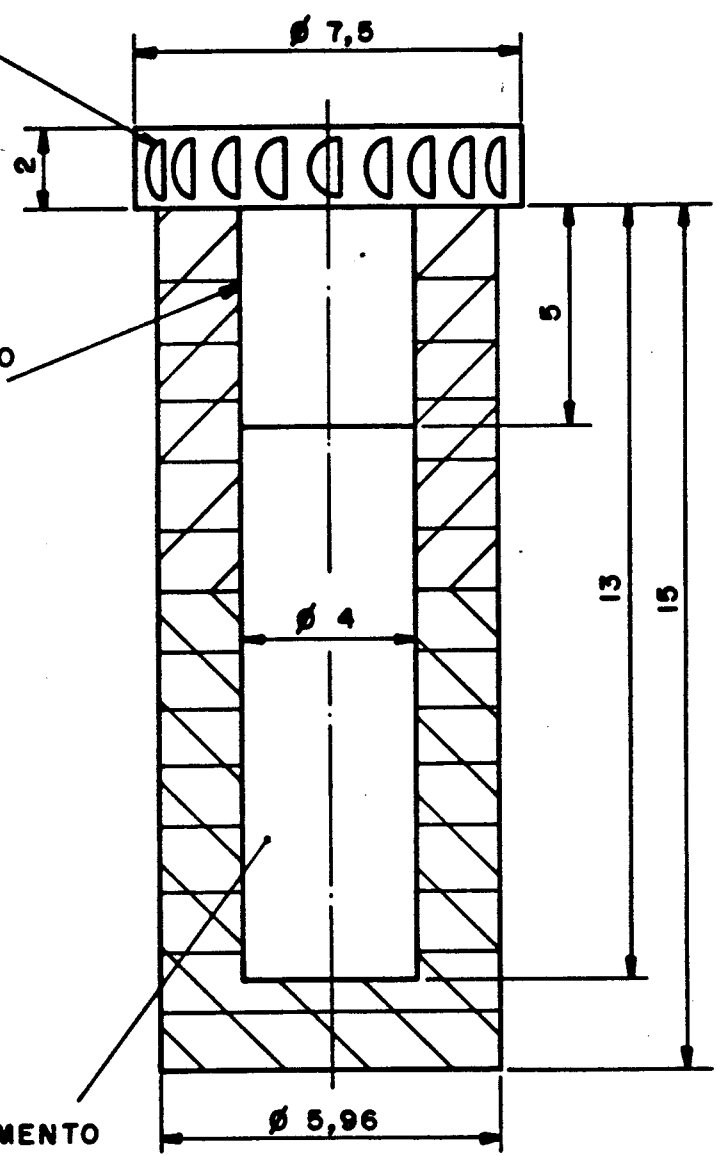


DETALHE "A"



REFERENTE A HACHURA
DE MATERIAL PLÁSTICO

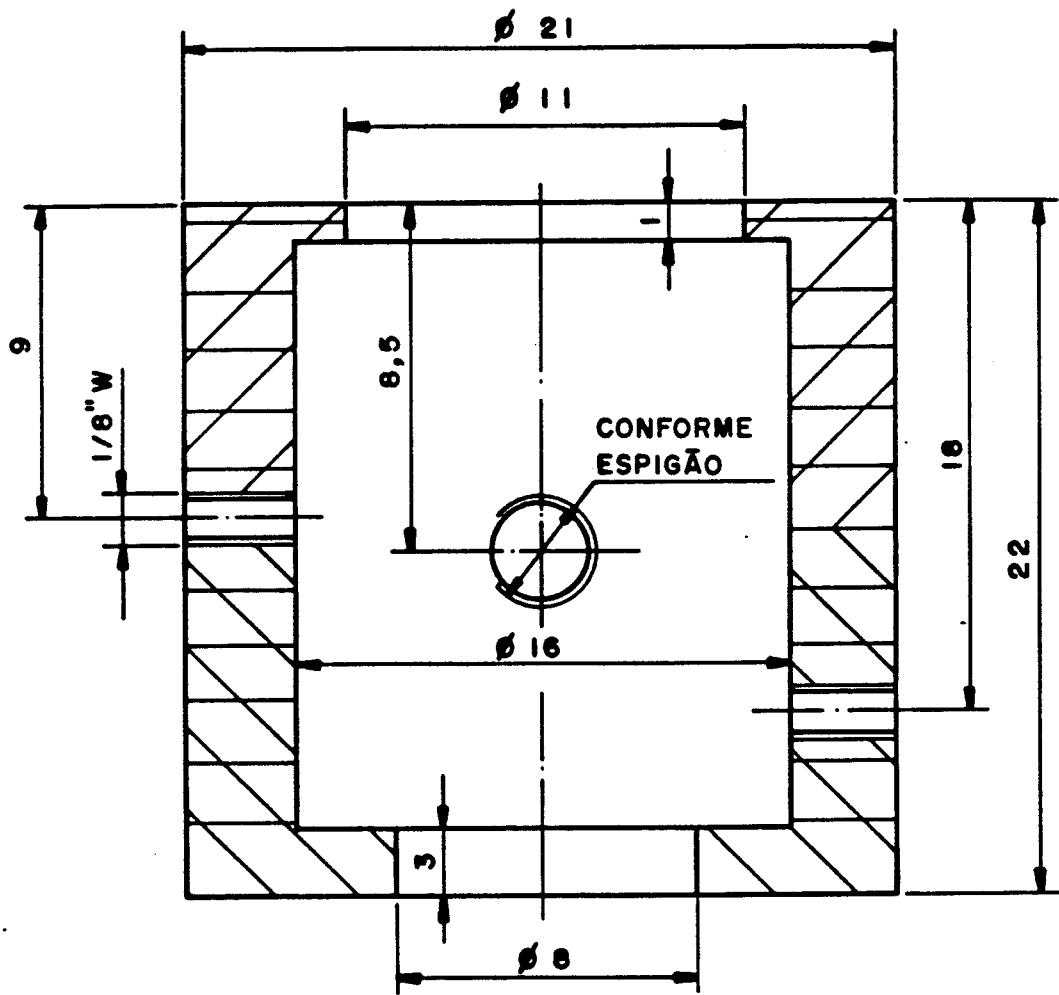
N ALETAS



AJUSTE JUSTO
SEM FORÇAR

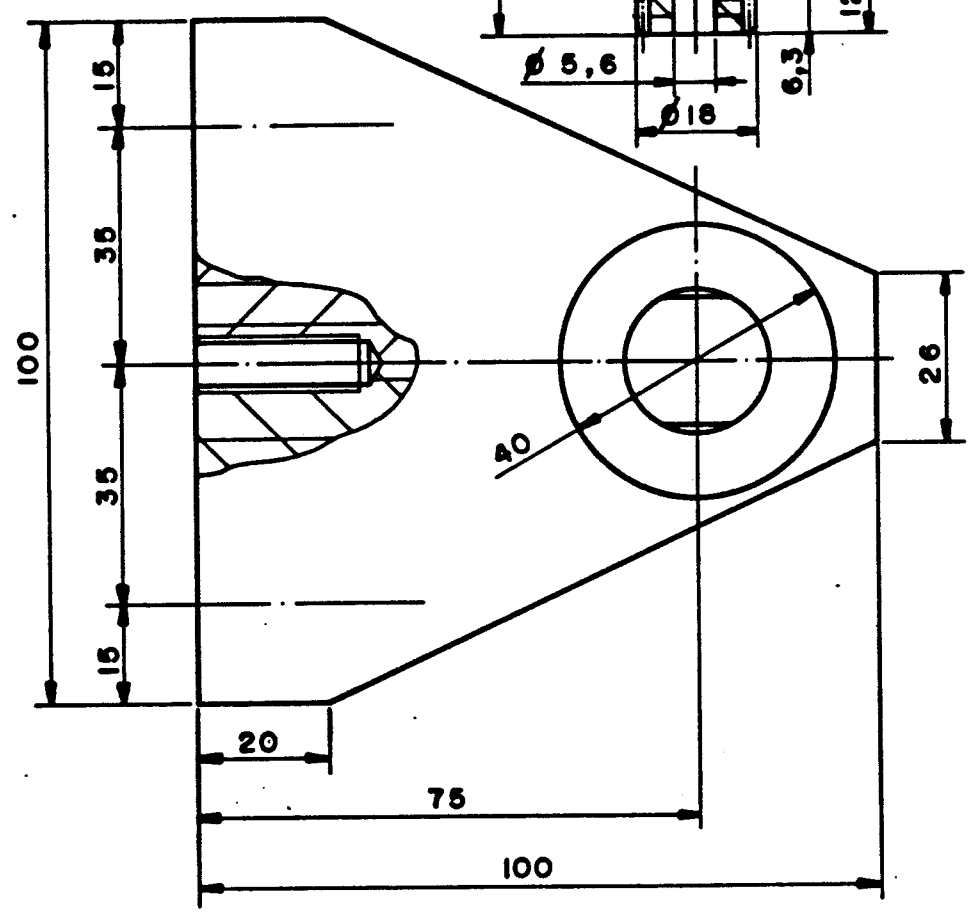
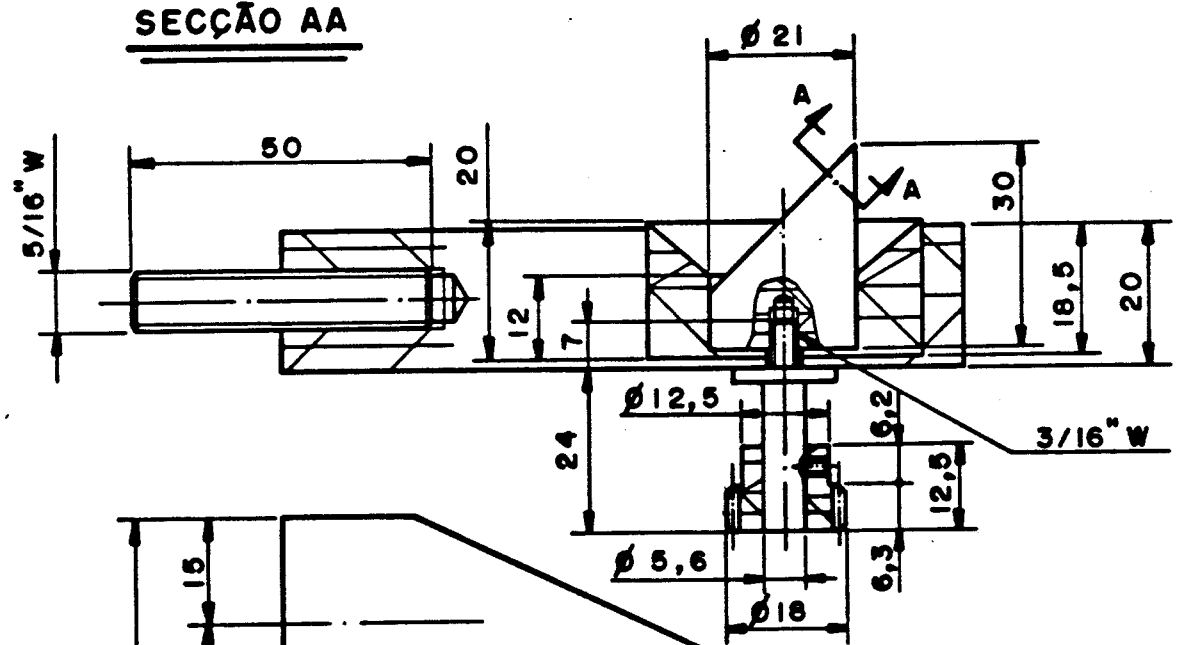
COMPARTIMENTO
PARA AMOSTRA

ROTOR



"HOUSING"

SEÇÃO AA



SUPORTE