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

Espectroscopia de Alta
Resolução em Sólidos por
Ressonância Magnética Nuclear

Tito José Bonagamba

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química
de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a
obtenção do título de Doutor em Ciências "Física
Aplicada" .

Orientador: Prof. Dr. Horácio C. Panepucci

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
1991

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE TITO JOSE BONAGAMPA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25.7.1991

COMISSÃO JULGADORA:

Claudio José Magon

Prof. Dr. Claudio José Magon

Marcel Tabak

Prof. Dr. Marcel Tabak

Gaston Eduardo Barberis

Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis

Said R. Rabbani

Prof. Dr. Said R. Rabbani

Luiz Alberto Colnago

Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

**Dedico este trabalho
à minha esposa Janice e
à minha filha Vitória.**

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Horácio Panepucci pela orientação na elaboração deste trabalho.

Ao prof. Dr. Cláudio José Magon pela orientação em substituição ao prof. Dr. Horácio Panepucci e ao prof. Dr. José Pedro Donoso por ter me ajudado a finalizar esta tese.

Ao engenheiro Edson Luiz Gea Vidoto que me acompanhou desde sua iniciação científica na elaboração deste projeto de forma incansável, me ajudando a desenvolver as partes vitais do espectrômetro construído.

Ao Prof. Dr. Luiz Dias e ao engenheiro Santiago Sobral pela participação curta, porém vital, neste projeto, me emprestando todas suas experiências na área de espectroscopia de alta resolução em Sólidos.

Ao Dr. Luis Alberto Colnago pelo estímulo para iniciar-me nesta área e por todas as informações e materiais fornecidos desde o começo deste trabalho.

Aos técnicos Odir Canevarollo, João Gomes da Silva, José L. Menegazzo e José Carlos Gazziro, os quais nunca mediram esforços para me ajudar na instalação do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução.

Ao meus parceiros de projeto, Gilberto Moretto e Ricardo Alberto Gianonni, por terem sido a "massa crítica" deste pequeno grupo de espectroscopia em sólidos e líquidos, me auxiliando a aprender e ensinar esta técnica.

Ao Paulo Ruffino por ter sempre me salvado nas horas difíceis na frente de um computador (VAX ou Macintosh e nunca um PC).

Aos meus parceiros de grupo engenheiro Mateus José Martins, prof. Dr. Alberto Tannús, Prof. Dr. Jan Slaets, prof. Dr. René Ayres de Carvalho e prof. Dra. Maria Cristina Terile pelas discussões e auxílios sempre prestados.

As minhas eficientes secretárias Maria Cristina Viera Ligo da Silva e Leila Lamon pela atenção sempre dedicada e pelas inúmeras vezes que eu as incomodei de última hora.

Ao Braz Bello Jr. e ao prof. Dr. Gilberto Goissis. A ambos pelas discussões sobre polímeros condutores e ao Braz pelas amostras fornecidas.

Ao desenhista Samuel Alvarez pelos desenhos feitos à nanquim e aos técnicos da gráfica Italo Celestini e Eduardo P. Freitas pela encadernação desta tese.

Ao IFQSC-USP, FAPESP, FINEP e CNPq que permitiram a efetivação deste trabalho.

As duas garotas que me acompanharam nas noites de trabalho com muita paciência e dedicação, minhas amigas Janice Tonetto Bonagamba e Vitória Tonetto Bonagamba.

À toda minha família, a qual nunca pode entender o que eu fazia, mas sempre me apoiou com confiança e grande carinho.

À todas as pessoas que me ajudaram e que eu me esqueci de mencionar.

Finalmente, àqueles que sempre quiseram me ajudar e sempre me atrapalharam e, principalmente, àqueles que sempre quiseram me atrapalhar e felizmente me ajudaram.

Muito obrigado a todos!!!

RESUMO

Este trabalho descreve técnicas de espectroscopia de alta resolução em sólidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), o projeto de construção de um espectrômetro para este fim e sua avaliação experimental com a utilização deste equipamento na caracterização de amostras sólidas.

O espectrômetro de alta resolução em sólidos por RMN desenvolvido, permite a utilização de técnicas de dupla ressonância, múltiplos pulsos e rotação da amostra em torno do ângulo mágico e pode também ser utilizado para líquidos.

A máxima frequência de rotação para MAS é da ordem de 5KHz e as sequências de dupla ressonância podem ser utilizadas para quaisquer pares de núcleos atômicos. Os experimentos podem ser realizados com variação de temperatura de -120°C a +160°C e o equipamento é totalmente controlado por um microcomputador Macintosh IIfx.

ABSTRACT

This work describes the nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for High Resolution Spectroscopy in Solids. Also, the construction project of a partially "home made" spectrometer and its applications in the characterization of solid samples are shown in detail.

Our high resolution spectrometer is implemented with the double resonance multiple pulses sequences and magic angle spinning (MAS) and can be used with solid and liquid samples.

The maximum spinning frequency for the MAS experiment is in excess of 5KHz, the double resonance sequences can be performed with any type of nucleus, in the variable temperature operating range with nitrogen gas: -120°C to $+160^{\circ}\text{C}$, and is fully controlled by a Macintosh IIfx microcomputer.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1. Problemas em RMN do Estado Sólido.....	3
1.1.1. Interações Anisotrópicas.....	3
1.1.1.1. Interação Dipolar.....	3
1.1.1.2. Anisotropia de Deslocamento Químico	4
1.1.1.3. Interação Quadrupolar.....	4
1.1.1.4. Longo tempo de relaxação spin-rede e baixa intensidade de sinal	4
1.2. Solução dos Problemas de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos.....	5
1.2.1. Desacoplamento (DEC).....	5
1.2.2. Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS).....	6
1.2.3. Polarização Cruzada (CP).....	9
1.3. O experimento.....	12
CAPÍTULO 2: HAMILTONIANA DE SPIN NUCLEAR	16
2.1. Hamiltoniana Zeeman: $\hbar H_Z$	16
2.2. Hamiltoniana de RF: $\hbar H_{rf}$	17
2.3. Hamiltoniana de Deslocamento Químico: $\hbar H_{CS}$	17
2.4. Hamiltoniana Quadrupolar: $\hbar H_Q$	17
2.5. Hamiltoniana Dipolar: $\hbar H_D$	18
2.6. Hamiltoniana de acoplamento (J) dipolar indireto: $\hbar H_J$	18
2.7. Generalização das Hamiltonianas.....	18

CAPÍTULO 3: COMPORTAMENTO DAS HAMILTONIANAS INTERNAS SOB ROTAÇÕES.....	22
3.1. Hamiltoniana dipolar.....	24
3.2. Hamiltoniana de Deslocamento Químico.....	25
CAPÍTULO 4: MANIFESTAÇÃO DAS INTERAÇÕES INTERNAS SOBRE O ESPECTRO DE RMN.....	27
4.1. Espectros produzidos pela interação dipolar.....	28
4.2. Espectros produzidos pelo Deslocamento Químico.....	32
CAPÍTULO 5: ROTAÇÃO DA AMOSTRA EM TORNO DO ÂNGULO MÁGICO (MAS).....	39
5.1. Eliminação dos termos anisotrópicos das hamiltonianas internas.....	39
5.2. Ecos rotacionais e bandas laterais.....	42
CAPÍTULO 6: AS TÉCNICAS DE DUPLA RESSONÂNCIA.....	48
6.1. Polarização Cruzada.....	48
6.1.1. Termodinâmica do sistema de spins.....	48
6.1.2. Condição de Hartmann-Hahn.....	52
6.1.3. Espectroscopia de alta resolução "pesada" por tempos de relaxação.....	56
6.1.3.1. Transferência de polarização "pesada" por T_{CH} (CP- T_{CH}).....	57
6.1.3.2. Transferência de polarização "pesada" por $T_{1\rho H}$ (CP- $T_{1\rho H}$).....	57
6.1.3.3. Transferência de polarização "pesada" por T_{1H} (CP- T_{1H}).....	57
6.1.3.4. Resolução espectral "pesada" por T_{1C} (HR- T_{1C}).....	59
6.1.3.5. Resolução espectral "pesada" por T_{2C} (HR- T_{2C}).....	60
6.1.3.6. Transferência de polarização "pesada" por $T_{1\rho C}$ (CP- $T_{1\rho C}$).....	61
6.1.4. Conclusão.....	62

6.2. Desacoplamento.....	63
CAPÍTULO 7: O ESPECTRÔMETRO DE RMN.....	67
7.1. O magneto.....	68
7.2. Sintetizadores e amplificadores de potência.....	68
7.3. Gerador de eventos.....	69
7.4. Digitalizador de sinais e "averager".....	69
7.5. Transmissor e receptor de RF.....	69
7.6. O cabeçote de RMN dupla.....	72
7.6.1. O circuito de RF.....	72
7.6.2. A construção do cabeçote de RMN.....	77
7.6.3. Sintonia do cabeçote de RMN dupla.....	82
7.6.4. O circuito de RF para 2 teslas.....	84
7.6.5. Instalação do cabeçote ao espectrômetro.....	85
7.7. O sistema de rotação da amostra.....	86
7.8. O cabeçote de RMN dupla e MAS da Doty.....	89
CAPÍTULO 8: RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	91
8.1. Comparação entre as técnicas propostas utilizando adamantano.....	92
8.2. A sequência CPDECMAS utilizando o hexametilbenzeno.....	102
8.2.1. MAS: ajuste do ângulo mágico e frequência de rotação.....	102
8.2.2. Polarização Cruzada: ajuste do tempo de contato.....	106
8.2.3. DEC: tempo de espera.....	108
8.3. Como ajustar o espectrômetro para CPDECMAS.....	112
8.4. Preparação da amostra para MAS.....	113
8.5. Aplicação da técnica: <u>P</u> oly- <u>P</u> ara- <u>P</u> henylene (PPP) dopado com FeCl ₃	114
8.6. Resultados obtidos com o rotor construído em nosso laboratório.....	120
8.6.1. Medida da frequência de rotação da amostra utilizando ecos rotacionais e bandas laterais.....	120
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	123
ANEXO: Projeto do rotor de alta velocidade com mancal aerostático.....	125
BIBLIOGRAFIA.....	133

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) divide, com outros ramos da espectroscopia, o perpétuo desejo de aumentar a resolução de seus espectros. Espectros com alta resolução usualmente implicam em maiores informações sobre a amostra sob investigação. Uma parte do "hostil" alargamento de linha é sempre devido ao equipamento utilizado, enquanto outra parte provém das propriedades físicas das amostras que temos em mãos (interações anisotrópicas). Nos anos pioneiros de RMN de alta resolução em líquidos a inhomogeneidade de campo magnético foi um severo problema. Atualmente, para RMN em líquidos, este problema pode ser considerado como resolvido para a maioria dos propósitos práticos. No entanto, a limitação instrumental da resolução de um espectro ainda é uma das mais importantes especificações de um espectrômetro de alta resolução em líquidos por RMN^[87].

A espectroscopia por RMN permite medidas de pequenas diferenças de energia (deslocamentos químicos e acoplamentos J isotrópicos) as quais refletem pequenas diferenças na estrutura molecular. Em espectroscopia de alta resolução por RMN, separação de linhas menores que 0.1 Hz podem ser medidas e isto corresponde a uma resolução espectral da ordem de 0.001 ppm. Até recentemente, estas medidas estavam restritas a amostras líquidas e as substâncias sólidas deviam ser investigadas em solventes apropriados^[101].

Existem três razões práticas principais que impedem a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos por técnicas de transformada de Fourier. A primeira razão é que, normalmente, as linhas de RMN são extremamente alargadas pelas interações dipolares magnéticas (homo e heteronucleares) e quadrupolares levando as larguras de linha na faixa de dezenas de KHz até alguns MHz.

A segunda razão é o deslocamento químico anisotrópico, o qual leva a um complexo alargamento de linha (~ KHz) mesmo quando os alargamentos dipolar ou quadrupolar estão ausentes ou eliminados. Estas três interações anisotrópicas estão também presentes nos líquidos mas, felizmente, são eliminadas pelo rápido movimento isotrópico browniano das moléculas.

A técnica de se eliminar estes problemas por meio da solubilização dos sólidos provê uma séria limitação para um grande número de problemas físicos e químicos. Existem importantes substâncias que são pouco solúveis ou mesmo insolúveis. Geralmente, amostras que existem somente na fase sólida, são dramaticamente modificadas em sua estrutura molecular durante complicados processos de dissolução. Mesmo que seja fácil dissolver a amostra, existe a possibilidade de que as interações soluto-solvente venham a alterar a estrutura molecular modificando o espectro de RMN. Um outro fator é que físicos e químicos estão frequentemente interessados nas propriedades típicas dos sólidos como por exemplo estrutura e mobilidade em polímeros e cristais. Portanto, o desenvolvimento de métodos para eliminar os problemas que limitam a observação de espectros de alta resolução em sólidos por RMN é de vital importância.

Assim, mesmo nos dias atuais, a contribuição instrumental para o alargamento

de linha de um espectro de sólido é usualmente muito pequena quando comparada com os alargamentos de linha devidos a fenômenos puramente físicos.

Finalmente, em sólidos, os núcleos atômicos apresentam tempos de relaxação spin-rede muito longos, particularmente aqueles ditos raros (^{13}C , ^{29}Si , ...), onde o fator giromagnético, γ , é pequeno e a abundância natural muito baixa. Deste modo, os experimentos exigem longos tempos de repetição, de modo a não saturar os núcleos, resultando em baixa sensibilidade já que o processo de promediação dos dados se estende demasiadamente.

Nos últimos anos muitos esforços foram feitos para superar estes obstáculos. O intuito deste longo trabalho foi de elaborar métodos que permitissem uma "manipulação experimental" dos problemas já citados de modo a resolver os espectros de sólidos. A combinação de diferentes métodos produziu um grande impacto nesta área. Hoje, especialmente para os chamados núcleos raros, se pode obter espectros de alta resolução comparáveis aos espectros de líquidos. Esta nova possibilidade estendeu extraordinariamente as aplicações de um espectrômetro de RMN permitindo que cientistas de várias áreas de pesquisa utilizem esta técnica em pesquisa do estado sólido.

Foi com este propósito, de se desenvolver as técnicas de espectroscopia de alta resolução em sólidos, que construímos um espectrômetro em nosso laboratório. Assim, esta tese contém, inicialmente, uma visão geral das principais interações de spin nuclear que contribuem para os espectros de RMN e, posteriormente, são descritas as técnicas experimentais empregadas e apresentados os detalhes de construção do espectrômetro.

Em síntese, a contribuição desta tese pode ser destacada em três aspectos. O primeiro consiste em se tratar de uma nova área de pesquisa em física do estado sólido e que está sendo muito utilizada atualmente. O segundo está relacionado com a compreensão da técnica de espectroscopia de alta resolução em sólidos, onde a teoria envolvida não é trivial, e conseguimos fazer uma compilação sobre o tratamento físico e matemático dos métodos a serem utilizados, os quais, em geral não são encontrados em conjunto nos textos disponíveis sobre o assunto. Finalmente, o terceiro aspecto envolve a construção do espectrômetro, cuja configuração é muito versátil e permite a utilização de todas as técnicas a serem propostas nesta tese. Ele foi construído com uma mescla de equipamentos feitos em nosso laboratório e comprados no exterior, fator que nos possibilitou a ter um equipamento muito versátil a um preço muito mais baixo do que os similares que já existem comercialmente no exterior.

Para facilitar o entendimento destas técnicas experimentais descreveremos a seguir, de uma forma simples, os problemas que surgem para a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos e os princípios de suas soluções.

1.1. Problemas em RMN do Estado Sólido

1.1.1. Interações Anisotrópicas

1.1.1.1. Interação Dipolar

A frequência de ressonância de um núcleo depende do campo magnético local total efetivo no sítio nuclear, Fig. 1. Se além do campo magnético externo aplicado, H_0 , o núcleo 1 experimentar um campo magnético local ao longo da direção z , h_{loc} , produzido pelo momento magnético nuclear, μ , do núcleo 2 situado a uma distância r_{12} , a frequência de ressonância será dependente da magnitude de h_{loc} . Este, por sua vez, depende de r_{12} , do ângulo θ_{12} entre o vetor internuclear e o campo externo e do momento magnético μ :

$$h_{loc} \sim \left(\frac{\mu}{r_{12}^3} \right) (3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \quad (\text{Eq. 1})$$

Fig. 1: Campo magnético local no núcleo 1 (carbono) produzido pelo núcleo 2 (hidrogênio)^[101].

Como uma amostra sólida pode possuir muitos pares (i,j) de núcleos com θ_{ij} e r_{ij} distintos, os campos locais vistos por cada um destes núcleos serão diferentes. Deste modo, teremos várias frequências de ressonância e uma larga linha espectral.

1.1.1.2. Anisotropia de Deslocamento Químico

O deslocamento químico é causado pela interação de um núcleo com os elétrons e dos elétrons com o campo magnético externo aplicado. O campo externo aplicado induz, via polarização eletrônica e circulação, um campo magnético local secundário que pode se opor ou se somar a H_0 e então "blindar magneticamente" o núcleo, deslocando sua frequência de ressonância. Devido à natureza espacialmente anisotrópica da distribuição dos elétrons em moléculas, especialmente em ligações múltiplas, é aparente que esta blindagem deva ser também anisotrópica. Em uma amostra em pó, cada grupo molecular está orientado em qualquer possível direção com relação ao campo externo. Como resultado, uma larga linha de ressonância será observada.

1.1.1.3. Interação Quadrupolar

As interações quadrupolares estão presentes somente quando núcleos com spin $I > 1/2$ estão envolvidos. Tais núcleos possuem distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presentes na amostra resultando também no alargamento da linha de ressonância.

Aqui podemos sumariar um fato comum presente nestas três interações anisotrópicas. Todas elas dependem do fator $(1 - 3\cos^2\theta)$, onde, para cada uma delas temos os seguintes significados para θ :

- Interação Dipolar: ângulo entre o vetor internuclear, r_{12} , e H_0 ;
- Anisotropia de Deslocamento Químico: ângulo entre o eixo z do sistema de eixos principais do tensor que representa esta interação e H_0 ;
- Interação Quadrupolar: ângulo entre o eixo z do sistema de eixos principais do tensor que representa esta interação e H_0 .

1.1.1.4. Longo tempo de relaxação spin-rede e baixa intensidade de sinal

Após uma perturbação (pulso $\pi/2$, por exemplo) a magnetização nuclear retorna "exponencialmente" ao equilíbrio, ao longo de H_0 , com um tempo característico denominado tempo de relaxação spin-rede, T_1 . Para medirmos o sinal de RMN com a máxima magnetização nuclear em experimentos repetitivos é necessário esperar aproximadamente $5.T_1$ entre cada aquisição. O extraordinário sucesso da técnica de RMN por Transformada de Fourier (RMN pulsada) se deve à obtenção de sinais de RMN com alta relação sinal/ruído (S/R). Isto se deve ao fato de que, nesta técnica, o sinal de RMN é frequentemente produzido, medido e promediado, resultando em uma grande melhora na S/R. Logo, quanto menor for T_1 maior será o ganho na S/R para um dado tempo fixo de medida.

Capítulo 1: Introdução

Nos líquidos, o movimento molecular produz um intenso ruído magnético que contribui para a relaxação spin-rede, diminuindo T_1 . Em experimentos com ^{13}C em líquidos os tempos de repetição das medidas estão na faixa de segundos. Infelizmente, longos T_1 's são mais comuns em sólidos devido à baixa mobilidade molecular, requerendo tempos de repetição longos e um menor número de dados acumulados ocorrerá. Consequentemente, um experimento de rotina de ^{13}C em sólidos não pode ser realizado por técnicas simples de RMN pulsada.

Exemplo:

^{13}C em líquidos:

$T_1 \sim 1\text{s} \Rightarrow$ tempo de repetição $\sim 5\text{s}$

Número de dados acumulados em 1 hora: 720

Melhora na S/R = 27

^{13}C em sólidos:

$T_1 \sim 10\text{s} \Rightarrow$ tempo de repetição $\sim 50\text{s}$

Número de dados acumulados em 1 hora: 72

Melhora na S/R = 8.5

1.2. Solução dos Problemas de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos

Os três obstáculos para a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos, descritos acima, são de origens diversas. Deste modo, diferentes métodos devem ser utilizados para superar cada um deles. Realmente, somente depois do desenvolvimento de técnicas sofisticadas combinadas simultaneamente em apenas um experimento, é que se tornou possível a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos por RMN.

Tais técnicas são denominadas:

- Desacoplamento (DEC ¹);
- Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS ²);
- Polarização Cruzada (CP ³).

as quais discutiremos a seguir de uma forma simplificada.

1.2.1. Desacoplamento (DEC)

Para o estudo de núcleos raros, a eliminação do alargamento de linha dipolar

1. DEC provém do termo em inglês: Decoupling.

2. MAS provém do termo em inglês: Magic Angle Spinning

3. CP provém do termo em inglês: Cross Polarization.

heteronuclear é relativamente simples e foi proposto por SARLES e COTTS [52] em 1958. O campo local que surge sobre os núcleos raros é devido à presença de núcleos abundantes como, por exemplo, prótons em sólidos orgânicos. Desde que exista uma interação dipolar heteronuclear é possível desacoplar os núcleos raros, que estão sendo observados, dos abundantes. O desacoplamento é feito via a redução do momento magnético efetivo do núcleo abundante, pela aplicação de um campo de radiofrequência (RF), H_2 , que mantém o momento de dipolo magnético, μ , do mesmo, em alta rotação, Fig. 2. Assim, o valor médio de μ torna-se nulo, $\langle \mu \rangle = 0$.

O efeito do desacoplamento sobre a largura de linha espectral do ^{13}C do adamantano, devido à eliminação da interação dipolar com o ^1H , está mostrado na Fig. 7, pág. 12.

Fig. 2: Efeito do desacoplamento. Devido à rápida rotação do momento magnético, μ , do ^1H o campo local, h_{loc} , é reduzido a zero, em média, para o ^{13}C [101].

1.2.2. Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS)

Em 1959, ANDREW e LOWE [434] propuseram, independentemente, um método tal que a interação dipolar (hetero ou homonuclear) poderia ser, a princípio, eliminada pela rotação da amostra em torno do Ângulo Mágico [12325]. Em 1962, ANDREW e EADES [5] mostraram que também era possível eliminar outras interações anisotrópicas com MAS.

Como isto poderia ocorrer?

A Eq. 1 mostra-nos que o campo local é diretamente proporcional ao termo

$(1-3\cos^2\theta)$, o qual descreve a anisotropia da interação dipolar. Se este termo fosse nulo, os campos locais se anulariam. Igualando-o a zero encontramos que, para anular este termo devemos ter:

$$\theta_{12} = 54^\circ 44' \quad (\text{Eq. 2})$$

onde tal ângulo é conhecido como **ângulo mágico**, θ_m .

Sabemos que, na prática, todos os ângulos θ_{12} variando de 0° a 180° podem ocorrer e, conseqüentemente, largas linhas de ressonância surgem. Devemos então, de algum modo, levar todos estes ângulos em média para a condição de ângulo mágico. Para isto devemos girar a amostra em torno de um eixo que está inclinado de um ângulo θ_m com relação ao campo magnético externo H_0 , Fig. 3.

Fig. 3: Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo, H_0 , sob a condição de ângulo mágico^[101].

O efeito da rotação da amostra em ângulo mágico pode ser visto na Fig. 4, onde os diferentes vetores internucleares com distintos θ_{ij} são girados sobre cones diversos, mas devido à alta rotação suas direções permanecem em média ao longo do eixo de rotação, o qual é comum a todos. Desta forma obtemos $\langle \theta_{ij} \rangle = \theta_m$ e a interação dipolar se anula.

Fig. 4: Pela rotação em torno do ângulo mágico
o valor médio de todos os ângulos torna-se $54^{\circ}44'$.
 $\langle \theta_{12} \rangle = \langle \theta_{34} \rangle = 54^{\circ}44'$ sendo que $\theta_{12} \neq \theta_{34}$ [101].

O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as interações deslocamento químico anisotrópico e quadrupolar.

A frequência de rotação deve ser no mínimo comparável às larguras de linha obtidas da amostra sem girar.

Como o h_{loc} produzido pela interação dipolar é diretamente proporcional a μ , e este por sua vez é proporcional ao fator giromagnético γ , os núcleos que apresentarem altos valores de γ (^1H , ^{19}F) implicarão em altas frequências de rotação.

Quando o núcleo sob medida é um núcleo raro, a largura de linha é predominantemente devida à interação dipolar deste com algum núcleo abundante. Neste caso, podemos utilizar o desacoplamento para estreitar a linha e utilizar, simultaneamente, a rotação em ângulo mágico com uma frequência bem mais baixa. Desde que o deslocamento químico é dependente da intensidade do campo externo H_0 , as frequências de rotação serão proporcionais ao mesmo.

No caso da interação quadrupolar, os alargamentos de linha são muito intensos tornando quase que impossível girar a amostra em frequências tão altas.

Nos casos em que se necessita girar a amostra com frequências da ordem da realidade instrumental ($\sim 5\text{KHz}$), a resolução final do espectro, que é comparável à dos líquidos, depende somente de quanto é preciso o ajuste do ângulo mágico.

O efeito da rotação da amostra em torno do ângulo mágico sobre a largura de linha espectral do ^{13}C do adamantano, devido à eliminação da interação dipolar com o ^1H e deslocamento químico anisotrópico, está mostrado na Fig. 7, pág. 12.

1.2.3. Polarização Cruzada (CP)

Para superar os problemas relativos à baixa sensibilidade dos núcleos raros e seus longos tempos de relaxação spin-rede foi proposto, por PINES, GIBBY e WAUGH^[47] em 1973, o método de dupla ressonância denominado Polarização Cruzada. A idéia básica deste método é usar a relativamente intensa polarização de spins abundantes para aumentar, por transferência de polarização, a pequena polarização dos núcleos raros. Desta técnica resultam um sinal de maior intensidade para os núcleos raros e uma grande redução em seus tempos de relaxação spin-rede.

O experimento de polarização cruzada é melhor entendido considerando-se o conceito de temperatura de spin para um sistema de dois níveis (spin $I=1/2$). A razão das populações dos níveis de energia superior e inferior é dado por

$$N^-/N^+ = \exp(-\gamma H_0/KT_s) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde T_s é conhecida como temperatura de spin de um dado núcleo. A partir da Eq. 3 observamos que uma menor temperatura de spin implica em uma maior polarização dos momentos magnéticos (maior diferença de população entre os níveis) e vice versa^[83].

Consideremos um sistema composto de núcleos raros ^{13}C e abundantes ^1H , ambos com spin $1/2$, fatores giromagnéticos γ_C e γ_H respectivamente e acoplados entre si via interação dipolar. Para aumentarmos a polarização dos núcleos de ^{13}C devemos de alguma forma abaixar a temperatura de spin deste sistema.

O resfriamento de um sistema de spins requer transferência de energia do mesmo para o meio envolvente denominado rede. Este processo caracteriza o fenômeno de relaxação spin-rede. Como indicado pelo comprimento das flechas na Fig. 5, o tempo de relaxação para o sistema de ^{13}C , T_{1C} , é muito maior que o do sistema de ^1H , T_{1H} . Porém, este resfriamento envolve a temperatura da amostra ou rede.

Um outro modo de se resfriar o sistema de spins raros consiste em colocar o sistema de ^{13}C , em geral com alta temperatura de spin T_{sC} , em contato com o sistema de ^1H , previamente colocado em um estado de baixa temperatura de spin, T_{sH} . O sistema de ^1H representa um grande reservatório de "polarização" como indicado pelo grande quadrado na Fig. 5. Deste contato resulta um grande decréscimo na T_{sC} e, conseqüentemente, um ligeiro acréscimo na T_{sH} devido à grande capacidade térmica do sistema de ^1H . Com o decréscimo em T_{sC} ocorre um considerável ganho de polarização no sistema de ^{13}C e uma desprezível perda de polarização no sistema de ^1H .

Fig. 5: Experimento de Polarização Cruzada [101].

Este processo de transferência de polarização é denominado Polarização Cruzada e é caracterizado pelo tempo de Relaxação Cruzada T_{CH} , o qual normalmente é bem curto quando comparado com os tempos de relaxação T_{1C} e T_{1H} .

Desta troca de energia podemos chegar à seguinte conclusão: o sistema de ^{13}C fornece energia ao sistema de ^1H e este relaxa com um tempo de relaxação $T_{1H} \ll T_{1C}$. Este é um novo processo de relaxação para os núcleos raros, ele atua "curto-circuitando" a relaxação spin-rede normal. Agora, em um experimento de NMR pulsado para ^{13}C o tempo de relaxação do sistema ^1H , T_{1H} , é que determinará a taxa de repetição do experimento, permitindo um número muito maior de dados acumulados em um dado intervalo de tempo fixo. Além disso, a transferência de polarização induz um aumento na intensidade do sinal de RMN do ^{13}C de um fator $\gamma_H/\gamma_C \sim 4$.

Como este contato térmico é estabelecido na prática?

É conhecido que tal contato é possível no chamado "sistema girante de coordenadas" se a condição de Hartmann-Hahn:

$$\gamma_H H_{1H} = \gamma_C H_{1C} \quad (\text{Eq. 4})$$

é satisfeita, quando os campos de RF para ^1H e ^{13}C , H_{1H} e H_{1C} respectivamente, são aplicados simultaneamente [26,35,49].

O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a frequência de ressonância em torno de H_0 . Em tal sistema, a frequência de precessão de Larmor é

eliminada, o que significa o desaparecimento de H_0 . O único campo magnético que age sobre os spins é o campo de RF o qual é estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de H_0 no sistema de referência do laboratório. Neste caso pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que ambos os núcleos terão a mesma frequência de Larmor, em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Portanto, torna-se possível a troca de energia entre os núcleos de 1H e ^{13}C , já que ambos se comportam como núcleos idênticos nesta situação, Fig. 6.

Fig. 6: Níveis de energia:
A) Referencial de Laboratório
B) Referencial Girante [101].

O ganho de sensibilidade obtido por este método está demonstrado na Fig. 7.

Fig. 7: Efeito de diferentes condições experimentais sobre o espectro de carbono-13 do adamantano⁴.
 A) Sem DEC e sem MAS; B) Com DEC e sem MAS;
 C) Sem DEC e com MAS; D) Com DEC e MAS;
 E) Com DEC, MAS e CP^[101].

1.3. O experimento

A combinação das técnicas CP, DEC e MAS em apenas um experimento foi proposta por SCHAEFER e STEJSKAL^[53] em 1976 e marcou o início da espectroscopia de alta resolução em sólidos.

A Fig. 8 mostra os detalhes experimentais que permitem a aplicação simultânea das 3 técnicas acima apresentadas. Existem 4 passos a serem considerados:

I. Inicialmente a magnetização nuclear de ^1H , $\mathbf{M}_\text{H}$, é produzida ao longo do campo magnético externo $\mathbf{H}_0$.

II. A intensa magnetização $\mathbf{M}_\text{H}$ é levada à direção y do sistema girante de coordenadas pela ação de um pulso de RF de 90° . Neste exato momento, um segundo campo de RF, $\mathbf{H}_1$, é aplicado ao longo de $\mathbf{M}_\text{H}$ mantendo-a fixa ao longo da direção y . Por esta razão este processo é denominado "spin-locking". Deste

4. As medidas apresentadas em cada espectro representam suas respectivas larguras de linha.

modo conseguimos preparar um estado de baixa temperatura de spin para os ^1H , desde que agora temos uma intensa magnetização M_H , que foi produzida por um campo H_0 intenso ($\sim 10^4$ Gauss), alinhada com um campo H_{1H} muito pequeno (~ 10 Gauss). Isto significa que temos uma baixíssima temperatura de spin T_{SH} , ou seja, alta polarização de ^1H no sistema girante de coordenadas. No início do processo de "spin-locking" não existe magnetização nuclear de ^{13}C , M_C , no plano xy do sistema girante de coordenadas, o que corresponde a um alto valor de T_{SC} .

III. Em um terceiro passo, o contato térmico entre os dois sistemas de núcleos é estabelecido. Durante o processo de "spin-locking", é ligado também o campo de RF H_{1C} satisfazendo a condição de Hartmann-Hahn em conjunto com o campo H_{1H} . Desta forma ocorre a transferência de polarização e, a magnetização M_C aumenta rapidamente enquanto que ocorre um pequeno decréscimo na M_H . Este período, onde ocorre o contato térmico, é denominado tempo de contato.

IV. O último passo do experimento de Polarização Cruzada é então a observação do sinal de ^{13}C intensificado pela transferência de Polarização. Nesta situação, o campo de RF H_{1C} é desligado e, durante a observação do sinal, o campo de RF H_{1H} é mantido ligado para fazer agora a função de desacoplamento, reduzindo o alargamento de linha discutido anteriormente.

A rotação da amostra em ângulo mágico é mantida durante todo o experimento e, com um efeito combinado de todas as técnicas propostas, podemos obter um espectro de alta resolução em sólidos.

Fig. 8: Diagrama de tempo para um experimento de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN.

Capítulo 1: Introdução

O experimento de alta resolução em sólidos poderá também ser efetuado utilizando uma combinação particular de cada um das técnicas descritas anteriormente e que agora denominamos e descrevemos:

- SIMPLES: somente excitação convencional do núcleo via pulsos de 90° ;
- MAS: excitação convencional do núcleo via pulsos de 90° e utilização da rotação da amostra em torno do ângulo mágico;
- DEC: excitação convencional do núcleo via pulsos de 90° e utilização do desacoplamento dipolar;
- DECMAS: excitação convencional do núcleo via pulsos de 90° e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico;
- CPDECMAS: excitação do núcleo via transferência de polarização e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Com o intuito de fazer uma conexão entre os princípios básicos de RMN e a execução prática destes experimentos no laboratório, esta tese foi escrita da seguinte forma.

No capítulo 2, abordamos, de forma sucinta, as interações que ocorrem em um sólido escrevendo a hamiltoniana de spin nuclear de uma forma generalizada.

No capítulo 3, reescrevemos a hamiltoniana de spin nuclear generalizada utilizando o formalismo de tensores esféricos, o qual é mais adequado para se analisar as técnicas propostas.

No capítulo 4, fizemos uma análise geral sobre como cada interação de spin nuclear se manifesta no espectro de RMN, discutindo, em particular, os espectros produzidos pelas interações dipolar e deslocamento químico anisotrópico.

No capítulo 5, apresentamos a técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, utilizando o formalismo descrito nos capítulos 2 e 3.

No capítulo 6, descrevemos a técnica de polarização cruzada com base em argumentos de natureza termodinâmica, utilizando o conceito de temperatura de spin. Além disso, discutimos a técnica de desacoplamento utilizando o formalismo convencional de mecânica quântica.

Ainda nos capítulos 5 e 6, fizemos uma discussão detalhada de como ajustar os parâmetros do espectrômetro relacionados com cada uma das técnicas apresentadas, tais como: frequência de rotação da amostra, temporização do experimento de polarização cruzada, intensidade e frequência do campo de RF utilizado para desacoplamento, etc.

No capítulo 7, detalhamos todos os passos de construção e instalação do espectrômetro desenvolvido em nosso laboratório, dando ênfase à construção do

Capítulo 1: Introdução

cabeçote ("probe") de dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

No capítulo 8, apresentamos resultados obtidos com o espectrômetro construído, ilustrando como se deve ajustar o mesmo para a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos. Para complementar este capítulo, introduzimos alguns resultados experimentais obtidos com o polímero poly-para-phenylene (PPP) dopado com ferro, o qual apresenta condutividade eletrônica.

Finalmente, fizemos as conclusões deste trabalho e abordamos o potencial e as perspectivas de utilização deste equipamento.

CAPÍTULO 2: HAMILTONIANA DE SPIN NUCLEAR

A hamiltoniana de spin nuclear, para substâncias diamagnéticas não condutoras, consiste de termos que descrevem fisicamente diferentes interações do spin nuclear. Alguns destes termos estão relacionados com as condições experimentais e outros às propriedades físicas da amostra. Alguns termos causam deslocamento enquanto outros causam alargamento das linhas de RMN. O comportamento destes termos sob movimento, definem basicamente todas as considerações sobre a obtenção de alta resolução nos espectros de amostras líquidas ou sólidas. A hamiltoniana de spin nuclear pode ser expressa na forma^[87]:

termo ⁵	acoplamento do spin nuclear com
$\hbar H_z$	campo magnético estático externo
$+ \hbar H_{rf}$	campo magnético de RF externo
$+ \hbar H_Q$	gradientes de campo elétrico
$+ \hbar H_D$	outro, através de seus momentos dipolares magnéticos
$+ \hbar H_J$	outro, indiretamente, através dos spins eletrônicos
$+ \hbar H_{CS}$	campos magnéticos originados pelo movimento orbital dos elétrons sob a ação do campo magnético externo

Discutiremos agora cada um destes termos isoladamente.

2.1. Hamiltoniana Zeeman: $\hbar H_z$

O campo magnético estático H_0 é usualmente direcionado ao longo do eixo z do sistema de referência do laboratório $(0,0,H_z)$. Assumiremos que ele é constante ao longo de todo o espaço. Esta escolha de H_0 nos leva a:

$$\hbar H_z = - \sum_i \mu^i H_0 = - \sum_i \mu_z^i H_z = - \hbar H_z \sum_i \gamma_n^i I_z^i = - \hbar \sum_i \omega_o^i I_z^i \quad (\text{Eq. 5})$$

onde μ^i e γ_n^i são, respectivamente, o momento magnético e o fator giromagnético do i-ésimo núcleo, a soma sobre i cobre todos os núcleos da amostra e $\omega_o^i = \gamma_n^i H_z$.

5. O símbolo h foi trocado para $\hbar$ somente pelo fato de não existir este caracter no editor utilizado.

2.2. Hamiltoniana de RF: $\underline{H}_{rf}$

O campo de RF é aplicado perpendicularmente ao campo H_0 . Escolhendo-o paralelo ao eixo x:

$$H_{rf} = (H_1(t) \cos[\omega t + \phi(t)], 0, 0) \quad (\text{Eq. 6})$$

Esta forma de H_1 implica em uma irradiação de RF que pode ser modulada em amplitude e fase. Consequentemente teremos:

$$\underline{H}_{rf} = -\hbar H_1(t) \cos[\omega t + \phi(t)] \sum_i \gamma_n^i \cdot I_x^i \quad (\text{Eq. 7})$$

Em experimentos de múltipla ressonância, H_{rf} consistirá de uma soma de campos de RF que podem diferir em amplitude, fase e frequência.

2.3. Hamiltoniana de Deslocamento Químico: $\underline{H}_{CS}$

Esta hamiltoniana pode ser escrita na forma:

$$\underline{H}_{CS} = \hbar \sum_i \gamma_n^i \cdot \mathbf{I}^i \cdot \boldsymbol{\sigma}^i \cdot H_0 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde $\boldsymbol{\sigma}^i$ é um tensor de segunda ordem, característico para cada sítio nuclear i; $-\boldsymbol{\sigma}^i \cdot H_0$ representa o campo magnético induzido pelos elétrons no sítio do i-ésimo núcleo devido ao campo magnético externo.

2.4. Hamiltoniana Quadrupolar: $\underline{H}_Q$

Esta hamiltoniana pode ser descrita na forma

$$\begin{aligned} \underline{H}_Q &= \sum_i \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i-1)} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 V_{\alpha\beta}^i \left[\frac{3}{2} (I_{\alpha}^i I_{\beta}^i + I_{\beta}^i I_{\alpha}^i) - \delta_{\alpha\beta} (I^i)^2 \right] \\ &= \sum_i \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i-1)} \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{V}^i \cdot \mathbf{I}^i, \end{aligned} \quad (\text{Eq. 9})$$

onde eQ^i e I^i são respectivamente, o momento de quadrupolo nuclear e o número quântico de spin nuclear do i-ésimo núcleo; $V_{\alpha\beta}^i$ é a derivada segunda (α, β) do

potencial elétrico no sítio do i-ésimo núcleo.

2.5. Hamiltoniana Dipolar : $\underline{H}_D$

Esta hamiltoniana é dada por:

$$\begin{aligned} \underline{H}_D &= \sum_{i < k} \left(-\frac{\gamma_i^i \gamma_k^k \hbar^2}{r_{ik}^3} \right) \left[\frac{3(\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{r}_{ik})(\mathbf{I}^k \cdot \mathbf{r}_{ik})}{r_{ik}^2} - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k \right] \\ &= \sum_{i < k} \left(-2\gamma_i^i \gamma_k^k \hbar^2 \right) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left[I_{\alpha}^i D_{\alpha\beta}^{ik} I_{\beta}^k \right] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde $\mathbf{r}_{ik}$ é o vetor que une os núcleos i e k, e D^{ik} é o tensor de segunda ordem que representa a interação dipolar.

2.6. Hamiltoniana de acoplamento (J) dipolar indireto : $\underline{H}_J$

Este termo pode ser escrito na forma:

$$\underline{H}_J = \hbar \sum_{i < k} \left[\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{J}^{ik} \cdot \mathbf{I}^k \right] \quad (\text{Eq. 11})$$

onde, novamente, $\mathbf{J}^{ik}$ é um tensor de segunda ordem.

2.7. Generalização das Hamiltonianas

Denominaremos H_z e H_{rf} como hamiltonianas externas, porque elas dependem de parâmetros externos (H_0 , $H_1(t)$, $\phi(t)$, ...) que estão sob o controle do operador do espectrômetro de RMN. Consequentemente, denominaremos H_Q , H_D , H_J e H_{CS} de hamiltonianas internas.

As hamiltonianas internas tem uma estrutura em comum. Desprezando as somas sobre os núcleos i ou pares de núcleos i,k elas podem ser expressas na forma generalizada:

$$H_{\lambda} = C^{\lambda} \cdot \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_{\alpha}^i R_{\alpha\beta}^{\lambda} A_{\beta}^k = C^{\lambda} \cdot \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^{\lambda} T_{\beta\alpha}^{\lambda} \quad (\text{Eq. 12})$$

O termo C^λ depende somente de constantes fundamentais ($\hbar, e$) e propriedades do núcleo atômico (I, γ e Q) e λ representa uma das possíveis interações (quadrupolar - Q, dipolar - D, acoplamento J - J ou deslocamento químico - CS).

O termo $T_{\beta\alpha}^\lambda$ é um produto diádico construído a partir de 2 vetores, onde um dos quais é sempre um vetor spin nuclear, I , e o outro, A^λ , pode ser o mesmo vetor spin nuclear ($\lambda = Q$), um outro spin nuclear ($\lambda = D, J$) ou o campo magnético externo ($\lambda = CS$).

O termo $R_{\alpha\beta}^\lambda$ é um tensor cartesiano de segunda ordem que depende da configuração eletrônica e nuclear no sítio do núcleo que está sendo estudado. Embora os tensores cartesianos nos levem à uma direta compreensão física do fenômeno em observação, será mais conveniente expressar estes tensores em uma base esférica. Introduziremos então uma representação esférica para tensores de segunda ordem. Os 9 componentes, $R_{\alpha\beta}$, do tensor cartesiano podem ser decompostos em um escalar

$$R_{\alpha\beta}^{(0)} = \frac{1}{3} \text{Tr}\{R\} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} R_{\alpha\alpha} \quad (\text{Eq. 13})$$

que é o termo isotrópico da interação, um tensor antissimétrico de primeira ordem

$$R_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{1}{2} (R_{\alpha\beta} - R_{\beta\alpha}) \quad (\text{Eq. 14})$$

com 3 componentes e de traço nulo, e um tensor simétrico de segunda ordem

$$R_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} (R_{\alpha\beta} + R_{\beta\alpha}) - \frac{1}{3} \text{Tr}(R_{\alpha\beta}) \quad (\text{Eq. 15})$$

com 5 componentes e de traço nulo. Isto nos leva a uma soma de três tensores na forma:

$$R = R^{(0)} + R^{(1)} + R^{(2)} \quad (\text{Eq. 16})$$

As interações Deslocamento Químico Anisotrópico e Acoplamento J possuem, em princípio, os 3 termos da Eq. 16. No entanto, somente os termos $R^{(0)}$ e $R^{(2)}$ são mensuráveis por técnicas espectroscópicas. As interações Dipolar e

Quadrupolar apresentam traço nulo. Deste modo, ignoraremos os eventuais constituintes antissimétricos e trataremos R^λ como um tensor simétrico.

Para cada uma das interações analisadas existe um sistema de eixos principais (SEP) para R^λ , onde este se diagonaliza. Estes SEP's estão fixos em algum sistema de referência cristalino ou molecular e, eventualmente, se move junto com a molécula ou cristal. Os elementos diagonais de R^λ no SEP são denominados componentes principais e definidos por R_{xx} , R_{yy} , R_{zz} . A seguinte convenção é feita para a escolha dos eixos no SEP:

$$|R_{zz} - R^{(0)}| \geq |R_{xx} - R^{(0)}| \geq |R_{yy} - R^{(0)}| \quad (\text{Eq. 17})$$

As quantidades entre os símbolos de valor absoluto, $R_{\alpha\alpha} - R^{(0)}$, são os componentes principais de $R^{(2)}$.

Geralmente, torna-se útil usar, ao invés dos parâmetros $R_{\alpha\alpha'}$, três novos parâmetros:

$$R = \frac{1}{3} \text{Tr} R \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\delta = R_{zz} - R \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\eta = \frac{R_{yy} - R_{xx}}{\delta} \quad (\text{Eq. 20})$$

Logo, em termos de $R_{\alpha\alpha'}$ e dos novos parâmetros R , δ e η teremos no SEP:

$$R(\text{SEP}) = \begin{bmatrix} R_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & R_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & R_{zz} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} R & 0 & 0 \\ 0 & R & 0 \\ 0 & 0 & R \end{bmatrix} + \delta \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 21})$$

Façamos agora uma análise geral destes termos no SEP. Vejamos inicialmente o traço do tensor R^λ . Já sabemos que R^D e R^Q são nulos. No entanto,

$$R^{CS} = \frac{1}{3} \text{Tr}\{\sigma\} = \sigma \quad (\text{Eq. 22})$$

e

$$R^J = \frac{1}{3} \text{Tr}\{J^{ik}\} = J^{ik} \quad (\text{Eq. 23})$$

onde σ e J^{ik} são escalares denominados deslocamento químico isotrópico e acoplamento J isotrópico, respectivamente.

Analisemos agora o termo δ^λ . Para a interação dipolar temos

$$\delta^D = r_{ik}^{-3} \quad (\text{Eq. 24})$$

Na interação quadrupolar, denominamos $\delta^{Q,i}$ de gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo i . Para a interação de deslocamento químico o termo $\delta^{CS,i}$ é definido na forma:

$$\frac{3}{2} \delta^{CS,i} = \sigma_{zz}^i - \frac{1}{2} (\sigma_{xx}^i + \sigma_{yy}^i) \quad (\text{Eq. 25})$$

o qual se denomina fator de anisotropia de deslocamento químico no sítio do núcleo i .

Finalmente, o termo η^λ é chamado de parâmetro de anisotropia do correspondente tensor R^λ . A interação dipolar entre 2 momentos magnéticos é axialmente simétrica em torno do vetor internuclear, logo

$$\eta^D = 0 \quad (\text{Eq. 26})$$

Em espectroscopia de alta resolução em líquidos, os termos anisotrópicos de todas as interações se promediam a zero devido ao rápido movimento térmico das moléculas e as interações se manifestam apenas através do traço do tensor.

Em espectroscopia de alta resolução em sólidos, os termos dipolar, quadrupolar e anisotropia de deslocamento químico introduzem grandes alargamentos de linha, sendo necessário eliminá-los para se observar os termos isotrópicos do deslocamento químico e acoplamento J .

CAPÍTULO 3: COMPORTAMENTO DAS HAMILTONIANAS INTERNAS SOB ROTAÇÕES

Todas as técnicas usadas para promediação seletiva de alguma interação em RMN, envolve rotações de nossas hamiltonianas internas. O comportamento sob rotações de qualquer propriedade física pode ser mais facilmente estudada quando esta propriedade é expressa em termos dos componentes dos Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis (OTEI), denotados por T_{lm} ou R_{lm} [87].

A forma equivalente da Eq. 12 no cálculo de OTEI's é:

$$H_{\lambda} = C^{\lambda} \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^{\lambda} T_{l,m}^{\lambda} \quad (\text{Eq. 27})$$

onde $R_{l,-m}^{\lambda}$ provém de $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ e $T_{l,m}^{\lambda}$ de $T_{\alpha\beta}^{\lambda}$. Como trabalharemos somente com tensores simétricos de segunda ordem cartesianos, $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$, somente os $R_{l,-m}^{\lambda}$ com $l=0,2$ serão diferentes de zero. Se considerarmos os tensores R^{λ} em seus respectivos SEP's, teremos componentes diferentes de zero somente para $m=0, \pm 2$.

Denotaremos os componentes dos OTEI's, $R_{l,m}$, em seus respectivos SEP's, por $\rho_{l,m}$. As relações entre os $\rho_{l,m}$ não nulos e os $R_{\alpha\alpha}$ (ou R , δ e η) são:

$$\rho_{00} = \frac{1}{3} \text{Tr}(R) = R, \quad (\text{Eq. 28})$$

$$\rho_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} (R_{zz} - R) = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta, \quad (\text{Eq. 29})$$

$$\rho_{2\pm 2} = \frac{1}{2} (R_{yy} - R_{xx}) = \frac{1}{2} \eta \delta. \quad (\text{Eq. 30})$$

Como expressaremos os $T_{l,m}^{\lambda}$ no referencial de laboratório, já que I_{α} e A_{β} estão diretamente ligados à este sistema de referência, devemos também expressar os $R_{l,-m}^{\lambda}$ neste referencial. Sendo OTEI's, eles podem ser expressos no referencial de laboratório em termos de $\rho_{l,m}^{\lambda}$, e das matrizes de rotação de Wigner

$$\varphi_{m',m}^1(\alpha^\lambda, \beta^\lambda, \gamma^\lambda):$$

$$R_{lm}^\lambda = \sum_{m'} \varphi_{m',m}^1(\alpha^\lambda, \beta^\lambda, \gamma^\lambda) \cdot \rho_{lm}^\lambda \quad (\text{Eq. 31})$$

onde α^λ , β^λ e γ^λ (a tripla que denotaremos por Ω^λ) são os ângulos de Euler pelos quais o referencial de laboratório é colocado em coincidência com o SEP $^\lambda$.

A única matriz de Wigner realmente necessária para o nosso contexto será a $\varphi_{m',m}^2$ (tabela 1), já que $\varphi_{0,0}^0 = 1$.

tabela 1: Matriz de rotação de Wigner $\varphi_{m',m}^2(\alpha, \beta, \gamma)$

m'	m				
	2	1	0	-1	-2
2	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{i2\alpha+\gamma}$	$\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\gamma+\alpha)}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \sin^2\beta e^{i2\gamma}$	$\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\gamma-\alpha)}$	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{i2\gamma-\alpha}$
1	$-\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha+\gamma)}$	$\left[\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}\right] e^{i(\alpha+\gamma)}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\beta e^{i\gamma}$	$\left[\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta\right] e^{i(\gamma-\alpha)}$	$\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\gamma-2\alpha)}$
0	$\sqrt{\frac{1}{2}} \sin^2\beta e^{i2\alpha}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\beta e^{i\alpha}$	$\frac{3\cos^2\beta-1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\beta e^{-i\alpha}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \sin^2\beta e^{-i2\alpha}$
-1	$-\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(2\alpha+\gamma)}$	$\left[\frac{1+\cos\beta}{2} - \cos^2\beta\right] e^{i(\alpha+\gamma)}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\beta e^{-i\gamma}$	$\left[\cos^2\beta - \frac{1-\cos\beta}{2}\right] e^{-i(\alpha+\gamma)}$	$\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(\alpha+2\gamma)}$
-2	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4} e^{i2\alpha-\gamma}$	$-\frac{1-\cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\alpha-2\gamma)}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} \sin^2\beta e^{-i2\gamma}$	$-\frac{1+\cos\beta}{2} \sin\beta e^{-i(\alpha+\gamma)}$	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4} e^{-i2\alpha-\gamma}$

Podemos agora discutir o último fator da Eq. 27. Os elementos do produto diádico $T_{\beta\alpha}^\lambda = I_\alpha A_\beta^\lambda$ formam uma base de dimensão 9 que pode ser reduzida à desejada base irredutível $T_{l,m}^\lambda$. Os resultados desta redução estão listados na tabela 2, para todas as interações discutidas neste texto. As seguintes definições foram utilizadas na tabela 2:

$$I_\pm = I_x \pm iI_y, \quad (\text{Eq. 32})$$

$$I_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} I_+, \quad I_0 = I_z \quad \text{e} \quad I_{-1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} I_- \quad (\text{Eq. 33})$$

tabela 2 : Bases irreduzíveis $T_{l,m}^{\lambda}$

Interaction	l	$I_n A_n^l$	T_{00}	T_{10}	$T_{2,0}$	$T_{2,2}$
Shielding	CS	$I_n' B_n$	$I_n' B_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}} I_n' B_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} I_n' B_0$	0
Spin rotation	SR	$I_n' J_n$	$I' \cdot J$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3 I_n' J_0 - I' \cdot J]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_n' J_0 + I_n' J_{2,0}]$	$I_n' J_{2,2}$
Quadrupole	Q	$I_n' I_n^l$	$(I')^2$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3 (I_n')^2 - (I')^2]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_n' I_n^l + I_n' I_{2,0}^l]$	$(I_{2,2}^l)^2$
Dipole	D	$I_n' I_n^l$	$I' \cdot I'$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3 I_n' I_0^l - I' \cdot I']$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_n' I_0^l + I_n' I_{2,0}^l]$	$I_n' I_{2,2}^l$
Indirect spin-spin	J	$I_n' I_n^l$	$I' \cdot I'$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3 I_n' I_0^l - I' \cdot I']$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_n' I_0^l + I_n' I_{2,0}^l]$	$I_n' I_{2,2}^l$

Todas as equações deste item (Eq. 27 - Eq. 33), a tabela 1 e a tabela 2 nos permitem expressar todas as hamiltonianas internas em termos de invariantes rotacionais (C^{λ}), de OTEI's ($P_{l,m}^{\lambda}$ e $T_{l,m}^{\lambda}$) e dos elementos de matriz de Wigner $\phi_{m',m}^2$.

Discutiremos explicitamente apenas dois exemplos, que são de importância fundamental para se compreender a espectroscopia de alta resolução em sólidos, a interação dipolar e o deslocamento químico.

3.1. Hamiltoniana dipolar

Relembrando, já sabemos que:

$$C^{D,ik} = -2 \gamma_n^i \gamma_n^k \hbar^2, \quad \rho_{20}^{D,ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} r_{ik}^{-3} \quad \text{e} \quad \rho_{2m'}^{D,ik} = 0 \quad \text{para } m' \neq 0.$$

A Eq. 31 nos fornece:

$$R_{2m}^{D,ik} = \phi_{0m}^2(\Omega^{D,ik}) \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} r_{ik}^{-3}$$

Substituindo $R_{2m}^{D,ik}$ e $C^{D,ik}$ na Eq. 27 teremos:

$$H^{D,ik} = -\sqrt{6} \gamma_n^i \gamma_n^k \hbar^2 r_{ik}^{-3} \sum_m (-1)^m \cdot \phi_{0,-m}^2(\Omega^{ik}) \cdot T_{2m}^{D,ik} \quad (\text{Eq. 34})$$

Note que os termos $\phi_{0,m}^2$ são, a menos de uma constante, idênticos aos

harmônicos esféricos Y_{2m} :

$$\phi_{0,m}^2(\alpha,\beta,\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2m}(\beta,\alpha) \quad (\text{Eq. 35})$$

Similamente,

$$\phi_{m',0}^2(\alpha,\beta,\gamma) = (-1)^{m'} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2m'}(\beta,\gamma) \quad (\text{Eq. 36})$$

Note que $\phi_{0,m}^2$ não depende de γ . Note também que $\beta^{D,ik}$ e $\alpha^{D,ik}$ são idênticos, respectivamente, aos ângulos polares θ^{ik} e ϕ^{ik} do vetor internuclear $\mathbf{r}^{ik}$ no referencial de laboratório.

Substituindo a Eq. 35 na Eq. 34 e reintroduzindo os índices i e k , teremos finalmente:

$$H^D = -2 \hbar^2 \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_{i < k} \gamma_n^i \gamma_n^k r_{ik}^{-3} \sum_m (-1)^m Y_{2,-m}(\theta^{ik}, \phi^{ik}) T_{2m}^{D,ik} \quad (\text{Eq. 37})$$

3.2. Hamiltoniana de Deslocamento Químico

Na notação genérica dos tensores esféricos irredutíveis a hamiltoniana de deslocamento químico assume a seguinte forma:

$$H^{CS} = \gamma_n \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^{CS} T_{l,m}^{CS} \quad (\text{Eq. 38})$$

Eliminaremos, por simplicidade, o índice CS do lado direito das equações.

Introduzindo os componentes do SEP, ρ_{lm} , na Eq. 38 teremos:

$$\begin{aligned} H^{CS} &= \gamma_n \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m T_{l,m} \sum_{m'} \phi_{m',-m}^l \rho_{lm'} = \\ &= \gamma_n T_{00} \rho_{00} + \gamma_n \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2,m} \sum_{m'} \phi_{m',-m}^2 \rho_{2m'} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 39})$$

Desenvolvendo a Eq. 39, consultando a tabela 1, pág. 23 e a tabela 2, pág. 24, teremos

$$\begin{aligned}
 H^{CS} = & \omega_0 \sigma I_0 + \\
 & + \omega_0 \left\{ \sqrt{\frac{2}{3}} I_0 \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \varphi_{00}^2 + \frac{\eta}{2} (\varphi_{20}^2 + \varphi_{-20}^2) \right] - \right. \\
 & - \frac{1}{\sqrt{2}} I_{-1} \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \varphi_{01}^2 + \frac{\eta}{2} (\varphi_{21}^2 + \varphi_{-21}^2) \right] - \\
 & \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} I_{+1} \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \varphi_{0-1}^2 + \frac{\eta}{2} (\varphi_{2-1}^2 + \varphi_{-2-1}^2) \right] \right\} \quad (\text{Eq. 40})
 \end{aligned}$$

Não existem os termos $l=2, m=\pm 2$, porque os termos $T_{2\pm 2}$ envolvidos são nulos.

Os termos com $m=0$, ou seja, os termos seculares, são de extrema importância. Formularemos agora algumas equações para estes termos. Inserindo a Eq. 36 na Eq. 40 teremos

$$H_{\text{secular}}^{CS} = \omega_0 I_0 \left\{ \sigma + \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \delta \left[\sqrt{\frac{3}{2}} Y_{20} + \frac{1}{2} \eta (Y_{22} + Y_{2-2}) \right] \right\} \quad (\text{Eq. 41})$$

Neste caso, os argumentos dos harmônicos esféricos são β e γ . Substituindo as expressões dos Y_{2m} na Eq. 41 obtemos

$$H_{\text{secular}}^{CS} = \omega_0 I_0 \left\{ \sigma + \delta \left[\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \beta \cos 2\gamma \right] \right\}. \quad (\text{Eq. 42})$$

Logo, podemos escrever que

$$H_{\text{secular}}^{CS} = \omega_0 I_0 \sigma_{zz} \quad (\text{Eq. 43})$$

onde σ_{zz} é a componente zz do tensor deslocamento químico no referencial de laboratório.

Note que H_{secular}^{CS} não depende do ângulo de Euler α . Isto reflete o fato de que o experimento de RMN é invariante sob rotações em torno de H_0 .

CAPÍTULO 4: MANIFESTAÇÃO DAS INTERAÇÕES INTERNAS SOBRE O ESPECTRO DE RMN

As medidas dos parâmetros σ^I , D^{Ik} , J^{Ik} e V^I são um dos principais objetivos da espectroscopia por RMN. Existem 3 fatores que governam o acesso do espectroscopista a estes parâmetros^[87]:

- a intensidade relativa das hamiltonianas internas;
- os processos de média intencionais ou não (MAS, desacoplamento, movimentação isotrópica das moléculas, etc) e,
- a maneira na qual as hamiltonianas se manifestam nos espectros de RMN.

Deste modo, existem basicamente 4 formas para se obter um espectro de RMN:

- espectroscopia de alta resolução em líquidos onde se observa apenas os termos isotrópicos de cada interação e as larguras de linha são estreitas;
- espectroscopia de alta resolução em sólidos do tipo "single crystal" onde o espectro apresenta linhas estreitas, cujas posições dependem da orientação do cristal com relação ao campo externo H_0 ;
- espectroscopia de baixa resolução em sólidos amorfos onde o espectro é definido pela contribuição superposta de linhas ("powder pattern") provenientes de "single crystals" orientados aleatoriamente com relação a H_0 , resultando em um espectro contínuo muito largo;
- espectroscopia de alta resolução em sólidos onde, através de técnicas especiais já descritas, se elimina os termos anisotrópicos das hamiltonianas internas resultando em espectros similares aos dos líquidos.

Como, em geral, a espectroscopia de alta resolução em sólidos se limita à utilização de núcleos com spin 1/2 e, além disso, o acoplamento J é obscurecido pelas interações dipolar e deslocamento químico e eliminado facilmente pelas técnicas DEC e MAS, não incluiremos, em nossas futuras discussões, as interações quadrupolar e acoplamento J. De modo que nos limitaremos às interações dipolar e deslocamento químico.

Em RMN, a intensidade do campo magnético externo, H_0 , excede, por várias ordens de grandeza, as magnitudes dos campos magnéticos locais, h_{loc} , produzidos pelas interações dipolar e deslocamento químico:

$$\frac{h_{loc}}{H_0} \approx 10^{-4} \quad (\text{Eq. 44})$$

Por esta razão, consideraremos somente a componente z dos campos magnéticos locais. Desta forma poderemos nos restringir somente aos termos seculares ($m=0$) das hamiltonianas dipolar e de deslocamento químico. Esta consideração nos leva a denominar estas hamiltonianas de truncadas ou seculares, as quais são invariantes sob rotações em torno de H_0 .

4.1. Espectros produzidos pela interação dipolar

Utilizando a Eq. 37, pág. 25, podemos escrever a hamiltoniana dipolar secular na forma

$$H_{\text{secular}}^D = -2 \hbar^2 \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_{i < k} \gamma_i^1 \gamma_k^1 r_{ik}^{-3} Y_{2,0}(\theta^{ik}, \phi^{ik}) T_{20}^{D,ik} \quad (\text{Eq. 45})$$

Para simplificar a notação da H_{secular}^D , nos restringiremos a apenas um par de núcleos atômicos (1 e 2), eliminaremos os índices i, k e n onde for possível e onde for necessário colocaremos estes índices em uma posição mais adequada.

Substituindo as expressões de $Y_{2,0}(\theta^{ik}, \phi^{ik})$ e $T_{20}^{D,ik}$ na Eq. 45 teremos

$$H_{\text{secular}}^D = \frac{1}{2} \gamma_1 \gamma_2 r^{-3} \hbar^2 \left(I_1 \cdot I_2 - 3 I_{1z} I_{2z} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{Eq. 46})$$

Determinemos agora a forma de linha de RMN devido à interação dipolar^[78]. Assumiremos que as duas partículas estão fixas no espaço e sujeitas ao campo magnético externo H_0 , paralelo ao eixo z. A hamiltoniana Zeeman, H_z , descrevendo a interação dos 2 núcleos com H_0 pode ser escrita como:

$$H_z = \gamma_1 \hbar H_0 I_{1z} + \gamma_2 \hbar H_0 I_{2z} \quad (\text{Eq. 47})$$

onde

$$\omega_1 = \gamma_1 H_0 \text{ e } \omega_2 = \gamma_2 H_0 \quad (\text{Eq. 48})$$

e

$$H_z \psi = - \left(\gamma_1 \hbar H_0 I_{1z} + \gamma_2 \hbar H_0 I_{2z} \right) \psi = - \hbar \left(\omega m_1 + \omega_2 m_2 \right) \psi \quad (\text{Eq. 49})$$

**Capítulo 4: Manifestação das interações internas
sobre o espectro de RMN**

onde

$$\psi = |m_1, m_2\rangle \text{ com } m_1, m_2 = \pm 1/2 \quad (\text{Eq. 50})$$

Novamente, para simplificar a notação, fizemos a seguinte associação de termos

$$\left(+\frac{1}{2}\right) \Rightarrow (+) \text{ e } \left(-\frac{1}{2}\right) \Rightarrow (-)$$

A Fig. 9a mostra os níveis de energia de um sistema de 2 spins com apenas o termo Zeeman. Assumimos que $\omega_1 > \omega_2$ (ou $\gamma_1 > \gamma_2$). Desde que $\gamma_1 \neq \gamma_2$, todos os níveis indicados na Fig. 9a são não-degenerados.

Fig. 9 : Níveis de energia para um sistema de 2 núcleos com spin 1/2
 a) Sem interação dipolar;
 b) Com interação dipolar^[78].

Ao excitarmos este sistema com um pulso de RF, obteremos as linhas de RMN. As frequências destas ressonâncias correspondem à regra de seleção $\Delta m = \pm 1$ e as transições estão assinaladas por flechas na Fig. 9a. Vemos que existem duas frequências distintas, ω_1 e ω_2 , que correspondem às linhas de ressonância individuais dos spins I_1 e I_2 , ver Fig. 10a

Fig. 10 : a) espectro de RMN na ausência de H_{secular}^D ;
b) espectro de RMN na presença de H_{secular}^D [78]

Na presença da interação dipolar H_{secular}^D , a hamiltoniana total do sistema torna-se

$$H = H_z + H_{\text{secular}}^D \quad (\text{Eq. 51})$$

Assumiremos que H_0 é suficientemente grande para considerarmos H_{secular}^D como uma perturbação. Desde que todos os níveis definidos pela hamiltoniana não perturbada são não-degenerados, os efeitos de H_{secular}^D podem ser determinados calculando-se as correções de primeira ordem nos níveis de energia:

$$E_{m_1, m_2}^{(1)} = \langle m_1, m_2 | H_{\text{secular}}^D | m_1, m_2 \rangle \quad (\text{Eq. 52})$$

Obtemos então

$$E_{+,+}^{(1)} = +\hbar\Omega, \quad E_{+,-}^{(1)} = -\hbar\Omega, \quad E_{-,+}^{(1)} = -\hbar\Omega \quad \text{e} \quad E_{-,-}^{(1)} = +\hbar\Omega \quad (\text{Eq. 53})$$

onde

$$\Omega = \hbar \frac{\gamma_1 \gamma_2}{4r^3} (3\cos^2\theta - 1) \ll (\omega_1 - \omega_2) \quad (\text{Eq. 54})$$

Levando em conta estas correções de primeira ordem, teremos os níveis de energia corrigidos, $E = E^{(0)} + E^{(1)}$, distribuídos conforme a Fig. 9b. Excitando-

Capítulo 4: Manifestação das interações internas sobre o espectro de RMN

se este sistema com um pulso de RF, obteremos novamente as linhas de RMN. As frequências destas transições, correspondentes à $\Delta m = \pm 1$ e esquematizadas pelas flechas da Fig. 10b, serão em ordem crescente

$$\omega_2 - 2\Omega$$

$$\omega_2 + 2\Omega$$

$$\omega_1 - 2\Omega$$

$$\omega_1 + 2\Omega$$

e o espectro resultará como indicado na Fig. 10b. Deste modo teremos, para cada um dos núcleos, o desdobramento da linha Zeeman em um dubleto dado por

$$\omega = \omega_i \pm \frac{R}{2} (3\cos^2\theta - 1) \quad \text{onde } i=1,2 \text{ e } R = \frac{\hbar}{r^3} \gamma_1 \gamma_2 \quad (\text{Eq. 55})$$

A separação das linhas do dubleto será $R(3\cos^2\theta - 1)$, cuja variação com a orientação nos permite obter o valor R e, por conseguinte, a distância r entre os núcleos. No caso de uma amostra policristalina ou amorfa, todos os valores de θ existem ao acaso e o espectro resulta em um espectro de pó. Neste caso, esperamos, estatisticamente, encontrar muito mais pares de núcleos com seus vetores internucleares, r_{ik} , perpendiculares do que paralelos à H_0 . Isto porque, para um dado ângulo polar θ , todos os valores do ângulo azimutal ϕ estabelecem o mesmo dubleto^[83]. O número de pares de núcleos (i,k) com r_{ik} em um dado ângulo polar θ deve decrescer monotonicamente quando θ decresce de 90° para 0° . Ou seja, a intensidade da linha de RMN para um dado θ , $I[\omega(\theta)]$, será proporcional ao ângulo sólido definido por um ângulo θ fixo e ϕ variando de 0° a 360° :

$$I[\omega(\theta)] \propto \int \sin\theta \, d\theta \quad (\text{Eq. 56})$$

O gráfico de $I[\omega(\theta)]$ contra $\omega(\theta)$, (Eq. 55), resulta no conhecido espectro de pó dipolar, Fig. 11. A Fig. 11 mostra que o espectro total é constituído pela superposição dos subespectros dos estados $m_i = +1/2$ e $m_i = -1/2$ ^[85].

Fig. 11: Esquema de um espectro de pó dipolar. Estão indicados os valores de θ para o subespectro $m_I = +1/2$ [85].

Este espectro permite obter diretamente o valor de R e, por conseguinte o valor da distância internuclear, r . Para um par $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ a largura do espectro, $2R$, é tipicamente $\sim 30\text{KHz}$.

Poucos materiais contêm sistemas de 2 spins isolados com a distância internuclear constante e outras interações dipolares causam alargamentos adicionais que originam, em geral, espectros pouco característicos.

4.2. Espectros produzidos pelo Deslocamento Químico

De acordo com a Eq. 42, pág. 26, a dependência orientacional da linha de ressonância de um dado núcleo atômico está contida no termo:

$$\omega = \omega_0 \left\{ \sigma + \delta \left[\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta \sin^2\beta \cos 2\gamma \right] \right\} \quad (\text{Eq. 57})$$

Em solução, devido aos movimentos brownianos rápidos e isotrópicos, a parte anisotrópica da Eq. 57 se anula em um processo de média e teremos as linhas espectrais definidas pelo termo isotrópico:

$$\omega = \omega_0 \sigma \quad (\text{Eq. 58})$$

Em monocristais^[87], as linhas dos espectros são relativamente estreitas e posicionadas em função da orientação do cristal em relação ao campo externo H_0 (β, γ) e dos parâmetros de anisotropia (δ, η). A medida de $\omega = \omega(\beta, \gamma)$ nos permite determinar os componentes do tensor deslocamento químico (σ, δ, η) e a orientação do monocristal.

Capítulo 4: Manifestação das interações internas sobre o espectro de RMN

Em amostras policristalinas ou amorfas, verificam-se todas as orientações possíveis dos eixos principais do tensor σ em relação a H_0 . Se graficarmos a orientação dos eixos principais destes tensores sobre uma esfera, teremos uma distribuição constante sobre a mesma. Alternativamente, poderíamos graficar sobre a esfera a direção de H_0 , β e γ , quando visto no SEP de cada núcleo. Ou seja, cada ponto da superfície da esfera corresponde à uma orientação definida de H_0 com respeito aos SEP's e define uma particular linha espectral $\omega(\beta, \gamma, \sigma, \delta, \eta)$.

Utilizando a Eq. 57, podemos desenhar curvas com ω constante sobre a esfera. Dois exemplos destas curvas são dados a seguir, Fig. 12 e Fig. 13.

Fig. 12: Projeção estereográfica de curvas com ω constante
(ou com β constante) quando σ é axialmente simétrico,
 $\eta=0$. As grandezas indicadas estão em unidades de $\omega_0 \delta$ [87].

Fig. 13: Projeção estereográfica de curvas com ω constante quando σ não é axialmente simétrico ($\eta=2/3$). As grandezas indicadas estão em unidades de $\omega_0 \delta$ [87].

O espectro de RMN de uma amostra policristalina é uma superposição de todas as linhas provenientes de todos os núcleos de todos os grãos da amostra. A intensidade $I(\omega)$ do espectro, quando integrada sobre um intervalo $\omega_a \dots \omega_b$ é proporcional ao número de núcleos cujas linhas espectrais pertencem a este intervalo. Isto significa que $I(\omega)$ é proporcional a área entre as curvas $\omega=\omega_a$ e $\omega=\omega_b$ sobre nossa esfera (note que é necessário apenas integrar em um octante da esfera):

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = N \int_{\beta_a}^{\beta_b} \int_{\gamma_a}^{\gamma_b} \sin\beta d\beta d\gamma \quad (\text{Eq. 59})$$

onde N é um fator de normalização que podemos escolher de tal modo que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{Eq. 60})$$

No caso em que integramos em somente um octante $N=2/\pi$.

Consideremos inicialmente o caso onde $\eta=0$. Nesta situação, as curvas mostradas na Fig. 12 para ω constante, são realmente curvas para β constante.

Capítulo 4: Manifestação das Interações Internas sobre o espectro de RMN

Integraremos a Eq. 59 em γ de 0 a $\pi/2$. Na integral resultante introduziremos a seguinte mudança de variáveis:

$$\omega = \omega_0 \delta \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} \quad (\text{Eq. 61})$$

Desta forma obtemos:

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \frac{1}{\sqrt{3}\omega_0\delta} \int_{\omega_a}^{\omega_b} \frac{d\omega}{\sqrt{\left[1 + \left(2\omega/\omega_0\delta\right)\right]}} \quad (\text{Eq. 62})$$

Igualando os integrandos da Eq. 62 teremos finalmente:

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{3}\omega_0\delta} \frac{1}{\sqrt{\left[1 + \left(2\omega/\omega_0\delta\right)\right]}} \quad , \quad -\frac{\omega_0\delta}{2} \leq \omega \leq \omega_0\delta \quad (\text{Eq. 63})$$

A Fig. 14 mostra $I(\omega)$, Eq. 63, para σ axialmente simétrico.

Fig. 14: Espectro de pó quando σ é axialmente simétrico [87].

A partir da Fig. 14 pode-se observar que, a partir do espectro de pó, podemos determinar diretamente o valor de δ . Porém, nenhuma informação sobre a orientação do sistema de eixos principais pode ser obtida.

Para tratar o caso geral onde $\eta \neq 0$ vamos inicialmente introduzir $x = -\cos\beta$ e posteriormente $\omega = \frac{1}{2} \omega_0\delta \left[3x^2 - 1 + \eta(1 - x^2)\cos 2\gamma \right]$ como novas variáveis de integração no lado direito da Eq. 59. O primeiro passo nos leva a

$$\frac{2}{\pi} \int_{\dots}^{\dots} \int_{\dots}^{\dots} dx dy \quad (\text{Eq. 64})$$

onde ... indica os extremos de integração. O segundo passo resulta em

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_a}^{\omega_b} d\omega \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Delta(\gamma, \omega) d\gamma \quad (\text{Eq. 65})$$

onde γ_1 e γ_2 são, respectivamente, os limites inferior e superior de integração em γ e $\Delta(\gamma, \omega)$ é o Jacobiano da transformação de variáveis que se reduz a

$$\frac{\partial x}{\partial \omega} = \frac{1}{\omega_3} \left[(3 - \eta \cos 2\gamma) \left(\frac{2\omega}{\omega_3} + 1 - \eta \cos 2\gamma \right) \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{Eq. 66})$$

Na Eq. 66 fizemos a substituição $\omega_3 = \omega_0 \delta$ e posteriormente faremos as seguintes:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -\frac{1}{2} \omega_0 \delta (1 + \eta) \\ \omega_2 &= -\frac{1}{2} \omega_0 \delta (1 - \eta) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 67})$$

Substituindo a Eq. 66 na Eq. 65 e igualando os integrandos das integrais em ω teremos

$$I(\omega) = \frac{2}{\pi \omega_3} \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \left[(3 - \eta \cos 2\gamma) \left(\frac{2\omega}{\omega_3} + 1 - \eta \cos 2\gamma \right) \right]^{-\frac{1}{2}} d\gamma. \quad (\text{Eq. 68})$$

Analisemos agora os extremos de integração γ_1 e γ_2 . Integraremos novamente apenas sobre um octante da esfera e escolheremos o canto superior esquerdo da projeção estereográfica contida na Fig. 13. A partir da Fig. 13 devemos distinguir dois casos:

(i) $\omega_2 \leq \omega \leq \omega_3 \Rightarrow \gamma_1 = 0 \text{ e } \gamma_2 = \frac{\pi}{2},$

$$(ii) \quad \omega_1 \leq \omega \leq \omega_2 \Rightarrow \gamma_1 = \frac{1}{2} \arccos \left[\frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{2\omega}{\omega_3} \right) \right] \text{ e } \gamma_3 = \frac{\pi}{2} .$$

Introduzindo também uma nova variável de integração $z = \cos 2\gamma$ teremos

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi \omega_3 \eta} \int_{z_1}^{z_3} \frac{dz}{\left\{ \left(1 - z^2 \right) \left(\frac{3}{\eta} - z \right) \left[\left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{2\omega}{\omega_3} + 1 \right) - z \right] \right\}^{\frac{1}{2}}} , \quad (Eq. 69)$$

onde agora temos que redefinir os extremos de integração para os 2 casos acima citados:

$$(i) \quad z_1 = 1 \text{ e } z_3 = -1 ,$$

$$(ii) \quad z_1 = \frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{2\omega}{\omega_3} \right) \text{ e } z_3 = -1 .$$

Esta integral, que está tabelada, produz o seguinte resultado:

$$I(\omega) = \pi^{-1} \left[(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1) \right]^{-\frac{1}{2}} K \left\{ \arcsen \left[\frac{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

para $\omega_2 \leq \omega \leq \omega_3$ e

$$I(\omega) = \pi^{-1} \left[(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1) \right]^{-\frac{1}{2}} K \left\{ \arcsen \left[\frac{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

para $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$. (Eq. 70)

A função $K(\arcsen \kappa)$ é a integral elíptica de primeiro tipo. $I(\omega)$ foi normalizada tal como na Eq. 60, pág. 34. A Fig. 15 mostra o espectro de pó obtido a partir da Eq. 70.

Capítulo 4: Manifestação das interações internas sobre o espectro de RMN

Fig. 15 : Espectro de pó quando σ não é axialmente simétrico ($\eta=2/3$) [87].

As descontinuidades de $I(\omega)$ em ω_1 , ω_2 e ω_3 permitem a obtenção direta de δ , η e σ ou, alternativamente, σ_{xx} , σ_{yy} e σ_{zz} .

As descontinuidades em $I(\omega)$ (nos dois casos discutidos) aparecem atenuadas nos espectros reais devido à largura natural das linhas de ressonância para cada orientação (β, γ), Fig. 16.

Fig. 16: Esquema de vários tipos de espectros de pó devido à anisotropia de σ em um local com simetria:

a) cúbica ; b) axial e c) não-axial [85].

Resumindo, tanto o espectro de pó dipolar quanto o de deslocamento químico não fornecem informações sobre a orientação dos eixos principais de cada tensor. Portanto, a espectroscopia de alta resolução de monocristais é potencialmente superior à espectroscopia de baixa resolução em amostras policristalinas.

Os próximos capítulos discutirão as técnicas de transformação de um espectro de baixa resolução de amostras amorfas ou policristalinas em espectros de alta resolução onde não mais se mede os termos anisotrópicos do tensor, δ e η , visto que estes deverão se anular. Neste caso estaremos interessados na medida do parâmetro de isotropia do tensor σ , $\sigma = \frac{1}{3} \text{Tr} \sigma$.

CAPÍTULO 5: ROTAÇÃO DA AMOSTRA EM TORNO DO ÂNGULO MÁGICO (MAS)

5.1. Eliminação dos termos anisotrópicos das hamiltonianas internas

A natureza fornece, no caso dos líquidos de baixa viscosidade, movimentos isotrópicos que produzem a promediação a zero de todos os termos R_{lm}^{λ} , exceto R_{00}^{λ} , na Eq. 27, pág. 22. Portanto, neste caso particular, somente os termos isotrópicos do tensor são mensuráveis resultando em um espectro de alta resolução em líquidos.

Em uma rede rígida, no entanto, estes movimentos isotrópicos não existem e, por conseguinte, não é possível medir diretamente os termos isotrópicos de cada tensor existente, ou seja, não é possível fazer espectroscopia de alta resolução em sólidos desta forma. Porém, pode-se introduzir um movimento artificial na amostra via sua rotação mecânica em torno de um eixo qualquer. Em particular, pode-se girar a amostra em torno de um eixo que faz um ângulo de $54^{\circ}44'$ com o campo externo H_0 . Desta forma, introduz-se uma dependência temporal na hamiltoniana de spin nuclear que pode promediar a zero todos os termos anisotrópicos da mesma.

Para explicar a técnica de MAS^[37,69] utilizaremos novamente a Eq. 27, pág. 22, já desprezando os termos antissimétricos:

$$H = C (R_{00}T_{00} + R_{20}T_{20}) \quad (\text{Eq. 71})$$

onde eliminamos o índice λ para simplificar a notação.

Expressaremos o tensor R em um sistema de coordenadas fixo na amostra (rotor), Fig. 17, onde seus componentes serão denotados por v_{lm} .

Na Fig. 17 temos indicados três sistemas de referência: o referencial (1,2,3) representando o sistema de laboratório, o (x,y,z) representando o sistema fixo ao rotor e o referencial (ϵ,ξ,ζ) representando um sistema temporário entre a passagem do sistema (1,2,3) para o (x,y,z). A passagem do sistema (1,2,3) e (x,y,z) foi feita na seguinte ordem:

1. Rotação em torno do eixo 3 de um ângulo Ψ ;
2. Rotação em torno do eixo ξ de um ângulo χ ;
3. Rotação em torno do eixo z de um ângulo Φ .

Ou seja, introduzimos a seguinte rotação de Wigner sobre o sistema 1,2,3:

$$R_{lm} = \sum_{m'} D_{m',m}^l(\Psi, \chi, \Phi) \cdot v_{lm'} \quad (\text{Eq. 72})$$

Fig. 17: Passagem do sistema de laboratório (1, 2, 3) para o sistema fixo ao rotor (x, y, z).

Devido à invariância da hamiltoniana secular, H , sob rotações em torno de H_0 , um dos ângulos de Euler, Ψ , pode ser escolhido igual a zero. O ângulo χ denota o ângulo entre o eixo do rotor e H_0 , que poderá ser escolhido como sendo o ângulo mágico, e Φ a fase em que se encontra o rotor em um dado instante t durante a rotação da amostra com frequência ω_r , $\omega_r t$. Desta forma teremos:

$$\begin{aligned}
 H &= CT_{00}v_{00} + CT_{20} \sum_m \rho_{m0}^2(0, \chi, \omega_r t) v_{2m} = \\
 &= CT_{00}v_{00} + CT_{20} \left[\frac{1}{2} (3\cos^2 \chi - 1) v_{20} + \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\chi (v_{21} e^{i\omega_r t} - v_{2,-1} e^{-i\omega_r t}) + \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \chi (v_{22} e^{i2\omega_r t} - v_{2,-2} e^{-i2\omega_r t}) \right]. \quad (\text{Eq. 73})
 \end{aligned}$$

Agora o tensor v pode ser diagonalizado por uma rotação $\Omega' = (\alpha, \beta, \gamma)$ em seu sistema de eixos principais, no qual seus componentes são denotados por ρ_{lm} e podem ser escritos na forma

$$v_{lm} = \sum_{m'} \rho_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{l,m'} \quad (\text{Eq. 74})$$

Os ângulos α , β e γ são os ângulos de Euler que conectam o sistema de eixos principais com o sistema de referência fixo ao rotor. No SEP, os únicos componentes que não se anulam são ρ_{00} , ρ_{20} e $\rho_{22} = \rho_{2,-2}$, os quais estão definidos nas equações: Eq. 28, Eq. 29 e Eq. 30, pág. 22. Substituindo a Eq. 74 na Eq. 73 finalmente obtemos

$$H = C\rho T_{00} + \sqrt{\frac{3}{2}}C\delta T_{20} \left[\frac{1}{2}(3\cos^2\chi - 1) \right] \left[\frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1) + \frac{\eta}{2}\sin^2\beta\cos 2\gamma \right] + \sqrt{\frac{3}{2}}C\delta T_{20}\xi(t) \quad (\text{Eq. 75})$$

onde

$$\xi(t) = C_1\cos\omega_r t + S_1\sin\omega_r t + C_2\cos 2\omega_r t + S_2\sin 2\omega_r t \quad (\text{Eq. 76})$$

e

$$C_1 = \frac{1}{2}\sin 2\chi \sin\beta \left[\cos\beta (\eta\cos 2\gamma - 3)\cos\alpha - \eta\sin 2\gamma \sin\alpha \right],$$

$$S_1 = \frac{1}{2}\sin 2\chi \sin\beta \left[\cos\beta (3 - \eta\cos 2\gamma)\sin\alpha - \eta\sin 2\gamma \cos\alpha \right],$$

$$C_2 = \frac{1}{2}\sin^2\chi \left\{ \left[\frac{3}{2}\sin^2\beta + \frac{\eta}{2}\cos 2\gamma (1 + \cos^2\beta) \right] \cos 2\alpha - \eta \cos\beta \sin 2\gamma \sin 2\alpha \right\} \text{ e}$$

$$S_2 = \frac{1}{2}\sin^2\chi \left\{ - \left[\frac{3}{2}\sin^2\beta + \frac{\eta}{2}\cos 2\gamma (1 + \cos^2\beta) \right] \sin 2\alpha - \eta \cos\beta \sin 2\gamma \cos 2\alpha \right\}. \quad (\text{Eq. 77})$$

A partir da Eq. 75, pode-se observar que, quando a amostra gira em alta frequência, ω_r , em torno do ângulo mágico, $\chi = 54^\circ 44'$, obtem-se

$$H = C\rho T_{00} =$$

$$\begin{aligned}
 &= 0 \text{ (para interação dipolar e quadrupolar) ou} \\
 &= \gamma_n \sigma H_0 I_z \text{ (para deslocamento químico) ou ainda} \\
 &= J^{ik} I^i I^k \text{ (para acoplamento J)} .
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 78}$$

onde σ e J^{ik} são escalares.

Desta forma, tornamos possível obter espectros de RMN em sólidos contendo somente os termos escalares de cada interação, ou seja, tornamos possível a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos.

Vamos agora discutir qual é o valor de ω_r necessário para que os termos anisotrópicos de H se anulem em média.

5.2. Ecos rotacionais e bandas laterais

Para analisarmos o efeito da frequência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico tomemos o caso mais comum em espectroscopia de alta resolução em sólidos. Imaginemos uma amostra policristalina onde cada núcleo quimicamente distinto, n , apresente um espectro com padrão de pó para o deslocamento químico, com largura $\sim \omega_0 \delta$ e dividido em k frequências diferentes, e que a interação dipolar heteronuclear dominante tenha sido eliminada por desacoplamento, Fig. 18.

Fig. 18: Representação dos n grupos de spins distintos com seus respectivos espectros de pó divididos em k linhas distintas.

A partir da Eq. 75, já na condição de MAS, podemos escrever que as

frequências de ressonância, produzidas pela amostra acima descrita, são expressas na seguinte forma

$$\omega_{kn}(t) = \omega_0 \sigma_n + \omega_0 \delta_n \xi_{kn}(t) \quad (\text{Eq. 79})$$

onde σ_n e δ_n são os parâmetros do tensor deslocamento químico do n -ésimo núcleo.

Cada pacote de núcleos nk tem sua magnetização, imediatamente após um pulso de RF de 90° , alinhada ao longo do eixo x do sistema girante de coordenadas. Após um intervalo de tempo t cada um destes pacotes nk adquirem uma fase

$$\phi_{kn}(t) = \int_0^t \omega_{kn}(t') dt' = \omega_0 \sigma_n t + \omega_0 \delta_n \int_0^t \xi_{kn}(t') dt' \quad (\text{Eq. 80})$$

Os componentes x e y da magnetização transversal são proporcionais a $\cos \phi_{kn}(t)$ e $\sin \phi_{kn}(t)$ respectivamente, e surgem como os componentes real e imaginário do FID

$$g(t) = \sum_n \sum_k p_n e^{[i \phi_{kn}(t)]} \quad (\text{Eq. 81})$$

onde p_n representa a população da n -ésima espécie de núcleo na amostra.

Substituindo a Eq. 80 na Eq. 81 obtemos o FID na forma

$$g(t) = \sum_n p_n \exp(i \omega_0 \sigma_n t) \sum_k \exp \left[i \omega_0 \delta_n \int_0^t \xi_{kn}(t') dt' \right] \quad (\text{Eq. 82})$$

Devido ao fato de que todos os $\xi_{kn}(t)$ serem puramente oscilatórios, a integral da Eq. 82 se anula para

$$t = p \left(\frac{2\pi}{\omega_r} \right), \quad p \text{ inteiro.} \quad (\text{Eq. 83})$$

Logo, a soma em k representa um conjunto de ecos espaçados de $\frac{2\pi}{\omega_r}$, todos tendo o mesmo perfil. Deste modo, podemos descrever este "trem" de ecos na forma

$$g_{en}(t) = g_{en} \left[t - p \left(\frac{2\pi}{\omega_r} \right) \right] \quad (\text{Eq. 84})$$

Este "trem" de ecos pode ser reescrito na forma de um "pente de δ 's" convoluido com $g_{en}(t)$:

$$g_{en}(t) = g_{en} \left[t - p \left(\frac{2\pi}{\omega_r} \right) \right] = g_{en}(t) \otimes \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta \left[t - p \left(\frac{2\pi}{\omega_r} \right) \right] \quad (\text{Eq. 85})$$

onde o símbolo $\otimes$ representa a operação de convolução.

O fator precedente à soma em k representa a precessão dos componentes da magnetização somente em termos dos componentes isotrópicos, σ_n , ou seja, ele representa o FID que seria produzido por uma amostra líquida com baixa viscosidade e movimentos moleculares isotrópicos. Denotaremos este termo por $g_{ln}(t)$. Podemos agora reescrever o sinal FID, produzido por esta amostra, reformulando a Eq. 82:

$$g(t) = \sum_n g_{ln}(t) \cdot \left\{ g_{en}(t) \otimes \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta \left[t - p \left(\frac{2\pi}{\omega_r} \right) \right] \right\} \quad (\text{Eq. 86})$$

onde teremos um trem de ecos rotacionais separados por um intervalo de tempo igual ao período de rotação da amostra, $T_r = \frac{2\pi}{\omega_r}$, modulados por $g_{ln}(t)$, Fig. 19.

Fig. 19: Série de ecos rotacionais espaçados pelo período de rotação da amostra, cujas intensidades decaem de acordo com $g_{ln}(t)$.

O espectro produzido por esta amostra, $g(\omega)$, sob rotação em ângulo mágico, será a transformada de fourier do FID, $g(t)$, Eq. 86:

$$g(\omega) = \omega_r \sum_n g_{ln}(\omega) \otimes \left[g_{en}(\omega) \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta(\omega - \omega_r) \right]. \quad (\text{Eq. 87})$$

O termo entre colchetes da Eq. 87 representa a transformada de fourier do eco rotacional amostrado em intervalos de ω_r . Em geral $g_{en}(\omega)$ não é conhecido. No caso limite em que ω_r tende a zero, $g_{en}(\omega)$ tende ao espectro produzido pela amostra estática, padrão de pó. Para $\omega_r \neq 0$, a forma de $g_{en}(\omega)$ torna-se distorcida e depende do valor de ω_r . O espectro resultante será então a convolução do espectro de alta resolução, $g_{ln}(\omega)$, com a amostragem de $g_{en}(\omega)$. Ou seja, para cada ponto amostrado de $g_{en}(\omega)$, teremos uma réplica de $g_{ln}(\omega)$. Este conjunto de réplicas de $g_{ln}(\omega)$ é denominado "bandas laterais" e está apresentado na Fig. 20.

Fig. 20: Conjunto de bandas laterais para cada spin n espaçados pela frequência de rotação da amostra, ω_r .

A Fig. 21 nos mostra resultados experimentais ilustrando nossa interpretação acima evidenciando o fato de que as bandas laterais de cada núcleo particular n ficam moduladas por $g_{en}(\omega)$.

Fig. 21: Espectro desacoplado do ^{31}P (barium diethyl-phosphate) com MAS tendo as frequências de rotação indicadas. Note que as intensidades das bandas laterais refletem o espectro anisotrópico^[27].

Como para cada n o espectro $g_{en}(\omega)$ está associado com o espectro da amostra estática, podemos assegurar que, quando $\omega_r > \omega_0\delta$, eliminaremos as bandas laterais. Isto porque as bandas laterais deverão ocorrer distanciadas do termo isotrópico do n -ésimo espectro de um fator da ordem de $\omega_0\delta$, onde seguramente $g_{en}(\omega) = 0$.

Existem casos, porém, onde as larguras dos espectros estáticos são tão grandes (alto campo magnético, interações anisotrópicas muito intensas) que se torna praticamente impossível girar a amostra em frequências tão altas para eliminar as bandas laterais. Nestas situações existem algumas formas simples para se obter o espectro isotrópico em meio às bandas laterais. Uma delas é realizar dois

experimentos de RMN com diferentes ω_r e observar as linhas que não tiveram suas posições alteradas. Estas linhas representam exatamente os termos isotrópicos, que não são afetados pelo valor de ω_r . Mas, este método é útil somente quando poucos núcleos quimicamente distintos estão presentes na amostra. Uma outra maneira simples é diminuir a intensidade de H_0 , já que o deslocamento químico é proporcional a ele, de forma que se consiga satisfazer a condição $\omega_r > \omega_0\delta$. Este método é atrativo porém, diminuindo H_0 perde-se sensibilidade e também resolução no espectro, já que ambas características estão diretamente associadas a ele. Deste modo, quando se deseja trabalhar com situações onde a rotação da amostra não é suficiente para eliminar as bandas laterais, devemos optar pela utilização de técnicas mais arrojadas para superar este problema. Em geral estas técnicas mais arrojadas envolvem a aplicação de sequências de múltiplos pulsos n , produzindo vários sinais FID que, quando combinados de forma adequada, eliminam as bandas laterais por interferência destrutiva^[17,18,19].

CAPÍTULO 6: AS TÉCNICAS DE DUPLA RESSONÂNCIA

6.1. Polarização Cruzada

No caso de núcleos pouco abundantes, como o ^{13}C , o alargamento espectral devido às interações dipolares com os prótons e às anisotropias dos deslocamentos químicos dos mesmos, não constitui a única dificuldade na obtenção de espectros satisfatórios de sólidos. Os tempos de relaxação spin-rede, T_1 , muito longos criam um grave problema de sensibilidade, pois, nestas condições, o método de RMN pulsada não é eficiente. Esta dificuldade foi, no entanto, resolvida pela técnica de Polarização Cruzada, segundo a qual se aumenta a magnetização dos núcleos diluídos ^{13}C e se diminui seus tempos de relaxação T_1 às custas da magnetização dos núcleos abundantes ^1H .

6.1.1. Termodinâmica do sistema de spins

A interpretação desta técnica^[85,97], é convenientemente feita com base em argumentos de natureza termodinâmica utilizando o conceito de temperatura de spin, o qual caracteriza um sistema de spins nucleares cujas populações de estados de equilíbrio obedecem à lei de distribuição de Boltzmann.

Os sistemas de núcleos abundantes de ^1H e de núcleos diluídos de ^{13}C podem ser considerados como dois reservatórios praticamente isolados da rede, pois o tempo de relaxação spin-rede em sólidos tanto para o ^1H , $T_{1\text{H}}$, quanto para o ^{13}C , $T_{1\text{C}}$, é suficientemente longo (alguns segundos).

Além disso, os sistemas de ^1H e ^{13}C estão "isolados termicamente" um do outro, pois a troca de energia Zeeman não é normalmente permitida pela interação dipolar heteronuclear, visto que as frequências de ressonância destes dois sistemas são muito diferentes. A técnica de polarização cruzada permitirá esta troca de energia, através da sequência de pulsos mostrada na Fig. 8, pág. 13.

O primeiro passo desta sequência é a aplicação de um pulso de RF de $\pi/2$ ao longo da direção x do sistema girante de coordenadas do ^1H , com a intensidade de campo dada por $H_{1\text{H}x}$. A seguir ocorre o processo de "spin-locking" da magnetização nuclear de ^1H , M_{H} , segundo a direção y do sistema girante de coordenadas, com a aplicação de um segundo campo de RF defasado de $\pi/2$ do primeiro, $H_{1\text{H}y}$. A magnetização M_{H} , inicialmente produzida no referencial de laboratório sob a ação do campo externo H_0 , e em equilíbrio com a rede é dada por

$$M_H = C_H \frac{H_0}{T_L} \quad (\text{Eq. 88})$$

onde T_L é a temperatura da rede, C_H é a constante de Curie e expressa na forma

$$C_H = \frac{1}{4K} (\gamma_H h)^2 N_H \quad (\text{Eq. 89})$$

e N_H é o número de núcleos ^1H .

Esta magnetização é transferida para a direção do campo de RF H_{1Hy} , pela operação de "spin-locking", já não ficando porém em equilíbrio pois $H_{1Hy} \ll H_0$. Esta situação pode ser expressa em termos de uma temperatura de spin para os ^1H no referencial girante, T_{SH} , pois podemos agora escrever

$$M_H = C_H \frac{H_{1Hy}}{T_{SH}} \quad (\text{Eq. 90})$$

Como M_H se mantém inalterada pelo processo de "spin-locking", ao igualarmos a Eq. 88 com a Eq. 90 obtemos que

$$T_{SH} = \frac{H_{1Hy}}{H_0} T_L \quad (\text{Eq. 91})$$

Deste modo, o processo de "spin-locking" ao alinhar M_H , previamente estabelecida por H_0 (~KGauss), segundo o campo H_{1Hy} (~Gauss) torna a temperatura de spin muito baixa para os ^1H ($T_{SH} \sim 0.1\text{K}$), pois existe uma polarização elevada na presença de um campo magnético muito fraco, sendo a energia magnética dos núcleos ^1H igual a

$$E = -M_H H_{1Hy} = -C_H \frac{H_{1Hy}^2}{T_{SH}} \quad (\text{Eq. 92})$$

Isto é, o propósito da operação de "spin-locking" é colocar os ^1H em um estado de temperatura de spin muito baixa (ordem elevada) de modo a poderem facilmente transferir ordem (magnetização) para os spins diluídos ^{13}C . Neste momento é ligada a RF de ressonância para o ^{13}C , com uma intensidade de campo H_{1C} suficiente para saturar estes núcleos. Neste caso a magnetização de ^{13}C , M_C ,

é nula, o que corresponde à uma temperatura de spin, T_{SC} , infinita. Se H_{1C} satisfazer a condição de dupla ressonância de Hartmann-Hahn

$$\gamma_H H_{1Hy} = \gamma_C H_{1C} \quad (\text{Eq. 93})$$

então as magnetizações M_H e M_C precessarão à mesma frequência em seus respectivos referenciais girantes e seus desdobramentos Zeeman serão iguais. Nesta condição ocorre uma transferência rápida de magnetização ($\sim ms$) entre os dois sistemas, mediada pela interação dipolar. Deste "contato térmico" entre o reservatório frio de 1H e o quente de ^{13}C , resulta uma redistribuição de energia entre eles até se atingir uma temperatura de spin comum de equilíbrio, T_E , dada por

$$-C_H \frac{H_{1Hy}^2}{T_{SH}} = -C_H \frac{H_{1Hy}^2}{T_E} - C_C \frac{H_{1C}^2}{T_E} \quad (\text{Eq. 94})$$

onde C_C é a constante de Curie para o sistema de ^{13}C com definição similar à Eq. 89. Uma vez que os 1H são abundantes e os ^{13}C são diluídos ($N_H \gg N_C$) e que $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$, podemos afirmar que $C_H \gg C_C$ e, por conseguinte, desprezar o último termo da Eq. 94 resultando em

$$T_E \approx T_{SH} \quad (\text{Eq. 95})$$

Na realidade, os 1H constituem um sistema com elevada capacidade térmica, em baixa temperatura de spin, enquanto que os ^{13}C , inicialmente em alta temperatura de spin, tem uma baixa capacidade térmica. Enquanto os 1H apenas perdem uma parcela muito pequena de sua magnetização total, M_H , a magnetização final dos ^{13}C , M_C , será

$$M_C = C_C \frac{H_{1C}}{T_E} \quad (\text{Eq. 96})$$

Substituindo a Eq. 91 e a Eq. 93 na Eq. 96 teremos finalmente

$$M_C = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} C_C \frac{H_0}{T_L} = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} M_C^0 \quad (\text{Eq. 97})$$

onde M_C^0 é o valor da magnetização de ^{13}C em equilíbrio com H_0 utilizada pela técnica de RMN convencional. Ao comparar M_C com M_C^0 , verifica-se, para cada contato de Hartmann-Hahn, um ganho de $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$ na sensibilidade, logo um fator 16 em tempo para se obter a mesma relação sinal/ruído em um processo de médias sucessivas.

Terminada a transferência de polarização, o campo de RF, H_{1C} , é desligado e M_C decai para zero na presença do desacoplamento em alta potência com um tempo de relaxação transversal T_{2C} ($\sim 100\text{ms}$ até $\sim \text{s}$), observando-se o respectivo FID. Porém, a perda de magnetização do sistema de ^1H é muito pequena após o contato térmico e desacoplamento, visto que o tempo de relaxação longitudinal ao longo de H_{1H} , T_{1pH} , é relativamente longo ($T_{1pH} > T_{2C}$). Deste modo, após o processo de medida do FID de ^{13}C , os ^1H ainda estão "spin-locked". Reestabelecendo o campo H_{1C} de acordo com a condição de Hartmann-Hahn, ocorre um novo fluxo de magnetização para o sistema de ^{13}C , originando um novo FID que se adiciona ao primeiro, como é habitual. Portanto, não é necessário esperar entre o final do FID e o novo período de contato já que T_{1C} não participa do processo tornando-se irrelevante seu valor para a polarização cruzada.

Nos casos favoráveis de T_{1pH} longo ($T_{1pH} \gg T_{2C}$), torna-se possível utilizar múltiplos contatos como se apresenta na Fig. 22.

Fig. 22: Diagrama da sequência de polarização cruzada com múltiplos contatos [85].

Eventualmente, a magnetização de ^1H atenua-se muito, devido às várias pequenas transferências para os ^{13}C e, em particular, devido à relaxação longitudinal no sistema girante de coordenadas, $T_{1\rho\text{H}}$. Neste caso, a experiência deverá recommençar logo que os ^1H fiquem de novo em equilíbrio com a rede, ou seja, após um tempo da ordem de $T_{1\text{H}}$ que é, em geral muito inferior a $T_{1\text{C}}$. O resultado final, após o processamento da transformada de Fourier do sinal FID acumulado, resulta em um espectro com uma relação sinal/ruído muito melhor. Os casos mais favoráveis serão aqueles em que os $T_{1\rho\text{H}}$'s são longos e os $T_{1\text{H}}$'s são curtos.

6.1.2. Condição de Hartmann-Hahn

Vejamos agora que fator condiciona o tempo de contato entre os núcleos ^{13}C e ^1H , analisando mais cuidadosamente a condição de Hartmann-Hahn [97].

Um campo magnético de RF tem efeito desprezível sobre um núcleo, a menos que sua frequência de oscilação seja próxima à frequência de Larmor. Então, se aplicarmos dois campos alternantes sobre um sistema com núcleos ^{13}C e ^1H na presença de um campo estático H_0 , $H_{1\text{C}}$ e $H_{1\text{H}}$, com frequências ω_{C} e ω_{H} , respectivamente, estas deverão satisfazer as condições de ressonância

$$\omega_{\text{C}} = \gamma_{\text{C}} H_0 \quad \text{e} \quad \omega_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} H_0 \quad (\text{Eq. 99})$$

$H_{1\text{H}}$ deverá ter um efeito desprezível sobre os ^{13}C e, analogamente, $H_{1\text{C}}$ deverá ter um efeito desprezível sobre os ^1H . Cada uma das espécies nucleares poderia ser vista em seu próprio sistema girante independentemente. Note que o eixo z é o mesmo para os dois sistemas já que esta é a direção de H_0 no laboratório. A Fig. 23 mostra os vetores magnetização $\mathbf{M}_{\text{C}}$ e $\mathbf{M}_{\text{H}}$ em seus respectivos sistemas girantes.

Fig. 23: Vetores magnetização nos respectivos sistemas girantes.

No sistema girante de coordenadas as magnetizações M_C e M_H precessionam em torno de seus respectivos campos de RF com frequências dadas por

$$\Omega_C = \gamma_C H_{1C} \quad \text{e} \quad \Omega_H = \gamma_H H_{1H} \quad (\text{Eq. 100})$$

A Eq. 100 sugere imediatamente que podemos “casar” as frequências de precessão ajustando os dois campos de RF de tal modo que

$$\Omega_C = \Omega_H \quad \text{ou} \quad \frac{H_{1C}}{H_{1H}} = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \quad (\text{Eq. 101})$$

Esta é a condição de Hartmann-Hahn e corresponde a fazer com que o desdobramento Zeeman dos ^{13}C quantizados ao longo de H_{1C} seja igual ao desdobramento Zeeman dos ^1H quantizados ao longo de H_{1H} nos seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, vide Fig. 6, pág. 11. Porém, nosso objetivo real é permitir que estes dois sistemas distintos se acoplem. Sabemos que estes núcleos são acoplados via interação dipolar heteronuclear onde o campo local, ao longo da direção z , produzido por um núcleo sobre outro é dado aproximadamente por

$$h_{z,i} \approx \left(\frac{\mu_i}{r^3} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{Eq. 102})$$

onde $i = ^{13}\text{C}$ ou ^1H . Desde que o eixo z no sistema girante é o mesmo do laboratório, este acoplamento não é afetado pela transformação de referencial. Tomando a visão clássica, se M_H está precessionando em torno de H_{1H} em seu

sistema girante, sua componente z , M_{HZ} , estará oscilando senoidalmente com frequência Ω_H . Isto produz, via interação dipolar, um acoplamento dependente do tempo com M_C , de forma semelhante ao efeito de se aplicar um campo magnético oscilante ao longo da direção z com frequência Ω_H . Quando a frequência Ω_H for igual a Ω_C os núcleos 1H induzirão os núcleos ^{13}C a absorverem energia, e M_C se afastará da direção de H_{1C} . Caso recíproco ocorrerá com a componente oscilatória de M_C . Tal processo ressonante está esquematizado na Fig. 24.

Fig. 24: Condição de Hartmann-Hahn.

Este processo acima descrito permite então a relaxação cruzada entre núcleos distintos. A velocidade de relaxação cruzada, T_{CH}^{-1} , depende da intensidade do acoplamento dipolar entre os dois núcleos, mede a eficiência da transferência de polarização e define o tempo de contato. Como o tempo de relaxação cruzada, T_{CH} , depende do acoplamento dipolar, poderemos diferenciar os ^{13}C de acordo com o número de prótons com os quais ele se encontra ligado diretamente, apenas variando o tempo de contato. Uma vez que o estado de movimento de uma molécula age sobre a intensidade do acoplamento dipolar, esta técnica pode também ser utilizada para estudar a mobilidade de agrupamentos moleculares.

Para que a condição de Hartmann-Hahn e o processo de "spin-locking" sejam plenamente satisfeitos sobre toda amostra, é importante que os campos de RF utilizados sejam produzidos com grande homogeneidade e que ambos tenham amplitudes que superem os outros possíveis campos locais vistos por ambos núcleos.

Uma pergunta que sempre surge a um pesquisador iniciante nesta área é: Como podemos, ao mesmo tempo, eliminar a interação dipolar heteronuclear via MAS e

utilizar a mesma interação dipolar para fazer polarização cruzada?

A análise que fizemos nos parágrafos anteriores para a condição de Hartmann-Hahn certamente não levava em conta esta consideração. Quando a MAS é utilizada simultaneamente com a polarização cruzada, introduzimos uma dependência temporal no acoplamento dipolar que deverá alterar o tempo de relaxação cruzada, T_{CH} [51,61]. Tal fato foi demonstrado experimentalmente, utilizando-se como amostra o adamantano, e está apresentado na Fig. 25.

Fig. 25: Eficiência da polarização cruzada na presença de MAS [61].

Pela Fig. 25 pode-se observar que, quando a amostra está girando em ângulo mágico, existem vários valores de H_{1C} para os quais ocorre transferência de polarização. Porém, apesar de se poder obter a mesma intensidade de sinal, o tempo de relaxação cruzada em geral aumenta e, por conseguinte, o tempo de contato deverá crescer. Para evitar este tipo de problema foi proposta a técnica denominada "stop and go" [73]. A idéia básica deste método envolve a utilização de rotores que podem ser desligados durante um seguimento específico do experimento e ligados durante a detecção do sinal de RMN. A Fig. 26 mostra sequência de pulsos utilizada para realizar o experimento de polarização cruzada na ausência de rotação da amostra e posterior detecção em condições de MAS.

Fig. 26: Sequência "Stop and go".

Nesta sequência, logo após a transferência de polarização (H-H), em condição de amostra estática, a magnetização de carbono é transferida para o eixo z do sistema de laboratório via o pulso $\pi/2_{-y}$, onde fica armazenada. Neste instante o rotor é acionado e, após atingir estado estacionário ($\sim 1s$), a magnetização de carbono é trazida ao plano transversal, via o pulso $\pi/2_{+y}$, e detectada sob condições de MAS e desacoplamento. Como em geral os rotores demoram para atingir o estado estacionário, esta técnica é adequada apenas a amostras que apresentem longos tempos de relaxação longitudinal.

6.1.3. Espectroscopia de alta resolução "pesada" por tempos de relaxação

Além do deslocamento químico, podemos distinguir os núcleos de ^{13}C contidos na amostra "pesando" ou "contrastando" cada linha espectral com os respectivos tempos de relaxação envolvidos na geração do sinal do mesmo [79, 89].

- tempo de relaxação cruzada: T_{CH} ;
- tempo de relaxação spin rede no sistema girante de coordenadas para 1H : $T_{1\rho H}$;
- tempo de relaxação spin rede para 1H : T_{1H} ;
- tempo de relaxação transversal do ^{13}C sem desacoplamento: T_{2C} ;
- tempo de relaxação spin rede para ^{13}C : T_{1C} ;

- tempo de relaxação spin rede no sistema girante de coordenadas para ^{13}C : $T_{1\rho\text{C}}$

6.1.3.1. Transferência de polarização "pesada" por T_{CH} (CP- T_{CH})

A taxa na qual os ^{13}C se polarizam, T_{CH}^{-1} , varia dramaticamente como função do envolvimento deste núcleo com o ^1H (grupos CH_n) e a natureza e extensão do movimento molecular. Este fator afeta drasticamente a transferência de polarização e uma análise qualitativa do espectro obtido de certas amostras (polímeros, por exemplo) pode ser difícil, senão impossível, devido ao grande intervalo de T_{CH} 's contido na mesma. Portanto, cuidadosa atenção deve ser dedicada à escolha do tempo de contato de modo a otimizar a precisão nas medidas relativas das intensidades das linhas espectrais.

No entanto, em certas circunstâncias, estas diferenças nos valores de T_{CH} podem ser exploradas de modo a aumentar a resolução dos espectros. Parcial ou total supressão de linhas espectrais podem resultar na diminuição da sobreposição das mesmas pela escolha cuidadosa do tempo de contato^[71].

6.1.3.2. Transferência de polarização "pesada" por $T_{1\rho\text{H}}$ (CP- $T_{1\rho\text{H}}$)

Para certos tipos de amostras, tais como polímeros, ocorre uma grande variação para os tempos de relaxação spin rede no sistema girante de coordenadas para ^1H , $T_{1\rho\text{H}}$. Novamente, um aumento de resolução pode ser efetivamente obtido pela seleção adequada de um tempo de contato que permita que uma particular linha espectral torne-se insignificante relativamente a outra.

Tomemos como exemplo o poli-óxido-etileno (POE) semicristalino. Este polímero possui uma fase cristalina e outra amorfa com deslocamentos químicos virtualmente superpostos, ou seja, é praticamente impossível discernir estas duas fases utilizando espectroscopia de alta resolução convencional (CPDECMAS). Felizmente, a componente amorfa é caracterizada por um $T_{1\rho\text{H}}$ relativamente grande comparado com o da fase cristalina (cerca de 22 vezes maior). Para tempos de contato longos, da ordem de $T_{1\rho\text{H}}$ da fase amorfa, todo o sinal da fase cristalina terá decaído e somente a componente amorfa do sinal de ^{13}C estará presente no final do processo de transferência de polarização^[15,74].

6.1.3.3. Transferência de polarização "pesada" por $T_{1\text{H}}$ (CP- $T_{1\text{H}}$)

Para introduzir os efeitos dos tempos de relaxação spin-rede dos ^1H 's, $T_{1\text{H}}$, nos espectros de ^{13}C obtidos por CPDECMAS podemos variar o tempo de

repetição do experimento, T_R , saturando distintamente cada ^1H ou utilizar a sequência de pulsos apresentada na Fig. 27 [40,74].

Fig. 27: Sequência Inversão-Recuperação-CPDECMAS- T_{1H}

Neste experimento, denominado Inversão-Recuperação-CPDECMAS, um pulso de 180° (inversão) para o ^1H é seguido por um intervalo de tempo T_1 (recuperação) e imediatamente pela sequência CPDECMAS.

Para compreendermos melhor esta sequência, consideremos uma amostra fictícia que possua dois grupos de ^{13}C quimicamente distintos presentes em mesmo número na molécula. Além disso, consideremos que ambos estejam ligados a um mesmo número de ^1H 's, n , com diferentes tempos de relaxação spin-rede. Ou seja, as únicas diferenças entre estes dois grupos CH_n são seus deslocamentos químicos e os T_{1H} 's dos seus respectivos ^1H 's. No caso de se utilizar um tempo de repetição no experimento CPDECMAS tal que nenhum dos ^1H 's se sature, deveremos encontrar um espectro de ^{13}C com uma proporção de intensidades de linhas de 1:1.

Quando utilizamos a sequência de inversão-recuperação, para um particular $T_1 = T_1'$, teremos diferentes magnetizações longitudinais de ^1H para cada grupo distinto CH_n no instante inicial da transferência de polarização, Fig. 28. Isto fará com que as magnetizações dos 2 grupos de ^{13}C , produzidas por transferência de

polarização, produzam linhas espectrais com proporção de intensidades dada por $M_{Z1}(T_I):M_{Z2}(T_I)$. Para longos T_I 's, T_I^* na Fig. 28, os espectros não serão afetados pelos T_{1H} 's.

Fig. 28: Recuperação longitudinal para distintos T_{1H} 's. M_0 é a magnetização de equilíbrio do 1H antes do pulso π .

6.1.3.4. Resolução espectral "pesada" por T_{1C} (HR- T_{1C})

Um outro parâmetro crítico que afeta a resolução dos espectros de ^{13}C é o tempo de relaxação spin-rede do próprio ^{13}C , T_{1C} [63/64]. Para introduzir o efeito deste parâmetro no espectro devemos nos utilizar também de técnicas de inversão-recuperação ou alterando adequadamente o tempo de repetição da sequência tal como discutido no item anterior porém, agora para o ^{13}C .

Existe três formas para "pesar" o espectro por este parâmetro. Uma delas é se utilizar da técnica DECMAS precedida por um pulso de 180° (inversão) para o ^{13}C seguido de um intervalo de tempo T_I (recuperação). A segunda forma seria, ainda utilizando a sequência DECMAS, alterando adequadamente o tempo de repetição do experimento.

A última forma seria utilizar a sequência de pulsos apresentada na Fig. 29.

Fig. 29: Sequência Inversão-Recuperação-CPDECMAS-T_{1C}.

A presença do pulso de 90° para o ¹³C logo após a transferência de polarização, faz com que a excitação do ¹³C, até este instante, equivalha a um pulso de 180° (inversão). O intervalo de tempo T_1 será o tempo de recuperação, onde os ¹³C's relaxarão longitudinalmente. Após T_1 , faz-se a medida do sinal na presença de DEC e MAS.

6.1.3.5. Resolução espectral "pesada" por T_{2C} (HR-T_{2C})

Ainda nas sequências CPDECMAS ou DECMAS, podemos introduzir um outro parâmetro de medida baseado no desacoplamento. Se em qualquer uma destas sequências introduzirmos um tempo de espera adicional, T_e , entre o período de excitação e o desacoplamento, Fig. 30, poderemos distinguir, no espectro de RMN, se os ¹³C estão ou não ligados diretamente aos ¹H bem como o número de ¹H que estão ligados [43,70].

Isto se deverá ao fato de que, quanto mais núcleos de ¹H estiverem ligados aos núcleos ¹³C menor será seu tempo de relaxação transversal, devido ao acoplamento dipolar mais intenso na ausência de desacoplamento. Deste modo, podemos ajustar a duração desta espera de tal modo que os ¹³C dos grupos CH_n (por exemplo, n=3) já tenham relaxado antes de se começar o processo de

desacoplamento, determinando seu desaparecimento no espectro.

Fig. 30: Sequência CPDECMAS- T_{2C}

6.1.3.6. Transferência de polarização "pesada" por $T_{1\rho C}$ (CP- $T_{1\rho C}$)

Ainda na sequência CPDECMAS podemos introduzir o contraste por $T_{1\rho C}$ nos espectros de ^{13}C [55,56] como mostra a Fig. 31. Nesta sequência, os núcleos de ^{13}C são mantidos "spin-locked" durante um intervalo de tempo T logo após a transferência de polarização. Neste período, T , os grupos de ^{13}C com $T_{1\rho C}$'s diferentes relaxam de forma distinta alterando as intensidades das linhas espectrais.

Fig. 31: Sequência CPDECMAST_{1pC}.

6.1.4. Conclusão

Como acabamos de ver, a eficiência do processo de transferência de polarização é determinada pelos valores relativos de diferentes tempos de relaxação e pela precisão com que é estabelecida a condição de Hartmann-Hahn, visto que esta também é afetada pela MAS.

Todos estes fatores, que podem afetar as intensidades relativas do espectro de alta resolução, tornam esta ferramenta experimental formidável, inclusive na própria determinação destes tempos de relaxação. Porém, pelo mesmo aspecto, torna-se um experimento muito difícil de se realizar sem o conhecimento prévio de todos os tempos de relaxação envolvidos, os quais geralmente são desconhecidos.

Deste modo, as vezes não podemos confiar plenamente nas intensidades relativas das linhas espectrais obtidas.

Outros fatores também podem afetar a resolução ou a intensidade das linhas do espectro tais como: temperatura da amostra [67] e efeito Overhauser nuclear [54,91].

Finalmente, a técnica de polarização cruzada é aplicável a qualquer outro tipo de núcleo raro na presença de uma espécie abundante acoplada por interação dipolar, sendo particularmente útil para núcleos com γ baixo.

6.2. Desacoplamento

Como já discutido no capítulo introdutório deste texto, o método utilizado para eliminar a interação dipolar entre dois spins nucleares, I (^{13}C) e S (^1H), é aplicar um campo de RF constante em ressonância sobre o spin S, de amplitude H_{1S} . Como resultado final, a componente z de S oscilará senoidalmente na frequência $\gamma_S H_{1S}$, tendo como valor médio $\langle S_Z \rangle = 0$.

Para analisar este problema, tomemos a hamiltoniana de spin [97]

$$H = -\gamma_I \hbar H_0 I_Z - \gamma_S \hbar H_0 S_Z + D I_Z S_Z + H_{\text{RF}}^S \quad (\text{Eq. 103})$$

onde os dois primeiros termos representam os termos Zeeman dos spins I e S respectivamente, o segundo termo representa a interação dipolar secular entre ambos com

$$D = \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \cdot \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (\text{Eq. 104})$$

e o terceiro termo representa o campo de RF sobre o spin S para efetuar o desacoplamento e é dado por

$$H_{\text{RF}}^S = -\gamma_S \hbar H_{1S} (S_X \cos \omega_S t - S_Y \sin \omega_S t) \quad (\text{Eq. 105})$$

Vejamos agora este problema em um sistema de referência duplo, que será um sistema de laboratório para os spins I e um sistema girante em torno do eixo z com frequência ω_S para os spins S.

Logo, se a hamiltoniana original H e a função de onda Ψ obedecem

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (\text{Eq. 106})$$

podemos definir a função de onda transformada Ψ' por

$$\Psi' = e^{-i \omega_S t S_Z} \Psi \quad (\text{Eq. 107})$$

a qual, quando substituída na Eq. 106 fornece

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = H' \Psi' \quad (\text{Eq. 108})$$

onde

$$H' = -\gamma_I \hbar H_0 I_Z - \gamma_S \hbar \vec{H}_{\text{ef},S} \cdot \vec{S} + D \cdot I_Z S_Z \quad (\text{Eq. 109})$$

e

$$\vec{H}_{\text{ef},S} = H_{1S} \hat{i} + \left[H_0 - \left(\frac{\omega_S}{\gamma_S} \right) \right] \hat{k} = H_{1S} \hat{i} + h_0 \hat{k} \quad (\text{Eq. 110})$$

Para resolver esta hamiltoniana vamos assumir que aplicamos um campo de desacoplamento, H_{1S} , intenso tal que

$$\gamma_S \hbar H_{\text{ef},S} \gg D \quad (\text{Eq. 111})$$

e trataremos o termo de acoplamento dipolar, $D \cdot I_Z S_Z$, como uma perturbação.

Toma-se então conveniente, definir os eixos (x', y', z') tais que z' resulta ao longo de $H_{\text{ef},S}$, e os eixos y e y' sejam coincidentes, Fig. 32.

Fig. 32: Campo efetivo agindo sobre os spins S no sistema girante de coordenadas com o campo de RF para desacoplamento fora de ressonância ($h_0 \neq 0$)^[97].

Esta transformação fornecerá

$$S_Z = S_{Z'} \cos \alpha - S_{X'} \sin \alpha \quad (\text{Eq. 112})$$

com

$$\cos\alpha = \frac{h_0}{\sqrt{H_{1S}^2 + h_0^2}} \quad (\text{Eq. 113})$$

A hamiltoniana não perturbada será dada então por

$$H'_0 = -\gamma_I \hbar H_0 I_Z - \gamma_S \hbar H_{\text{ef},S} S_{Z'} \quad (\text{Eq. 114})$$

com autoestados $|m_I m_{S'}\rangle$, os quais são autofunções de I_Z e $S_{Z'}$, e a perturbação torna-se

$$D \cdot I_Z S_Z = D \cdot I_Z (S_{Z'} \cos\alpha - S_{X'} \sin\alpha) \quad (\text{Eq. 115})$$

Como o termo $S_{X'}$ não possui elementos diagonais na representação $|m_I m_{S'}\rangle$, teremos os seguintes níveis de energia

$$E'_{m_I m_{S'}} = -\gamma_I \hbar H_0 m_I - \gamma_S \hbar H_{\text{ef},S} m_{S'} + D \cdot m_I m_{S'} \cos\alpha \quad (\text{Eq. 116})$$

Um pulso de RF de $\pi/2$ em ressonância com os spins I poderá então introduzir transições com regras de seleção dadas por

$$\langle m_I m_{S'} | I_X | m'_I m'_{S'} \rangle = \langle m_I | I_X | m'_I \rangle \cdot \delta_{m_{S'} m'_{S'}} \quad (\text{Eq. 117})$$

de modo que as mudanças em energia, ΔE , serão

$$\Delta E(m_{S'}) = \gamma_I \hbar H_0 - D \cdot m_{S'} \cos\alpha \quad (\text{Eq. 118})$$

Teremos então um espectro de RMN para os spins I, composto por duas linhas definidas pelos dois valores de $m_{S'} = \pm 1/2$, cujo espaçamento entre ambas será função de quão longe estiver ω_S de $\gamma_S H_0$. Na exata ressonância para os spins S, $\omega_S = \gamma_S H_0$, o espectro dos spins I consistirá de apenas uma linha, tal como se não houvesse a interação dipolar, já que $\cos\alpha = 0$.

Torna-se evidente então que, para um colapso perfeito das linhas espectrais produzidas pela interação dipolar, devemos satisfazer a condição de ressonância para os spins S e utilizar uma intensidade de campo de RF, H_{1S} , tal que $\gamma_S \hbar H_{1S} \gg D$. Porém, não será possível satisfazer a condição de ressonância

para todas as espécies de spins S com deslocamentos químicos distintos presentes na amostra, principalmente devido ao fato de que a duração do pulso de RF para desacoplamento é dada pelo tempo de aquisição do sinal do spin I , já que ambos são simultâneos. Como os tempos de aquisição para espectroscopia de alta resolução são da ordem de 1s (para ^{13}C), as bandas espectrais de excitação para o desacoplamento serão da ordem de 1Hz, enquanto que a distribuição de deslocamentos químicos (para ^1H) será da ordem de 1KHz (para um campo estático de 2T). Para superar este problema, devemos trabalhar com campos de RF, H_{1g} , intensos de tal modo que possamos satisfazer a condição exposta na Eq. 111 ainda fora da condição de ressonância ou utilizar técnicas especiais de modulação de RF (em fase e/ou amplitude) de tal forma que possamos alargar a banda espectral da RF para o desacoplamento, cobrindo toda a gama de deslocamentos químicos do spin S e evitando de trabalhar com potências de RF muito altas [57,68].

CAPÍTULO 7: O ESPECTRÔMETRO DE RMN

Para a obtenção de espectros de sólidos com alta resolução por RMN, devemos ter em mãos um espectrômetro que permita a execução de um experimento de dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico [12,47,107,108]. Tais características não são encontradas em um espectrômetro convencional.

Em nosso laboratório iniciamos a pesquisa nesta área readaptando um espectrômetro convencional já existente. Construímos transmissores e cabeçotes de dupla ressonância e rotores com propulsão a ar comprimido e mancal aerostático.

Porém, apresentaremos neste capítulo somente a versão atual do espectrômetro de alta resolução, o qual é muito versátil e permite não somente a aplicação de alta resolução em sólidos e líquidos como também espectroscopia de baixa resolução e medidas de tempos de relaxação transversal e longitudinal. Além disso, o sistema permite variar a temperatura de -120°C até $+160^{\circ}\text{C}$.

O diagrama de blocos deste espectrômetro está apresentado na Fig. 33.

Fig. 33: Diagrama de blocos do espectrômetro.

O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor de 2T. Com este valor de campo magnético e trabalhando com ^{13}C e ^1H temos, respectivamente, as seguintes frequências de ressonância: $\sim 21\text{MHz}$ e $\sim 85\text{MHz}$.

Os dois sintetizadores proverão estas duas frequências.

A geração de pulsos de RF fica a cargo dos 2 transmissores que são controlados pelo gerador de eventos. Uma vez produzidos os pulsos de RF em baixo nível, eles são amplificados por amplificadores de alta potência e, encaminhados ao cabeçote de RMN de dupla ressonância com MAS.

Após a excitação do sistema de spins em análise o sinal emitido, FID, é pré-amplificado e fornecido ao receptor, o qual fornece ao digitalizador o sinal FID com suas componentes em fase e quadratura. Estes sinais digitalizados e adequadamente promediados pelo "averager" são enviados ao computador para o seu processamento. O gerador de eventos estabelece toda a temporização do experimento e é programado pelo computador, o qual gerencia todo o espectrômetro via interfaces seriais.

A seguir apresentaremos especificações gerais sobre os principais componentes apresentados no diagrama de blocos do espectrômetro e, posteriormente, discutiremos com mais detalhes os componentes mais relevantes para a espectroscopia de alta resolução em sólidos, alguns dos quais desenvolvidos em nosso laboratório.

7.1. O magneto

O magneto supercondutor é da Oxford Instruments, modelo 85/310HR, o qual possui as seguintes especificações^[104]:

- campo magnético = 2.0 T;
- homogeneidade de campo = 0.25 ppm em uma esfera de 20 mm de diâmetro;
- 7 bobinas de homogeneização de campo supercondutoras para as seguintes ordens de correção: X, Y, Z, ZX, ZY, XY e $X^2 - Y^2$;
- 15 bobinas de homogeneização de campo à temperatura ambiente para as seguintes ordens de correção: Z_0 , Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , X, Y, ZX, ZY, XY, $X^2 - Y^2$, Z^2X , Z^2Y , ZXY , $Z(Z^2 - Y^2)$;
- estabilidade de campo = 0.1 ppm/hora;
- diâmetro útil = 310 mm;
- comprimento útil = 947 mm.

7.2. Sintetizadores e amplificadores de potência

Os sintetizadores são da Wavetek, modelos 5120A e 5130A. Eventualmente utilizamos outro da General Radio, modelo 1061.

Os amplificadores de alta potência são os seguintes: um banda-larga ENI, modelo 3100L, com ganho nominal de 50dB e utilizado geralmente para o canal de ^{13}C ; e um sintonizado em 85MHz da Henry Radio, com ganho nominal de 55dB e utilizado somente para o canal de ^1H .

7.3. Gerador de eventos

O gerador de eventos é da Tecmag, modelo LPUL^[105]. É um programador de pulsos desenvolvido especialmente para aplicações em RMN. Ele gera os diferentes intervalos de tempo requeridos em um experimento de RMN, controlando praticamente todos os componentes do espectrômetro. Com resolução de 100ns e uma largura mínima de pulso de 200ns, o programador de pulsos permite a geração sequencial de 2048 eventos com 61 linhas independentes. Estas linhas independentes podem ser eventualmente agrupadas em n linhas de modo a controlar um sistema qualquer que exija 2^n níveis. Além disso, dentro destes 2048 eventos podemos definir 4 "loops" independentes com no máximo 32727 repetições. Ele faz parte de um sistema mais complexo denominado LIBRA, também da Tecmag, o qual, por sua vez é controlado por um software denominado MACNMR, que é executado em um computador Macintosh Ilii.

7.4. Digitalizador de sinais e "averager"

O digitalizador e "averager" de sinais é da Tecmag, modelo F12^[105]. Os dois canais de RMN, os sinais FID em fase e em quadratura, são sempre amostrados simultaneamente com um tempo mínimo de digitalização de 1µs e resolução de 12bits. Os dados são armazenados ou adicionados em uma memória própria para o "averager" e posteriormente remetidos para o computador para serem processados pelo MACNMR, via uma interface paralela de 32bits. Ele é diretamente controlado pelo gerador de eventos, LPUL, e faz parte do sistema LIBRA.

7.5 Transmissor e receptor de RF

Utilizamos simultaneamente dois tipos de transmissores em nosso espectrômetro. Um construído em nosso laboratório^[107,108], utilizado geralmente para o canal de ^1H , e outro adquirido da Tecmag, modelo NMRkit^[105], utilizado geralmente para o canal de ^{13}C . Ambos produzem pulsos de RF em baixo nível (~10dBm).

O transmissor construído em nosso laboratório tem seu diagrama apresentado na Fig. 34.

Fig. 34: Transmissor de RF.

Este transmissor fornece pulsos de RF com "rise time" e "fall time" de $\sim 200\text{ns}$, nas duas frequências de ressonância. Eles são produzidos pelo chaveamento da RF por meio dos "RF switches" da Minicircuits [102], modelo KSW-2-46, os quais são controlados pelo gerador de eventos. Além disso, fornece as referências em fase e quadratura ($0^\circ, 90^\circ$), através de divisores de potência e junções híbridas (PS/C 1 e 2 e JH), para um receptor homodino sensível à fase. Os PS/C 1 e 2 são respectivamente os seguintes modelos da Minicircuits: PSCQ-2-90, que trabalha na faixa de 55-90MHz, e o PSCQ-2-50, que trabalha na faixa de 25-50MHz. A junção híbrida utilizada foi da Anzac, modelo JH-6-4, que trabalha na faixa de 2-32MHz. Os divisores ou combinadores de potência ($0^\circ, 0^\circ$) utilizados no resto do circuito são da Minicircuits, modelo PSC-2-1, que trabalham na faixa de 0.1-400MHz. Deste modo, o canal de alta frequência produz pulsos de RF com 2 fases distintas ($0^\circ, 90^\circ$) e referências em fase e quadratura na faixa de 55-90MHz. Enquanto que o canal de baixa frequência produz pulsos de RF com apenas uma fase e referências em fase e quadratura na faixa de 2-50MHz. Os dois canais permitem o controle da intensidade dos pulsos de RF através de atenuadores

Capítulo 7: O espectrômetro de RMN

rotativos de 0-80dB, cujo nível máximo de saída é da ordem de 0dBm. Os sintetizadores não fazem parte do transmissor propriamente dito, porém foram incluídos no circuito para melhor compreensão. Do mesmo modo deveríamos ter incluído os amplificadores de potência já que, naturalmente, fazem parte da geração de pulsos de RF para um experimento de RMN.

O transmissor da Tecmag está construído em conjunto com o receptor de RF e filtro de áudio no modelo NMRkit. Desta forma discutiremos todos os três conjuntamente.

O transmissor heterodino gera a frequência intermediária, FI, do NMRkit (11.25MHz) a partir de uma referência externa proveniente do sintetizador (10MHz). Ele produz pulsos de RF com banda única (SSB) na frequência de ressonância desejada, FR, pela mixagem da FI com a frequência produzida pelo próprio sintetizador, FS, na forma: $FR = FS - FI$. Ele possui um "gate control" que produz, a partir de pulsos prévios fornecidos pelo gerador de eventos, sinais de controle que selecionam a fase da FI ($0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$), que controla a duração dos pulsos de RF e que liga e desliga o receptor de RF. Para evitar saturação e mesmo quebra do receptor de RF o "gate control" sempre o desliga durante a aplicação dos pulsos de RF em alta potência e o liga novamente após um intervalo de tempo variável ($\sim 10\mu s$). O diagrama de blocos do transmissor está apresentado na Fig. 35.

Fig. 35: Transmissor de RF (Tecmag) [105].

O receptor provê a demodulação do sinal observado para a faixa de áudio. O sinal de RMN é inicialmente demodulado para a FI pela mixagem da FR com a FS, na forma: $FI = FS - FR$. Após passar por um filtro passa-baixa, o sinal é amplificado e então demodulado na faixa de áudio em fase e quadratura. A fase ($0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$) na recepção pode ser controlada diretamente pelo gerador de eventos. O diagrama de blocos do receptor está apresentado na Fig. 36.

Fig. 36: Receptor de RF (Tecmag) [105]

Os dois sinais em quadratura são finalmente filtrados e amplificados por um filtro de áudio de 4 pólos Butterworth (ou Bessel) e transmitidos ao digitalizador de sinais e "averager".

7.6. O cabeçote de RMN dupla

O cabeçote ou sonda de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN consiste de duas partes distintas. Uma parte que envolve radiofrequência (RF) e outra que envolve a rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Discutiremos agora as duas separadamente.

7.6.1 O circuito de RF

O circuito de RF para efetuar um experimento de dupla ressonância nada mais é do que a associação de dois circuitos convencionais de RF da RMN simples [14, 20, 22, 62, 112]. Por esta razão começaremos nossa discussão com eles [107, 113].

Para excitarmos os núcleos atômicos de uma amostra é necessário colocá-la no interior de uma bobina, geralmente solenoidal, e aplicar sobre esta uma corrente alternada com a frequência de Larmor, com intensidade suficiente para que o campo magnético oscilante produzido, consiga retirar a magnetização nuclear de seu estado de equilíbrio ao longo do campo externo. Ao manipular-se esta potência de RF (~100W) torna-se necessário observar as condições de onda refletida pela carga pois esta pode danificar os equipamentos utilizados. Como, normalmente, a impedância padrão para os equipamentos de RF é de 50Ω e a carga que se quer excitar é uma indutância, necessitamos projetar um circuito de RF para o casamento de impedâncias. Além disso, faz-se com que L pertença a um circuito ressonante para intensificar o valor de campo de RF produzido pela bobina. Como a bobina de detecção de sinal é a mesma da excitação, pelo princípio da reciprocidade, quanto mais alto é o valor do campo de RF produzido, mais sensível

será a bobina para detectar pequenas variações de fluxo magnético. O circuito de RF adotado para este fim está esquematizado na Fig. 37.

Fig. 37: Circuito de RF básico.

Os capacitores C_s e C_p são, respectivamente, capacitores colocados em série e em paralelo com a bobina. Predominantemente, C_s controla a impedância e C_p a sintonia do circuito. Conhecendo-se a indutância, L , e o fator de qualidade, Q , da bobina de RF, a impedância de entrada, R_0 , que se quer obter e a frequência de ressonância do circuito, ω , a qual deve ser igual à frequência de ressonância dos núcleos, podemos determinar os valores das duas capacitâncias a serem utilizadas pelas seguintes expressões:

$$C_s = \left[(Q\omega L - R_0) R_0 \omega^2 \right]^{-1/2} \quad (\text{Eq. 120})$$

e

$$C_p = \frac{QR_0\omega C_s - 1}{QR_0\omega^3 C_s L} \quad (\text{Eq. 121})$$

Os valores de Q e L são determinados experimentalmente via um medidor de fator de qualidade da Hewlett-Packard, modelo 260A; $R_0 = 50\Omega$ e ω é dado pela relação de Larmor.

Quando se deseja trabalhar em dupla ressonância, torna-se necessário construir um circuito que permita a excitação da amostra em duas frequências diferentes. Ele deve ser construído de tal forma a não produzir ondas refletidas, não permitir a passagem de RF de um circuito para outro, para evitar enviar potência de RF na entrada do receptor de RMN ou amplificador de potência e permitir a sintonia das duas frequências independentemente. O desacoplamento dos dois circuitos ressoadores pode ser feito de duas formas distintas.

Utilizar 2 bobinas de RF com circuitos de sintonia iguais aos convencionais, dispondo-as de tal modo que os campos oscilantes produzidos por elas sejam perpendiculares entre si, evitando assim a indutância mútua entre elas. O circuito

de RF pode ser montado como indicado na Fig. 38. Nesta figura denominamos as duas frequências de trabalho de alta frequência, HF, correspondente aos núcleos abundantes, e de baixa frequência, LF, correspondente aos núcleos diluídos. Os índices L e H associam os componentes aos circuitos de baixa e alta frequência respectivamente.

Fig. 38: Circuito de RF com duas bobinas.

Ou então, utilizar a propriedade das linhas quarto de onda:

$$Z_0 = Z_E \cdot Z_S \quad (\text{Eq. 122})$$

onde Z_0 é a impedância característica da linha (50Ω), Z_E é a impedância de entrada da linha e Z_S é a impedância de saída da linha. Com esta propriedade podemos construir um circuito de dupla ressonância com apenas uma bobina, Fig. 39.

Fig. 39: Circuito de RF com apenas 1 bobina.

Os cabos de quarto de onda são sintonizados para a HF, o que torna a montagem mais compacta. Para a HF o cabo de quarto de onda curto circuitado ao

terra se comporta como uma linha de alta impedância e o aberto como um curto circuito ao terra. Deste modo, o circuito de RF para a HF se comporta da mesma forma que o circuito de RF simples da Fig. 37, pág. 73. No ramo de LF as linhas não estão sintonizadas e já não possuem características de transformadoras de impedância. Neste caso, elas se comportam como uma alta impedância no ponto A e como uma baixa impedância ponto B, aproximando-se novamente ao circuito da Fig. 37, pág. 73.

Na prática, ambas concepções produzem problemas. As sondas com 2 bobinas não apresentam grande desacoplamento ($\sim 20\text{dB}$) entre os dois circuitos de RF porque é sempre difícil conseguir eliminar a indutância mútua entre elas. Porém, podemos introduzir filtros de rejeição nos dois ramos do circuito e aumentar significativamente o desacoplamento entre elas ($> 60\text{dB}$), Fig. 40.

Fig. 40: Circuito de RF com duas bobinas modificado.

No caso dos circuitos que utilizam linhas de quarto de onda, o sinal de LF vê no ponto A, devido ao cabo com extremidade aberta, um efeito capacitivo que se associa ao capacitor C_{SL} . Já no ponto B, o efeito do cabo com extremidade em curto é indutivo. Apesar da baixa impedância para a LF, o ponto B não atenua totalmente este sinal e, portanto, não isola totalmente os dois canais de RF ($\sim 30\text{dB}$); e uma variação em C_{PH} fará com que a sintonia de LF seja alterada. Logo, este circuito também não tem ajustes independentes para os LF e HF. A introdução de um capacitor em série com o cabo de quarto de onda curto circuitado permitirá a anulação da impedância de sua indutância quando atingida a ressonância para a LF. Os cabos de quarto de onda podem ser substituídos por circuitos ressonantes LC série e paralelo sintonizados como mostra a Fig. 41.

Fig. 41: Circuitos de RF com 1 bobina modificados
a) com circuitos LC para HF;
b) com filtros de rejeição para HF e LF.

Esta opção se trata de uma topologia que nos fornece uma sintonia melhor das "linhas de quarto de onda".

A escolha de uma destas duas opções, Fig. 40 ou Fig. 41, depende do tipo de experimento que se quer efetuar.

Quando se trata de experimentos de dupla ressonância não envolvendo a polarização cruzada, o circuito de 2 bobinas é mais indicado. Isto porque ele permite uma grande isolação entre os dois canais, evitando a saturação do receptor devido à possível HF em alta potência que pode atingir o sistema de detecção de baixo nível para LF. Este tipo de sonda é muito útil para espectroscopia de alta resolução em líquidos.

No caso de experimentos com polarização cruzada, o circuito de apenas 1 bobina é necessário. Isto se deve ao fato de que a condição de Hartmann-Hahn deve ser satisfeita ao longo de toda a amostra. Isto pode ocorrer somente quando a inhomogeneidade de campo de RF é idêntica para as HF e LF. Deste modo, a única forma de se satisfazer esta condição é utilizar somente uma bobina para as duas frequências.

Como nesta tese estamos interessados em espectroscopia de alta resolução em sólidos, a qual utiliza a técnica de polarização cruzada, discutiremos de agora em diante apenas a construção de sondas de dupla ressonância com apenas 1 bobina. Por se tratar de uma topologia que apresenta melhor desacoplamento entre os dois circuitos ($\sim 50\text{dB}$), devido à presença de dois filtros de rejeição, um em HF e outro em LF, optaremos pelo circuito da Fig. 41b. Além disso, este circuito nos fornece uma facilidade maior na escolha dos capacitores C_{PL} e C_{PH} . Isto porque o filtro de rejeição de HF se comporta como um capacitor em paralelo com C_{PL} , permitindo que este possa ter valores menores para definir a ressonância em LF; e o filtro de rejeição de LF se comporta como um indutor em paralelo com C_{PH} , permitindo que este possa ter valores maiores para definir a ressonância em HF.

7.6.2. A construção do cabeçote de RMN

Na construção do cabeçote é importante se respeitar alguns cuidados básicos [83,107,113]

A primeira consideração concerne à dimensão da amostra a ser acomodada na bobina. Sabemos que o valor do campo de RF produzido na bobina é dado por:

$$H_1 \cong 3 \left(\frac{PQ}{V\nu} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 123})$$

onde V é o volume da bobina em cm^3 , P é a potência de RF em Watts fornecida ao circuito de RF, Q é o fator de qualidade do indutor e ν é a frequência de Larmor em MHz. Logo, uma bobina feita para acomodar grandes quantidades de amostra terá um campo de RF mais baixo. Desde que a relação sinal/ruído (S/R) é proporcional ao número de núcleos e ao quadrado do fator de preenchimento, um cabeçote apresentará boa relação S/R com uma particular dimensão de amostra. Porém, se a amostra for pequena comparada com a bobina, o fator de preenchimento será pobre e resultará em uma menor S/R. Então, torna-se fundamental escolher uma dimensão adequada para a bobina de acordo com a quantidade média de amostra que se utiliza.

A sonda não pode produzir sinais espúreos. Um dos sinais perniciosos que surgem são provenientes de vibrações mecânicas da sonda, microfonia. A microfonia resulta da má fixação da bobina de RF e dos outros componentes da sonda. Por exemplo, quando se pulsa RF na bobina, esta se encontra imersa no campo magnético externo intenso, deste modo ela é sujeita a forças que a fazem oscilar mecanicamente. Além deste tipo de oscilação mecânica, podem ocorrer vibrações devidas à rotação da amostra e outras acidentais. Estas vibrações podem modular a capacitância existente entre a bobina e a estrutura da sonda de gerando a sintonia da mesma.

Outra fonte de sinais espúreos é a utilização de materiais que possuem o núcleo

que está em observação no experimento de RMN, para a fixação, por exemplo, da bobina ou estruturas próximas a ela. Uma outra forma perniciosa de degradação do sinal de RMN e muito difícil de se detectar é proveniente de soldas malfeitas. Devido às altas correntes que circulam na sonda, elas tendem a se deteriorar rapidamente. Um cuidado especial deve também ser dado aos equipamentos adicionais que se inclui em uma sonda tais como: sistema de controle de temperatura e sistema de monitoração da frequência de rotação da amostra. Como o cabeçote deverá manipular potências de RF que pode variar de dezenas até centenas de Watts a construção do circuito de RF deve ser muito cuidadosa para evitar que ocorra faiscamento e deterioração dos pulsos de RF.

Deste modo devemos fixar rigidamente, não somente a bobina de RF, mas também todos os componentes do cabeçote. A estrutura geral do cabeçote pode ser feita de alumínio já que este é um material não magnético e servirá também de blindagem de sinais espúrios externos à sonda, quando aterrada adequadamente. Para o suporte da bobina, em particular, pode-se utilizar algum plástico especial, material cerâmico ou vidro, que não contenha o núcleo sob medida e não degrade o fator de qualidade da mesma. Nenhum componente da sonda pode ser ferromagnético ou possuir impurezas paramagnéticas.

Os capacitores a serem escolhidos devem possuir altos fatores de qualidade (>1000) e suportar altas voltagens ($\sim \text{KV}$) e altas correntes ($\sim \text{A}$). Em geral eles devem ser variáveis para facilitar a sintonia dos circuitos.

A escolha dos parâmetros físicos da bobina de RF envolvem um grande número de requerimentos conflitantes. Para se obter uma bobina com alto Q (~ 200) e boa homogeneidade de campo basta seguir 2 parâmetros técnicos:

- fazer bobinas solenoidais com diâmetro igual à altura e
- espaçar os enrolamentos da bobina à uma distância igual ao diâmetro do próprio fio.

A fórmula apresentada a seguir ajuda a estimar o número de voltas necessárias para se obter uma indutância L em uma bobina solenoidal:

$$L = \frac{n^2 d^2}{3.5d + 4c} \quad (\text{Eq. 124})$$

onde L é dada em $\mu\text{Henries}$, d é o diâmetro da bobina dado em cm e c é o comprimento da bobina também dado em cm . Porém, a construção da bobina adequada sempre dependerá da habilidade técnica de quem está construindo a sonda.

Escolhidos todos os componentes da sonda, torna-se agora necessário instalar cada subcircuito em compartimentos separados e perfeitamente blindados entre si, de modo a evitar o acoplamento mútuo entre eles, como esquematizado na Fig. 42.

Fig. 42: Blindagem dos sub-circuitos de RF.

O circuito mostrado na Fig. 42 foi montado sobre duas bases circulares de alumínio separadas por duas chapas, também de alumínio, em cruz, Fig. 43 e Fig. 44. Desta forma produzimos quatro compartimentos triangulares separados e blindados entre si, já que posteriormente fechamos todos eles com uma outra chapa de alumínio em forma de anel. A bobina de RF fica fora destes 4 compartimentos para que seja possível trocar a amostra. Construído o suporte rígido e blindado para o circuito de RF, nós o adaptamos em um tubo de alumínio de 120mm de diâmetro, o qual servirá também de suporte e blindagem geral já que a bobina de amostra ficou fora dos outros compartimentos, Fig. 45. Este suporte de alumínio possui portas laterais para permitir a troca da amostra e é fixado ao magneto por meio de anéis de acrílico e parafusos. Estes parafusos de fixação fazem também a função de estabelecer um terra comum entre o cabeçote e o magneto e estão instalados em uma flange de alumínio adaptada em uma das extremidades do cabeçote. O ajuste dos capacitores variáveis é feito mediante vareta de fenolite que dão acesso ao interior do cabeçote pela flange de fixação de alumínio. Todas as varas de fenolite possuem travas de segurança para evitar acidentes que possam alterar a sintonia da sonda.

Este tipo de cabeçote foi construído com rotores comprados da DOTY ou construídos em nossa oficina mecânica e também sem rotores, para obter espectros do tipo "powder".

Fig. 43: Representação dos compartimentos onde instalamos os circuitos de RF.

Fig. 44: Aspecto geral da instalação dos circuitos de RF.

Fig. 45: Aspecto geral do cabeçote construído.

7.6.3. Sintonia do cabeçote de RMN dupla

Uma vez construído o cabeçote de RMN dupla, testado em bancada e fixado no magneto com a amostra no interior da bobina (girando em ângulo mágico) podemos proceder a sintonia.

Inicialmente devemos proceder a sintonia dos circuitos que trabalham com os filtros de rejeição de HF e LF, já que as mesmas afetam os circuitos de sintonia da bobina de RF em LF e HF. Para sintonizar estes dois circuitos devemos injetar RF em HF (ou LF) no canal de HF (ou LF) e observar o nível deste sinal no canal de LF (ou HF). Ajustando o capacitor C'' (ou C') de modo que este circuito ressoe em HF (ou em LF), deveremos minimizar o nível deste sinal no canal de LF (ou HF). Feita a sintonia destes dois filtros, atuando sobre os capacitores C' e C'', estes são fixados pelas travas de segurança.

O procedimento de sintonia dos 2 circuitos de RF pode ser feito utilizando-se um gerador de varredura da Hewlett Packard, modelo 8690B, e um divisor de potência da Minicircuits, modelo PSC2-1. O divisor de potência é utilizado porque sua porta A é isolada da porta B (~25dB) quando se introduz uma impedância de 50Ω em sua porta S, Fig. 46.

Fig. 46: Isolação das portas A e B do divisor de potência.

O circuito de RF é então conectado ao gerador de varredura e a um osciloscópio por meio de um divisor de potência, Fig. 47.

Fig. 47: Circuito para a sintonia do cabeçote.

O gerador de varredura injeta no divisor de potência um sinal de frequência variável entre dois extremos conhecidos, uma marca na frequência onde se deseja o acoplamento e um sinal de sincronismo para o osciloscópio trabalhar em modo xy. Quando o circuito for sintonizado na frequência desejada e possuir impedância de 50Ω ela não deverá aparecer na tela do osciloscópio, Fig. 47. Este procedimento é denominado sintonia por reflexão. Por este procedimento pode-se observar se os dois circuitos de RF estão desacoplados. Se estivermos sintonizando o canal de LF os capacitores de sintonia da HF não deverão afetar este procedimento e vice-versa.

7.6.4. O circuito de RF para 2 teslas

Para um campo magnético estático de 2 Teslas as frequências de ressonância para ^1H e ^{13}C são, respectiva e aproximadamente, 85.23MHz e 21.43MHz. Utilizando o medidor de fator de qualidade para medir as indutâncias e os fatores de qualidade das bobinas utilizadas no circuito e conhecendo as frequências dadas acima, calculamos todos as capacitâncias necessárias para construir a sonda mostrada na Fig. 41b, pág. 76. Os valores das indutâncias e capacitâncias utilizadas estão apresentadas na tabela 3 e na tabela 4, respectivamente.

tabela 3: Indutores.

indutores	indutância (μH)	fator de qualidade
L (amostra)	0.70	170
L' (filtro LF)	0.33	220
L'' (filtro HF)	0.38	270

tabela 4: Capacitores.

capacitores	capacitância necessária (pF)	capacitores utilizados em paralelo	modelo	Q	potência máxima (KVA)
C_{SL}	9.5	var: 0.8-10pF	poliflon VC-10-12	>5000	19.8
		-----	-----	-----	-----
C_{SH}	1.0	var: 0.8-10pF	poliflon VC-10-12	>5000	19.8
		-----	-----	-----	-----
C_{PL}	59.3	var: 5-25pF	poliflon VC-25-6	>5000	15.9
		fixo 47pF	ATC 100E	>1000	12.0
C_{PH}	18.1	var: 5-25pF	poliflon VC-25-6	>5000	15.9
		-----	-----	-----	-----
C''	9.2	var: 0.8-10pF	poliflon VC-10-12	>5000	19.8
		-----	-----	-----	-----
C'	167.0	var: 5-25pF	poliflon VC-25-6	>5000	15.9
		fixo 150pF	ATC 100E	>1000	12.0

O filtro de LF introduz uma atenuação desta frequência no canal de HF de 60dB e o filtro de HF introduz uma atenuação desta frequência no canal de LF de 45dB. Além disso, o filtro de LF pode ser sintonizado em um intervalo de frequências variando de 20.5-22.5MHz e o filtro de HF em um intervalo de 81.6 até acima de 100MHz, os quais definem também os intervalos de ajuste dos circuitos de sintonia de LF e HF.

7.6.5. Instalação do cabeçote ao espectrômetro

O cabeçote de RMN dupla é conectado aos transmissores de LF e HF e ao receptor conforme esquematizado na Fig. 48.

Fig. 48: Diagrama de blocos da conexão do cabeçote ao espectrômetro.

O ramo de excitação em HF consiste de transmissor, amplificador de alta potência, n pares de diodos cruzados em série no circuito e n pares de diodos cruzados levando um cabo quarto de onda ao terra (para eliminar ruído de baixo nível), todos conectados em série à entrada do canal de HF do cabeçote.

O ramo de excitação em LF consiste de transmissor, amplificador de alta potência e n pares de diodos cruzados, todos conectados em série à entrada do canal de LF do cabeçote, via a linha indicada pelo número 1 no diagrama de blocos.

Para desacoplar o ramo de excitação do ramo de detecção em LF utilizamos um cabo quarto de onda para LF terminado com n pares de diodos cruzados ao terra, como indicado pela linha número 2 no diagrama de blocos.

O ramo de recepção em LF envolve a combinação em série de um filtro passa baixa (Minicircuits, modelo PLP 21.4), um pré-amplificador banda-larga de baixa figura de ruído da Doty (modelo LN-2L), um filtro passa-baixa para LF e de rejeição para HF(50dB), um amplificador sintonizado (passa-banda centrado em LF e de rejeição em HF), um outro filtro passa-baixa para LF e de rejeição para HF(50dB) e, finalmente, o receptor.

Foram introduzidos muitos filtros de rejeição para HF devido ao fato de que, em regime de alta potência, a sonda não consegue isolar esta frequência do ramo de detecção em LF, podendo saturar e até mesmo deteriorar o receptor. Apesar de todo este aparato de filtragem de HF podemos aplicar, no máximo, potências de desacoplamento da ordem de 1W, sem introduzir ruído no canal de detecção. Isto se deve não somente à isolação entre os dois canais de RF, mas também da figura de ruído do amplificador utilizado para HF.

7.7. O sistema de rotação da amostra

Basicamente, todos os rotores de alta velocidade atualmente utilizados em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN são sustentados por mancais aerostáticos e propulsionados a ar comprimido [21,103,111].

O princípio de propulsão do rotor é baseado no esquema da Fig. 49, onde as turbinas (aletas) são impulsionadas pela obstrução do jato de ar produzido com alta velocidade por bocais alimentados a ar comprimido em alta pressão.

Fig. 49: Princípio de propulsão do rotor.

A sustentação do rotor é feita também por jatos de ar, os quais formam um colchão de ar em torno dele, e que serve de lubrificante entre o rotor e a estrutura que contém os bocais, o "stator". Além disso, este jatos de ar servem para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior. O sistema de rotação da amostra (vide projeto no

anexo: Projeto do rotor de alta velocidade com mancal aerostático) consiste de três partes: rotor, "stator" e o "housing".

O "housing" serve de reservatório de ar comprimido à pressão constante, com alimentação feita pela entrada de ar 3, e sustentação do sistema. A produção dos jatos de ar para propulsão, via entradas de ar 1, e sustentação do rotor, via entradas de ar 2, é feita pelo "stator", o qual também serve de suporte para a bobina de RF. Os terminais da bobina de RF têm acesso ao exterior deste sistema via furos feitos no "housing" que impedem a saída de ar, Fig. 50

Fig. 50: Aspecto geral do sistema de rotação da amostra.

O sistema de rotação da amostra é fixado rigidamente sobre o disco de alumínio do cabeçote que separa a bobina de RF dos outros 4 compartimentos blindados. Ele possui também um sistema de engrenagens por meio do qual se pode controlar a orientação do eixo de rotação do rotor com relação ao campo magnético estático.

A alimentação deste sistema é feita via compressores de ar comprimido que não usam óleo. O circuito de alimentação deve ser capaz de secar a água contida no ar comprimido e filtrar as partículas que podem afetar o funcionamento do rotor, entupindo os bocais ou destruindo o mancal aerostático e até talvez o par rotor-

"stator".

Para evitar a presença de água podemos utilizar nitrogênio comprimido. O circuito de ar (ou nitrogênio) comprimido utilizado para este fim está esquematizado na Fig. 51.

Fig. 51: Circuito de ar comprimido.

O projeto deste sistema impõe severas restrições na escolha de materiais para sua construção. Eles não devem conter os núcleos atômicos que estamos interessados em medir (RMN-inertes). Eles devem oferecer facilidade para serem maquinados com perfeição. É comum se escolher materiais de baixa dureza para confeccionar os rotores e de alta dureza para confeccionar os "stators", de modo a evitar a destruição dos dois em caso de algum acidente. Como podemos utilizar o próprio ar comprimido que faz o rotor girar para variar sua temperatura, o material utilizado deve ter baixa expansão térmica, alta condutividade térmica e suportar grandes variações de temperatura. Estando o rotor e o "stator" no interior da bobina de RF, estes não devem possuir constantes dielétricas suficientes para introduzir capacitâncias espúreas no sistema de RF. Para se obter maiores frequências de rotação, seria interessante trabalhar com materiais de baixa densidade e que suportassem altas tensões radiais. Alguns materiais que obedecem estes critérios gerais são Kel-F ($-\text{CF}_2-\text{CFCI}-$), Zirconia (ZrO_2), Safira, Macor (cerâmica vítrea maquinável), Nitrato de Boro, Vespel e Alumina (AlO_3).

Em nosso caso, porém, a escolha dos materiais levou em conta somente a sua disponibilidade. Desta forma, optamos em construir rotores de teflon, "stators" e " housings" de delrin. O teflon pela ausência de hidrogênio em sua estrutura e delrin pela facilidade em ser maquinado. Tais materiais não se adequam às necessidades citadas acima, fato que implicou em baixa eficiência de nosso sistema de rotação, apresentando frequências de rotação de, no máximo $\sim 1000\text{Hz}$.

No projeto original deveríamos utilizar Kel-F para o "housing", macor para o "stator" e nitrato de boro para os rotores.

O Kel-F, apesar de possuir núcleos de carbono em sua estrutura, provê um sinal de RMN para este núcleo muito baixo. Isto porque não existem núcleos de hidrogênio para fazer CP, não existe DEC com os núcleos de flúor e também não está em condição de MAS. Desta forma as linhas de ressonância do carbono do Kel-F são muito largas e muito menos intensas do que as da amostra em análise.

O macor é um material duro, de ótima maquinabilidade e sua composição é predominantemente de Al, Si, O, Br e K. Ele possui baixa expansão térmica e baixa constante dielétrica.

O nitrato de boro é considerado de baixa maquinabilidade, porém é um material de baixa dureza e muito útil para aplicações de MAS em altas temperaturas, possuindo alta condutividade térmica, baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica e baixa densidade. Os sistemas de rotação confeccionados com estes materiais apresentaram frequências de rotação da ordem de 2.5 KHz.

Para determinar a frequência de rotação dos rotores, utilizamos um foto-transistor sensível à uma marca negra feita no rotor quando iluminado. O sinal produzido por este foto-transistor é filtrado, amplificado e analisado por um osciloscópio ou frequencímetro que nos fornece o resultado desejado, Fig. 52. Outro método preciso para se determinar a frequência de rotação é por intermédio da RMN, utilizando o conceito de ecos rotacionais ou bandas laterais. Tal método será apresentado no capítulo 8 referente aos resultados experimentais.

7.8. O cabeçote de RMN dupla e MAS da Doty

O cabeçote adquirido da empresa Doty é confeccionado com os mesmos padrões de construção de circuitos de RF e sistema de rotação da amostra apresentados neste texto anteriormente. O ponto forte deste cabeçote é seu sistema de rotação. Este pode girar a amostra, quando bem empacotada em seu interior, com frequências acima de 5KHz, utilizando para isto nitrogênio comprimido à pressões de ~3atm em temperatura ambiente.

A monitoração da frequência de rotação pode ser feita durante a experiência de RMN por dois modos distintos. Um método é ótico, que transmite um sinal infravermelho sobre o rotor e detecta o sinal refletido, que se altera devido à uma marca negra feita em sua superfície. O outro método é triboelétrico. Quando o rotor gira rapidamente, cargas elétricas são criadas em sua superfície. Estas cargas em movimento geram um campo elétrico modulado na frequência de rotação da amostra e pode ser detectado por uma pequena antena. O sinal produzido por um destes métodos é então amplificado e filtrado e fornecido à um frequencímetro específico para este fim, Fig. 52. O controle de pressão nitrogênio comprimido está instalado ao lado deste frequencímetro.

O mesmo nitrogênio utilizado para a propulsão do rotor pode ser utilizado para alterar a temperatura da amostra de -120°C até $+160^{\circ}\text{C}$. O canal de HF pode ser sintonizado em um intervalo de 10MHz, centrado em 85MHz. O canal de LF cobre o intervalo de sintonia de 18 a 35MHz. Além disso, a filtragem de HF no canal de LF é de ~50dB, permitindo-nos trabalhar com potências de desacoplamento da ordem de 40W.

O ajuste do ângulo entre o eixo de rotação da amostra e o campo magnético estático é feito via engrenagem num intervalo de $54.7^{\circ} \pm 3^{\circ}$. Este cabeçote pode ser instalado ao nosso espectrômetro da mesma forma que o cabeçote feito em nosso laboratório. Maiores informações sobre este cabeçote podem ser obtidas lendo seu

próprio manual [103]. O volume de amostra necessário para preencher estes rotores é de 250 ou 350 μ litros.

Fig. 52: Diagrama do sistema de medida de frequência de rotação.

CAPÍTULO 8: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados que serão apresentados neste capítulo são frutos de testes de funcionamento do espectrômetro, estudo básico da técnica e uma aplicação de espectroscopia de alta resolução em sólidos em polímeros. Eles foram obtidos com uma mescla dos sistemas desenvolvidos em nosso laboratório, Tecmag e Doty.

Para se efetuar de forma adequada um experimento de polarização cruzada (CP), desacoplamento (DEC) e rotação em ângulo mágico (MAS), devemos realizar vários experimentos, com amostras adequadas, que nos permitam visualizar no FID ou no espectro o resultado desejado. Para isto utilizamos duas amostras sólidas especiais: adamantano e hexametilbenzeno (HMB), Fig. 53.

Fig. 53: Estrutura química do adamantano e do HMB.

O adamantano é interessante para testes iniciais porque apresenta baixa anisotropia de deslocamento químico para o carbono e o alargamento de linha é praticamente devido à interação dipolar heteronuclear C-H. A partir da Fig. 53 podemos observar que existem dois conjuntos quimicamente distintos de carbono: 6 grupos CH₂ e 4 grupos CH. Desta forma, se conseguirmos destruir a anisotropia de deslocamento químico e a interação dipolar, poderemos observar um espectro de RMN constituído de 2 linhas definidas pelos deslocamentos químicos isotrópicos de cada um dos grupos químicos, com relação de intensidades 6:4. Como para esta amostra é muito fácil fazer DEC e MAS, ela torna-se útil para efetuar um ajuste inicial e grosseiro do ângulo mágico, a frequência e potência do DEC, a condição de Hartmann-Hahn e a homogeneização do campo magnético externo.

O HMB possui também dois carbonos quimicamente distintos: o CH₃ e o C, porém agora em iguais quantidades: 6. O grupo CH₃ possui grande liberdade de rotação e, por este motivo, o carbono deste grupo apresenta baixa anisotropia de deslocamento químico. Porém, como está ligado a 3 núcleos de hidrogênio, ele sofre intensa interação dipolar heteronuclear. O grupo C possui, por sua vez, uma

baixíssima mobilidade e, por conseguinte, apresenta uma grande anisotropia de deslocamento químico. Como ele não está ligado diretamente a um núcleo de hidrogênio, ele está sujeito à uma baixa interação dipolar heteronuclear. Isto faz com que esta amostra seja interessante para se ajustar o ângulo mágico para o grupo C^{144} . Além disso, podemos verificar os efeitos, sobre o espectro, dos parâmetros:

- tempo de contato, T_{cp} ;
- tempo de espera adicional do DEC, T_e ;
- frequência de rotação da amostra.

Ajustados todos estes parâmetros, deveremos observar um espectro de carbono para o HMB composto por duas linhas espectrais com relação de amplitudes 1:1.

8.1. Comparação entre as técnicas propostas utilizando adamantano

Para evidenciar o efeito de cada uma das técnicas que se pode utilizar na obtenção de espectros de alta resolução em sólidos com carbono, fizemos uma análise comparada entre elas utilizando como amostra o adamantano. As sequências de pulsos utilizadas para esta comparação foram:

- **MAS**: excitação convencional do carbono via pulsos de 90° e utilização da rotação da amostra em torno do ângulo mágico, Fig. 54;
- **DEC**: excitação convencional do carbono via pulsos de 90° e utilização do desacoplamento dipolar, Fig. 55;
- **DECMAS**: excitação convencional do carbono via pulsos de 90° e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico, Fig. 56;
- **CPDECMAS**: excitação do carbono via transferência de polarização e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico, Fig. 57.

Fig. 54: Sequência de pulsos MAS.

Fig. 55: Sequência de pulsos DEC.

Fig. 56: Sequência de pulsos DECMAS.

Fig. 57: Sequência de pulsos CPDECMAS.

Capítulo 8: Resultados experimentais

Os símbolos utilizados nas figuras de representação das sequências de pulsos tem o seguinte significado:

- T_w => duração de um pulso de 90° ;
- T_{dec} => duração do desacoplamento;
- T_{cp} => tempo de contato para transferência de polarização;
- T_{acq} => tempo de aquisição do sinal de carbono;
- T_r => tempo de repetição do experimento;

Os espectros produzidos com estas 4 sequências serão apresentados a seguir e foram obtidos com os seguintes parâmetros do espectrômetro:

- frequência hidrogênio: 85.234.200,0 Hz
- frequência carbono: 21.432.740,0 Hz
- número de pontos digitalizados: 2048
- tempo de digitalização: 500 μ s
- tempo de aquisição: 1,024s
- número de médias: 400
- filtro de áudio: $\pm 1,0$ KHz
- frequência do rotor: 2,5KHz
- $T_r = 6,024s + T_{cp}$
- massa de adamantano utilizada ≈ 200 mg

Além disso, as sequências de pulsos foram ajustadas com os dados apresentados a seguir, tabelas 5, 6 e 7.

tabela 5: intervalos de tempo utilizados nas sequências de pulsos.

	μ s	μ s	s	ms	ms
SEQUÊNCIA	$T_w(^{13}\text{C})$	$T_w(^1\text{H})$	T_{dec}	$T_{cp}(^{13}\text{C})$	$T_{cp}(^1\text{H})$
MAS	6.5	---	---	---	---
DEC	6.5	---	1.024	---	---
DECMAS	6.5	---	1.024	---	---
CPDECMAS	---	6.5	1.024	10.0	10.0

Capítulo 8: Resultados experimentais

Os termos utilizados nas tabelas 6 e 7 tem o seguinte significado:

- P_{ω} => potência de RF estimada para o pulso de 90° ;
- P_{dec} => potência de RF estimada para o desacoplamento;
- P_{cp} => potência de RF estimada para estabelecer a condição de Hartmann-Hahn;
- $B_{1\omega}$ => campo magnético de RF estimado para o pulso de 90° ;
- B_{1dec} => campo magnético de RF estimado para o desacoplamento;
- B_{1cp} => campo magnético de RF estimado para estabelecer a condição de Hartmann-Hahn.

tabela 6: potências de RF estimadas para cada evento das sequências de pulsos.

	Watt	Watt	Watt	Watt	Watt
SEQUÊNCIA	$P_{\omega}(^{13}\text{C})$	$P_{\omega}(^1\text{H})$	P_{dec}	$P_{cp}(^{13}\text{C})$	$P_{cp}(^1\text{H})$
MAS	~ 100	---	---	---	---
DEC	~ 100	---	~ 1	---	---
DECMAS	~ 100	---	~ 1	---	---
CPDECMAS	---	~ 100	~ 1	~ 20	~ 1

tabela 7: campos de RF estimados para cada evento das sequências de pulsos.

	Gauss	Gauss	Gauss	Gauss	Gauss
SEQUÊNCIA	$B_{1\omega}(^{13}\text{C})$	$B_{1\omega}(^1\text{H})$	B_{1dec}	$B_{1cp}(^{13}\text{C})$	$B_{1cp}(^1\text{H})$
MAS	~ 40	---	---	---	---
DEC	~ 40	---	~ 2	---	---
DECMAS	~ 40	---	~ 2	---	---
CPDECMAS	---	~ 10	~ 2	~ 10	~ 2

O tempo de contato, T_{cp} , para estabelecer a transferência de polarização na sequência CPDECMAS, foi determinado experimentalmente variando este termo até se obter o máximo sinal possível para os dois grupos quimicamente distintos de carbono do adamantano, Fig. 58.

Fig. 58: Intensidade (u.a.⁶) do sinal de carbono para os grupos CH e CH₂ em função do tempo de contato, T_{cp} .

Neste gráfico podemos observar que um tempo de contato de 10ms nos assegura a transferência de polarização total para os dois grupos de carbono.

Os espectros apresentados a seguir foram todos feitos com a homogeneização do campo estático (shimming) com a amostra girando em torno do ângulo mágico e visando comparar as seguintes sequências :

- Fig. 59, pág. 98 : DEC e MAS;
- Fig. 60, pág. 98 : DEC e DECMAS;
- Fig. 61, pág. 99 : DECMAS E CPDECMAS (apenas para o grupo CH);
- Fig. 62, pág. 99 : DECMAS E CPDECMAS (apenas para o grupo CH₂);
- Fig. 63, pág. 100 : espectro completo de CPDECMAS.

6. u.a.=unidades arbitrárias.

Fig. 59: Comparação das sequências DEC e MAS.

Fig. 60: Comparação das sequências DEC e DECMAS.

Fig. 61: Comparação das sequências DECMAS e CPDECMAS (CH).

Fig. 62: Comparação das sequências DECMAS e CPDECMAS (CH₂).

Fig. 63: Espectro com apenas CPDECMAS.

A tabela 8 nos fornece as intensidades, I , e as larguras de linha, Δf , de cada grupo de carbono do adamantano para cada uma das sequências utilizadas.

tabela 8: Intensidades e larguras das linhas obtidas para cada sequência de pulsos.

	u.a.	u.a.	Hz	Hz
SEQUÊNCIA	I_{CH}	I_{CH_2}	Δf_{CH}	Δf_{CH_2}
MAS	3600	6000	80	80
DEC	13200	19200	60	60
DECMAS	431000	645000	1.5	1.5
CPDECMAS	884000	1290000	1.5	1.5

A tabela 9 nos fornece o fator de intensificação de cada uma destas linhas para as sequências utilizadas, com relação à sequência MAS.

tabela 9: Intensidade de cada linha com relação à MAS.

SEQUÊNCIA	CH	CH ₂
MAS	1	1
DEC	3.7	3.2
DECMAS	32.7	33.6
CPDECMAS	68.6	67.2

A partir destes resultados podemos observar a vantagem de se utilizar as técnicas MAS e DEC em conjunto, pois ambas se complementam na eliminação do alargamento de linha residual. Isto nos permitiu um estreitamento de linha de um fator 50 com relação a utilização de apenas MAS. Isto implica na obtenção de linhas espectrais de carbono com resolução da ordem de 0.05ppm.

Observamos também que o fator de intensificação de sinal da sequência CPDECMAS com relação à sequência DECMAS (~2) não atingiu o esperado (~4). Isto se deve ao fato da amostra estar girando como descreve a Fig. 25, pág. 55 [51,61]. Sem utilizar MAS, conseguimos introduzir um fator de intensificação máximo 3 entre as sequências DEC e CPDEC como mostra a Fig. 64.

Fig. 64: Comparação das sequências DEC e CPDEC.

Poderíamos melhorar a intensificação do sinal se tivéssemos em mãos atenuadores de RF com passos mais finos que 1dB ou mesmo contínuos para ajustar perfeitamente a condição de Hartman-Hahn. Além disso, outros parâmetros devem afetar a intensificação do sinal por transferência de polarização, tal como os tempos de relaxação do carbono e hidrogênio.

8.2. A sequência CPDECMAS utilizando o hexametilbenzeno

Os espectros produzidos com esta sequência foram obtidos com os seguintes parâmetros do espectrômetro:

- frequência hidrogênio: 85.233.400,0 Hz
- frequência carbono: 21.433.600,0 Hz
- número de pontos digitalizados: 2048
- tempo de digitalização: 166,7 μ s
- tempo de aquisição: 341,3ms
- número de médias: 200
- filtro de áudio: $\pm 3,0$ KHz
- $T_r = 1,34$ ls + T_{cp}
- massa de HMB ≈ 200 mg

mantendo os outros parâmetros estabelecidos com o adamantano intactos.

8.2.1. MAS: ajuste do ângulo mágico e frequência de rotação

No caso geral, onde a condição de ângulo mágico não é satisfeita ($\chi \neq 54.74^\circ$), as larguras de linhas espectrais, alargadas anisotropicamente, são reduzidas por um fator $(3\cos^2\chi - 1)/2$, ver Eq. 75, pág. 41. Logo, torna-se crucial ajustar corretamente o ângulo mágico já que a largura de linha aumenta aproximadamente 2% da largura de linha da amostra estática, para cada grau de desvio com relação a $\chi = 54.74^\circ$ [79,84].

Portanto, para se utilizar corretamente esta sequência com o HMB necessitamos ajustar o ângulo mágico com grande precisão. Caso contrário, observaremos somente a linha espectral do grupo CH_3 , pois a anisotropia de deslocamento químico alarga intensamente a linha do grupo C. A Fig. 65 nos mostra este efeito para o HMB com diferentes ângulos χ .

Fig. 65: Espectros de ^{13}C do HMB ilustrando o efeito do erro no ajuste do ângulo mágico [79,110].
 a) $\approx 52.5^\circ$
 b) $\approx 54.0^\circ$
 c) $\approx 54.7^\circ$

Existem outros dois métodos para se ajustar o ângulo mágico, os quais não discutiremos aqui. Um utiliza o núcleo quadrupolar ^{79}K do KBr [23]. Outro usa um alinhamento ótico com laser, evitando a utilização de uma amostra padrão e posterior troca da amostra, visto que este procedimento não garante a condição de MAS[8].

Ajustado o ângulo mágico, devemos agora ajustar a frequência de rotação da amostra de tal modo que observemos a linha do grupo C sem a presença de bandas laterais. A sequência de espectros apresentada a seguir nos mostra o efeito da frequência de rotação sobre a linha do grupo C. As linhas assinaladas com uma flecha são as bandas laterais do grupo C e as assinaladas com o nome do grupo do carbono são correspondentes ao espectro isotrópico.

Fig. 66: Espectro de HMB com frequência do rotor igual 1.0 KHz.

Fig. 67: Espectro de HMB com frequência do rotor igual 1.5 KHz.

Fig. 68: Espectro de HMB com frequência do rotor igual 2.0 KHz.

Fig. 69: Espectro de HMB com frequência do rotor igual 2.5 KHz.

A partir desta sequência de espectros podemos determinar que uma frequência de rotação igual ou superior a 2.5 KHz é suficiente para satisfazer a condição de MAS. Trabalharemos de agora em diante com a frequência de rotação de 2.5 KHz para o HMB.

8.2.2. Polarização Cruzada: ajuste do tempo de contato

A duração do tempo de contato, T_{cp} , para se obter a máxima transferência de polarização depende da intensidade da interação dipolar entre os núcleos (C-H). Como existem dois grupos de carbono no HMB, um ligado com 3 e outro com nenhum núcleo de hidrogênio, podemos discernir claramente um grupo do outro variando o tempo de contato. A Fig. 70 nos mostra este fato.

Fig. 70: Intensidade de linha versus tempo de contato.

Deste gráfico obtemos que o grupo CH_3 apresenta uma intensificação de sinal sempre maior que a do grupo C, antes que se atinja o tempo de contato suficiente para que ambos já estejam na situação de máxima intensificação ($T_{cp} > 5ms$).

Apresentamos a seguir 4 espectros de HMB com tempos de contato distintos.

Fig. 71: Espectro de HMB para tempo de contato = 0.1 ms.

Fig. 72: Espectro de HMB para tempo de contato = 0.5 ms.

Fig. 73: Espectro de HMB para tempo de contato = 1.0 ms.

Fig. 74: Espectro de HMB para tempo de contato = 5.0 ms.

8.2.3. DEC : tempo de espera

Se introduzirmos na sequência CPDECMAS um tempo de espera adicional, T_e ,

entre o período de contato e o desacoplamento, Fig. 75, poderemos distinguir, no espectro de RMN, se os carbonos estão ou não ligados diretamente aos núcleos de hidrogênio.

Fig. 75: Sequência CPDECMAS com tempo de espera adicional T_e .

Isto se deve ao fato de que, quanto mais núcleos de hidrogênio estiverem ligados diretamente ao núcleo de carbono, menor será seu tempo de relaxação transversal sem desacoplamento pois a interação dipolar será mais intensa. Deste modo, podemos ajustar este tempo de espera de tal forma que, por exemplo, os carbonos do grupo CH_3 do HMB já tenham relaxado antes que se comece o processo de desacoplamento. Logo, no espectro teremos a presença somente do grupo C. A Fig. 76 mostra como variam as intensidades dos dois grupos de carbono do HMB em função do tempo de espera [43,70].

Fig. 76: Intensidade das linhas espectrais do HMB em função de T_e .

Para ilustrar melhor estes resultados apresentamos a seguir 4 espectros de HMB para alguns tempos de espera particulares.

Fig. 77: Espectro do HMB para $T_e = 2 \mu s$.

Fig. 78: Espectro do HMB para $T_e = 1000 \mu$ s.

Fig. 79: Espectro do HMB para $T_e = 3000 \mu$ s.

Fig. 80: Espectro do HMB para $T_e = 6000 \mu s$.

Observamos que para $T_e > 6ms$ teremos presente no espectro de HMB somente a linha espectral do grupo C.

8.3. Como ajustar o espectrômetro para CPDECMAS

Em geral é impossível se observar o sinal de carbono em sólidos com poucas médias. Por esta razão, toma-se muito difícil se ajustar os parâmetros do espectrômetro tais como: frequências de ressonância e potência de RF para ambos núcleos, temporização da sequência de pulsos, ângulo mágico, etc.

Para efetuar todos estes ajustes seguimos os seguintes passos:

-1. Sintonizar o cabeçote;

-2. Utilizamos inicialmente um líquido que apresente uma linha espectral de carbono intensa tal como o álcool butílico terciário, $(CH_3)_3COH$, onde trabalhamos com o carbono evidenciado em **negrito e sublinhado**, e, observamos um sinal FID com boa relação sinal/ruído ($S/R \sim 20$) com apenas uma aquisição. Com esta amostra aplicamos a sequência DECMAS e ajustamos a frequência de ressonância do carbono. A seguir definimos a frequência de ressonância e a máxima potência de RF aplicável no sistema para o hidrogênio (desacoplamento). Com um bom sinal de carbono podemos agora ajustar a homogeneidade de campo estático (shimming) até obter linhas espectrais da ordem de 1Hz (0.05ppm);

-3. Substituímos a amostra líquida por adamantano ($S/R \sim 10$) e, ainda utilizando a sequência DECMAS, reajustamos os parâmetros encontrados no item 2 e ajustamos grosseiramente o ângulo mágico. Feito isto, introduzimos a sequência CPDECMAS e satisfazemos a condição de Hartmann-Hahn;

-4. Para ajustar precisamente o ângulo mágico substituímos o adamantano por HMB ($S/R \sim 5$) e variamos o ângulo mágico até observarmos a linha do grupo C com mesma intensidade do grupo CH_3 ;

-5. Neste momento podemos introduzir uma amostra qualquer que se deseja analisar;

-6. Sintonizar novamente o cabeçote;

-7. Finalmente, começar a aquisição de dados.

Este procedimento não nos impede de cometer erros no ajuste das frequências de ressonância, da condição de Hartmann-Hahn e da frequência de rotação para a amostra que se deseja analisar. Isto porque, tal amostra certamente apresentará deslocamentos químicos distintos para seus carbonos e hidrogênios, poderá possuir interações anisotrópicas que a MAS não consiga eliminar e a própria rotação afetará a condição de Hartmann-Hahn (ver Fig. 25, pág. 55).

Além disso, as intensidades dos campos de RF para satisfazer a condição de Hartmann-Hahn e "spin-locking" podem não ser suficientes para superar os outros campos locais vistos por ambos os núcleos, diminuindo o fator de intensificação deste método de excitação do núcleo raro. E também, a eficiência do processo de transferência de polarização será determinada pelos valores relativos de diferentes tempos de relaxação, os quais em geral são desconhecidos.

No caso de não estarmos girando a amostra exatamente em ângulo mágico e frequência de rotação suficiente, ou a frequência e potência de desacoplamento não estiverem adequadamente ajustadas, obteremos espectros com linhas espectrais mais largas que o esperado e bandas laterais resultando em perda de resolução espectral.

Deste modo, mesmo tendo seguido procedimentos básicos para se obter bons espectros é sempre uma dúvida a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos principalmente quando se utiliza a sequência CPDECMAS.

8.1. Preparação da amostra para MAS

A preparação da amostra para MAS é um dos procedimentos que devemos ter mais cuidado no processo de obtenção de espectros de alta resolução em sólidos.

A amostra ideal para esta técnica é um pó fino, de tal forma que possamos preencher o rotor de maneira mais homogênea possível, de modo a evitar instabilidade quando o sistema está em alta rotação. Em geral, as amostras não apresentam esta característica, e devemos de alguma forma transformá-las em pó

com processos tais como: pulverização à temperatura de nitrogênio líquido ou trituração simples.

Caso exista uma pequena quantidade de material para a obtenção do espectro, devemos utilizar uma substância RMN-inerte para dispersar a amostra a ser analisada e preencher adequadamente o rotor.

Para compactar a amostra dentro do rotor, de modo a se aumentar o fator de preenchimento da bobina de RF, utilizamos uma prensa manual, já que a técnica MAS apresenta um fator de preenchimento inerentemente baixo.

Caso nenhum destes procedimentos sejam executados perfeitamente, o rotor não alcançará altas frequências de rotação e não irá girar de forma estável, podendo até precessionar em torno do eixo de rotação. Por conseguinte, perderemos resolução e intensidade no espectro final.

8.5. Aplicação da técnica: Poly-Para-Phenylene (PPP) dopado com FeCl_3

O PPP é um polímero constituído de uma cadeia de anéis benzeno como mostrado na Fig. 81. Este polímero apresenta dois grupos de ^{13}C com deslocamentos químicos isotrópicos distintos, 1 e 2, e o espectro de alta resolução do PPP puro deverá apresentar duas linhas com relação de amplitudes 1:2, respectivamente.

Fig. 81: Polímero PPP onde existem dois grupos de ^{13}C com deslocamentos químicos distintos: 1 e 2.

Este polímero possui a propriedade de apresentar condutividade elétrica com a introdução de dopantes apropriados [9,10,31,32,33,39,40,96]. Em nosso caso analisaremos preliminarmente o PPP dopado com FeCl_3 em várias concentrações sem, no entanto, conectar profundamente os resultados obtidos com as propriedades de condutividade elétrica.

Para dopar o PPP com FeCl_3 utilizamos procedimento descrito a seguir [106]. O FeCl_3 (n moles) é adicionado em nitrometano e agitado por 2 horas em atmosfera de N_2 . Posteriormente adiciona-se o PPP (m moles) e deixa-se agitar por 20 horas. Ambos processos são efetuados à temperatura ambiente. O produto final da reação é lavado e filtrado com nitrometano e o resultado é mantido em uma

Capítulo 8: Resultados experimentais

estufa à temperatura de 150°C para secar. As amostras estudadas estão apresentadas na tabela 10 de acordo com o número de moles de PPP, m , e de FeCl_3 , n , introduzidos na preparação da amostra.

tabela 10. concentração de FeCl_3

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (m:n)
1	1:0
2	1:0.031
3	1:0.062
4	1:0.125
5	1:0.250
6	1:0.375
7	1:0.5
8	1:1
9	1:1.5

Os espectros destas amostras, Fig. 82, Fig. 83 e Fig. 84, foram obtidos utilizando apenas a sequência DECMAS com os parâmetros dados a seguir:

- frequência hidrogênio: 85.234.200,0 Hz
- frequência carbono: 21.434.200,0 Hz
- número de pontos digitalizados: 2048
- tempo de digitalização: 166,7 μ s
- tempo de aquisição: 341,3ms
- número de médias: 25.000
- filtro de áudio: $\pm 3,0$ KHz
- frequência do rotor: 2,5KHz
- $T_r = 3,34$ ls
- massa de PPP com FeCl_3 utilizada ≈ 200 mg

e estão apresentados sempre com superposição para evidenciar o efeito da introdução do Fe no PPP sobre as larguras e intensidades das linhas espectrais dos carbonos C1 e C2.

Fig. 82: Espectros de PPP com dopagens [1:0] e [1:0.062].

Fig. 83: Espectros de PPP com dopagens [1:0.062], [1:0.125], [1:0.375] e [1:0.5].

Fig. 84: Espectros de PPP com dopagens [1:0.5], [1:1] e [1:1.5].

Por observação direta a partir das 3 figuras anteriores, Fig. 82, Fig. 83 e Fig. 84, podemos constatar que a dopagem introduz alterações notáveis sobre o espectro de PPP puro. Os gráficos a seguir mostram estas alterações em termos das larguras de meia altura das linhas espectrais, Δf , Fig. 85, e da razão das intensidades e larguras das mesmas nas formas:

- intensidade da linha C2/intensidade da linha C1 e
- $\Delta f(C2)/\Delta f(C1)$

em função do número de moles de FeCl_3 , n , utilizados na preparação da amostra, Fig. 86.

Fig. 85: Largura de meia altura de cada linha espectral em função do número de moles de FeCl_3 .

Fig. 86: Razão de intensidades e de larguras de meia altura das linhas espectrais em função do número de moles de FeCl_3 .

A partir destes dois últimos gráficos, Fig. 85 e Fig. 86, podemos observar que a largura de linha de ambos carbonos sofrem uma ligeira diminuição e depois aumentam passando por dois patamares situados antes de $n=0.0375$ e depois de

$n=0.5$. O alargamento de linha é devido ao fato de que a cristalinidade diminui e a rigidez do polímero aumenta com a concentração de Fe e, por conseguinte, as linhas espectrais se alargam. Além disso, a linha espectral respectiva ao carbono C2 é muito mais alargada pela presença do Fe, e isto indica que a introdução deste na estrutura do PPP esteja afetando diretamente estes carbonos implicando em uma possível ligação direta C2-Fe e uma maior interação entre ambos. Caso esta ligação esteja realmente acontecendo, o Fe pode induzir a transformação do anel benzeno do PPP em um anel quinóide, Fig. 87 [9].

Fig. 87: a) Estrutura do PPP puro;
b) possível estrutura do PPP dopado.

Ocorrendo este fato, poderão surgir defeitos nas cadeias poliméricas, Fig. 88, os quais permitirão o aparecimento de mecanismos de condução (pólaron ou bipólaron) para o PPP dopado com Fe.

Fig. 88: a) PPP dopado: defeitos na cadeia polimérica original.

O estreitamento de linha ocorrido para baixas concentrações de Fe pode ser devido à um ligeiro decréscimo da temperatura de transição vítrea, T_g , do material, aumentando por conseguinte a mobilidade do sistema de spins nucleares nele contido. O salto ocorrido nas larguras de linha entre as dopagens com $n=0.0375$ e $n=0.5$ também pode indicar uma alteração mais drástica no T_g do polímero dopado.

Outro fator que pode contribuir no alargamento de linha é a presença do próprio Fe e dos elétrons desemparelhados que surgem nos defeitos produzidos pela dopagem, os quais podem atuar como impurezas paramagnéticas.

Algumas medidas complementares com estes polímeros devem ser feitas para complementar estas informações obtidas com RMN de alta resolução:

- como o Fe é um íon muito magnético ele deve afetar as larguras de linha de forma mais direta; seria importante então obter espectros de alta resolução em função da temperatura, já que poderíamos afetar diretamente o valor médio do momento magnético do mesmo;

- tentar dopar o PPP com algum íon não magnético e observar se ainda ocorre algum efeito sobre as linhas espectrais;

- medir a temperatura de transição vítrea, T_g , destes polímeros;

- analisar como são afetados os T_1 's com a dopagem.

8.6. Resultados obtidos com o rotor construído em nosso laboratório

8.6.1. Medida da frequência de rotação da amostra utilizando ecos rotacionais e bandas laterais

Para determinar a frequência de rotação da amostra via ecos rotacionais ou bandas laterais procuramos trabalhar com núcleos de hidrogênio, que estivessem presentes em amostras que não apresentassem larguras de linha muito grandes. Isto porque o sinal de RMN seria muito melhor, não necessitaríamos utilizar técnicas de dupla ressonância e também porque o rotor que testamos com este experimento fornecia frequência de rotação muito baixa ($\sim 500\text{Hz}$). Para satisfazer estes requisitos, utilizamos como amostra sementes de soja que transformamos em pó e

Capítulo 8: Resultados experimentais

a empacotamos dentro do rotor. Quando aplicamos a sequência SIMPLES, pág. 15, aos ^1H 's desta amostra ela apresenta um espectro com largura de linha de 670Hz. Quando aplicamos a sequência de pulsos MAS, pág. 15, com frequências menores que 670Hz, obtivemos os sinais de RMN com ecos rotacionais, Fig. 89, e o espectros de RMN com bandas laterais, Fig. 90.

Medindo a separação entre os ecos rotacionais podemos determinar o período de rotação, T_R , e medindo a separação das bandas laterais podemos medir diretamente a frequência de rotação da amostra, ν_R . Procedendo desta forma e medindo T_R e ν_R em função da pressão, P , do ar comprimido que alimenta o sistema de rotação, obtivemos o gráfico apresentado na Fig. 91 que nos fornece a curva de calibração do mesmo.

Fig. 89: Sinal de RMN da soja em fase e quadratura com ecos rotacionais após 16 médias: $T_R \approx 3$ ms.

Fig. 90: Espectro de RMN da soja com bandas laterais após 16 médias: $\nu_R \approx 330$ Hz.

Fig. 91: Curva de calibração do rotor.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A contribuição deste trabalho pode ser destacada em 3 aspectos distintos.

O primeiro consiste em se tratar de uma área nova de pesquisa em materiais sólidos e de grande utilidade na área de física, onde ainda foi pouco explorada.

O segundo está relacionado com a compreensão da técnica de espectroscopia de alta resolução em sólidos, onde a teoria envolvida não é trivial e conseguimos fazer uma compilação sobre o tratamento físico e matemático dos métodos de dupla ressonância e MAS, os quais, em geral não são encontrados em conjunto nos textos disponíveis sobre o assunto.

Finalmente, o terceiro aspecto envolve a construção do espectrômetro, cuja configuração permite a utilização das técnicas de dupla ressonância, MAS e múltiplos pulsos, com a utilização simultânea ou não das mesmas para quaisquer pares de núcleos atômicos, com variação de temperatura de -120°C até 160°C , com frequências de rotação da amostra da ordem de 5KHz e é totalmente controlado por um micro-computador Macintosh IIci. O espectrômetro foi construído com uma "mescla" de equipamentos feitos em nosso laboratório e comprados no exterior, fator que nos possibilitou a ter um equipamento muito versátil a um preço muito mais baixo do que os similares que já existem comercialmente.

O processo de construção permitiu a elaboração de duas teses de mestrado. Uma relacionada com espectroscopia de alta resolução em líquidos utilizando as técnicas de desacoplamento e efeito nuclear Overhauser [GIANONNI, R.A., 1991, IFQSC ^[109]] e outra relacionada com a construção de sistemas de rotação da amostra para MAS [MORETTO, G., 1991, IFQSC ^[111]].

Com o espectrômetro de alta resolução já em funcionamento, com todas suas funções básicas instaladas e testadas, pretendemos começar a aplicar as técnicas já discutidas em sólidos do tipo polímeros condutores ^[16,28,38,41,58,82,93,100], zeolitas ^[24,30] e outros materiais sólidos quaisquer ^[84] que se adaptem ao método, incluindo a variação de temperatura da amostra ^[36,103].

Iniciaremos a instalação das técnicas de múltiplos pulsos em sólidos ^[77,81,87], a qual nos permite eliminar a interação dipolar homonuclear e é largamente utilizada para substituir a MAS em sistemas que possuem larguras de linhas muito grandes como, por exemplo, na maioria dos sólidos onde se quer obter espectros de alta resolução para ^1H ou ^{19}F ; podendo também ser utilizada em conjunto com a MAS em certas ocasiões (CRAMPS) ^[50].

Deveremos consolidar a técnica de espectroscopia de alta resolução em líquidos, a qual foi precursora do projeto de espectroscopia de alta resolução em sólidos em nosso laboratório, e onde já desenvolvemos técnicas tais como: efeito Overhauser nuclear ^[91,109] e transferência de polarização via sequências de múltiplos pulsos (DEPT, INEPT,...) e o desacoplamento, neste caso utilizado para eliminar o acoplamento J entre dois núcleos diferentes ^[81,85,88].

Começaremos a trabalhar com espectroscopia bidimensional em sólidos ^[7,66] e

Conclusões e perspectivas

líquidos [6,81], área na qual também já obtivemos resultados preliminares com o espectrômetro construído.

Além disso, o espectrômetro é versátil permitindo também que possamos começar a trabalhar na geração de imagens de sólidos [13,42].

Concluído este trabalho, teremos instaladas, praticamente, todas as técnicas de NMR em sólidos e líquidos que foram propostas e que estão sendo intensamente utilizadas atualmente em várias áreas de pesquisa e caracterização de materiais.

ANEXO:

PROJETO DO ROTOR DE ALTA VELOCIDADE
COM MANCAL AEROSTÁTICO

Fig. A1: Aspecto geral da montagem do sistema de rotação da amostra incluindo: o sistema de rotação, seu suporte e o sistema de engrenagens para ajuste do ângulo mágico.

Fig. A2: Vista geral do sistema de rotação incluindo: ROTOR, "STATOR" e "HOUSING" e planta em corte AB do sistema de rotação.

DETALHE "A"

REFERENTE A HACHURA
DE MATERIAL PLÁSTICO

Fig. A3: Detalhe A da fig. A2.

Fig. A5: Detalhes e dimensões do "ROTOR".

Fig. A6: Detalhes e dimensões do "HOUSING".

Fig. A7: Detalhes e dimensões do suporte do sistema de rotação.

BIBLIOGRAFIA

a. Artigos

- [1]Anderson, W.A., Arnold, J.T., A line-narrowing experiment, *Phys. Rev.*, **v.94**, 497, 1954.
- [2]Andrew, E.R., The narrowing of NMR spectra of solids by high speed specimen rotation, *Progr. NMR Spectr.*, **v.8**, 1, 1971.
- [3]Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G., Nuclear Magnetic Resonance spectra from a crystal rotated at high speed, *Nature*, **v.182**, 1659, 1958.
- [4]Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G., Removal of dipolar broadening of NMR spectra of solids by specimen rotation, *Nature*, **v.183**, 1802, 1959.
- [5]Andrew, E.R., Eades, R.G., Possibilities for high resolution nuclear magnetic resonance spectra of crystals, *Discuss. Faraday Soc.*, **v.34**, 38, 1962.
- [6]Benn, R., Günter, H., Modern pulse Methods in high-resolution NMR spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **v.22**, n.1, 350, 1983.
- [7]Blümich, B., Spiess, H.W., Two-dimensional solid-state NMR spectroscopy: new possibilities for the investigation of the structure and dynamics of solid polymers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **v.27**, n.12, 1655, 1988.
- [8]Bodenhausen, G., et al., Optical alignment in magic-angle NMR, *J. Magn. Res.*, **v.48**, 143, 1982.
- [9]Brédas, J.L., Chance, R.R., Silbey, R., Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene, *Phys. Rev. B*, **v.26**, n.10, 5843, 1982.
- [10]Brown, C.H., Jones, M.P., Kovacic, P., Cross polarization, magic angle ¹³C NMR spectroscopy of poly(p-phenylene) and lower oligomers, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **v.18**, 653, 1980.
- [11]Cheung, T.T.P., Gerstein, B.C., ¹H nuclear magnetic resonance studies of domain structures in polymers, *J. Appl. Phys.*, **v.52**, n.9, 5517, 1981.

Bibliografia

-
- [12]Cheung, T.T.P. et al., Solid-state NMR studies of cadmium- ^{13}Cd - ^1H cross-polarization and magic angle spinning, *J. Magn. Res.*, **v.41**, 158, 1980.
- [13]Cory, D.G., Van Os, J.W.M., Veeman, W.S., NMR Images of rotating solids, *J. Magn. Res.*, **v.76**, 543, 1988.
- [14]Cross, V.R., Hester, R.K., Waugh, J.S., Single coil probe with transmission line tuning for nuclear magnetic double resonance, *Rev. Sci. Instrum.*, **v.47**, n.12, 1486, 1976.
- [15]Dechter, J.J., ^1H and ^{13}C relaxation for the resolved crystalline and amorphous phases of polyethylene oxide, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **v.23**, 261, 1985.
- [16]Devreux, F. et al., Solid state ^{13}C NMR in conducting polymers, *J. Physique*, **v.46**, n.9, 1595, 1985.
- [17]Dixon, W.T., Spinning-sideband-free NMR Spectra, *J. Magn. Res.*, **v.44**, 220, 1981.
- [18]Dixon, W.T., Spinning-sideband-free and spinning-sideband-only NMR spectra in spinning samples, *J. Chem. Phys.*, **v.77**, n.4, 1800, 1982.
- [19]Dixon, W.T. et al., Total suppression of sidebands in CPMAS C-13 NMR, *J. Magn. Res.*, **v.49**, 341, 1982.
- [20]Doty, F.D. et al., Noise in high-power, high-frequency double-tuned probes, *J. Magn. Res.*, **v.77**, 536, 1988.
- [21]Doty, F.D., Ellis, P.D., Design of high speed cylindrical NMR sample spinners, *Rev. Sci. Instrum.*, **v.52**, n.12, 1868, 1981.
- [22]Doty, F.D., Inners, R.R., Ellis, P.D., A multinuclear double-tuned probe for applications with solids or liquids utilizing lumped tuning elements, *J. Magn. Res.*, **v.43**, 399, 1981.
- [23]Frye, J.S., Maciel, G.E., Setting the magic angle using a quadrupolar nuclide, *J. Magn. Res.*, **v.48**, 125, 1982.
- [24]Fyfe, C. A. et al., Magic-angle-spinning NMR (MAS-NMR) spectroscopy and the structure of Zeolites, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **v.22**, n.4, 259, 1983.

Bibliografia

-
- [25]Gutowski, H.S., Pake, G.E., Structural investigations by means of nuclear magnetism. II. Hindered rotation in solids, *J. Chem. Phys.*, **v.18**, n.2, 162, 1950.
- [26]Hartmann, S.R., Hahn, E.L., Nuclear double resonance in the rotating frame, *Phys. Rev.*, **v.128**, n.5, 2042, 1962.
- [27]Herzfeld, J., Berger, A.E., Sideband intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle, *J. Chem. Phys.*, **v.73**, 6021, 1980.
- [28]Ibemesi, J.A., Kinsinger, J.B., Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of poly(ethylene oxide) interaction with sodium tetraphenyl borate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **v.18**, 1123, 1980.
- [29]Kessemeier, H., Norberg, R.E., Pulsed nuclear magnetic resonance in rotating solids, *Phys. Rev.*, **v.155**, n.2, 321, 1967.
- [30]Klinowski, J., Magic-angle-spinning NMR, *Solid State Ionics*, **v.16**, 3, 1985.
- [31]Kuivalainen, P. et al., Electron spin resonance studies of magnetic defects in FeCl₃-doped polyparaphenylene [(p-C₆H₄)_x], *J. Physique, Colloque C3*, **v.44**, n. 6, C3-757, 1983.
- [32]Kuivalainen, P. et al., Electrical and optical properties of FeCl₃-doped polyparaphenylene [(p-C₆H₄)_x], *Phys. Rev. B*, **v.31**, n.12, 7900, 1985.
- [33]Kume, K. et al., ESR and solid state high resolution ¹³C NMR in AsF₅-doped poly para-phenylene, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **v.83**, 285, 1982.
- [34]Love, I.J., Free induction decays of rotating solids, *Phys. Rev. Lett.*, **v.2**, 285, 1959.
- [35]Lurie, F.M., Slichter, C.P., Spin temperature in nuclear double resonance, *Phys. Rev.*, **v.133**, n.4A, A1108, 1964.
- [36]Lynda, J.R., Yannoni, C.S., Fyfe, C.A., Chemical applications of variable-temperature CPMAS NMR spectroscopy in solids, *Acc. of Chem. Res.*, **v.15**, 208, 1982.
- [37]Maricq, M.M., Waugh, J.S., NMR in rotating solids, *J. Chem. Phys.*, **v.70**, n.7, 3300, 1979.
-

Bibliografia

- [38]McBrierthy, V.J., Douglass, D.C., Recent advances in the NMR of solid polymers, *J. Polym. Sci: Macromol. Rev.*, v.16, 295, 1981.
- [39]Melo, C.P., Polímeros Condutores, *Ciência Hoje*, v.6, n.36, 39, 1987.
- [40]Murray, D.P., Dechter, J.J., Kispert, L.D., Cross-polarization and magic angle sample spinning NMR of model organic compounds with extremely long ^1H T_1 's, *J. Polym. Sci: Polym. Lett. Ed.*, v.22, 519, 1984.
- [41]O'gara, J., Nazri, G., MacArthur, D., NMR studies of LiClO_4 /poly(ethylene oxide) complexes, *Polymer Preprints*, v.31, n.1, 159, 1990.
- [42]Ogura, Y., Sekihara, K., A new method for static imaging of a rotating object, *J. Magn. Res.*, v.83, 177, 1989.
- [43]Opella, S.J., Frey, M.H., Selection of nonprotonated resonances in solid-state nuclear magnetic resonance, *J. Am. Chem. Soc.*, v.101, n.19, 5854, 1979.
- [44]Pausak, S., Tegenfeldt, J., Waugh, J.S., ^{13}C chemical shielding tensors in polyalkylbenzenes, *J. Chem. Phys.*, v.61, 1338, 1974.
- [45]Pines, A., Lectures on pulsed NMR, *Proceedings of the 100th School of Physics "Enrico Fermi"*, Holland, North Holland Physics Publishing, 1988.
- [46]Pines, A., NMR in physics, chemistry and biology: illustrations of Bloch's legacy, *Proceedings of the Bloch Symposium, USA*, World Scientific, 1990.
- [47]Pines, A., Gibby, M.G., Waugh, J.S., Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids, *J. Chem. Phys.*, v.59, n.2, 569, 1973.
- [48]Prón, A. et al., Synthesis and characterization of new organic metals formed by interaction of FeCl_3 with polyacetylene $(\text{CH})_x$ and poly(para)phenylene $(\text{C}_6\text{H}_4)_x$, *Mat. Res. Bull.*, v.16, n.10, 1229, 1981.
- [49]Redfield, A.G., Nuclear spin thermodynamics in the rotating frame, *Science*, v.164, n.3883, 1015, 1969.
- [50]Ryan, L.M., An experimental study of resolution of proton chemical shifts in solids: combined multiple pulse NMR and magic-angle spinning, *J. Chem. Phys.*, v.72, n.1, 508, 1980.

Bibliografia

-
- [51]Sardashti, M., Maciel, G.E., Effects of sample spinning on cross polarization, **J. Magn. Res.**, **v.72**, **467**, 1987.
- [52]Sarle, L.R., Cotts, R.M., Double nuclear magnetic resonance and the dipole interaction in solids, **Phys. Rev.**, **v.111**, **n.3**, **853**, 1958.
- [53]Schaefer, J., Stejskal, E.O., Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle, **J. Am. Chem. Soc.**, **v.98**, **n.4**, **1031**, 1976.
- [54]Schaefer, J., Stejskal, E.O., Buchdahl, R., High-resolution carbon-13 NMR study of some solid, glassy polymers, **Macromolecules**, **v.8**, **n.3**, **291**, 1975.
- [55]Schaefer, J., Stejskal, E.O., Buchdahl, R., Magic angle ^{13}C NMR analysis of motion in solid glassy polymers, **Macromolecules**, **v.10**, **384**, 1977.
- [56]Schaefer, J. et al., Carbon-13 $T_{1\rho}$ experiments on solid glassy polymers, **Macromolecules**, **v.13**, **1121**, 1980.
- [57]Shaka, A.J., Keeler, J., Freeman, R., Evaluation of a new broadband decoupling sequence: WALTZ-16, **J. Magn. Res.**, **v.53**, **313**, 1983.
- [58]Stark, R.E., Greenbaum, S.G., Pak, Y.S., ^{13}C NMR studies of poly(propylene oxide) complexed with alkali iodides, **Solid State Ion.**, **v.34**, **n.4**, **275**, 1989.
- [59]Stejskal, E.O., Schaefer, J., Removal of artifacts from cross-polarization NMR experiments, **J. Magn. Res.**, **v.18**, **560**, 1975.
- [60]Stejskal, E.O., Schaefer, J., McKay, R.A., High-resolution, slow spinning magic-angle carbon-13 NMR, **J. Magn. Res.**, **v.25**, **569**, 1977.
- [61]Stejskal, E.O., Schaefer, J., Waugh, J.S., Magic-angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced NMR, **J. Magn. Res.**, **v.28**, **105**, 1977.
- [62]Stoll, M.E., Vega, A.J., Vaughan, R.W., Simple single-coil double resonance NMR probe for solid state studies, **Rev. Sci. Instrum.**, **v.48**, **n.7**, **800**, 1977.
- [63]Torchia, D.A., The measurement of proton-enhanced carbon-13 T_1 values by a method which suppresses artifacts, **J. Magn. Res.**, **v.30**, **613**, 1978.

- [64]VanderHart, D.L., Annealing-induced changes in orientation and mobility in the noncrystalline region of drawn linear polyethylene: a ^{13}C NMR study, *Macromolecules*, v.12, n.6, 1232, 1979.
- [65]VanderHart, D.L., Earl, W.L., Garroway, A.N., Resolution in ^{13}C NMR of organic solids using high-power proton decoupling and magic-angle sample spinning, *J. Magn. Res.*, v.44, 361, 1981.
- [66]Voelkel, R., High-resolution solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy of polymers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v.27, n.11, 1468, 1988.
- [67]Wade, B., et al., High temperature, high resolution nuclear magnetic resonance of poly(p-phenylene sulfide), *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, v.28, 1233, 1990.
- [68]Waugh, J.S., Theory of broadband spin decoupling, *J. Magn. Res.*, v.30, 30, 1982.
- [69]Waugh, J.S., Maricq, M.M., Cantor, R., Rotational spin echoes in solids, *J. Magn. Res.*, v.29, 183, 1978.
- [70]Wilson, M.A. et al., Carbon distribution in coals and coal macerals by cross polarization magic angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry, *Anal. Chem.*, v.56, 933, 1984.
- [71]Wu, X., Zilm, K.W., Heterogeneity of cross polarization in solid state NMR, *J. Magn. Res.*, v.93, 265, 1991.
- [72]Yannoni, C.S., High-resolution NMR in solids: the CPMAS experiment, *Acc. of Chem. Res.*, v.15, 201, 1982.
- [73]Zeigler, R.C., Wind, R.A., Maciel, G.E., The stop-and-go spinning technique in MAS experiments, *J. Magn. Res.*, v.79, 299, 1988.
- [74]Zumbulyadis, N., Selective carbon excitation and the detection of spatial heterogeneity in cross-polarization magic-angle spinning NMR, *J. Magn. Res.*, v.53, 486, 1983.

b. Livros

- [75]Abragam, A., Principles of Nuclear Magnetism, England, Oxford University Press, 1986. (The International Series of Monographs on Physics)

Bibliografia

-
- [76]Carrington, A., McLachlan, A.D., Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics, USA, Harper & Row, 1967.
- [77]Chandrakumar, N., Subramanian, S., Modern Techniques in High Resolution FT-NMR, USA, Springer-Verlag, 1986.
- [78]Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloë, F., Quantum Mechanics, USA, John Wiley & Sons, 1977.
- [79]Dybowski, C., Lichter, R.L., NMR Spectroscopy Techniques, USA, Marcel Dekker, Inc., 1987. (Practical Spectroscopy Series,5)
- [80]Edmonds, A.R., Angular Momentum in Quantum Mechanics, USA, Princeton University Press, 1960.
- [81]Ernst, R.R., Bodenhausen, G., Wokaun, A., Principles of NMR in One and Two Dimensions, England, Oxford University Press, 1987. (The International Series of Monographs on Chemistry, 14)
- [82]Fedotov, V.D., Schneider, H., Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR-Methods, Germany, Springer-Verlag, 1989. (NMR Basic Principles and Progress, 21)
- [83]Fukushima, E., Roeder, S.B.W., Experimental Pulse NMR : a nuts and bolts approach, USA, Addison-Wesley, 1981.
- [84]Fyfe, C.A., Solid State NMR for Chemists, Canadá, C.F.C. Press, 1983.
- [85]Gil, V.M.S., Geraldes, C.F.G.C., Ressonância Magnética Nuclear. fundamentos, métodos e aplicações, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [86]Goldman, M., Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, England, Oxford University Press, 1970.
- [87]Haeberlen, U., High Resolution NMR in Solids: selective averaging, USA, Academic Press, 1976. (Advances in Magnetic Resonance, 1)
- [88]Harris, R.K., Nuclear Magnetic Resonance: a physicochemical view, England, Longman Scientific and Technical, 1986.
-

Bibliografia

-
- [89]Komoroski, R.A., High resolution NMR spectroscopy of synthetic polymers in bulk, USA, VCH Publishers, 1986. (Methods in stereochemical analysis, 7).
- [90]Mehring, M., High Resolution NMR Spectroscopy in Solids, Germany, Springer-Verlag, 1982.(NMR Basic Principles and Progress, 11)
- [91]Noggle, J.H., The Nuclear Overhauser effect chemical applications, USA, Academic Press, 1971.
- [92]Pake, G.E., Nuclear Magnetic Resonance, in: Solid State Physics: Advances in Research and Applications, USA, Academic Press, 1956, v.2.
- [93]Pasika, W.M., Carbon-13 NMR in polymer science, USA, American Chemical Society, 1979. (ACS symposium series, 103)
- [94]Rose, M.E., Elementary Theory of Angular Momentum, USA, John Wiley & Sons, 1957.
- [95]Schmid, D., Nuclear Magnetic Double Resonance - Principles and Applications in Solid-State Physics, in: Solid State Physics, Germany, 1973. (Springer Tracts in Modern Physics, 68)
- [96]Skotheim, T.A., Handbook of conducting polymers, v.2, USA, Marcel Dekker, Inc., 1986.
- [97]Slichter, C.P., Principles of Magnetic Resonance, Germany, Springer-Verlag, 1990.(Solid-State Sciences, 1)
- [98]Tinkham, M., Group Theory and Quantum Mechanics, USA , McGraw-Hill, 1964.
- [99]Varshalovich, D.A., Moskalev, A.N., Khersonskii, V.K., Quantum Theory of Angular Momentum, Singapore, World Scientific , 1988.
- [100]Woodward, A.E., Bovey, F.A., Polymer characterization by ESR and NMR, USA, American Chemical Society, 1980. (ACS symposium series, 142)
- c. Manuais**
- [101]"CXP Application Note: High Resolution NMR in Solids by Magic Angle Spinning", West Germany, Bruker Instruments.
- [102]"RF/IF Signal Processing Guide", USA, Mini-Circuits.
-

Bibliografia

-
- [103]"User's Manuals for Magic-Angle Spinning Solids Probes", USA, Doty Scientific, Inc.
- [104]"User's Manuals Oxford Instruments of an 85/310HR horizontal magnet system with room temperature shims and gradients", England, Oxford Instruments Limited.
- [105]"User's Manuals Tecmag", USA, Tecmag, Inc.
- d. Outros**
- [106]Bello, B., Síntese, dopagem, propriedades elétricas e caracterização do PPP, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1991, Dissertação (física aplicada) IFQSC-USP.
- [107]Bonagamba, T.J., Relatório de RDIDP/IFQSC-USP: Projeto de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN, São Carlos, IFQSC-USP, 1990.
- [108]Diverdi, J.A., Nuclear magnetic resonance of nucleic acids in the solid state, Pennsylvania, University of Pennsylvania, 1981, 192p., Dissertação (química), University of Pennsylvania.
- [109]Gianonni, R.A., Implementação das Técnicas de Overhauser e Desacoplamento em Espectroscopia por RMN, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1991, Dissertação (física aplicada) IFQSC-USP.
- [110]JEOL News, 16A, 1980.
- [111]Moretto, G., Instrumentação para Implementação da Técnica de Rotação em Torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1991, Dissertação (física aplicada) IFQSC-USP.
- [112]Murphy, P.D., Gerstein, B.C., The design of a single coil double resonance NMR probe for combined magic angle spinning double resonance experiments, Work prepared for the U.S. Department of Energy, under contract W-7405-eng-82, 1978.
- [113]Vidoto, E.L.G., Relatório de Atividades de Iniciação Científica: Construção de Ressonadores para Espectroscopia de Alta Resolução por RMN, São Carlos, IFQSC-USP, 1989.
-