Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Márcio Fernando Cobo

Exploração de técnicas de RMN dipolar e aproximações
analíticas no estudo de reorientações de segmentos
moleculares

São Carlos

2013

Márcio Fernando Cobo

**Exploração de técnicas de RMN dipolar e
aproximações analíticas no estudo de reorientações
de segmentos moleculares**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cobo, Márcio Fernando

Exploração de técnicas de RMN dipolar e aproximações analíticas no estudo de reorientações de segmentos moleculares / Márcio Fernando Cobo; orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo - versão corrigida -- São Carlos, 2013.
203 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Dinâmica Molecular. 3. Interação dipolar. 4. Simulações de Dinâmica de Spins. 5. Aproximação Analítica de Anderson Weiss. I. Ribeiro de Azevedo, Eduardo, orient. II. Título.

À minha família e amigos, que me apoiaram e me acompanharam ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família: meu pai, Martim, minha mãe Celi, e meus irmãos Cleber e Angélica pelo apoio incondicional, me fazendo acreditar que meu futuro estava além daqueles milharais; e à minha noiva e companheira Jaciara, pela incrível habilidade de me suportar.

Agradeço a todos amigos que fiz ao longo de minha graduação, em especial meus grandes amigos e companheiros de batalha: Kinder, Spock, Sem Alma, Tio Roy e ao Soldado Desconhecido, pelo apoio mútuo e diário ao longo de 9 anos.

Agradeço também, todos os colegas de trabalho, com os quais tive o prazer de trabalhar, em especial Greg, que por muito tempo tomei como modelo para me moldar como futuro pesquisador.

Agradeço a todos docentes, por contribuírem para minha formação, em especial Paulo Miranda e Chico Guimarães pelo incentivo a mim dado; a todo corpo técnico, que possibilitou tanto meu aprendizado nos laboratórios de ensino quanto a execução de minha pesquisa. Também sou grato a toda instituição, desde os tijolos às pessoas que a compõe, pela infraestrutura e pelo conhecimento que me foi confiado.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a meu Orientador, Chefe, fiador, mentor e amigo Eduardo, por me acolher em seu barco e pacientemente (e as vezes nem tanto) me ensinar a navegar pelo fascinante e imprevisível oceano chamado Ciência.

“The world ain't all sunshine and rainbows. It's a very mean and nasty place and I don't care how tough you are it will beat you to your knees and keep you there permanently if you let it. You, me, or nobody is gonna hit as hard as life. But it ain't about how hard ya hit. It's about how hard you can get it and keep moving forward. How much you can take and keep moving forward. That's how winning is done!”

Rocky Balboa

RESUMO

COBO, M. F. **Exploração de técnicas de RMN dipolar e aproximações analíticas no estudo de reorientações de segmentos moleculares.** 2013. 203p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Neste trabalho exploramos o uso de sequências de pulsos de Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido (*RMN-ES*) que utilizam o acoplamento dipolar magnético heteronuclear para o estudo de reorientações de segmentos moleculares no regime intermediário, testando-as em amostras modelo a fim de verificar suas eficiências. Paralelamente, simulações numéricas foram realizadas juntamente com cálculos analíticos para a melhor compreensão dos efeitos experimentais observados nessas sequências de pulsos. A primeira proposição, baseia-se no uso de Perfis de Hartmann-Hahn obtidos utilizando a Transferência de Polarização Cruzada (*CPMAS*) sob desacoplamento dipolar homonuclear Lee-Goldburg (*LG*), usando a interação dipolar heteronuclear como sonda do movimento molecular. A segunda proposição consiste em uma variação das técnicas *DIPSHIFT* e *Time Constant recDIPSHIFT*, o T_2 -*recDIPSHIFT*, segundo a qual, em condições favoráveis, é possível quantificar parâmetros dinâmicos relacionados aos movimentos moleculares no regime intermediário de sistemas fracamente acoplados pela interação dipolar magnética heteronuclear ou com geometrias de movimento de baixa amplitude. Por fim, propomos um novo método analítico para quantificação de parâmetros dinâmicos em experimentos de Separação de campo locais (*SLF*), baseado no método de Anderson-Weiss. Demonstramos a precisão do método analítico comparando curvas de *Time Constant recDIPSHIFT* para diversas taxas e geometrias de movimento obtidas pela aproximação analítica e pelo cálculo exato, além de efetuar um teste experimental em uma amostra modelo.

Palavras-chave: Ressonância magnética nuclear. Dinâmica molecular. Interação dipolar.

Simulações de dinâmica de Spins. Aproximação analítica de Anderson-Weiss.

ABSTRACT

COBO, M. F. **Exploration of dipolar NMR methods and analytical approximations to study reorientations of molecular segments**. 2013. 203p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

In the present work we explore the use of Solid State Nuclear Magnetic Resonance (*NMR*) pulse sequences which use the heteronuclear dipolar magnetic coupling to study local rotations of molecular groups in the intermediate-regime of motion, testing them in standard samples in order to verify their efficiency. Simultaneously, numerical simulations and analytical calculations were performed to understand the experimental artifacts observed in these new pulse sequences. The first proposal, based on using Hartmann-Hahn matching profiles obtained by using the Cross Polarization transfer (*CPMAS*) under Lee-Goldburg homonuclear decoupling (*LG*), utilizing the heteronuclear dipolar interaction as probe of the molecular motion. The second proposal consists in a variation of *DIPSHIFT* and *Time Constant recDIPSHIFT* pulse sequences, dubbed T_2 - *recDIPSHIFT*, whereby, in favorable conditions, it is possible to quantify molecular dynamic parameters of systems weakly coupled by heteronuclear dipolar interaction or to probe small-amplitude molecular motions. Finally, we proposed a new analytical method to describe Separated Local Field experiments (*SLF*), based upon the Anderson-Weiss approximation. We demonstrate the accuracy of the method comparing the *Time Constant recDIPSHIFT* curves for several rates and geometries of motion obtained by the analytical approximation and exact calculation, besides an experimental test has been performed in a model sample.

Keywords: Nuclear magnetic resonance. Molecular dynamics. Dipolar coupling. Spin dynamics simulations. Anderson-Weiss analytical approximation.

SUMÁRIO

1	Introdução	17
2	Interações Magnéticas.....	21
2.1	A interação entre o momento magnético e campos magnéticos.....	21
2.1.1	Efeito Zeeman.....	21
2.1.2	Interação entre o momento magnético e campos magnéticos dependentes do tempo	23
2.2	A interação de Deslocamento Químico.....	27
2.3	A interação dipolar magnética.....	28
2.3.1	Efeitos da interação dipolar heteronuclear nos níveis Zeeman.....	30
2.3.2	Efeitos da interação dipolar homonuclear nos níveis Zeeman.....	32
2.4	Movimentos moleculares e interações spin nucleares.....	34
3	Técnicas de RMN de alta resolução em Estado Sólido	39
3.1	A rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS).....	39
3.2	O desacoplamento dipolar magnético	43
3.2.1	O desacoplamento dipolar magnético heteronuclear.....	43
3.2.2	O desacoplamento dipolar magnético homonuclear	45
3.3	A transferência de Polarização Cruzada (CP).....	48
3.4	A transferência de Polarização Cruzada sob os efeitos de MAS e LG (LG-CPMAS).....	57
4	Métodos computacionais para simulação de resultados de experimentos de RMN	63
4.1	Cálculos numéricos exatos: O programa dinâmica de spins	63
4.2	Cálculos analíticos: O formalismo de Anderson & Weiss	65
4.2.1	Cálculo de $\Phi_{MAS}(\tau)$	70
4.2.2	Cálculo de $\Phi_{RF}(\tau)$	71
4.2.3	Cálculo de $\gamma(\tau)$	73
5	Resultados 1: O uso de LG-CPMAS para o estudo da dinâmica molecular	77
5.1	Instrumentos e materiais	78
5.2	Efeitos da dinâmica molecular nas curvas de LG-CPMAS.....	80
5.3	O uso de Perfis de HH para o estudo da dinâmica molecular	87
5.4	Curvas de LG-CPMAS descritas pela aproximação de AW	90
5.5	Conclusões sobre o uso de LG-CPMAS para estudo de dinâmica molecular no regime intermediário... ..	98
6	Resultados 2: Desenvolvimento da sequência de pulsos T_2-Recoupled DIPSHIFT.	101
6.1	Introdução sobre a técnica DIPSHIFT	101
6.2	Fundamentos da Sequência de pulsos desenvolvida: T_2 -recDIPSHIFT.....	104
6.3	Simulações de Dinâmica de Spins de experimentos de T_2 -recDIPSHIFT	106
6.3.1	Sensibilidade das curvas de T_2 - recDIPSHIFT ao acoplamento dipolar.....	107
6.3.2	Sensibilidade das curvas de T_2 - recDIPSHIFT à geometria e taxa de movimento molecular....	108
6.4	Artefatos e procedimentos para suas correções em sequências variantes de DIPSHIFT	112
6.4.1	Erros na calibração dos pulsos de reacoplamento e offset no desacoplamento LG	112
6.4.2	Efeitos dos movimentos moleculares na eficiência desacoplamento dipolar	114
6.4.3	O fenômeno de Reacoplamento por Ressonância Rotacional	118
6.4.4	Cálculo analítico do Hamiltoniano Médio para o experimento t_c -recDIPSHIFT.....	120
6.5	Resultados experimentais.....	124

6.5.1	<i>Instrumentos e amostras</i>	124
6.5.2	<i>Comprovação experimental do reacoplamento ressonante rotacional</i>	125
6.5.3	<i>Sensibilidade das curvas de T_2-recDIPSHIFT à sequência de desacoplamento dipolar</i>	128
6.5.4	<i>Estudo da dinâmica molecular do TMSI por T_2-recDIPSHIFT</i>	131
6.6	Conclusões sobre o uso de T_2 -recDIPSHIFT para estudo de dinâmica molecular no regime intermediário	133
7	Resultados 3: Nova aproximação analítica para experimentos de SLF	135
7.1	Introdução	135
7.2	Considerações iniciais para simulações de curvas de t_c -recDIPSHIFT	136
7.3	Adaptação da aproximação de AW para descrever curvas de t_c -recDIPSHIFT	138
7.4	Uso da aproximação de AW para descrever curvas de t_c -recDIPSHIFT para um par de spins C-H	140
7.4.1	<i>Relação entre velocidade de rotação e validade da aproximação Gaussiana para a distribuição de campos locais</i>	144
7.5	Uso da aproximação de AW para descrever curvas de t_c -recDIPSHIFT de grupos CH_2 e CH_3	147
7.5.1	<i>Distribuição de campos locais para grupos CH_n dinâmicos e suas aproximações Gaussianas</i>	148
7.6	Decomposição do padrão de pó dipolar de um grupo CH_n em 2^n componentes	152
7.6.1	<i>O formalismo de Terao para a decomposição do campo local</i>	153
7.6.2	<i>Decomposição do campo local para um grupo CH</i>	157
7.6.3	<i>Decomposição do campo local para um grupo CH_2</i>	158
7.6.4	<i>Decomposição do campo local para um grupo CH_3</i>	161
7.7	Adaptação da aproximação de AW para simulação de curvas de t_c -recDIPSHIFT considerando 2 Gaussianas	163
7.8	Uso da aproximação de AW duplo Gaussiana para descrever curvas de t_c -recDIPSHIFT	165
7.9	Conclusões sobre a nova aproximação analítica para experimentos de SLF	169
8	Conclusões	171
	Referências	175
	Apêndice A – Atividades Adicionais	185
A.1	Sequências de refocalização do sinal	185
A.2	Sequências para medida de T_2	188
A.3	Estudo da Difusão de Spins em baixo campo	191
A.3.1	<i>Fenomenologia da Difusão de Spins</i>	191
A.3.2	<i>Materiais</i>	193
A.3.3	<i>Seleção do sinal baseado em diferenças de mobilidade</i>	194
A.3.4	<i>Experimentos de Difusão de Spins</i>	198
A.4	Estudo da morfologia e dinâmica do polímero P3HT	199
A.5	Rimas em RMN	202

1 Introdução

A Dinâmica Molecular e as características estruturais e dinâmicas de um material correlacionam-se diretamente com muitas de suas propriedades macroscópicas, tais como: transporte de cargas (1) e propriedades ópticas (2) de polímeros semicondutores; comportamento mecânico de borrachas (3); transporte iônico em vidros (4); entre muitos outros exemplos. Além disso, em sistemas biológicos, como proteínas, a dinâmica molecular é frequentemente elemento crítico em suas funções (5); inclusive influenciando a estabilidade de fármacos (6).

Entre as técnicas disponíveis para estudar Dinâmica molecular, a Ressonância Magnética Nuclear (*RMN*) é amplamente utilizada devido a suas características: (i) é altamente seletiva, sendo capaz de distinguir diferentes segmentos moleculares e núcleos; (ii) o intervalo de sensibilidade a amplitude e taxa de movimento molecular é extremamente amplo, havendo técnicas de *RMN* capazes de estudar reorientações de segmentos moleculares com amplitudes desde poucos graus até maiores ângulos e com taxas de movimento desde Hertz a Mega Hertz; (iii) há diversas sequências de pulsos, que permitem o estudo de diferentes processos dinâmicos, como rotações locais de grupos moleculares, flexibilidade molecular, troca química, rotações e translações moleculares, todas usando basicamente os mesmos princípios físicos e equipamentos.

Uma importante tendência de *RMN* é o estudo da dinâmica molecular de macromoléculas biológicas (7-9), onde é essencial ter-se resolução espectral a níveis de sítios químicos, obtidos pela observação de Deslocamentos Químicos isotrópicos de diferentes núcleos sob condições de alta resolução.

Em tais sistemas, há vários processos cujas escalas de tempo dos movimentos moleculares encontram-se entre centenas de ms a alguns μ s, escala de tempo conhecida como regime intermediário. Um exemplo de técnica de *RMN* para o estudo de movimentos moleculares nesta escala de tempo, é a *RMN* de Deutério aplicado em moléculas com sítios

marcados leva a resultados quantitativos (10-12), porém muitas vezes economicamente inviável.

Portanto, torna-se interessante o uso de métodos de *RMN* de estado sólido (*RMN-ES*), tais como a rotação da amostra em torno do Ângulo Mágico (*MAS*), os quais frequentemente são aplicados em estudos estruturais, para se obter informação dinâmica no regime intermediário.

Contudo, o uso de *MAS* reduz as interações anisotrópicas, tais como Deslocamento Químico e interação dipolar, a médias nulas. Assim sendo, faz-se necessário o uso de sequências de reacoplamento dipolar ou de Deslocamento Químico (13, 14), ou o uso de experimentos de Separação de campo local (*SLF*), tais como o *Dipolar Chemical Shift Correlation (DIPSHIFT)* (15), que consistem em experimentos multidimensionais, onde em uma dimensão obtém-se espectros de alta resolução e na outra dimensão espectros sob a influência das interações de spin desejadas.

Porém, a classe de experimentos *SLF* comumente necessita de modelagens computacionais para ser possível quantificar parâmetros dinâmicos, tais como taxas e geometrias de movimentos moleculares. Como tais experimentos são efetuados sob *MAS*, uma elaborada teoria é necessária para calcular exatamente o sinal, principalmente no regime de dinâmica intermediária, onde a incoerência temporal induzida pelo movimento molecular passa a interferir com a coerência temporal induzida pelo *MAS*, levando ao conhecido alargamento de forma de linha nesse regime dinâmico (16).

Uma vez que os métodos computacionais exatos (17) calculam numericamente a Matriz Densidade considerando a evolução do sistema de spins sob efeitos quânticos (interações spin-nucleares e campos de radiofrequência) e estocásticos (movimentos moleculares), esses tornam-se computacionalmente onerosos.

Assim sendo, comumente experimentos de *SLF* limitam-se a estimar o chamado parâmetro de ordem do movimento molecular (18), que por meio de modelos pode ser associado à geometria do movimento molecular (19). Para isso, sinais de *SLF* no regime rígido (limite inferior de taxa de movimento no qual o movimento molecular não afeta o sinal da técnica utilizada) e rápido (limite superior de taxa de movimento a partir da qual o

aumento da taxa de movimento não induz alterações adicionais no sinal da técnica usada) são utilizados, sendo que nesses regimes a interferência entre *MAS* e movimentos moleculares deixa de ocorrer e as mudanças no sinal dependem basicamente da geometria do movimento.

Todavia, nesse procedimento importantes informações dinâmicas são perdidas, tais como a relação entre a taxa do movimento molecular e a temperatura do sistema em estudo, que por sua vez pode ser relacionada com a barreira energética que deve ser superada para que ocorra o movimento.

Com o objetivo de quantificar resultados de *RMN* inclusive no regime de dinâmica intermediária, foram propostos diversos métodos analíticos para o cálculo aproximado do sinal *RMN* em diversos tipos de experimentos (20-23).

Dentre essas aproximações, a aproximação de Anderson & Weiss (AW) (20) destaca-se pela simplicidade e elegância. Nesse método analítico, a distribuição de campos locais é aproximada por uma Gaussiana, de modo que o sinal calculado deixa de depender dos momentos da distribuição de campos locais de ordem superior ao segundo momento.

Tal método analítico foi originalmente proposto para descrever formas de linha de sinais de Ressonância Paramagnética sob efeitos de trocas químicas (20). Porém, é extensivamente utilizado em *RMN*, como por exemplo, no estudo da dinâmica molecular de polímeros líquidos com intercruzamento de cadeias poliméricas (24), no estudo da redução da dinâmica molecular de cadeias poliméricas próximas a superfícies (25), para o cálculo de espectros de Hidrogênio considerando *MAS* e difusões isotrópicas ou anisotrópicas (26), para o cálculo de perfis de Hartmann-Hahn obtidos sob *MAS* e Polarização Cruzada (27), entre muitos outros exemplos.

Neste trabalho propusemos o uso de algumas sequências de pulsos baseadas na interação dipolar magnética heteronuclear para o estudo da Dinâmica Molecular no regime intermediário. Para demonstrar a viabilidade das aplicações, foram realizadas simulações numéricas exatas obtidas por programas de Dinâmica de Spins, cálculos analíticos baseados na aproximação de AW e experimentos em amostras modelo.

A primeira sequência que apresentaremos, denominada *LG-CPMAS* (Lee-Goldburg *Cross Polarization Magic Angle Spining*), utiliza curvas de transferência de polarização

cruzada (*CP*) sob desacoplamento dipolar homonuclear Lee-Goldburg (*LG*) para o estudo quantitativo de processos de reorientação de segmentos moleculares.

A segunda sequência desenvolvida, denominada T_2 -*recDIPSHIFT*, baseia-se na técnica *DIPSHIFT* e *REDOR* (*Rotational Echo Double Resonance*) (28). Essa sequência gera curvas análogas ao do experimento *DIPSHIFT*, porém devido ao uso de pulsos de reacoplamento sincronizados, a máxima fase acumulada devido à evolução sob os efeitos da interação dipolar heteronuclear é amplificada, aumentando assim a sensibilidade do método a acoplamentos dipolares e a variações nesse, causadas por movimentos moleculares.

Por fim propusemos uma nova aproximação analítica para experimentos de *SLF* (15, 29-31) baseada na aproximação de AW, testando sua precisão em experimentos de *Time Constant recDIPSHIFT*, compondo a parte final deste trabalho. Nessa etapa apresentamos a nova aproximação analítica, comparando sua eficiência em reproduzir curvas geradas por programas de Dinâmica de Spins além de quantificar parâmetros dinâmicos de uma amostra modelo.

Assim sendo, esta tese vem dividida em 8 Capítulos: (2-3) – Revisão bibliográfica; (4) – Apresentação dos métodos computacionais; (5) – Uso da técnica *LG-CPMAS* para o estudo da dinâmica molecular no regime intermediário; (6) – Apresentação da nova técnica T_2 -*recDIPSHIFT*; (7) – Apresentação da nova aproximação analítica: Aproximação de Anderson-Weiss duplo Gaussiana e (8) Conclusões. Além disso, a tese contém um Apêndice: (A) – Atividades Adicionais.

2 Interações Magnéticas

Neste capítulo abordaremos brevemente as principais interações magnéticas que tornam *RMN* a poderosa técnica espectroscópica que é. Primeiramente abordaremos o Efeito Zeeman que consiste na quebra de degenerescência dos níveis de energia de um núcleo de spin não nulo devido à aplicação de um campo magnético estático; em seguida trataremos da interação entre o momento magnético do núcleo com campos magnéticos dependentes do tempo, abordando o caso de um campo magnético harmônico; posteriormente discutiremos as chamadas interações spin-nucleares, abordando brevemente a interação de Deslocamento Químico e a interação dipolar magnética; por fim discutiremos os efeitos dos movimentos moleculares nestas interações.

2.1 A interação entre o momento magnético e campos magnéticos

Nesta seção abordaremos a interação entre o momento magnético nuclear com campos magnéticos aplicados, considerando campos estáticos e campos oscilantes.

2.1.1 Efeito Zeeman

Consideremos inicialmente o caso em que um dado núcleo com momento magnético μ está sob a influência de um campo magnético estático $\mathbf{B}_0$. O Hamiltoniano desse sistema, comumente chamado de Hamiltoniano Zeeman, é dado por (32):

$$\hat{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.1.1)$$

Adotaremos um sistema de coordenadas no qual o campo magnético está ao longo do eixo z e os demais eixos respeitam regras de ortogonalidade. Tal sistema comumente é chamado de sistema de coordenadas do Laboratório (*LF*), uma vez que seus eixos são definidos pelo campo magnético estático, sendo nele realizados as medidas de *RMN*.

Utilizando a relação entre o momento magnético e o operador de spin (**I**):

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1.2)$$

Podemos reescrever o Hamiltoniano Zeeman:

$$\hat{H}_z = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (2.1.3)$$

Dessa forma, os autoestados do Hamiltoniano Zeeman são os autoestados de I_z , de modo que a chamada base Zeeman é simplesmente escrita em termos do número quântico de Spin (**I**) e do número quântico magnético (*m*): $|I, m\rangle$.

Adotando essa representação, pode-se facilmente calcular os autovalores do Hamiltoniano Zeeman ($E_{I,m}$), os quais são as energias associadas aos diferentes estados de spin que o sistema pode adotar:

$$\hat{H}_z |I, m\rangle = E_{I,m} |I, m\rangle = (-\gamma B_0 \hbar) m |I, m\rangle \quad (2.1.4)$$

Com *m* assumindo valores de $[-I, I]$ com passos inteiros.

Note que na ausência de campo magnético ($B_0 = 0$), tais estados são degenerados. Assim sendo, o chamado efeito Zeeman corresponde à quebra de degenerescência dos níveis de energia de um núcleo de spin não nulo ($I \neq 0$) na presença de um campo magnético estático.

Por fim, note que a diferença entre dois níveis de energia Zeeman consecutivos (correspondendo a transições de *Single Quantum*, $\Delta m = \pm 1$) é proporcional à amplitude do campo magnético aplicado (B_0) e ao fator giromagnético (γ), sendo que o produto destes dois possui unidades de frequência angular:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.1.5)$$

Sendo essa frequência angular (ω_0) chamada frequência Larmor, a qual corresponde à frequência de precessão do momento magnético ao redor do campo magnético $\mathbf{B}_0$, no modelo vetorial.

Um tratamento mais detalhado do efeito Zeeman, incluindo como se calcular a população dos níveis de energia Zeeman em equilíbrio térmico pode ser encontrado em um vasto número de referências: (32-35).

2.1.2 Interação entre o momento magnético e campos magnéticos dependentes do tempo

A seguir consideraremos que uma dada espécie nuclear de spin não nulo está sujeito a um campo magnético estático ($\mathbf{B}_0$), e também a um campo magnético dependente do tempo ($\mathbf{B}_1(t)$), cuja amplitude é muito inferior a B_0 , de modo que a base Zeeman ainda seja adequada para descrever o sistema, e o Hamiltoniano associado ao campo dependente do tempo ($\hat{H}_1(t)$) possa ser considerada apenas uma perturbação no sistema.

Dessa forma, o Hamiltoniano do sistema passa a ser:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_1(t) \quad (2.1.6)$$

O estado do sistema pode ser então calculado através da equação de Liouville-von Neumann:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hat{H}(t)] \quad (2.1.7)$$

Onde $\rho(t)$ corresponde à chamada matriz densidade, a qual carrega toda informação do sistema em estudo, tal qual a função de onda (36).

Para calcular $\rho(t)$, é conveniente reescrever os operadores na representação de interação (32), de modo que a equação (2.1.7) pode ser reescrita como:

$$\frac{d\rho_I}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho_I, \hat{H}_I(t)] \quad (2.1.8)$$

Onde

$$\begin{aligned} \rho_I(t) &= U(t) \rho(t) U^\dagger(t) \\ \hat{H}_I(t) &= U(t) \hat{H}_1(t) U^\dagger(t) \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

Sendo $U(t)$ uma transformação unitária, a qual pode ser calculada simplesmente pela substituição da equação (2.1.9) na equação (2.1.8), resultando em:

$$U(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_z t} \quad (2.1.10)$$

As transformações acima serão frequentemente utilizadas devido à simplificação no cálculo da matriz densidade do sistema de spins, posto que nessa representação, apenas o termo perturbativo comparece na evolução do sistema de spins.

Como veremos a seguir, as transformações exibidas em (2.1.9), com $U(t)$ dado pela (2.1.10), correspondem a uma rotação contínua do sistema de coordenadas do laboratório em torno do eixo z (definido por $\mathbf{B}_0$) com frequência Larmor (ω_0). Por essa razão, tal sistema de coordenadas comumente é chamado de sistema de coordenadas girantes.

Consideremos o caso específico em que a perturbação é um campo magnético harmônico, aplicado ao longo do eixo x do sistema de coordenadas arbitrário:

$$\tilde{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega t) \hat{x} \quad (2.1.11)$$

Esse campo linearmente polarizado pode ser decomposto em dois campos circularmente polarizados:

$$B_1(t) = B_1 \left[(\cos(\omega t) \hat{x} - \sin(\omega t) \hat{y}) + ((\cos(-\omega t) \hat{x} - \sin(-\omega t) \hat{y})) \right] \quad (2.1.12)$$

Sendo o primeiro termo entre parênteses polarizado com rotação no mesmo sentido da precessão do momento magnético sob a presença do campo $\mathbf{B}_0$, enquanto que o segundo termo apresenta a rotação no sentido contrário.

Assim, o Hamiltoniano da interação entre o momento magnético nuclear e o campo harmônico é dado por:

$$\hat{H}_1(t) = -(\gamma \hbar B_1) \left\{ [\cos(\omega t) I_x - \sin(\omega t) I_y] + [\cos(\omega t) I_x + \sin(\omega t) I_y] \right\} \quad (2.1.13)$$

Onde pode-se definir um parâmetro ω_1 , relacionado à potência do campo oscilante, dado por:

$$\omega_1 = \gamma B_1 \quad (2.1.14)$$

Levando em conta que os termos em colchetes da equação (2.1.13) podem ser expressos em termos de rotações (32), podemos reescrever esta equação como:

$$\hat{H}_1(t) = -(\gamma \hbar B_1) \left\{ [R_z(-\omega t) I_x R_z^{-1}(-\omega t)] + [R_z(\omega t) I_x R_z^{-1}(\omega t)] \right\} \quad (2.1.15)$$

Onde a rotação R_z corresponde a uma rotação ao redor de I_z segundo a regra da mão direita:

$$R_z(\omega t) = e^{-i\omega t I_z} \quad (2.1.16)$$

Substituindo a expressão (2.1.15) na expressão (2.1.9), podemos calcular o Hamiltoniano do sistema na representação de interação:

$$\hat{H}_I(t) = -(\gamma \hbar B_1) \left\{ \left[e^{i(\omega - \omega_0)t I_z} I_x e^{-i(\omega - \omega_0)t I_z} \right] + \left[e^{-i(\omega + \omega_0)t I_z} I_x e^{i(\omega + \omega_0)t I_z} \right] \right\} \quad (2.1.17)$$

Visivelmente o Hamiltoniano da equação (2.1.17) é composto por duas componentes periódicas. Em casos como este, onde o Hamiltoniano é periodicamente dependente do tempo, torna-se conveniente utilizar a teoria do Hamiltoniano médio (32).

Dessa forma o Hamiltoniano dependente do tempo é substituído por valores médios no tempo, de modo que a evolução do sistema sob a influência de tal Hamiltoniano médio leve ao mesmo resultado de quando se evolui o sistema sob a influência do Hamiltoniano original ao fim de um período deste Hamiltoniano. Em seções futuras, uma abordagem mais detalhada deste assunto será realizada, uma vez que este formalismo será frequentemente utilizado.

O Hamiltoniano médio de ordem zero da expressão (2.1.17) pode ser calculado por:

$$\begin{aligned} \bar{\hat{H}}_I^{(0)} &= \frac{1}{T} \int_0^T \hat{H}_I(t) dt = \bar{\hat{H}}_R^{(0)} + \bar{\hat{H}}_D^{(0)} \\ \bar{\hat{H}}_R^{(0)} &= -(\gamma \hbar B_1) \left[\frac{(\omega - \omega_0)}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(\omega - \omega_0)t I_z} I_x e^{-i(\omega - \omega_0)t I_z} dt \right] \\ \bar{\hat{H}}_D^{(0)} &= -(\gamma \hbar B_1) \left[\frac{(\omega + \omega_0)}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i(\omega + \omega_0)t I_z} I_x e^{i(\omega + \omega_0)t I_z} dt \right] \end{aligned} \quad (2.1.18)$$

Visivelmente a componente $\bar{\hat{H}}_D^{(0)}$ será sempre nulo, ou seja, o sistema de spins sujeito a uma evolução sob esse Hamiltoniano retorna à sua condição inicial a cada período desse Hamiltoniano. Já o termo $\bar{\hat{H}}_R^{(0)}$ é dado por:

$$\bar{\hat{H}}_R^{(0)} = -(\gamma \hbar B_1) \delta(\omega - \omega_0) I_x \quad (2.1.19)$$

Assim sendo, caso a frequência do campo magnético harmônico seja igual à frequência Larmor, o Hamiltoniano médio do campo harmônico no sistema de coordenadas girantes é não nulo. Note que satisfazendo esta condição, o campo harmônico estará em ressonância com o sistema de spins; além disso, como em *RMN* de alta resolução a frequência Larmor dos momentos magnéticos nucleares é da ordem de centenas de MHz (pertencendo à

faixa espectral intitulada de Radiofrequência), tal campo Harmônico é tipicamente intitulado campo de Radiofrequência (*RF*).

Por fim, vejamos os efeitos do campo de *RF* do exemplo acima em um spin inicialmente no estado I_z . Como o Hamiltoniano médio de ordem zero é independente do tempo, podemos calcular a evolução da matriz densidade (equação (2.1.8)) simplesmente por:

$$\rho_I(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \bar{H}_R^{(0)} t} \rho_I(0) e^{\frac{i}{\hbar} \bar{H}_R^{(0)} t} \quad (2.1.20)$$

Substituindo a expressão (2.1.19) em (2.1.20), obtemos:

$$\rho_I(t) = e^{i\omega_1 t I_x} I_z e^{-i\omega_1 t I_x} \quad (2.1.21)$$

Note que como o operador I_z comuta com (2.1.10), temos que a matriz densidade inicial na representação de interação é também dada por I_z . Além disso, como discutido anteriormente, a operação (2.1.21) corresponde a uma rotação de um ângulo $(\omega_1 t)$ do sistema de spins em torno do eixo I_x segundo a regra da mão esquerda, resultando em:

$$\rho_I(t) = I_z \cos(\omega_1 t) + I_y \sin(\omega_1 t) \quad (2.1.22)$$

Note a beleza do resultado acima: controlando-se a duração e amplitude do campo de *RF* (tornando-se um pulso de *RF*), temos total controle no estado do sistema, havendo dois casos tipicamente usados em *RMN*:

$$\omega_1 t = \frac{\pi}{2} \rightarrow \rho_I(t) = I_y \quad (2.1.23)$$

$$\omega_1 t = \pi \rightarrow \rho_I(t) = -I_z \quad (2.1.24)$$

Em termos de observáveis, a equação (2.1.23) indica que após o campo de *RF*, o momento magnético deixa de estar ao longo do eixo z (μ_z , paralelo a $\mathbf{B}_0$) e passa a estar ao longo do eixo y (μ_y), perpendicular à direção do campo de *RF* (x). Tal pulso é conhecido como pulso $\pi/2$, uma vez que esse gera uma rotação no momento magnético de $\pi/2$ ao redor do eixo no qual o campo de *RF* fora aplicado.

De forma análoga, o pulso com duração e amplitude dado por (2.1.24) é chamado de pulso π . Uma descrição mais detalhada sobre a interação dos momentos magnéticos com campos de *RF*, incluindo modelos semiclássicos e interpretações sobre o efeito de tais pulsos na população dos níveis de energia Zeeman, pode ser encontrado na literatura (32-35).

2.2 A interação de Deslocamento Químico

Ao redor de um dado núcleo, existe sua nuvem eletrônica, a qual interage com o campo magnético externo, produzindo campos magnéticos locais, que por sua vez alteram a frequência de ressonância do núcleo, sendo essa interação denominada de Deslocamento Químico. Como a interação de Deslocamento Químico se trata da interação da nuvem eletrônica com o campo estático, tal interação é consideravelmente local; além disso, essa possibilita diferenciar grupos químicos de uma mesma espécie nuclear, uma vez que se mudando o grupo químico (por exemplo: CH_2 e CH_3) altera-se a distribuição eletrônica em torno do núcleo em estudo (nesse exemplo ^{13}C). Devido a essas propriedades da interação de Deslocamento Químico, *RMN* tornou-se uma poderosa técnica de espectroscopia de alta resolução.

Comumente se expressa a frequência de ressonância de um dado núcleo sob efeito da interação de Deslocamento Químico como (32, 34, 35):

$$\omega = \omega_0 + \omega_{cs}(\theta, \phi) \quad (2.2.1)$$

Sendo:

$$\omega_{cs}(\theta, \phi) = \omega_{iso} - \frac{\delta}{2} \left[3 \cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right] \quad (2.2.2)$$

Onde ω_{iso} é uma frequência isotrópica característica de um dado ambiente eletrônico, isto é, independe da orientação da nuvem eletrônica com respeito ao campo estático; δ e η são parâmetros relacionados com a simetria da nuvem eletrônica; θ e ϕ são ângulos que relacionam os eixos principais da nuvem eletrônica com o campo estático.

O efeito da componente isotrópica da equação (2.2.2) no espectro de *RMN* é causar um deslocamento na frequência de ressonância do núcleo em estudo, ressaltando que esse deslocamento varia para determinado ambiente eletrônico, ou seja, está relacionado ao grupo químico do qual o núcleo em estudo faz parte, como exemplificado anteriormente no caso do grupo CH_2 e CH_3 .

Por outro lado, a componente anisotrópica, compondo o segundo termo da equação (2.2.2), causa o alargamento do espectro de *RMN* em amostras policristalinas ou amorfas, pois

nesses casos, todas as orientações (θ, ϕ) são equiprováveis, gerando o conhecido padrão de pó da interação de Deslocamento Químico.

Como tal efeito é indesejável em experimentos de alta resolução, comumente utiliza-se a técnica de rotação em torno do Ângulo Mágico (*MAS*), a qual será descrita posteriormente, para que a componente anisotrópica seja minimizada, recuperando um espectro resolvido.

Por fim, vale a pena ressaltar que em líquidos isotrópicos, a componente anisotrópica do Deslocamento Químico tem média nula, devido aos rápidos movimentos moleculares.

Maiores informações sobre a interação de Deslocamento Químico podem ser encontradas vastamente na literatura (32-35).

2.3 A interação dipolar magnética

Nesta seção, abordaremos com maior riqueza de detalhes a teoria relacionada à interação dipolar magnética, posto que utilizaremos essa interação ao longo de grande parte dos trabalhos aqui apresentados.

Classicamente podemos descrever a interação dipolar entre dois momentos magnéticos como (32):

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{\vec{\mu}_1 \circ \vec{\mu}_2}{r^2} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \circ \vec{r})(\vec{\mu}_2 \circ \vec{r})}{r^5} \right\} \quad (2.3.1)$$

Onde os $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ relacionam-se aos dois momentos magnéticos interagentes e r à distância entre esses.

Utilizando-nos da relação entre o momento magnético e o operador de spin (**I**), dado pela equação (2.1.2), podemos escrever o Hamiltoniano de interação dipolar magnética:

$$\hat{H} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar [A + B + C + D + E + F] \quad (2.3.2)$$

Sendo γ_k a constante giromagnética do núcleo k , e os termos A , B , C , D , E e F definidos a seguir:

$$\begin{aligned}
A &= I_z S_z (3 \cos^2 \theta - 1); \quad B = -\frac{1}{4} [I_+ S_- + I_- S_+] (3 \cos^2 \theta - 1); \\
C &= \frac{3}{2} [I_z S_+ + I_+ S_z] (\sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}); \quad D = \frac{3}{2} [I_z S_- + I_- S_z] (\sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}) \\
E &= \frac{3}{4} [I_+ S_+] \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}; \quad F = \frac{3}{4} [I_- S_-] \sin^2 \theta e^{2i\varphi};
\end{aligned} \quad (2.3.3)$$

Onde θ e ϕ relacionam-se à orientação do vetor internuclear $\mathbf{r}$ com respeito ao campo principal e a base de spin definida como ilustrado na Figura 1; I e S são aos operadores de Spin associados a cada um dos momentos magnéticos.

Figura 1 - Sistema composto por um par de heteronúcleos acoplados pela interação dipolar magnética.

Em analogia com o que foi feito **Seção 2.1**, podemos reescrever o Hamiltoniano (2.3.2) no sistema de coordenadas duplo girante (*RF*) (representação de interação):

$$\hat{H}^{RF} = e^{i(\omega_0 S_z + \omega_0 I_z)t} \hat{H} e^{-i(\omega_0 S_z + \omega_0 I_z)t} \quad (2.3.4)$$

Onde ω_{0k} representa a frequência Larmor associado ao momento magnético μ_k .

Tendo em vista que a forma do espectro de *RMN* é afetado apenas por termos seculares do Hamiltoniano, cuja média temporal é não nula, devemos calcular a média temporal da equação (2.3.4), levando ao resultado:

$$\langle \hat{H}^{RF} \rangle = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar [A + B \delta(\omega_{0I} - \omega_{0S})] \quad (2.3.5)$$

Assim sendo, o Hamiltoniano secular da interação dipolar magnética heteronuclear é dado por:

$$\bar{H}_{IS}^{(0)} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar (3 \cos^2 \theta - 1) [I_z S_z] \quad (2.3.6)$$

Enquanto que o Hamiltoniano secular da interação dipolar magnética homonuclear é descrito por:

$$\bar{H}_H^{(0)} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_I}{r^3} \hbar (3 \cos^2 \theta - 1) \left\{ I_z^j I_z^k - \frac{1}{4} [I_+^j I_-^k + I_-^j I_+^k] \right\} \quad (2.3.7)$$

Note que por conveniência, para o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear substituímos os operadores I e S por I^j e I^k para diferenciar dois núcleos distintos (j,k) de uma mesma espécie nuclear I; assim reservamos o operador S para a espécie nuclear S.

Observe que ambas as interações apresentam a mesma dependência espacial, a qual também comparece no caso da interação de Deslocamento Químico Anisotrópico (equação (2.2.2)), e analogamente, em sistemas policristalinos ou amorfos, tal dependência espacial leva ao alargamento do espectro.

Além disso, vale a pena ressaltar que os termos não seculares da interação dipolar, tanto homo quanto heteronuclear, apesar de não desempenharem papel na forma do espectro (níveis de energia), são fundamentais no fenômeno de relaxação, posto que esses promovem transições de zero e Múltiplo Quantum (32-35), evidente nos termos B-F da equação (2.3.3) .

A seguir analisaremos os efeitos da interação dipolar secular nos níveis de energia Zeeman.

2.3.1 Efeitos da interação dipolar heteronuclear nos níveis Zeeman

Consideremos um par de spins $\frac{1}{2}$ de diferentes espécies nucleares, sendo um de maior fator giromagnético (I) e outro de menor fator giromagnético (S). Na presença de um campo externo estático ($\mathbf{B}_0$), temos o efeito Zeeman como descrito anteriormente, levando aos níveis de energia ilustrados na Figura 2-a, estes representados na base Zeeman.

Ao considerarmos a interação dipolar heteronuclear, teremos uma correção de primeira ordem em todos os níveis de energia Zeeman, uma vez que o Hamiltoniano da interação dipolar heteronuclear (equação (2.3.6)) comuta com o Hamiltoniano Zeeman. A

correção de energia ($w_D^{|\alpha,\beta\rangle}(\theta)$) dos níveis de energia $|\alpha,\beta\rangle$ pode ser calculada da seguinte forma:

$$\omega_D^{|\alpha,\beta\rangle}(\theta) = \langle \alpha, \beta | \bar{H}_{IS}^{(0)} | \alpha, \beta \rangle \quad (2.3.8)$$

Resultando em:

$$\omega_D^{|-,-\rangle}(\theta) = \omega_D^{|+,+\rangle}(\theta) = \frac{1}{4} \left[-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (2.3.9)$$

$$\omega_D^{|-,-\rangle}(\theta) = \omega_D^{|+,-\rangle}(\theta) = -\frac{1}{4} \left[-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (2.3.10)$$

Assim sendo, considerando apenas um par de núcleos com orientação θ_{12} , os níveis de energia Zeeman corrigidos são dados como ilustra a Figura 2-b, com Δ dado por:

$$\Delta = \frac{1}{2} \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar (3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \right] \quad (2.3.11)$$

Figura 2 – Efeito da interação dipolar heteronuclear nos níveis de energia Zeeman. a) Níveis de energia Zeeman para um par de spins heteronucleares. b) Correção nos níveis Zeeman (Δ) devido à interação dipolar entre um par de spins com orientação θ_{12} . c) Correção nos níveis Zeeman ($\Delta(\theta)$) devido à interação dipolar entre pares de spins em um sistema policristalino ou amorfo.

Consequentemente, o espectro de *RMN* para o núcleo k apresentaria duas linhas simétricas em relação à sua respectiva frequência Larmor ω_{0k} , com frequências $\omega_{0k} \pm \Delta$, como pode ser observado na Figura 2-b, na qual as transições de *Single-Quantum* são ilustradas por setas.

Note que no exemplo acima consideramos apenas um único par de spins. Ao consideramos sistemas policristalinos ou amorfos, passa-se a ter uma distribuição de orientações θ , resultando em correções para os níveis de energia Zeeman dependentes da orientação dos vetores internucleares. Consequentemente, os níveis de energia Zeeman

deixam de ser discretos e passam a ser representados por bandas de energia, como ilustrado na Figura 2-c.

Como resultado, o espectro de *RMN* do núcleo *k* torna-se alargado, gerando o chamado “padrão de pó”, típico de sistemas que apresentam interações anisotrópicas, como já abordado anteriormente quando discutimos a interação de Deslocamento Químico Anisotrópica.

2.3.2 Efeitos da interação dipolar homonuclear nos níveis Zeeman

Consideremos novamente um par de spins $\frac{1}{2}$ como anteriormente, mas agora de mesma espécie nuclear. Devido ao efeito Zeeman, teremos os níveis de energia como ilustrados na Figura 3-a.

Considerando o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear, essa pode ser dividida em duas partes, como mostrado na equação (2.3.5). O primeiro termo tem a mesma dependência de spin do caso da interação dipolar heteronuclear, consequentemente os efeitos dessa componente são os mesmos dos descritos na subseção anterior, com a ressalva de que há apenas uma frequência de Larmor. A correção devido ao termo A da interação dipolar Homonuclear está ilustrada na Figura 3-b.

Já o segundo termo, com dependência de spin $\left[I_+^j I_-^k + I_-^j I_+^k \right]$, tem a seguinte representação matricial na base Zeeman:

$$\begin{array}{cccc}
 |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \\
 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & & &
 \end{array} \quad (2.3.12)$$

Com autovalores e autovetores dados por:

$$\begin{aligned}
\lambda = 0 &\rightarrow |+,+\rangle; |-, -\rangle \\
\lambda = 1 &\rightarrow \frac{|+,-\rangle + |-,+\rangle}{\sqrt{2}} \\
\lambda = -1 &\rightarrow \frac{|+,-\rangle - |-,+\rangle}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{2.3.13}$$

Assim sendo, esse termo não traz correções adicionais nos níveis de energia dos estados $|++\rangle$ e $|--\rangle$, porém levanta a degenerescência dos níveis $|+-\rangle$ e $|+ -\rangle$, fazendo com que surjam novos níveis de energia que são combinações lineares destes, como mostrado na equação (2.3.13) e ilustrado na Figura 3-c.

Figura 3 - Efeito da interação dipolar homonuclear nos níveis de energia Zeeman. a) Níveis de energia Zeeman para um par de spins homonucleares. b) Correção nos níveis Zeeman devido ao termo A da interação dipolar homonuclear. c) Quebra de degenerescência devido ao termo B.

Em sistemas de muitos spins, esse termo é de grande importância, levando ao fenômeno chamado Difusão de Spins. Para compreender tal fenômeno, consideremos agora um sistema composto por três spins $1/2$ de mesma espécie nuclear. Nesse caso, o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear é descrito por:

$$\begin{aligned}
\bar{H}^{(0)} = & -d_{12} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \left[2I_{1+}I_{2z} - \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}) \right] \\
& -d_{23} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{23} - 1) \left[2I_{2+}I_{3z} - \frac{1}{2}(I_{2+}I_{3-} + I_{2-}I_{3+}) \right] \\
& -d_{13} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{13} - 1) \left[2I_{1+}I_{3z} - \frac{1}{2}(I_{1+}I_{3-} + I_{1-}I_{3+}) \right]
\end{aligned} \tag{2.3.14}$$

onde os índices referem-se ao núcleo considerado, d_{ij} é a constante de acoplamento dipolar entre os spins i e j ; θ_{ij} é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo estático.

Nesse caso, pode-se demonstrar que novamente os estados de mais baixa e mais alta energia: $|+++\rangle$ e $|---\rangle$ respectivamente, continuam não perturbados pelos termos do tipo $[I_{j+}I_{k-} + I_{j-}I_{k+}]$. Além disso, tal como o caso anterior, esse termo será o responsável pelo levantamento da degenerescência dos demais níveis de energia, fazendo com que os novos autoestados do Hamiltoniano da equação (2.3.14) sejam combinações lineares dos demais níveis de energia Zeeman.

Entretanto, como nenhum dos operadores da equação (2.3.14) comutam entre si, embora os novos autoestados sejam combinações lineares dos níveis Zeeman, não é possível encontrar uma base de autoestados comum a todos os termos do operador em questão. Ou seja, embora possamos escrever um autoestado que seja combinação linear de estados Zeeman para o termo $[I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}]$, esse autoestado não será necessariamente autoestado dos demais termos. Consequentemente, os novos estados gerados pelo Hamiltoniano dipolar homonuclear mudarão com o tempo, isto é, evoluem sobre a influência deste Hamiltoniano.

Tal mudança nos autoestados ao longo do tempo leva a impressão de que o estado de cada spin está continuamente mudando de $|+\rangle \leftrightarrow |-\rangle$. Pictoricamente, isso pode ser interpretado como uma continua troca de magnetização longitudinal entre os spins acoplados pela interação dipolar homonuclear. Em sistemas onde essa interação é relevante, o espectro de *RMN* torna-se consideravelmente largo; além disso, para o caso específico de experimentos que caracterizam parâmetros locais, tal interação é indesejada, posto que essa “difusão de spins” é uma interação de longo alcance, atingindo até centenas de nanômetros para prótons.

2.4 Movimentos moleculares e interações spin nucleares

Nas subseções anteriores descrevemos algumas das principais interações spin-nucleares, as quais serão utilizadas direta ou indiretamente neste trabalho. Observamos que tais interações apresentam dependência espacial, de modo que quando sistemas policristalinos

ou amorfos são considerados, há o alargamento espectral. Nesta seção discutiremos o que ocorre com tais interações e com o sinal de *RMN* quando o movimento molecular é considerado.

Pode-se classificar o movimento molecular em 7 classes: (i) Vibrações moleculares, (ii) Reorientação de segmentos moleculares, (iii) Flexibilidade molecular, (iv) *Chemical Exchange*, (v) Rotações moleculares, (vi) Movimento de translação, (vii) Movimento mecânico.

As vibrações moleculares correspondem a rápidas oscilações dos núcleos em torno de sua posição média, sendo que tais vibrações ocorrem na escala de tempo de pico segundos, ocorrendo em qualquer tipo de sistema físico com temperatura acima de 0K.

As reorientações de segmentos moleculares correspondem a reorientações locais de partes de uma dada molécula, podendo ocorrer a princípio em qualquer sistema físico (sólido ou líquido), podendo também ser um movimento contínuo (difusivo) ou discreto. Um exemplo deste tipo de movimento é a rápida permuta que ocorre entre os Hidrogênios do grupo Metil. A escala de tempo desse tipo de movimento varia desde pico segundos até milissegundos.

A flexibilidade molecular é típica de grandes moléculas, tais como proteínas, que possuem grande grau de flexibilidade em sua estrutura, sendo essa flexibilidade muitas vezes relacionada com as funções da proteína em estudo. Tipicamente tais processos apresentam tempos de correlação entre microssegundos e milissegundos, apresentando amplitude variada desde movimentos de corpos rígidos de hélices proteicas a rearranjos de todos os domínios.

O *Chemical Exchange* envolve a criação e destruição de ligações químicas em uma molécula, consequentemente afetando a estrutura química do sistema. O termo *Chemical Exchange* também é usado para movimentos que levam a uma nova molécula que fisicamente e quimicamente é idêntica à molécula original. Esse tipo de processo ocorre em uma vasta escala de tempos, desde nano segundos até segundos.

Os movimentos de rotação molecular são típicos de sistemas líquidos, nos quais a molécula como um todo executa movimentos de rotação contínua. As escalas de tempos

dessas rotações varia de acordo com o tamanho da molécula, tipicamente sendo de pico segundos para moléculas pequenas e de nano segundos para moléculas extensas.

Os movimentos de translação molecular são típicos de sistemas líquidos, podendo ser subdivididos em difusivos e de fluxo. No primeiro caso, as moléculas movimentam-se randomicamente, enquanto que no segundo caso as moléculas apresentam uma tendência de movimento ao longo de uma determinada direção.

O movimento mecânico é típico de sistemas sólidos que apresentam moléculas com elevada simetria, sendo similar ao movimento de rotação molecular presente em sistemas líquidos, porém neste caso a amostra como um todo executa um movimento de rotação.

A Figura 4-a, retirada da referência (37), ilustra as escalas de tempo dos processos dinâmicos descritos acima. Nela temos definidos os chamados regimes dinâmicos: muito lento, lento, rápido, muito rápido e ultra rápido, os quais estão relacionados com a escala de tempo em que o processo dinâmico ocorre.

Figura 4 – a) Escala de tempo dos diferentes processos dinâmicos. b) Efeitos dos movimentos moleculares nas interações spin-nucleares e espectros de RMN conforme o tempo de escala do processo dinâmico.

Na Figura 4, as barras verticais definem três escalas de tempo relevantes para RMN: a primeira relacionada ao tempo de relaxação longitudinal (T_1), o segundo ao inverso da largura espectral da espécie nuclear (ou grupo químico) em estudo e a terceira ao inverso da Frequência Larmor do Núcleo em estudo. Para um grupo CH_3 com B_0 da ordem de 10 T, temos os seguintes valores típicos para C: 10 segundos, 100 μ s, 10 ns, respectivamente. Como discutiremos a seguir e ilustrado na Figura 4-b (37), o movimento molecular afeta de forma

diferente as interações spin nucleares e o espectro de *RMN* conforme a relação entre a escala de tempo do movimento molecular e as três escalas de tempo acima definidas.

Processos dinâmicos que ocorrem na escala de tempo superior à escala de tempo da frequência Larmor (movimentos muito rápidos ou ultra rápidos), tem importante efeito sobre os termos não seculares das interações de spin, sendo necessário considerar-se esses efeitos antes de se realizar a aproximação secular.

Processos dinâmicos com escala de tempo na mesma escala de tempo da frequência Larmor são responsáveis pela relaxação do sistema de spins (relaxação spin-rede).

Processos com escalas de tempo superior à escala de tempo associada à largura espectral e ao mesmo tempo inferior à escala de tempo associada à frequência Larmor, levam a uma redução dos termos seculares da interação spin nuclear em questão. Tal processo pode ser considerado após a aproximação secular, levando a um estreitamento espectral.

Processos com escalas de tempo na região da escala de tempo definida pela largura espectral afetam drasticamente a largura do espectro de *RMN*. Caso tais processos sejam aleatórios, tipicamente o espectro de *RMN* apresentará um alargamento adicional.

Processos dinâmicos que ocorrem com escalas de tempo entre as escalas definidas pela largura espectral e o tempo de relaxação levam ao chamado *Exchange* de população.

Neste trabalho não abordaremos detalhadamente todos os processos dinâmicos apresentados, nem os diferentes efeitos desses baseados em suas escalas de tempo ou como por *RMN* é possível estudar quantitativamente esses processo, posto que tal tema é extremamente abrangente, podendo ser encontrados na referência (37).

A seguir abordaremos brevemente apenas a classe de processos dinâmicos que estudaremos neste trabalho: processos de reorientação de segmentos moleculares em sistemas sólidos, estudando especificadamente processos que ocorrem na escala de tempo abrangendo milissegundos a microssegundos, o chamado regime de dinâmica intermediária.

Como discutido nas subseções anteriores, as interações de Deslocamento Químico e acoplamento dipolar exibem uma dependência angular (θ, ϕ) relacionada com a orientação do tensor que rege a interação spin nuclear em questão com respeito ao campo magnético

principal. Assim sendo, no caso em que ocorra uma reorientação de um segmento molecular, os ângulos (θ, ϕ) irão se alterar, sendo isso detectável via *RMN*.

Um ponto relevante a ser ressaltado é que *RMN* é capaz de detectar de fato o movimento das moléculas ao invés do número de moléculas em determinado estado, tornando essa técnica extremamente poderosa inclusive para sistemas em equilíbrio dinâmico.

No **Capítulo 5** apresentaremos uma técnica de *RMN* que propusemos para o estudo de reorientações de segmentos moleculares com escalas de tempo entre ms e μ s: o *LG-CPMAS*.

3 Técnicas de RMN de alta resolução em Estado Sólido

No capítulo anterior abordamos as interações spin nucleares, discutindo que devido a tais interações, o espectro de *RMN* de estado sólido é tipicamente largo, não apresentando a resolução espectral típica de líquidos isotrópicos. Nesta seção discutiremos algumas das técnicas de *RMN* de estado sólido que são comumente utilizadas para obter-se um espectro resolvido, tornando *RMN* uma poderosa técnica espectroscópica mesmo em sistemas sólidos policristalinos ou amorfos.

3.1 A rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS)

No **Capítulo 2**, quando discutimos sobre as interações de Deslocamento Químico Anisotrópico e interação dipolar, verificamos que tais interações apresentam a dependência espacial do tipo:

$$f(\theta, \phi) = \left[3 \cos^2(\theta) - 1 \right] + \eta \left[\sin^2(\theta) \cos(2\phi) \right] \quad (3.1.1)$$

Com $\eta = 0$ para a interação dipolar.

Aqui abordemos apenas o primeiro termo da equação (3.1.1). Para esse termo, visivelmente existe uma orientação para o ângulo θ , para a qual tal dependência espacial tem valor nulo, esse ângulo é chamado de Ângulo Mágico (θ_m).

Pictoricamente, o objetivo da rotação em torno do Ângulo Mágico (*MAS*) é fazer com que ao fim de um período de rotação, a orientação θ seja em média θ_m , de modo que a dependência espacial do primeiro termo da equação (3.1.1) tenha média nula ao fim de cada período de rotação da amostra (32).

Para isso, a amostra é fisicamente rodada em torno do Ângulo Mágico, a altas frequências, essa superior à largura de linha do espectro que se deseja resolver. Tipicamente, para se reduzir os efeitos da interação de Deslocamento Químico Anisotrópico em ^{13}C , a frequência de rotação é da ordem de poucos kHz, enquanto que para se reduzir os efeitos de alargamento espectral devido à interação dipolar, a frequência de rotação varia de algumas dezenas de kHz (^{13}C - ^1H) a centenas de kHz (^1H - ^1H), o que muitas vezes não é uma alternativa viável.

No restante desta subseção, utilizando um rigor matemático um pouco mais elaborado, demonstraremos como o *MAS* reduz o termo exibido na equação (3.1.1) a média nula a cada período de rotação.

É conveniente reescrever a dependência espacial $3\cos^2(\theta)-1$ na representação tensorial esférica irreduzível (38, 39), pois tensores esféricos possuem simetrias de rotações, que utilizaremos a fim de simplificar futuras transformações de coordenadas.

A componente do tensor esférico irreduzível equivalente a essa dependência espacial no sistema de coordenadas do Laboratório é a componente de segundo *rank* e ordem zero:

$$\lambda_{20} = 3\cos^2(\theta) - 1 \quad (3.1.2)$$

Lembrando que o ângulo θ é o ângulo entre o eixo z do sistema de laboratório (*LF*) e o eixo z do sistema de eixos principais (*PAS*) da interação em questão.

O *PAS* é o sistema de coordenadas no qual o Hamiltoniano que descreve a interação spin nuclear de interesse torna-se diagonal, dessa forma fica justificado o interesse de expressar a dependência espacial em termos do *PAS*.

Uma complicação surge quando passamos a considerar a existência da rotação em torno do ângulo mágico, pois a orientação do *PAS* com respeito ao *LF* passa a mudar no tempo devido à rotação macroscópica da amostra, como exemplificado pela Figura 5-a. Nessa figura os vetores internucleares (os quais aqui representam o eixo z do *PAS* da interação) são representados por linhas pretas.

Como solução, introduzimos um terceiro sistema de coordenadas, o sistema de coordenadas do rotor (*rf*). Nesse sistema de coordenadas a orientação do *PAS* de um dado núcleo é fixa com respeito ao *rf* (Figura 5-b). Por sua vez, a orientação do *rf* varia no tempo

com respeito ao LF como indicado na Figura 5-c, segundo a qual o eixo z do rf encontra-se inclinado de θ_m (ângulo mágico) com respeito ao eixo z do LF , e o plano transversal do rf roda em torno de seu eixo z com a mesma frequência do MAS .

Portanto, inicialmente expressaremos a componente do tensor esférico do sistema LF (λ_{20}^{LF}) em termos do tensor correspondente no sistema de coordenadas do rotor (λ_{2n}^{rf}). Para fazer essa transformação utilizaremos a matriz de rotação de Wigner (38, 39), $D(\alpha, \beta, \gamma)$, onde os ângulos α, β e γ são os ângulos de Euler que relacionam o sistema de coordenadas antigo com o novo.

Figura 5 - Representação de três sistemas de coordenadas. a) Sistema de coordenadas de laboratório (LF) nesse sistema a o ângulo θ que relaciona o eixo z do sistema de eixos principais de uma interação varia no tempo devido à rotação da amostra. b) Sistema de coordenadas do rotor (rf), nesse sistema a orientação dos eixos principais das interações fica fixo, podendo ser relacionado ao rf por meio dos ângulos de Euler. c) Relação entre o sistema rf e LF . Note que através de rotações nos ângulos de Euler podemos fazer a correspondência entre esses dois sistemas.

A relação entre (λ_{20}^{LF}) e (λ_{2n}^{rf}) é dada por:

$$\lambda_{20}^{LF} = \sum_{n=-2}^2 D_{n0}^2(0, \theta_m, \omega_R t) \lambda_{2n}^{rf} \quad (3.1.3)$$

O ângulo θ_m é o ângulo mágico, e ω_R é a frequência de rotação do MAS em rad/s. A respeito da equação (3.1.3) podemos apontar algumas características dos tensores esféricos, como por exemplo o fato de rotações não alterarem o *rank* do tensor.

A Matriz de rotação de Wigner pode ser expressa em termos dos ângulos de Euler e da função reduzida de Wigner, $d(\beta)$, por:

$$D_{q',q}^k(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-i\alpha q') \exp(-i\gamma q) d_{q',q}^k(\beta) \quad (3.1.4)$$

A função reduzida de Wigner pode ser expressa em termos de harmônicos esféricos:

$$d_{m,0}^l(\gamma)\exp(-im\phi) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{lm}^*(\gamma, \phi) \quad (3.1.5)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, devemos agora expressar o λ_{2n}^{rf} em termos do λ_{20}^{PAS} , de modo análogo ao feito na equação (3.1.3). Para isso novamente utilizaremos rotações em torno dos ângulos de Euler, tendo em vista que agora os ângulos α, β, γ relacionam o *PAS* de uma dada interação ao *rf*.

$$\lambda_{2n}^{rf} = \sum_{m=-2}^2 D_{mn}^2(\alpha, \beta, \gamma) \lambda_{2m}^{PAS} = D_{0n}^2(\alpha, \beta, \gamma) \lambda_{20}^{PAS} \quad (3.1.6)$$

Substituindo a equação (3.1.6) na equação (3.1.3) obtemos a expressão desejada, que relaciona o *LF* ao *PAS*:

$$\lambda_{20}^{LF} = \sum_{n=-2}^2 D_{n0}^2(0, \theta_m, \omega_R t) D_{0n}^2(\alpha, \beta, \gamma) \lambda_{20}^{PAS} \quad (3.1.7)$$

Utilizando a equação (3.1.4) e a equação (3.1.5), após algum esforço algébrico, obtemos a expressão final que relaciona o tensor esférico no sistema de coordenadas do laboratório ao *PAS*, através dos ângulos β e γ (estes relacionados com a orientação do tensor da interação com respeito ao sistema do rotor).

$$\lambda_{20}^{LF} = \left[\sin^2 \beta \cos(2\omega_R t + 2\gamma) - \sqrt{2} \sin(2\beta) \cos(\omega_R t + \gamma) \right] \lambda_{20}^{PAS} \quad (3.1.8)$$

Vemos dessa forma, que o uso de *MAS* introduz uma modulação periódica na dependência espacial $(3\cos^2(\theta)-1)$. Repare ainda que a média de λ_{20}^{LF} em um período de rotação é nula, de modo que a parte anisotrópica da interação terá média nula a cada período de rotação, resultando no fenômeno de eco rotacional.

Além disso, essa equação também mostra que na presença de rápidos movimentos moleculares isotrópicos, a dependência espacial é levada a um valor médio nulo. Para compreender isso, basta verificar que ao se fazer uma média sobre todas as configurações (β, γ) possíveis (o que é equivalente a considerar que as moléculas executam rápidos movimentos moleculares de forma isotrópica) λ_{20}^{LF} torna-se nulo, mesmo sem considerar o uso de *MAS*.

Um tratamento análogo pode ser feito para o segundo termo da equação (3.1.1), podendo tais transformações ser encontradas na literatura (32, 34).

3.2 O desacoplamento dipolar magnético

Como discutido na subseção anterior, para que o *MAS* seja eficiente em reduzir a valores médios nulos as interações anisotrópicas, é necessário que a frequência de rotação supere a largura de linha do núcleo em estudo causada pela anisotropia da interação spin-nuclear em questão. Para o caso do Deslocamento Químico, tipicamente alguns kHz é o suficiente. Porém para o caso da interação dipolar heteronuclear, muitas vezes são necessárias frequências de rotação de algumas dezenas de kHz; enquanto que para a interação dipolar homonuclear, comumente são necessárias rotações acima de 50kHz.

Como muitas vezes o experimento a ser realizado não admite velocidades de rotação elevadas, ou não se dispõe de sondas capazes de atingir tais velocidades de rotação, utiliza-se nesses casos técnicas de desacoplamento dipolar, que como veremos, atuam na dependência de Spin do Hamiltoniano da interação dipolar.

3.2.1 O desacoplamento dipolar magnético heteronuclear

Existem diversas técnicas de desacoplamento dipolar magnético heteronuclear, como exemplo citamos: o *Continuous Wave (CW)*, que consiste na aplicação contínua de um campo de *RF* perpendicular ao campo $\mathbf{B}_0$, o *Two Pulse Phase Modulation (TPPM)* (40) e o *Small Phase Incremental Alternation (SPINAL)* (41). Essas técnicas baseiam-se em combinações de pulsos de *RF* em ressonância com um dos núcleos, provocando rotações nos operadores de spin de uma das espécies nucleares, de modo a induzir uma periodicidade na interação dipolar heteronuclear, que resulta em um Hamiltoniano médio de ordem zero nulo.

Abordaremos a seguir o desacoplamento *CW*, posto que é o mais simples dentre as técnicas citadas acima, o que o torna fácil de ser implementado experimentalmente e também facilita a programação de simulações numéricas e cálculos analíticos.

Na **Seção 2.3**, mostramos que o Hamiltoniano secular da interação entre dois momentos magnéticos de espécies nucleares (I e S) distintas é expresso por:

$$H_{IS} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar (3 \cos^2 \theta - 1) [I_z S_z] \quad (3.2.1)$$

Consideremos o efeito do uso da técnica *CW*, que como discutido consiste na aplicação contínua de um campo de *RF* em ressonância com uma das espécies nucleares (I ou S) cuja interação dipolar (IS) deseja-se eliminar, a fim de se obter um espectro resolvido.

Por praticidade, adotaremos o campo de *RF* ao longo do eixo x de um sistema de coordenadas arbitrárias em ressonância com a espécie nuclear I, tal qual feito na **Seção 2.1**. Nessa subseção, vimos que o efeito de um campo de rádio frequência em ressonância com a frequência Larmor do momento magnético do núcleo em estudo, é causar uma rotação nesse, em torno da direção do campo de *RF* aplicado.

Assim sendo, o efeito do campo de *RF* no Hamiltoniano da equação (3.2.1) será:

$$H'_{IS} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar (3 \cos^2 \theta - 1) \left[S_z (I_z \cos(\omega_1 t) + I_y \sin(\omega_1 t)) \right] \quad (3.2.2)$$

Note que o campo de *RF* não exerce nenhum efeito no operador S_z , uma vez que o campo de *RF* aplicado não está em ressonância com o momento magnético do núcleo S.

O Hamiltoniano obtido é periódico, sendo novamente conveniente calcular o Hamiltoniano médio de ordem zero:

$$\bar{H}_{IS}^{(0)} = \frac{\omega_1}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}} H'_{IS}(t) dt = 0 \quad (3.2.3)$$

Portanto, obtivemos um valor nulo para o Hamiltoniano médio de ordem zero da interação dipolar heteronuclear, significando que se aplicando continuamente um campo de *RF* em ressonância com o núcleo I, ao fim de cada período $\omega_1/2\pi$ o sistema de spins virtualmente terá evoluído sem a influência da interação dipolar IS. As demais sequências de desacoplamento dipolar heteronuclear seguem o mesmo raciocínio físico.

3.2.2 O desacoplamento dipolar magnético homonuclear

Tal qual o desacoplamento dipolar heteronuclear, as técnicas de desacoplamento dipolar homonuclear atuam na parte de spins da interação dipolar homonuclear, induzindo uma periodicidade na interação dipolar, que somado a outros efeitos que veremos a seguir, resulta em um Hamiltoniano médio de ordem zero nulo a cada período do Hamiltoniano.

Existem diversas técnicas de desacoplamento dipolar homonuclear, como exemplo podemos citar: *Lee-Goldburg (LG)* (42), suas variantes *Phase-Modulated Lee-Goldburg (PMLG)* (43) e *Frequency Switched Lee-Goldburg (FSLG)* (44). Devido à simplicidade da técnica *LG*, tanto do ponto de vista da implementação da sequência, quanto para sua simulação, adotaremos esta forma de desacoplamento dipolar homonuclear frequentemente neste trabalho.

O desacoplamento dipolar homonuclear *LG* consiste na aplicação contínua de um campo de *RF* levemente fora de ressonância com os núcleos que se deseja desacoplar. Para compreender como tal técnica funciona, iniciemos escrevendo o Hamiltoniano do sistema, considerando inicialmente a interação Zeeman e o campo de *RF* fora de ressonância. Utilizando as equações (2.1.3) e (2.1.15), temos que o Hamiltoniano desejado é dado por:

$$\hat{H}(t) = -\hbar\gamma \left(B_0 I_z + B_1 \left\{ \left[R_z(-\omega t) I_x R_z^{-1}(-\omega t) \right] + \left[R_z(\omega t) I_x R_z^{-1}(\omega t) \right] \right\} \right) \quad (3.2.4)$$

Note que por simplicidade estamos ocultando a somatória sobre todos os núcleos idênticos.

Torna-se interessante efetuar uma transformação de coordenadas, semelhante ao realizado na equação (2.1.17), passando para o sistema de coordenadas que gira em torno do eixo *z* com a frequência do campo oscilante aplicado:

$$\hat{H}'(t) = R_z(\omega t) \hat{H}(t) R_z^{-1}(\omega t) \quad (3.2.5)$$

Dessa forma, o Hamiltoniano da equação (3.2.4) passa a ser descrito por:

$$\hat{H}'(t) = -\hbar(\gamma B_0 - \omega) I_z - \gamma \hbar B_1 \left\{ [I_x] + \left[R_z(2\omega t) I_x R_z^{-1}(2\omega t) \right] \right\} \quad (3.2.6)$$

Repare que no caso em que o campo magnético oscilante está em ressonância com o sistema de spins, recuperamos o resultado da equação (2.1.17). Calculando o Hamiltoniano médio de ordem zero, temos que:

$$\langle \hat{H}' \rangle^{(0)} = -\hbar\gamma \left[\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) I_z + B_1 I_x \right] \quad (3.2.7)$$

Comparando essa expressão com a expressão (2.1.1), vemos que o efeito da aplicação de um campo magnético harmônico fora de ressonância é criar um campo magnético efetivo dado por:

$$\vec{B}_{ef} = B_1 \hat{x} + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{z} \quad (3.2.8)$$

Lembrando que esse campo efetivo está escrito no sistema de coordenadas obtido pela transformação (3.2.5). Assim podemos definir uma frequência efetiva e o desvio da condição de ressonância:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \gamma |\vec{B}_{ef}| \\ \Delta\omega &= \omega_0 - \omega \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

Pictoricamente, podemos interpretar o resultado (3.2.8) da seguinte forma: ao aplicar-se um campo magnético harmônico fora de ressonância, gera-se um campo magnético efetivo, o qual definirá o novo eixo de quantização (I'_z) do sistema de spins. Tal interpretação pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6 – Uso de um campo oscilante fora de ressonância. a) O efeito do campo oscilante fora de ressonância é criar um campo magnético efetivo ($\vec{B}_{ef}$) no sistema de coordenadas girantes (com frequência ω definida pela frequência do campo oscilante). b) Novo sistema de coordenadas onde o eixo de quantização I'_z encontra-se paralelo ao campo magnético efetivo.

A seguir verificaremos como a aplicação de um campo de *RF* fora de ressonância pode ser utilizado para o desacoplamento dipolar homonuclear.

Na **Seção 2.3** mostramos que o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear no sistema de coordenadas do Laboratório pode ser expresso por:

$$\hat{H} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar [A + B + C + D + E + F] \quad (3.2.10)$$

Seguindo o mesmo raciocínio da **Seção 2.3**, reescreveremos o Hamiltoniano da equação (3.2.10) no sistema de coordenadas girantes, tendo como campo principal o campo efetivo ($\mathbf{B}_{\text{ef}}$). Para isso, primeiramente realizamos uma rotação em torno de I_y de β , fazendo com que I_z coincida com I'_z :

$$H' = R_y(-\beta) \hat{H} R_y^{-1}(-\beta) \quad (3.2.11)$$

Com isso, levamos o Hamiltoniano a um novo sistema de coordenadas no qual o eixo de quantização I'_z é paralelo ao campo efetivo. Em seguida, efetuamos mais uma transformação de coordenadas, levando ao sistema de coordenadas girantes do campo efetivo, o qual gira em torno de I'_z com frequência ω_e :

$$H'' = R_{z'}(\omega_e t) H' R_{z'}^{-1}(\omega_e t) \quad (3.2.12)$$

Logo, o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear será dado por:

$$H'' = R_{z'}(\omega_e t) R_y(-\beta) \hat{H} R_y^{-1}(-\beta) R_{z'}^{-1}(\omega_e t) \quad (3.2.13)$$

Utilizando as equações (3.2.10) e (2.3.3), podemos então calcular o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear sob os efeitos de um campo oscilante fora de ressonância. O Hamiltoniano obtido é modulado com a frequência ω_e . Ao efetuar-se uma média temporal, obtemos:

$$\bar{H}''(0) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar \left(3 \cos^2 \theta - 1 \right) \left\{ I_z^j I_z^k - \frac{1}{4} \left[I_+^j S_-^k + I_-^j S_+^k \right] \right\} \left(3 \cos^2 \beta - 1 \right) \quad (3.2.14)$$

Podendo ser reescrito como:

$$H'' = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \theta - 1 \right) \left\{ 3 I_z^j I_z^k - \vec{I}^j \cdot \vec{I}^k \right\} \left(3 \cos^2 \beta - 1 \right) \quad (3.2.15)$$

Note que ao aplicar o campo oscilante fora de ressonância, geramos uma dependência adicional no Hamiltoniano da Interação dipolar Homonuclear, a qual está diretamente associada a parâmetros do campo oscilante:

$$\beta = \arctg \left[\frac{\gamma B_1}{\Delta \omega} \right] \quad (3.2.16)$$

Assim, controlando a intensidade do campo oscilante e sua frequência, podemos fazer com que o termo $(3\cos^2\beta - 1)$ seja nulo, resultando em um Hamiltoniano médio de ordem zero nulo para a interação dipolar homonuclear a cada período de $2\pi/\omega_c$.

Essa relação entre a amplitude do campo de *RF* (B_1) e o *offset* de ressonância ($\Delta\omega$) que anulam a o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear é conhecida como condição de Lee-Goldburg (*LG*).

Informações adicionais sobre a teoria sobre o desacoplamento dipolar homonuclear *LG* podem ser encontradas em (45, 46).

3.3 A transferência de Polarização Cruzada (*CP*)

Nesta seção abordaremos mais uma técnica de *RMN* comumente utilizada em sistemas nos quais o núcleo em estudo apresenta baixa abundância natural ou longos tempos de relaxação longitudinal.

A Polarização Cruzada (*CP*) consiste na transferência de magnetização de um sistema de núcleos abundantes ou de alto fator giromagnético (*I*) para um sistema de núcleos raros ou de baixo fator giromagnético (*S*), mediada pela interação dipolar heteronuclear que acopla os níveis de energia dos dois tipos de núcleos, através de operadores do tipo I_+S_- ou I_-S_+ .

Essa técnica é amplamente utilizada em experimentos de *RMN-ES* devido a sua simplicidade e eficiência, sendo que ela possui principalmente dois pontos atrativos: o primeiro é que através de *CP* obtemos uma magnetização ligeiramente maior do que a obtida via polarização direta (4 vezes maior para o caso $^{13}\text{C}-^1\text{H}$).

Porém o motivo principal para seu uso consiste no fato que o tempo de espera entre dois experimentos consecutivos ser ditado pelo tempo de relaxação longitudinal (T_1) dos núcleos *I*, o qual é geralmente menor do que o T_1 dos núcleos *S*, uma vez que os núcleos *I* possuem mecanismos adicionais de relaxação, como exemplo a interação dipolar magnética

homonuclear. Isso possibilita a execução de um maior número de experimentos em um mesmo intervalo de tempo.

A sequência de Pulsos do experimento de *CP* está apresentada na Figura 7: inicialmente aplica-se um pulso $\pi/2$ nos núcleos abundantes para retirar o sistema de núcleos abundantes do equilíbrio, fazendo com que surja magnetização no plano transversal ao campo magnético principal.

Feito isso, aplica-se um campo de *RF* em ressonância nos núcleos abundantes na direção de sua magnetização, procedimento conhecido como *spin-lock*, e simultaneamente outro campo de *RF* em ressonância nos núcleos raros. Como veremos, esses campos devem apresentar certas propriedades, que, quando satisfeitas, possibilitam a transferência de polarização entre os núcleos abundantes e raros durante o tempo em que esses campos são aplicados (tempo de contato).

Figura 7 – Sequencia de pulsos utilizada para a técnica *CP*.

Analisaremos a seguir como ocorre o processo de transferência de polarização entre um sistema de spins raros e abundantes. Tomaremos como exemplo a transferência de polarização entre núcleos de ^{13}C (abundância natural de 1%) e ^1H (abundância natural acima de 99%).

Consideremos que nesta condição o sistema esteja sujeito apenas à interação Zeeman, ao acoplamento dipolar homonuclear entre Hidrogênios $\text{I}^{(i)}\text{-I}^{(j)}$ (o índice superior é utilizado a fim de diferenciar dois núcleos de Hidrogênios interagentes), ao acoplamento dipolar heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (I-S), e aos campos *RF*.

No sistema de coordenadas do Laboratório, o Hamiltoniano desse sistema será dado por:

$$H = H_z + H_{IS} + H_{II} + H_{rf} \quad (3.3.1)$$

Onde o primeiro termo da direita refere-se à interação Zeeman, o segundo à interação dipolar heteronuclear, o terceiro à interação dipolar homonuclear e o último refere-se à interação dos spins com os campos de rádio-frequência aplicados durante o tempo de contato.

Como discutido anteriormente, é conveniente escrever o Hamiltoniano da equação (3.3.1) em um novo sistema de coordenadas, de modo que o Hamiltoniano deixe de depender explicitamente do tempo. Para isso, efetuamos a transformação:

$$H' = R_{Iz}^{-1}(\omega_{0I}t) R_{Sz}^{-1}(\omega_{0S}t) H R_{Iz}(\omega_{0I}t) R_{Sz}(\omega_{0S}t) \quad (3.3.2)$$

Que é completamente análoga à operação efetuada na equação (2.1.10) com rotação definida pela equação (2.1.16), com a ressalva que no presente caso estamos lidando com duas diferentes espécies nucleares, sendo que cada uma delas é visualizada em seu próprio sistema de coordenadas girantes, assim tal sistema de coordenadas é conhecido como sistema de coordenadas duplo girante.

Efetuando essas rotações, obtemos um novo Hamiltoniano, H' , ligeiramente simplificado:

$$H' = \bar{H}_H^{(0)} + \bar{H}_S^{(0)} + \omega_{1I}I_x + \omega_{1S}S_x \quad (3.3.3)$$

Uma vez obtido um Hamiltoniano independente do tempo, teríamos condições de prever como será a evolução do sistema a partir de uma dada condição inicial, por exemplo tomando o pulso de $\pi/2$ nos núcleos I ao longo da direção y.

Assim bastaria resolver a equação de Liouville-von Neumann (2.1.7), que como discutido, para um Hamiltoniano independente do tempo, a evolução da matriz densidade é dada por:

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H't} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar}H't} \quad (3.3.4)$$

Que por sua vez pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\rho(t) = \rho_0 - it[H', \rho_0] + \frac{(it)^2}{2!} [H', r_1] - \frac{(it)^3}{3!} [H', r_2] + \frac{(it)^4}{4!} [H', r_3] - \dots \quad (3.3.5)$$

$$r_1 = [H', \rho_0] \quad r_2 = [H', r_1] \quad ..$$

Porém o cálculo da equação (3.3.5) pode ser oneroso, sendo que sua convergência pode ser exaustivamente lenta. A fim de facilitar esse cálculo, é realizada uma nova transformação de coordenadas, com o objetivo de reduzir o número de termos que compõe o

Hamiltoniano da equação (3.3.3), mais precisamente, escolhendo uma base na qual não compareçam os termos correspondentes aos campos de radiofrequência, tal sistema é chamado de *toggling frame* (*tf*) (32).

Lembrando que as rotações estão diretamente ligadas com a escolha do eixo sobre o qual a radiofrequência é aplicada, no presente caso são expressas da seguinte forma:

$$R_I = \exp(-i\omega_{1I}tI_{xi})\exp(-i\omega_{1S}tS_x) \quad (3.3.6)$$

$$H'' = R_I^{-1}H'R_I \quad (3.3.7)$$

onde o somatório sobre todos os núcleos idênticos interagentes (I) está sendo omitida.

Vale a pena ressaltar a similaridade entre as operações que levam ao sistema de coordenadas girantes (obtido pela rotação (2.1.16) com $\omega = \omega_0$) e ao *toggling frame*, também conhecido como sistema dos campos de *RF* (obtido pela rotação mostrada na equação (3.3.6)): ambos consistem de rotações em torno do campo magnético principal de cada sistema de coordenadas com frequência angular definida pelo produto entre o fator giromagnético e o campo principal.

Assim, para transformar o sistema de coordenadas *LF* no de coordenadas girantes, a rotação é em torno de $\mathbf{B}_0$ com frequência angular $\gamma\mathbf{B}_0$, e no novo sistema o campo $\mathbf{B}_0$ não comparece. Analogamente, para transformar o sistema de coordenadas girantes no *toggling frame*, a rotação é em torno de $\mathbf{B}_{1(I,S)}$ com frequência angular $\gamma\mathbf{B}_{1(I,S)}$, e no novo sistema o campo $\mathbf{B}_{1(I,S)}$ não comparece.

O efeito das rotações (3.3.6), como ilustra a Figura 8, é fazer com que os operadores na base antiga estejam relacionados com os novos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} A_z &= A_z^{novo} \cos \omega_{1A}t - A_y^{novo} \sin \omega_{1A}t \\ A_y &= A_z^{novo} \sin \omega_{1A}t + A_y^{novo} \cos \omega_{1A}t \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

Com A correspondendo à S ou I, e ω_{1A} à frequência correspondente. A fim de não sobrecarregar a notação, sempre nos referiremos aos operadores como **I** e **S** sem especificar com sobrescritos a base utilizada, sendo que imediatamente antes das equações, será descrita a transformação e a nova base utilizada.

Figura 8 - Rotações aplicadas aos sistemas de coordenadas que levam o sistema antigo ao *toggling frame*.
a) Caso dos núcleos I. b) Caso dos núcleos S.

Feito essa série de transformações, obtemos um novo Hamiltoniano:

$$H'' = H''_{II} + H''_{IS} \quad (3.3.9)$$

Sendo:

$$H''_{II} = f_{I,I}(\theta) \left\{ \begin{aligned} &I_x^j I_x^k + I_z^j I_z^k [1 - 3\cos^2(\omega_{IH}t)] + \frac{3}{2} I_z^j I_y^k \sin(2\omega_{IH}t) \\ &+ \frac{3}{2} I_y^j I_z^k \sin(2\omega_{IH}t) + I_y^j I_y^k [1 - 3\sin^2(\omega_{IH}t)] \end{aligned} \right\} \quad (3.3.10)$$

$$H''_{IS} = f_{I,S}(\theta) \left\{ \begin{aligned} &(I_z S_z + I_y S_y) \cos[(\omega_{II} - \omega_{IS})t] + (I_z S_y - I_y S_z) \sin[(\omega_{II} - \omega_{IS})t] \\ &- (I_z S_y + I_y S_z) \sin[(\omega_{II} + \omega_{IS})t] + (I_z S_z - I_y S_y) \cos[(\omega_{II} + \omega_{IS})t] \end{aligned} \right\} \quad (3.3.11)$$

Onde

$$f_{I,(I,S)}(\theta) = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_{(I,S)} \hbar}{r^3} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (3.3.12)$$

Vemos que nesse sistema de coordenadas o Hamiltoniano passa a depender do tempo de forma periódica. Como desejamos apenas conhecer o estado do sistema a cada período do Hamiltoniano, podemos utilizar a teoria do Hamiltoniano Médio, expressando esse Hamiltoniano dependente do tempo como um Hamiltoniano de ordem zero sem dependência temporal, cujo efeito no sistema, a cada período, seja o mesmo do que o Hamiltoniano original. Isso se torna necessário pelo fato da evolução expressa em (3.3.4) ser válida apenas quando o Hamiltoniano é independente do tempo.

Como descrito anteriormente, o Hamiltoniano médio de ordem zero é calculado através da expressão:

$$\bar{H}^{(0)} = \frac{1}{T} \int_0^T H(t) dt \quad (3.3.13)$$

Que para o presente caso, resulta em:

$$\bar{H}^{(0)} = \bar{H}_I''^{(0)} + \bar{H}_{IS}''^{(0)} \quad (3.3.14)$$

Onde:

$$\bar{H}_I''^{(0)} = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_I \hbar}{r^3} \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \theta - 1 \right) \left(3 I_x^j I_x^k - \vec{I}^j \cdot \vec{I}^k \right) \quad (3.3.15)$$

$$\bar{H}_{IS}''^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} \left(3 \cos^2 \theta - 1 \right) \delta(\omega_I - \omega_S) \left(I_z S_z + I_y S_y \right) \quad (3.3.16)$$

Como descrito anteriormente, os termos do Hamiltoniano que possibilitam a transferência de polarização são os que envolvem termos do tipo $I_+ S_-$ ou $I_- S_+$. Por isso, por hora deixaremos a equação (3.3.15) de lado e analisemos a equação (3.3.16). Com respeito à essa equação, vemos que o Hamiltoniano médio de ordem zero será não nulo somente se a seguinte condição ser satisfeita:

$$\omega_I = \omega_S \quad (3.3.17)$$

Essa condição é conhecida como condição de Hartmann-Hahn (47). Pictoricamente, na condição de Hartmann-Hahn os níveis de energia dos núcleos I e S no sistema de coordenadas girantes estão acoplados, isto é, a diferença de energia entre dois níveis consecutivos é a mesma para ambos os núcleos, uma vez que nesse sistema de coordenadas, o campo de RF desempenha o papel de campo principal, como discutido anteriormente.

Veremos a seguir como a interação dipolar heteronuclear propicia a transferência de polarização. Para isso, calcularemos a evolução da matriz densidade utilizando a equação (3.3.5) para uma determinada condição inicial, utilizando apenas o Hamiltoniano médio de ordem zero da interação dipolar heteronuclear.

Consideremos que inicialmente o sistema de spins estivesse em equilíbrio térmico (35):

$$\rho_{eq}^{RF} \propto \left(\hat{1} + \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT} I_z + \frac{\hbar \gamma_S B_0}{kT} S_z \right) \quad (3.3.18)$$

Em seguida, consideremos que o pulso $\pi/2$ aplicado aos núcleos I seja ao longo de $-y$ do sistema de coordenadas girantes (RF). Assim, no sistema de coordenadas girantes, a matriz densidade será dada por:

$$\rho_{eq}^{RF} \propto \left(\frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT} I_x \right) \quad (3.3.19)$$

Note que descartamos o termo $\hat{1}$ e S_z , desconsideramos o primeiro termo por ele não ser detectável e nem se transformar sob os pulsos de *RF* (rotações unitárias); já a dependência em S_z será omitida por razões didáticas.

O próximo passo é expressar a matriz densidade (3.3.19) no *toggling frame* e em seguida, utilizando o Hamiltoniano médio de ordem zero da interação dipolar no *toggling frame* (equação (3.3.16)), efetuar o cálculo da matriz densidade em um instante de tempo t qualquer, utilizando a equação (3.3.5).

Após algum esforço algébrico, obtemos a expressão final a matriz densidade em um determinado instante de tempo t , já no *toggling frame*:

$$\rho(t) = \frac{\hbar \omega_{0S}}{2kT} \frac{\omega_{0I}}{\omega_{0S}} \left\{ \frac{I_x}{2} [1 + \cos \omega_{IS} t] + \frac{S_x}{2} [1 - \cos \omega_{IS} t] + (S_z I_y - S_y I_z) \sin(\omega_{IS} t) \right\} \quad (3.3.20)$$

Demonstraremos brevemente uma propriedade extremamente conveniente do operador traço, que segundo a qual, o valor de um dado observável independe do sistema de coordenadas adotado.

Para demonstrar isso, calculemos o valor médio do observável A , utilizando o sistema de coordenadas *toggling frame*:

$$\begin{aligned} \langle A^{tf} \rangle &= Tr \left[A^{tf} \rho^{tf} \right] = Tr \left[R^{-1} A^{LF} R R^{-1} \rho^{LF} R \right] = Tr \left[R^{-1} A^{LF} \rho^{LF} R \right] \\ &= Tr \left[R R^{-1} A^{LF} \rho^{LF} \right] = Tr \left[A^{LF} \rho^{LF} \right] = \langle A^{LF} \rangle \end{aligned} \quad (3.3.21)$$

Note que na passagem entre as duas linhas da equação (3.3.21) foi utilizado uma das propriedades da operação traço (Tr), que segundo a qual a operação traço é invariante a permutações cíclicas. Assim sendo, o observável magnetização M_x (no sistema de coordenadas do Laboratório, no qual as medidas são realizadas) associado aos núcleos S é dado por:

$$M_x(t) = Tr \left[S_x^{tf} \rho^{tf}(t) \right] \quad (3.3.22)$$

Resultando em:

$$M_x(t) = \left[\frac{\hbar \omega_{0S}}{4kT} \right] \frac{\omega_{0I}}{\omega_{0S}} \left\{ \frac{1}{2} [1 - \cos \omega_{IS} t] \right\} \quad (3.3.23)$$

Onde:

$$\omega_{IS} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_i^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1) \quad (3.3.24)$$

Analisemos o resultado da equação (3.3.23): há o surgimento de magnetização nos núcleos raros (M_x), lembrando que em nenhum momento consideramos que os campos de *spin-lock* produzem excitação direta desses núcleos (S), posto que inicialmente consideramos o sistema tendo apenas termos relacionados aos spins I (equação (3.3.19)).

Como nesse método retiramos de equilíbrio térmico apenas os núcleos I, o tempo de espera em um experimento desse tipo será ditado pelo T_1 dos núcleos abundantes.

Além disso, observando o termo entre chaves da equação (3.3.23), vemos que a transferência de magnetização deve oscilar com o acoplamento dipolar e com o tempo, devido à dependência $\cos\omega_{IS}t$, de modo que flutuações na interação dipolar heteronuclear IS devem afetar a curva de transferência de magnetização.

Concluindo a análise desse termo, devemos dizer que a partir dele podemos retirar informações sobre distâncias internucleares e reorientações moleculares, posto que pela equação (3.3.24) há dependência com a distância e orientação relativa dos núcleos interagentes IS.

Por fim, podemos observar outra vantagem no uso da técnica de transferência cruzada para a geração de magnetização nos núcleos raros: o primeiro termo entre colchetes da equação (3.3.23) corresponderia à magnetização obtida por uma excitação direta (pulso $\pi/2$) do sistema S. Assim, segundo a equação (3.3.23), em uma condição de máxima transferência de polarização (obtida ajustando-se o tempo de *spin-lock* t), o sinal obtido para os núcleos S será γ_I/γ_S maior do que aquele obtido por excitação direta. Para o caso de núcleos de ^1H e ^{13}C , tal fator de amplificação seria aproximadamente 4.

Logo ficam justificadas as duas vantagens do uso da transferência de polarização cruzada: redução do tempo de espera entre dois experimentos consecutivos e amplificação do sinal obtido.

Pictoricamente, podemos explicar a transferência de polarização cruzada da seguinte forma: ao satisfazer a condição de Hartmann-Hahn (equação (3.3.17)), os níveis de energia IS no sistema de coordenadas duplo girante ficam em ressonância, como ilustrado na Figura 9-b.

Repare que nesse sistema de coordenadas, inicialmente existe magnetização apenas nos núcleos I (devido à prévia aplicação do pulso $\pi/2$), como representado pelo diagrama de populações.

Porém, a população dos níveis de energia de I está fora de equilíbrio térmico, posto que tal distribuição de população é compatível com o campo $\mathbf{B}_0$ (Figura 9-a), lembrando que no sistema girante os campos principais são $B_{1(I,S)}$, sendo esses milhares de vezes menor que $\mathbf{B}_0$. Assim sendo, haverá um processo de relaxação para que o sistema I retorne ao equilíbrio térmico (com magnetização líquida compatível com o campo $\mathbf{B}_{1I}$).

Em um cenário que consideramos apenas a interação dipolar heteronuclear, tal processo de relaxação é viabilizado pelo termo $I_z S_z$ do Hamiltoniano no sistema de coordenadas girantes, lembrando que nesse sistema de coordenadas tal termo age perpendicularmente ao eixo de quantização, podendo ser reescrito em termos de $I_+ S_-$.

Como tal termo acopla os dois sistemas (IS), transições do nível de menor energia de I para seu estado de maior energia são acompanhadas de transições de maior energia para menor energia de S, resultando no surgimento de magnetização no sistema S (M_x) ao longo do campo B_{1S} . Tal fenômeno é representado na Figura 9-c, que pode ser interpretado como uma relaxação do sistema I na “rede de spins” S.

Figura 9 – Modelo pictórico para transferência de polarização cruzada. a) Sistema em equilíbrio térmico no sistema LF: magnetizações líquidas ao longo da direção z definida pela direção do campo $\mathbf{B}_0$. b) Níveis de energia no sistema de coordenadas girantes após pulso $\pi/2$ em I: nesse sistema os campos de RF desempenham o papel de campo principal (aqui aplicado ao longo de x de seus respectivos sistemas de coordenadas). c) Efeito dos operadores $I_+ S_-$ que compõe o Hamiltoniano da interação dipolar heteronuclear.

Uma descrição mais detalhada do modelo pictórico acima discutido, baseado no conceito de “temperatura de spin” pode ser encontrado na literatura (48).

3.4 A transferência de Polarização Cruzada sob os efeitos de MAS e LG (*LG-CPMAS*)

Como discutido em subseções anteriores, em *RMN* de estado sólido, comumente é utilizado a rotação em torno do Ângulo Mágico (*MAS*) a fim de reduzir os efeitos das interações anisotrópicas, principalmente a de deslocamento químico.

Além disso, também abordamos o fenômeno da difusão de spins, causado pelos termos $I_{\mp}^j I_{\pm}^k$ do Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear. Para o caso específico da transferência de polarização cruzada, a difusão de spins tem um efeito indesejável: como os estados de spins dos núcleos *I* trocam constantemente entre os núcleos *I* interagentes, a interação entre dois núcleos próximos I^k -*S* é não local, de modo que virtualmente o núcleo *S* interage indiretamente com todos os núcleos *I* acoplados.

Consequentemente, a transferência de polarização cruzada será não local, o que prejudica seu uso para diversas técnicas nas quais se deseja estudar a estrutura de uma molécula ou mesmo a dinâmica molecular de um determinado segmento molecular.

A Figura 10 compara duas curvas experimentais de transferência de polarização obtidas transferindo magnetização de núcleos ^1H para núcleos ^{13}C , para dois diferentes grupos químicos: CH e CH_3 . A amostra utilizada consiste de um cristal orgânico conhecido como Alanina, cuja estrutura e espectro obtido sob *MAS* podem ser vistos na Figura 10-a.

Note que na ausência do fenômeno de difusão de spins, Figura 10-b, observa-se oscilações na transferência de polarização, como previsto pela equação (3.3.23), sendo tais oscilações comumente chamadas de oscilações dipolares, uma vez que essas estão diretamente associadas ao acoplamento dipolar *IS*.

Quando a transferência de polarização cruzada se processa na presença da interação dipolar homonuclear, Figura 10-c, tais oscilações desaparecem. Isso pode ser pictoricamente compreendido da seguinte forma: o fenômeno da difusão de spins faz com que haja transferência entre um dado núcleo S com uma gama de diferentes núcleos I, de modo que a curva de transferência de polarização de S será uma sobreposição entre todos os pares S-I^k acoplados indiretamente pela interação dipolar entre núcleos I^k.

Consequentemente, na equação (3.3.23) deverá comparecer uma soma sob todos os núcleos I acoplados pela interação dipolar homonuclear:

$$M_x(t) = \sum_k \left[\frac{\hbar \omega_{0S}}{4kT} \right] \frac{\omega_{0I}}{\omega_{0S}} \left\{ \frac{1}{2} [1 - \cos \omega_{I_k} S t] \right\} \quad (3.4.1)$$

Como $\omega_{I_k} S$ é ligeiramente diferente para cada par I^k-S, teremos uma soma de cossenos com diferentes frequências, que em um limite de um grande número de pares interagentes, leva a uma suavização das oscilações, resultando nas curvas observadas na Figura 10-c.

Figura 10 - Curvas de transferência de polarização cruzada de núcleos ¹H para ¹³C. a) Espectro e estrutura molecular da amostra utilizada: Alanina. b) Curvas obtidas utilizando-se MAS e LG durante o CP. c) Curvas obtidas utilizando-se apenas o MAS durante o CP.

Como já foi discutido anteriormente, as oscilações dipolares carregam informações locais (estruturais e dinâmicas) (31), sendo assim interessante observá-las. No **Capítulo 5** abordaremos mais profundamente esse tema, sendo que a seguir discutiremos como a transferência de polarização cruzada se processa na presença do MAS e do desacoplamento dipolar homonuclear LG, sendo esse tipo de transferência denominado LG-CPMAS, cujo objetivo é obter-se transferências de polarização local (uso de LG) e com alta resolução (uso de MAS).

O Hamiltoniano que regerá a evolução do sistema de spins durante o tempo de contato será dado por:

$$H = H_{IS}(t) + \omega_{0S}S_z + \omega_{0I} \sum_i I_z^i + \omega_{1I} \sum_i I_x^i \cos(\omega t) + \omega_{1S}S_x \cos(\omega_{0S}t) \quad (3.4.2)$$

Sendo esse análogo ao Hamiltoniano escrito na equação (3.3.1), com a exceção de que no presente caso a interação dipolar passa a depender do tempo devido ao uso do MAS. Além disso, o campo de *RF* aplicado aos núcleos I está fora de ressonância (na condição de *LG*).

Note que desconsideramos o Hamiltoniano da interação dipolar homonuclear posto que estamos considerando o uso de *LG*; além disso, a interação de Deslocamento Químico Anisotrópico é desconsiderada devido ao uso de *MAS*.

Como feito para o tratamento teórico da técnica *CP*, é conveniente realizarmos uma série de transformações de coordenadas: primeiramente expressaremos o Hamiltoniano no sistema duplo girante tal qual feito na equação (3.3.2), com a ressalva de que o campo de *RF* nos núcleos I está fora de ressonância (ω).

Nesse sistema de coordenadas, o Hamiltoniano passa a ser expresso como:

$$H' = \sum_i b_i(t) I_z^i S_z + \Delta\omega_I \sum_i I_z^i + \omega_{1I} \sum_i I_{ix} + \omega_{1S} S_x \quad (3.4.3)$$

Onde $\Delta\omega_I$ é o desvio da condição de ressonância, tal qual na equação (3.2.9); e $b_i(t)$ é expresso (utilizando-se a equação (3.1.8)) da seguinte forma (já em termos do *PAS*):

$$b_i(t) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar \left[\sin^2 \beta_i \cos(2\omega_R t + 2\gamma_i) - \sqrt{2} \sin(2\beta_i) \cos(\omega_R t + \gamma_i) \right] \quad (3.4.4)$$

Antes de passarmos para o sistema de coordenadas dos campos de radiofrequência, precisamos efetuar duas rotações: a primeira diz respeito ao sistema de coordenadas dos spins I, faremos com que o novo I_z aponte na direção do campo efetivo nos núcleos I, tal qual feito na **Seção 3.2** e ilustrado na Figura 11-(a,b).

A segunda rotação faz com que S_z aponte na direção do campo de *RF* dos núcleos S, como indicado na Figura 11-c. Após essas rotações, o novo Hamiltoniano fica:

$$H'(t) = -\sum_i b_i(t) (I_{iz} \cos \theta_m - I_x \sin \theta_m) S_x + \omega_e \sum_i I_z^i + \omega_{1S} S_z \quad (3.4.5)$$

Tais rotações são necessárias para que os eixos de quantização dos dois sistemas (núcleos raros e abundantes) tenham a mesma direção (direção do campo efetivo no sistema de coordenadas considerado). No caso da técnica *CP* essas rotações não foram necessárias

pelo fato de que os eixos de quantização já estarem na mesma direção (ao longo de x no exemplo tratado).

Figura 11 – Transformações no sistema de coordenadas. a) A aplicação de uma radiofrequência nos núcleos I fora de ressonância, com o *offset* devidamente calculado faz surgir um campo efetivo com inclinação θ_m , resultando em uma frequência efetiva ω_e . b) Rotações aplicadas ao sistema de coordenadas a fim de fazer com que o novo I_z aponte na direção de B_{ef} . c) Transformação de coordenadas efetuada nos núcleos S para que o novo sistema de coordenadas S_z esteja ao longo da direção dos pulsos de RF aplicados aos núcleos S. d) Mudança do sistema de coordenadas para o sistema de coordenadas dos campos de radiofrequência.

Feito isso, escrevemos o Hamiltoniano no sistema de coordenadas dos campos de RF. A rotação efetuada é similar à (3.3.6), podendo ser visualizada na Figura 11-d, onde A pode ser substituído por I ou S , e ω_{eA} corresponde à frequência angular efetiva do núcleo tendo em vista o campo principal no sistema de coordenadas adotado, sendo:

$$\omega_{eI} = \sqrt{\omega_{1I}^2 + \Delta\omega_I^2} \quad (3.4.6)$$

$$\omega_{eS} = \gamma B_{1S} = \omega_{1S}$$

$$A_y = A'_y \cos \omega_{eA} t - A'_x \sin \omega_{eA} t \quad (3.4.7)$$

$$A_x = A'_x \cos \omega_{eA} t + A'_y \sin \omega_{eA} t$$

Com essas rotações, o Hamiltoniano no *toggling frame* fica:

$$H^{tf} = -\sum_i b_i(t) \left\{ \begin{aligned} & \cos \theta_m \left[I_z S_x \cos(\omega_{1S} t) + I_z S_y \sin(\omega_{1S} t) \right] \\ & + \sin \theta_m \left[\begin{aligned} & -I_x S_x \cos(\omega_e t) \cos(\omega_{1S} t) - I_x S_y \cos(\omega_e t) \sin(\omega_{1S} t) \\ & -I_y S_x \sin(\omega_e t) \cos(\omega_{1S} t) - I_y S_y \sin(\omega_e t) \sin(\omega_{1S} t) \end{aligned} \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.4.8)$$

Consistindo basicamente no Hamiltoniano da interação dipolar heteronuclear (sob o efeito das diversas rotações aplicadas).

Como no caso do *CP* (equação (3.3.11)), encontramos um Hamiltoniano periódico, com a diferença de que no presente caso o *MAS* fez surgir um termo espacial que também tem dependência no tempo, $b_i(t)$. Além disso, o uso do *LG* faz com que o Hamiltoniano da

interação dipolar heteronuclear no sistema dos campos de RF seja modulada por ω_e ao invés de ω_{II} .

Uma vez obtido um Hamiltoniano periódico no tempo, podemos nos utilizar da teoria do Hamiltoniano médio novamente, e calcular o Hamiltoniano médio de ordem zero (equação (3.3.13)) para a interação dipolar heteronuclear no sistema de coordenadas dos campos de RF .

A nova condição de Hartmann-Hahn segundo a qual o Hamiltoniano médio de ordem zero é não nulo é dada por:

$$\omega_e - \omega_{IS} = n\omega_R \quad n \in \{-2, -1, 1, 2\} \quad (3.4.9)$$

A natureza dessa nova condição de Hartmann-Hahn advém das modulações introduzidas pelo MAS na interação dipolar (parte espacial), de modo que essas se refletem na condição de máxima transferência de polarização. Como consequência, vemos que a condição de Hartmann-Hahn passa a depender da frequência de rotação utilizada, podendo ser satisfeita essencialmente para alguns valores de n , resultando nas chamadas “bandas laterais”.

No **Capítulo 5, Seção 5.3** mostraremos simulações nas quais mantendo fixo ω_e variamos o valor de ω_{IS} , verificando a eficiência da transferência de polarização para um tempo de contato fixo (gerando os chamados Perfis de Hartmann-Hahn), sendo possível verificar o comportamento discutido acima.

Na condição de Hartmann-Hahn, o Hamiltoniano médio de ordem zero da interação dipolar heteronuclear no *toggling frame* é dado por:

$$\langle H^{tf} \rangle^{(0)} = \frac{\hbar\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \frac{\sin \theta_m}{4} \sum_j \sum_{n=-2}^2 \left\{ \frac{1}{r_i^3} G_n^i \left[I_+^j S_- \exp(in\gamma_j) + I_-^j S_+ \exp(-in\gamma_j) \right] \right\} \quad (3.4.10)$$

Onde

$$G_1^i = G_{-1}^i = \frac{\sqrt{2}}{2} \sin(\beta_i) \quad G_2^i = G_{-2}^i = -\frac{1}{2} \sin^2(\beta_i) \quad G_0^i = 0 \quad (3.4.11)$$

Analisando a equação (3.4.10) vemos que durante o tempo de contato, o sistema estará sujeito a termos que acoplam o sistema de spins, do tipo IS_+ e I_+S_- , que possibilitam a troca de magnetização entre os dois sistemas, como já discutido quando tratamos o caso de CP .

Por fim, utilizando-se $LG-CPMAS$, recuperamos a possibilidade de se quantificar parâmetros locais, posto que por meio dessa técnica, a polarização transferida ocorre entre

núcleos IS acoplamentos diretamente (interação dipolar IS), sendo que tal interação decai com $1/r^3$.

4 Métodos computacionais para simulação de resultados de experimentos de *RMN*

Neste capítulo abordaremos métodos computacionais que utilizaremos neste trabalho para a simulação de diversos tipos de experimentos de *RMN*. Tais métodos são extremamente importantes, uma vez que são utilizados para o teste da viabilidade de novas técnicas de *RMN* assim como a sensibilidade da técnica proposta a uma gama de parâmetros experimentais. Além disso, comumente para se obter informações quantitativas sobre os resultados de *RMN*, é necessário o uso de métodos computacionais, tal qual faremos ao longo das seções com resultados experimentais desta tese.

Nos trabalhos a serem apresentados nesta tese, utilizamos dois métodos computacionais: um numérico exato, no qual utilizamos programas de Dinâmica de Spins (17); e alguns analíticos, que se baseiam no formalismo de Anderson & Weiss (20). Nas subseções seguintes abordaremos os princípios teóricos envolvidos para cada um dos métodos.

4.1 Cálculos numéricos exatos: O programa dinâmica de spins

O programa Dinâmica de Spins (17) calcula a dinâmica dos spins sob o efeito das interações spin-nucleares, campos de *RF* (inclusive levando em conta *offsets* de frequência e fases) e rotação em torno do Ângulo Mágico. Para isso, esse resolve numericamente a equação estocástica de Liouville-von Neumann:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = \hat{L}(t) \rho(t) \quad (4.1.1)$$

Sendo ρ o operador densidade, a qual fornece o estado do sistema de spins, e $\mathbf{L}$ o superoperador de Liouville, dado por:

$$\hat{L}(t) = -i\hat{H}(t) - \hat{K} \quad (4.1.2)$$

Onde $\mathbf{H}$ é o hamiltoniano de spin nuclear e está relacionado às interações spin-nucleares (Deslocamento Químico, Interação Dipolar, acoplamento J, Interação Quadrupolar) e campos *RF*, sendo dependente do tempo devido à rotação em torno do ângulo mágico. $\mathbf{K}$ é denominado operador de *Exchange* e leva em conta os movimentos moleculares (parte estocástica do operador de Liouville). Ao fornecermos parâmetros como potências e frequências de irradiação, frequência de rotação em torno do ângulo mágico, tipos de núcleos e distância entre esses, determinamos o Hamiltoniano $\mathbf{H}(t)$, enquanto que ao fornecermos parâmetros relacionados à dinâmica molecular (taxa de movimento, número de sítios, amplitude e geometria dos movimentos moleculares) determinamos $\mathbf{K}$.

A fim de resolver numericamente a equação de Liouville-von Neumann, o programa divide os períodos de evolução dos spins em intervalos curtos (Δt_H) em relação ao período do *MAS*, de modo que o Hamiltoniano $\mathbf{H}$ pode ser tomado constante. Além disso, cada intervalo Δt_H de evolução do sistema é subdividido em evoluções estocásticas (sob a ação do operador $\mathbf{K}$ com passo temporal Δt_K) seguida da evolução quântica (sob a ação do Hamiltoniano $\mathbf{H}$), o que permite que o problema seja solúvel com um tempo de cálculo aceitável. A Figura 12 ilustra os dois passos temporais Δt_K e Δt_H utilizados para o cálculo da matriz densidade em qualquer instante de tempo.

Figura 12 – Divisão da evolução do sistema de spins em passos quânticos Δt_H e passos estocásticos Δt_K . Durante Δt_H o Hamiltoniano do sistema é tomado como independente do tempo. A cada passo Δt_K a matriz densidade é calculada sob os efeitos da evolução estocástica ($\mathbf{K}$) seguida da evolução quântica ($\mathbf{H}$).

Seguindo esse e outros procedimentos, os quais podem ser encontrados detalhadamente na referência (17), o programa calcula a matriz densidade em cada intervalo de tempo, de forma a obter o sinal de *RMN* para qualquer sequência de pulsos programada.

Como o programa Dinâmica de Spins realiza o cálculo exato da equação (4.1.1) inclusive sob os efeitos estocásticos induzidos por movimentos moleculares, tornando-o extremamente poderoso do ponto de vista físico, esse método em muitos casos torna-se oneroso e difícil de ser implementado do ponto de vista computacional, sendo nesses casos interessante o uso de aproximações analíticas, tal qual a de Anderson-Weiss, que trataremos a seguir.

4.2 Cálculos analíticos: O formalismo de Anderson & Weiss

Nesta seção abordaremos a aproximação de Anderson & Weiss para a descrição de sinais de *RMN* (20). Grande parte do formalismo que será discutido aplica-se para a descrição do sinal de diferentes técnicas de *RMN*, porém em determinado momento daremos enfoque especificamente para a técnica *LG-CPMAS*, que na próxima seção será utilizada para o estudo da reorientação de segmentos moleculares.

Iniciemos o estudo dessa aproximação analítica, a qual de agora em diante chamaremos simplesmente por aproximação de AW, estudando o sinal de um determinado núcleo S em um dado tempo t (33):

$$G(t) = \langle e^{i\omega t} \rangle \quad (4.2.1)$$

Onde o símbolo $\langle \rangle$ refere-se à média tomada sobre toda a distribuição de probabilidade dos valores de ω , o que nada mais é do que considerarmos a média sobre todas as orientações possíveis dos tensores que regem a interação. Como o Hamiltoniano em questão está sujeito a flutuações estocásticas devido a reorientações moleculares, o campo local (ω) passa a ser uma variável estocástica cuja integral denotaremos por $X(t)$:

$$G(t) = \left\langle e^{\int_0^t i\omega dt} \right\rangle = \int_0^t e^{iX(t)} P(X, t) dX \quad (4.2.2)$$

Note que substituímos a média sobre todos os valores de ω por uma expressão explícita na qual consta a distribuição de probabilidades da variável estocástica $X(t)$. O problema decorrente dessa natureza randômica resume-se a determinar a lei de distribuição $P(X, t)$ dessa variável aleatória para o cálculo da expressão (4.2.2).

A seguir discutiremos qual distribuição $P(X, t)$ descreve apropriadamente o sistema físico em questão: um sistema IS acoplado dipolarmente, sob os efeitos da técnica *LG-CPMAS*. Nesse caso, o campo local na região de um determinado núcleo pode ser escrito como:

$$\omega_i(t) = \sum_j A_{ij}(t) \left[3 \cos^2(\theta_{ij}(t)) - 1 \right] \quad (4.2.3)$$

Onde a soma em j corresponde à soma de todos os I_j núcleos que interagem dipolarmente com um núcleo S_i . A fim de se obter todas as orientações possíveis de um mesmo grupo químico na amostra, é necessário efetuar uma soma sob todos os núcleos S_i :

$$\omega(t) = \sum_i \omega_i(t) \quad (4.2.4)$$

A_{ij} corresponde à parte de spin da interação dipolar heteronuclear já no sistema de coordenadas dos campos de *RF*, tal qual discutido na **Seção 3.4**. Esse termo possui dependência temporal devido aos campos de radiofrequência, enquanto a dependência temporal de θ vem tanto do uso de *MAS* quanto devido aos movimentos moleculares, estes justificando a natureza estocástica de ω . Note que desconsideramos aleatoriedade na parte de spin, pois ao contrário da interação dipolar homonuclear, o Hamiltoniano secular da interação dipolar heteronuclear não apresenta termos de troca.

Assumindo que ω será composto por uma família de variáveis aleatórias (ω_i) as quais tomaremos como independentes. Nessas condições, como demonstraremos a seguir, o Teorema Central do Limite se aplica, de modo que podemos obter uma forma para a distribuição de campos.

Consideremos uma variável aleatória Y_n que seja a soma de uma família de variáveis aleatórias definida da seguinte forma (49):

$$Y_n = \sum_{i=1}^n X_i \quad (4.2.5)$$

Sendo conveniente definiremos uma terceira variável aleatória Z_n :

$$Z_n = \frac{Y_n - n\langle X \rangle}{\sqrt{n\sigma^2}} \quad \sigma^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (4.2.6)$$

A função característica da nova variável Z_n pode ser escrita em termos da função característica da variável aleatória X_i :

$$\varphi_{zn}(k) = \exp \left\{ -\frac{i\langle X \rangle}{\sqrt{\sigma^2/n}} k \right\} \left[\varphi_{Xi} \left(\frac{k}{\sqrt{\sigma^2/n}} \right) \right]^n \quad (4.2.7)$$

Que por sua vez pode ser expresso em termos dos momentos da distribuição de X_i :

$$\varphi_{zn}(k) = \exp \left\{ \frac{-i\langle X \rangle k}{\sqrt{\sigma^2/n}} + n \ln \left[\sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{ik}{\sqrt{\sigma^2 n}} \right)^j \frac{1}{j!} \langle X^j \rangle \right] \right\} \quad (4.2.8)$$

No limite em que n tende ao infinito, podemos expandir a expressão anterior, obtendo:

$$\varphi_{zn}(k) = \exp \left\{ -\frac{k^2}{2} + O(1/\sqrt{n}) \right\} \quad (4.2.9)$$

Que assintoticamente corresponde à função característica de uma distribuição de probabilidades Normal. Porém vale ressaltar que o passo anterior implica na desconsideração de momentos de mais alta ordem, isto é, superiores ao segundo momento da distribuição de probabilidades da variável aleatória X_i .

Feita essa pequena digressão do Teorema Central do Limite, voltando à equação (4.2.4) vemos que ela é análoga à equação (4.2.5) sendo n o número de pares de spins contribuintes para o campo local, o que corresponde a uma média sob todas as orientações possíveis dos spins interagentes (padrão de pó). Dessa forma, baseados na independência entre os pares de spin, podemos afirmar que sob certas condições uma distribuição Gaussiana é fisicamente consistente para descrever a distribuição de campos locais.

Analisemos a seguir as consequências da aproximação de AW: como discutido na equação (4.2.9), ao assumirmos uma distribuição Gaussiana para os campos locais, descartamos momentos superiores ao segundo momento da distribuição.

Uma expressão exata para a equação (4.2.1), como mostrado por Van Vleck, pode ser escrita em termos de uma expansão dos momentos da distribuição dos campos locais (33):

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} M_n \quad (4.2.10)$$

Porém, pela aproximação de AW, truncamos a soma até o segundo momento, de modo que a aproximação de AW valerá apenas para tempos curtos, para os quais o segundo momento descreve suficientemente bem o sinal $G(t)$.

O cálculo exato da equação (4.2.10) torna-se oneroso na determinação dos momentos que compõe a distribuição de campos locais, os quais podem ser determinados pela equação (33):

$$M_n = \frac{(S_x | H^n | \rho(0))}{(S_x | \rho(0))} \quad H^n(A) = \left([H, [H, \dots, [H, A]] \dots]_n \right) \quad (4.2.11)$$

Como vemos, para um Hamiltoniano que envolva um grande número de spins interagentes, a equação (4.2.11) pode se tornar demasiadamente complicada. Além disso, a convergência da equação (4.2.10) é lenta.

Retornando à equação (4.2.2) e assumindo uma distribuição gaussiana para $\omega(t)$, obtemos consequentemente uma distribuição gaussiana para $P(X, t)$:

$$P(X, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle X^2(t) \rangle}} e^{-\frac{x^2}{2 \langle X^2(t) \rangle}} \quad (4.2.12)$$

Substituindo essa expressão na equação (4.2.2) obtemos a forma de $G(t)$ (20):

$$G(t) = e^{-\frac{\langle X^2(t) \rangle}{2}} \quad (4.2.13)$$

Restando calcular $\langle X^2 \rangle$, que pela definição de $X(t)$ pode ser expresso como (26, 27):

$$\langle X^2 \rangle = \left\langle \left[\int_0^t \omega(t') dt' \right]^2 \right\rangle = \left\langle \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \omega(t') \omega(t'') \right\rangle = 2 \int_0^t (t - \tau) M_2 K(\tau) d\tau \quad (4.2.14)$$

Com M_2 sendo o segundo momento da distribuição de campos locais e $K(\tau)$ a chamada Função Memória, a qual relaciona a taxa de mudança de $G(t)$ em um dado tempo t com valores anteriores a $G(t)$.

Vemos que conhecido $K(\tau)$ determinamos completamente a forma do sinal (*FID*). Vale ressaltar que aproximação de AW é particularmente conveniente para a introdução de efeitos dos movimentos moleculares, uma vez que a função memória pode ser definida para levar em conta a perda de correlação devido a esses movimentos.

Uma segunda aproximação feita é assumir que além de Gaussiana, a função randômica $X(t)$ é estacionária, ou seja, o segundo momento da distribuição de campos locais ($\langle \omega^2 \rangle$ ou (M_2)) é independente dos movimentos moleculares. Fisicamente podemos interpretar essa aproximação como se a cada instante de tempo a distribuição microscópica de campos locais fosse de uma rede rígida, mas os campos locais em cada ponto flutuassem a uma taxa descrita pela função de correlação (33):

$$G_\omega(\tau) = \langle \omega(t) \omega(t-\tau) \rangle = \langle \omega^2 \rangle k(\tau) = M_2 k(\tau) \quad (4.2.15)$$

A fim de ser de fato uma função de autocorrelação, para um caso geral a função memória deve levar em conta:

(i) Flutuações estocásticas do campo local devido a transições de *flip-flop* produzidos por termos $I_+^{(1)} I_-^{(2)} + I_-^{(1)} I_+^{(2)}$ da interação dipolar homonuclear no sistema de coordenadas girantes correspondente.

(ii) Modulações impostas devido ao uso de rotação em torno do Ângulo Mágico.

(iii) Modulações devido à aplicação de campos de radiofrequência durante a sequência de pulsos.

(iv) Flutuações no acoplamento dipolar devido a movimentos moleculares.

No caso específico da técnica *LG-CPMAS*, como durante a polarização cruzada utilizamos técnicas de desacoplamento dipolar homonuclear, o item (i) não estará presente, e podemos considerar que a perda de correlação dos spins seja devido a apenas movimentos moleculares, o que de fato torna essa abordagem interessante do ponto de vista dinâmico. Além disso, a modulação do item (iii) será devido aos campos de *RF* aplicados durante o tempo de contato.

Como discutido anteriormente, a função memória está diretamente relacionada com a autocorrelação da distribuição dos campos locais, podendo ser completamente descrita por (33):

$$K(\tau) = \frac{\sum_i \langle \omega_i(t) \omega_i(t+\tau) \rangle}{\sum_i \langle \omega_i^2(t) \rangle} \quad (4.2.16)$$

Utilizando a equação (4.2.3) podemos reescrever a Função Memória:

$$K(\tau) = \frac{\sum_i \langle A_{ij}(t) [3\cos^2(\theta_{ij}(t)) - 1] A_{ij}(t+\tau) [3\cos^2(\theta_{ij}(t+\tau)) - 1] \rangle}{\sum_i \langle A_{ij}(t) [3\cos^2(\theta_{ij}(t)) - 1] A_{ij}(t) [3\cos^2(\theta_{ij}(t)) - 1] \rangle} \quad (4.2.17)$$

A fim de facilitar os cálculos posteriores, note que consideremos o caso particular em que um dado núcleo S_i interage com um único núcleo I_j .

A seguir, assumiremos que a parte espacial da equação (4.2.17) e a parte de spin não possuem correlação entre si. Dessa forma podemos separar essas contribuições (27):

$$K(\tau) = \Phi_{MAS}(\tau) \Phi_{RF}(\tau) \gamma(\tau) \quad (4.2.18)$$

Onde $\Phi_{MAS}(\tau)$ refere-se à modulação imposta pelo MAS, $\Phi_{RF}(\tau)$ refere-se à modulação imposta pelos campos de radiofrequência e $\gamma(\tau)$ à perda de correlação advinda de flutuações estocásticas do campo local provinda de movimentos moleculares. A seguir trataremos separadamente cada uma dessas contribuições.

4.2.1 Cálculo de $\Phi_{MAS}(\tau)$

Primeiramente trataremos a contribuição do MAS para a função memória. Essa contribuição pode ser escrita como:

$$\Phi_{MAS}(\tau) = \frac{\sum_i \langle [3\cos^2(\theta_{ij}(t)) - 1] [3\cos^2(\theta_{ij}(t+\tau)) - 1] \rangle}{\sum_i \langle [3\cos^2(\theta_{ij}(t)) - 1] [3\cos^2(\theta_{ij}(t)) - 1] \rangle} \quad (4.2.19)$$

Como demonstrado na **Seção 3.1** e equação (3.1.8), a dependência espacial da interação dipolar pode ser expressa no sistema de eixos principais como:

$$3\cos^2(\theta) - 1 = \sqrt{2} \sin(2\beta) \cos(\omega_R t + \gamma) - \sin^2 \beta \cos(2\omega_R t + 2\gamma) \quad (4.2.20)$$

Onde, como anteriormente, o ângulo θ é o ângulo entre o eixo de quantização z e o eixo z do sistema principal da interação dipolar, β e γ são os ângulos de Euler descritos anteriormente.

Dessa forma a equação (4.2.19) pode ser reescrita como:

$$\Phi_{MAS}(\tau) = \frac{\sum_i \left\langle \left[\sqrt{2} \sin(2\beta_i) \cos(\omega_R t + \gamma_i) - \sin^2 \beta_i \cos(2\omega_R t + 2\gamma_i) \right] \right\rangle}{\sum_i \left\langle \left[\sqrt{2} \sin(2\beta_i) \cos(\omega_R t + \gamma_i) - \sin^2 \beta_i \cos(2\omega_R t + 2\gamma_i) \right]^2 \right\rangle} \quad (4.2.21)$$

A somatória da equação (4.2.21) pode ser encarada como uma soma sob todas as orientações possíveis um grupo químico específico (por exemplo CH). Como consideraremos amostras amorfas ou policristalinas, todas as orientações mostram-se possíveis para os ângulos da equação (4.2.21), de modo que a soma pode ser substituída por uma integração em uma esfera unitária.

Efetuando-se alguns cálculos, obtemos a contribuição da parte espacial para a função memória:

$$\Phi_{MAS}(\tau) = \frac{2}{3} \cos(\omega_R \tau) + \frac{1}{3} \cos(2\omega_R \tau) \quad (4.2.22)$$

4.2.2 Cálculo de $\Phi_{RF}(\tau)$

A seguir trataremos do termo da função memória que considera as modulações impostas pelos campos de radiofrequência. É importante salientar que esse termo depende da sequência de pulsos utilizada, uma vez que envolve a parte de Spin da interação dipolar heteronuclear. Aqui explicitamente consideraremos a sequência de *LG-CPMAS*, sendo que o pulso $\pi/2$ aplicado aos núcleos I não é considerado, posto que tal pulso é responsável pela condição inicial do sistema de spins e não por sua evolução. Assim sendo, consideraremos apenas os campos de *RF* aplicados em ambos os núcleos I e S durante o tempo de contato.

Para calcular esse termo da Função Memória, utilizaremos a forma explícita do termo A_{ij} da interação dipolar heteronuclear no sistema de coordenadas dos campos de radiofrequência. Por simplicidade, escreveremos os operadores $I_j S_k$ como T_{jk} , $\omega_e t$ e $\omega_s t$ como θ_{ef} e θ_s , respectivamente. Assim sendo, reescrevemos a expressão (3.4.8):

$$H^{tf} = -\sum_i b_i(t) \left\{ \begin{aligned} & \cos \theta_m \left[I_z \left(\frac{S_+ + S_-}{2} \right) \cos(\theta_s) + I_z \left(\frac{S_+ - S_-}{2i} \right) \sin(\theta_s) \right] \\ & + \sin \theta_m \left[\begin{aligned} & -\frac{1}{4}(T_{++} + T_{+-} + T_{-+} + T_{--}) \cos(\theta_{ef}) \cos(\theta_s) \\ & -\frac{1}{4i}(T_{++} - T_{+-} + T_{-+} - T_{--}) \cos(\theta_{ef}) \sin(\theta_s) \\ & -\frac{1}{4i}(T_{++} + T_{+-} - T_{-+} - T_{--}) \sin(\theta_{ef}) \cos(\theta_s) \\ & +\frac{1}{4}(T_{++} - T_{+-} - T_{-+} + T_{--}) \sin(\theta_{ef}) \sin(\theta_s) \end{aligned} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4.2.23)$$

Observemos apenas os termos responsáveis pela transferência de polarização $I_+ S_-$ e $I_- S_+$, os quais representaremos por A e B, respectivamente.

$$H_{+-}^{tf} = \sum_i \frac{b_i(t) \sin \theta_m}{4} \left[A e^{-i\Delta t} + B e^{i\Delta t} \right] \quad (4.2.24)$$

Onde Δ é dado por:

$$\Delta = \omega_e - \omega_s \quad (4.2.25)$$

A autocorrelação da parte de spin responsável pela transferência de polarização fica:

$$\Phi_{RF}(\tau) = \frac{\left\langle \left(A e^{-i\Delta t} + B e^{i\Delta t} \right) \left(A^+ e^{i\Delta(t+\tau)} + B^+ e^{-i\Delta(t+\tau)} \right) \right\rangle}{\left\langle \left(A e^{-i\Delta t} + B e^{i\Delta t} \right) \left(A^+ e^{i\Delta t} + B^+ e^{-i\Delta t} \right) \right\rangle} \quad (4.2.26)$$

Expressando A e B em termos de operadores produto (37), concluímos que:

$$AA^+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad BB^+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.2.27)$$

Sendo os demais termos nulos. Assim sendo, a equação (4.2.26) se simplifica a:

$$\Phi_{RF}(\tau) = tr \left\{ \frac{\left\langle \left(AA^+ e^{i\Delta\tau} + BB^+ e^{-i\Delta\tau} \right) \right\rangle}{\left\langle \left(AA^+ + BB^+ \right) \right\rangle} \right\} = \cos(\Delta\tau) \quad (4.2.28)$$

Como discutido anteriormente, a origem dessa contribuição vem do fato dos campos de radiofrequência introduzirem modulações na interação dipolar heteronuclear, como pode ser visto no Hamiltoniano da equação (3.4.8).

4.2.3 Cálculo de $\gamma(\tau)$

Por fim, tratemos da perda de correlação advinda dos movimentos moleculares. Como já discutido, os movimentos moleculares induzem aleatoriedade na orientação do vetor internuclear, de modo que a função de autocorrelação será descrita por:

$$\gamma(\tau) = \frac{\langle [3\cos(\theta(t)) - 1][3\cos(\theta(t+\tau)) - 1] \rangle}{\langle [3\cos(\theta(t)) - 1]^2 \rangle} \quad (4.2.29)$$

Como veremos nos cálculos subsequentes, é conveniente reescrever a função de correlação em termos dos Harmônicos Esféricos e de probabilidades conjuntas. A fim de se obter uma solução analítica, algumas considerações serão feitas a respeito da natureza dos movimentos moleculares.

A primeira delas é que consideraremos um processo Markoviano estacionário, ou seja, a probabilidade de ocorrência de uma reorientação não varie no tempo. Nesse caso, a seguinte relação para a probabilidade condicional se torna verdadeira (49):

$$P(\Omega_1, t_1 | \Omega_2, t_2; \Omega_3, t_3; \dots) = P(\Omega_1, t_1 | \Omega_2, t_2) \quad (4.2.30)$$

E a probabilidade conjunta pode ser descrita por:

$$P(\Omega_1, t_1; \Omega_2, t_2) = P(\Omega_1, t_1 | \Omega_2, t_2) P(\Omega_2, t_2) \quad (4.2.31)$$

Sendo Ω a variável estocástica relacionada à orientação do vetor internuclear e $t_k > t_{k+1}$.

Além disso, assumiremos um processo de difusão, e que todas as reorientações são permitidas com probabilidades iguais a priori. Desse modo, a função de autocorrelação ainda não normalizada fica (50):

$$C(t_1, t_2) = \int \int d\Omega_1 d\Omega_2 P(\Omega_1, t_1; \Omega_2, t_2) Y_{20}^*(\Omega_1) Y_{20}(\Omega_2) \quad (4.2.32)$$

A fim de encontrar a probabilidade conjunta, primeiramente encontraremos a probabilidade marginal através da equação mestra típica de fenômenos difusivos:

$$\frac{dP(\Omega, t)}{dt} = \hat{W}P(\Omega, t) = D\nabla^2 P(\Omega, t) \quad (4.2.33)$$

Onde $\mathbf{W}$ é a matriz taxa e D a constante de difusão. A equação acima tem solução imediata:

$$P(\Omega, t) = P(\Omega, t_0) \exp(\hat{W}(t - t_0)) \quad (4.2.34)$$

Conhecida a probabilidade marginal, podemos obter a probabilidade conjunta:

$$P(\Omega_1, t_1) = \int d\Omega_2 P(\Omega_1, t_1; \Omega_2, t_2) \quad (4.2.35)$$

Ou seja, a probabilidade conjunta é dada pela função de Green:

$$P(\Omega_1, t_1; \Omega_2, t_2) = \exp(\hat{W}(t_1 - t_2)) \delta(\Omega_1 - \Omega_2) \quad (4.2.36)$$

É conveniente expressar a função delta em termos de Harmônicos esféricos, pois estes são autofunções do operador $\mathbf{W}$:

$$\hat{W}Y_{lm}(\Omega) = -Dl(l+1)Y_{lm}(\Omega) \quad (4.2.37)$$

Assim sendo a equação (4.2.36) pode ser reescrita como (50):

$$P(\Omega_1, t_1; \Omega_2, t_2) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \exp[-Dl(l+1)(t_1 - t_2)] Y_{lm}(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega_2) \quad (4.2.38)$$

Com o auxílio da equação (4.2.32), fazendo $t_1 = t + \tau$ e $t_2 = t$, podemos escrever a função de autocorrelação normalizada:

$$\gamma(\tau) = \frac{\int \int d\Omega_1 d\Omega_2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \exp[-Dl(l+1)\tau] Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_1) Y_{20}(\Omega_2) Y_{20}^*(\Omega_1)}{\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[\int d\Omega_2 Y_{lm}(\Omega_2) Y_{20}^*(\Omega_2) \right]^2} \quad (4.2.39)$$

Utilizando as propriedades de ortogonalidade dos Harmônicos Esféricos, obtemos a expressão final para a contribuição dos movimentos moleculares de difusão para a função memória:

$$\gamma(\tau) = \exp(-6D\tau) \quad (4.2.40)$$

Definindo o tempo de correlação τ_c como o tempo médio que o vetor internuclear permanece em uma dada orientação:

$$\tau_c = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tau \gamma(\tau) d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \gamma(\tau) d\tau} = \frac{1}{6D} \quad (4.2.41)$$

Obtemos:

$$\gamma(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \quad (4.2.42)$$

Note que essa solução analítica somente foi possível ser obtida uma vez que assumimos um processo de difusão. Este é um exemplo no qual uma solução no limite contínuo (processo de difusão) é mais simples de se obter do que um processo discreto (saltos entre sítios acessíveis).

Uma vez obtido as expressões de todos os termos da equação (4.2.18) podemos escrever a Função Memória $K(\tau)$ como (27):

$$K(\tau) = \cos[(\omega_e - \omega_s)\tau] \left[\frac{2}{3} \cos(\omega_R \tau) + \frac{1}{3} \cos(2\omega_R \tau) \right] \exp(-\tau / \tau_c) \quad (4.2.43)$$

A expressão anterior é válida para movimentos difusivos e isotrópicos posto que segundo essa, a função de correlação G_ω vai à zero para movimentos rápidos. Para movimentos difusivos e anisotrópicos, tais como difusão em um cone (19), temos de assegurar que isso não ocorra, restando os efeitos do acoplamento dipolar residual. Para isso, basta que reescrevamos a função de correlação como:

$$G_\omega(\tau) = \cos(\Delta\tau) \left[\frac{2}{3} \cos(\omega_R \tau) + \frac{1}{3} \cos(2\omega_R \tau) \right] \left[M_2^{HT} + (\Delta M_2) \exp(-\tau / \tau_c) \right] \quad (4.2.44)$$

Com $\Delta M_2 = M_2^{LT} - M_2^{HT}$, Sendo M_2^{HT} e M_2^{LT} os segundos momentos dos campos locais dipolares a nos limites rápido e lento, respectivamente.

Obtida a forma analítica da Função Memória, podemos retornar às equações (4.2.14) e (4.2.15); e por integração direta obter a forma do sinal de CPMAS ($S(t)$) (já para os núcleos raros) (26):

$$S(t) = 1 - G(t) \quad (4.2.45)$$

$$S(t) = \exp \left\{ S_\theta^2 M_2^{LT} F(0, \Delta, \omega_R, t) + M_2^{LT} \left[1 - S_\theta^2 \right] F\left(\frac{1}{\tau_c}, \Delta, \omega_R, t\right) \right\}$$

Onde:

$$F(x, \Delta, \omega_R, t) = \frac{1}{3} f(x, \Delta - \omega_R, t) + \frac{1}{3} f(x, \Delta + \omega_R, t) + \frac{1}{6} f(x, \Delta - 2\omega_R, t) + \frac{1}{6} f(x, \Delta + 2\omega_R, t) \quad (4.2.46)$$

Com:

$$f(x, y, t) = \frac{1}{x^2 + y^2} \left\{ \left[\frac{(y^2 - x^2) \cos(yt) + 2xy \sin(yt)}{x^2 + y^2} \right] \exp(-xt) + \frac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2} - xt \right\} \quad (4.2.47)$$

Sendo S_0 o chamado parâmetro de ordem do sistema, o qual está relacionado com o grau de desordem do movimento molecular, assumindo valores entre 0 (movimento isotrópico) e 1; podendo ainda ser relacionado com a geometria do movimento (19):

$$S_\theta^2 = \frac{M_2^{HT}}{M_2^{LT}} = [\cos \theta (1 + \cos \theta) / 2]^2 \quad (4.2.48)$$

Deste modo, a equação (4.2.45) pode ser usada para calcular a transferência de magnetização via *LG-CPMAS* considerando movimentos anisotrópicos com diferentes parâmetros de ordem e tempos de correlação. Note que o segundo momento M_2 deve ser multiplicado por $(0.577)^2$ para que o fator de escala na interação dipolar heteronuclear devido ao uso de *LG* seja levado em conta.

5 Resultados 1: O uso de *LG-CPMAS* para o estudo da dinâmica molecular

Como discutido anteriormente na **Seção 3.3**, as curvas de transferência de polarização dependem do acoplamento dipolar magnético entre os núcleos IS, que por sua vez possui dependência com a orientação do vetor internuclear com respeito ao campo $\mathbf{B}_0$ e com a distância internuclear, tal qual descrito pela equação (3.3.24). Assim sendo, as curvas de transferência de polarização cruzada podem ser utilizadas para estimar distâncias internucleares (dependência em r_i) e reorientações moleculares, que por sua vez afetam a orientação do vetor internuclear com respeito a $\mathbf{B}_0$ causando alterações nas curvas de transferência de polarização.

Neste capítulo, proporemos o uso da técnica *LG-CPMAS* para quantificar movimentos moleculares no regime intermediário (31), considerando a transferência entre os núcleos ^1H - ^{13}C .

Primeiramente apresentaremos simulações de Dinâmica de Spins, realizadas por um programa criado pelo Prof. Kay Saawaechter. Usando esse programa, estudaremos a sensibilidade das curvas de transferência de polarização por *LG-CPMAS* (comumente chamadas curvas de *build up*) e dos Perfis de Hartmann-Hahn a movimentos moleculares, considerando diferentes acoplamentos dipolares, velocidades de rotação em torno do Ângulo Mágico, potências de campos de *RF*, geometrias e taxas de movimentos moleculares, dentre outros parâmetros. As curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* consistem na intensidade do sinal de ^{13}C como função do tempo de contato para potências de irradiação constantes no ^1H e no ^{13}C ; enquanto que a os Perfis de Hartmann-Hahn consistem na amplitude da curva de *LG-CPMAS* como função da potência de irradiação nos núcleos de ^{13}C a um tempo de contato e potência de irradiação no ^1H fixos.

Feito isso, verificaremos a robustez de ambos os métodos com respeito a variações de parâmetros experimentais, simulando erros sistemáticos. Finalizando, discutiremos a possibilidade do uso da aproximação de AW para o cálculo do sinal de *LG-CPMAS*, abordando suas vantagens e limitações para curvas de *build up* e Perfis de Hartmann-Hahn.

5.1 Instrumentos e materiais

Os experimentos deste capítulo foram efetuados nos espectrômetros Varian Inova 400 do Grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos (USP), e Bruker Avance III 400 da Universidade de Halle, na Alemanha, usando sondas de dupla ressonância Jakobsen 5mm WVT e Bruker 4 mm WVT, respectivamente. Frequências de *MAS* e condições de *RF* são apresentadas juntamente com os dados. A condição de Hartmann-Hahn usada (equação (3.4.9)) foi a banda $-\omega_R$, minimizando a potência de *RF* consumida, pois dessa forma, fixada uma potência de irradiação ω_{1s} , a potência efetiva aplicada aos núcleos abundantes na condição de Hartmann-Hahn será $\omega_{1s} - \omega_R$.

A fim de verificar as características da técnica *LG-CPMAS* e sua viabilidade para o estudo da dinâmica molecular, em um primeiro momento utilizamos amostras modelo, cujos parâmetros dinâmicos (energia de ativação e amplitude do movimento molecular) são bem estabelecidos por meio do uso de outras técnicas de *RMN*.

O Imidazol metil sulfonado (IMS) é um cristal orgânico, cuja estrutura química pode ser observada na Figura 13-a, que realiza um movimento de reorientação de dois sítios bem definidos, consistindo de uma rotação de 180° em torno do eixo definido pela ligação química $^{(3)}\text{C-H}$, tal qual ilustrado na Figura 13-a. Esse sistema já foi alvo de investigações quanto a sua dinâmica molecular (51); assim sendo, seus parâmetros dinâmicos são conhecidos e podem ser usados para testar o método que proporemos. Esta amostra foi sintetizada no grupo do Professor Kay Saalwhacter, com o qual colaboramos neste projeto.

O Trimetilsulfoxônio Iodado (TMSI) é um cristal orgânico cujas moléculas estão sujeitas a um movimento de reorientação bem definido de três sítios (rotação em torno do eixo S=O) em combinação com um rápido movimento de rotação dos Hidrogênios do grupo metil, produzindo uma pré-redução do tensor de interação dipolar, levando a um valor médio que flutua lentamente no tempo (52). Sua estrutura química e geometria de movimento podem ser verificadas na Figura 13-b. Em contraste com o IMS, o TMSI permite que façamos experimentos em toda janela dinâmica acessível ao método, sem alcançar a temperatura de fusão da amostra. Essa amostra foi comprada da empresa Sigma-Aldrich e usada sem nenhum tratamento posterior.

O Policarbonato Bisphenol A (PC) também foi obtido da Aldrich e usado sem tratamento. Neste polímero, os anéis fenil executam movimentos de 180° e oscilam em torno da posição de equilíbrio com uma ampla distribuição de tempos de correlação (35, 53). Sua estrutura química e geometria de movimento molecular podem ser vistos na Figura 13-c.

Vale a pena ressaltar que apesar do TMSI e IMS serem cristais orgânicos, a amostra utilizada era em forma de pó, de modo que todas as orientações dos microcristais eram equiprováveis.

Figura 13 – Estrutura química e geometria do movimento molecular das amostras utilizadas para o estudo de dinâmica molecular via *LG-CPMAS*: a) Imidazol Metil Sulfonado (IMS). b) Trimetil Sulfoxonium Iodado (TMSI). c) Bisfenol A policarbonado (PC)

5.2 Efeitos da dinâmica molecular nas curvas de *LG-CPMAS*

As curvas de *CPMAS* e *LG-CPMAS* são comumente usadas para o cálculo da intensidade do acoplamento dipolar. Neste tipo de experimento, primeiramente a magnetização dos spins raros cresce com uma constante de tempo T_{CH} , posteriormente decresce com o tempo de relaxação $T_{1\rho}$, sendo ambos os parâmetros sensíveis aos processos dinâmicos na escala de kHz (54).

No entanto, deve-se ser cauteloso na interpretação dos resultados experimentais, principalmente para curvas de *CPMAS*, pois o efeito da difusão de spins dos prótons frequentemente acaba com o caráter local da transferência de polarização, produzindo curvas de *build-up* suaves. Além disso, mesmo para o *LG-CPMAS*, se baixos campos de *spin-lock* forem utilizados, o mesmo processo de troca causa uma relaxação secundária que não depende da dinâmica molecular e que pode inclusive dominar o comportamento da relaxação (55).

No experimento de *LG-CPMAS*, a interação dipolar homonuclear 1H é suprimida e as curvas de *build-up* dos spins raros são ditadas pela interação dipolar heteronuclear local. Devido a isso, as curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* apresentam oscilações adicionais relacionadas com os acoplamentos dipolares heteronucleares locais, tal qual discutido nas Seções 3.3 e 3.4.

A quantificação dessas oscilações dipolares fornece um meio de estimar a intensidade dos acoplamentos dipolares, e conseqüentemente, distâncias internucleares (56). Porém o estudo dos movimentos moleculares usando *LG-CPMAS* até então era muito limitado à análise de movimentos moleculares anisotrópicos no limite rápido devido à dificuldade de se obter um modelo que predissesse a forma das curvas no regime intermediário.

Os movimentos no limite rápido reduzem o acoplamento dipolar, levando a um acoplamento residual, o qual pode ser medido diretamente pelas oscilações dipolares, ou mais frequentemente, pela transformada de Fourier das curvas de *build-up* antes de serem processadas (57). A comparação entre o valor residual e o valor do acoplamento dipolar no

limite rígido dá acesso ao parâmetro de ordem dinâmico S_0 , o qual pode, por exemplo, ser associado com o ângulo de reorientação efetivo como mostrado na equação (4.2.48) e usado na referência (18).

A Figura 14-a mostra simulações de Dinâmica de Spins de curvas de *build up* de LG-CPMAS para um grupo CH rígido a duas frequências de MAS e duas frequências de *offset* para os núcleos de ^1H de $\Delta\nu = \Delta\omega_{\text{H}}/2\pi$ (definida pela equação (3.2.9)).

Como já relatado nas referências (56, 58), a forte dependência das oscilações dipolares (oscilações mais lentas) com ν_{R} e $\Delta\nu$ é evidente, requerendo assim um bom controle desses parâmetros para uma correta análise das oscilações das curvas de LG-CPMAS (56).

A frequência de MAS geralmente pode ser muito bem controlada, mas a comum falta de resolução no espectro de RMN-ES de ^1H e a dispersão de deslocamento químico desse mesmo núcleo traz uma dificuldade experimental no ajuste de $\Delta\nu$ para sistemas quimicamente complexos.

Note que essa sensibilidade do *offset* não é devido a efeitos de difusão de spins, uma vez que nessa simulação foi apenas considerado a existência de um único par de spins. Por fim, a rápida oscilação adicional observada na Figura 14-a é devido à escala de tempo da precessão da RF e não interfere na quantificação das oscilações dipolares.

A sensibilidade das curvas de *build-up* de LG-CPMAS a movimentos moleculares no regime intermediário é demonstrada na Figura 14-b, a qual mostra um conjunto de *build-ups* como função do tempo de correlação (tempo médio que o segmento molecular permanece em uma dada orientação, sendo o inversamente proporcional à taxa do movimento), considerando um movimento com dois sítios acessíveis em um cone de abertura de 64° , imitando a situação da amostra modelo IMS. Com a redução do tempo de correlação, a intensidade das oscilações nas curvas de *build-up* de LG-CPMAS é progressivamente reduzida, sem mudança no comportamento das curvas para tempos de contato longos. Para tempos de correlação $\tau_c \sim <10^{-5}$ s, a intensidade para longos tempos de contato começa a decair (efeito de $T_{1\rho}$), atingindo um mínimo em $\tau_c \sim 10^{-6}$ s, e então cresce novamente até atingir o limite rápido $\tau_c \sim 10^{-7}$ s.

Figura 14 – a) Curvas de *LG-CPMAS* simuladas para um grupo CH rígido para duas frequências de *MAS*, ν_R , com offset frequência $\Delta\nu$ em ^1H . b) Curvas de *LG-CPMAS* calculadas para um grupo CH executando um movimento de dois sítios em um cone de abertura de 64° com diferentes tempos de correlação. c) Curvas de *LG-CPMAS* calculadas para um grupo CH executando um movimento de dois sítios com tempo de correlação de 10^{-7} s com diferentes ângulos de reorientação. Frequência de *MAS* de 10 kHz e $\omega_{\text{H}}/2\pi = 62.5 \text{ kHz}$ foram usados.

Uma importante observação é o reaparecimento das oscilações que se tornam visíveis novamente nas curvas pertencentes ao limite rápido. Essas curvas mostram um menor declive, oscilações mais lentas e um crescimento mais lento da intensidade para tempos de contato inferiores a 0.2ms. Tais características são devido à redução do acoplamento dipolar CH, induzida pelo movimento molecular.

Portanto, a princípio, a redução da intensidade das oscilações dipolares, as mudanças no decaimento das curvas para longos tempos de contato e a taxa de crescimento do sinal (curtos tempos de contato) podem ser usadas para se obter tempos de correlação no regime intermediário pelo ajuste dos dados experimentais às simulações.

Outro ponto a ser discutido é a dependência das curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* com a amplitude do movimento. Para isso, um conjunto de simulações para o movimento de dois sítios acessíveis com $\tau_C = 10^{-6}$ s e diferentes ângulos de reorientação estão apresentados na Figura 14-c. Há uma clara dependência das curvas com o ângulo de reorientação, demonstrando que, para se obter os tempos de correlação, é necessário o conhecimento prévio da geometria do movimento. Tal informação pode, a princípio, ser estimada pelas curvas no limite rápido (18).

Com o objetivo de mostrar a viabilidade e limitações da técnica descrita anteriormente na determinação dos tempos de correlação, a Figura 15-(a,b) mostra um conjunto de curvas de *build-up* experimentais obtidas para o TMSI em várias temperaturas. Como previsto nas simulações, o desaparecimento inicial das oscilações nas curvas de *LG-CPMAS* e a mudança no decaimento do sinal para longos tempos de contato como função da temperatura são claramente observados.

A simulação de dinâmica de spin é apresentada na Figura 15-(c,d). As simulações foram feitas considerando apenas um grupo CH_3 (quatro spins) executando um movimento de três sítios com a geometria do TMSI (Figura 13-b), sendo que o efeito de redução da interação dipolar devido ao rápido movimento de permuta entre Hidrogênios de um mesmo grupo CH_3 também foi levado em conta em nossas simulações. Como pode ser constatado nos resultados exibidos na Figura 15, apenas um comportamento qualitativo é alcançado.

Observa-se que para longos tempos de contatos, a baixas temperaturas surge um efeito de crescimento na transferência de sinal, o qual não é capturado por nossas simulações. Tal comportamento já foi observado na referência (58), onde esse efeito foi atribuído a contribuições de núcleos de ^1H distantes, um problema o qual é agravado no presente caso devido à pré-redução do acoplamento CH_3 , de modo que os acoplamentos dipolares CH intramoleculares e intermoleculares tornam-se relevantes. Além disso, imperfeições durante a irradiação *LG* também podem introduzir efeitos residuais de difusão de spins. Devemos lembrar que o crescimento observado para longos tempos de contato não pode ser removido pela simples manipulação do *offset* no *LG*, da frequência de *MAS* ou da amplitude de *RF*.

Figura 15 - a-b) Curvas experimentais de *build-ups* de LG-CPMAS para o CH₃ do TMSI a temperaturas selecionadas, obtidas com frequência de MAS de 7 kHz e $\omega_{1H}/2\pi = 30$ kHz. c-d) Simulações de Dinâmica de Spins para curvas de *build-ups* de LG-CPMAS para o CH₃ do TMSI a distintos tempos de correlação. As curvas foram normalizadas pelos máximos de intensidade do conjunto de medidas/simulações.

Note também que incluir núcleos ¹H distantes nas simulações é computacionalmente muito custoso. Por exemplo, para considerar todos os prótons intramoleculares do TMSI, uma simulação de 10 spins seria necessária, a qual levaria cerca de semanas para uma única curva de *build-up* de LG-CPMAS. Uma possível solução, proposta na referência (58), seria executar simulações individuais de prótons distantes e somar o resultado à simulação do grupo CH₃ com o objetivo de reproduzir o comportamento para longos tempos de contato. Entretanto, este procedimento impede a quantificação do efeito de decaimento T_{1ρ}.

Outra discordância entre os resultados experimentais e simulações envolve o decaimento das curvas para altas temperaturas, mostradas na Figura 15-(b,d). Em altas temperaturas, isto é, quando as curvas sugerem uma transição no regime dinâmico do grupo observado (passagem para o limite rápido, onde as oscilações tornam-se mais lentas), o efeito T_{1ρ} ainda está presente e também é aparentemente mais curto do que o predito pelas

simulações. Isto mostra que o modelo de movimentos intermediários implementado nas simulações de Dinâmica de Spins (simulações feitas no sistema de coordenadas girantes, ao invés do próprio sistema de laboratório) não abrange completamente os efeitos de relaxação no sistema girante.

Os resultados mostrados na Figura 15 demonstram que características de um sistema específico pode tornar o uso das curvas de *build-ups* de *LG-CPMAS* inadequadas para a quantificação de parâmetros de dinâmica molecular, principalmente para tempos de correlações curtos, onde os efeitos de $T_{1\rho}$ predominam.

Apesar disso, o desaparecimento das oscilações podem ainda ser informativas em termos da obtenção de tempos de correlação em casos mais favoráveis, como por exemplo representado por um grupo CH bem isolado, onde a boa quantificação das oscilações no regime rígido é possível.

Demonstramos isso no exemplo do IMS, onde na Figura 16-(a,b) mostramos as curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* obtidas a uma temperatura de 25 °C para o carbono basal (Carbono 1 e 2 na Figura 13-a). O crescimento das curvas para longos tempos é novamente observado nos resultados experimentais e é mais pronunciado do que nas curvas simuladas tanto considerando um único par de spins CH (linha azul pontilhada) quanto considerando todos os ^1H do anel de IMS (simulação de 6 spins, linha sólida preta). A última leva a algumas melhoras, mas a concordância aceitável não é alcançada, indicando que acoplamentos mais remotos contribuem para a transferência para tempos de contato mais longos.

Uma vez que uma simulação completa das contribuições de ^1H distantes é computacionalmente inviável, uma estimativa das contribuições é obtida pela soma de curvas calculadas considerando um único par de spins CH distantes com distância internuclear devidamente ajustada para reproduzir o crescimento para longos tempos de contato, veja Figura 16-b, na qual a linha tracejada vermelha com maior intensidade corresponde à simulação de 6 spins, enquanto que a de menor intensidade corresponde a um par CH com fraco acoplamento dipolar (grande distância internuclear). A soma das duas curvas resulta na curva sólida preta, que reproduz de forma satisfatória os dados experimentais.

Figura 16 – Curvas experimentais (símbolos) e simuladas (linhas) de *build-ups* de LG-CPMAS para o carbono basal do IMS a 25°C. a) A simulação de linha azul pontilhada corresponde ao resultado obtido considerando apenas do par CH, enquanto que a linha preta sólida corresponde a uma simulação de 6 spins (CH₅). b) As curvas tracejadas correspondem ao *build up* obtido para um C-H distante (menor intensidade) e a simulação de 6 spins; enquanto que a curva sólida preta corresponde a soma das duas simulações. c) Curvas experimentais e simuladas como função do tempo de correlação e temperatura utilizando o método proposto em (b). d) Gráfico de Arrhenius para tempos de correlação versus inverso da temperatura, obtidos via *build-ups* de LG-CP (círculos sólidos), CODEX (triângulos abertos), Coalescência (quadrados abertos), e REPT (barras grossas). Os dados de CODEX, Coalescência, e REPT foram reproduzidos da referência (59). Os dados de LG-CPMAS foram obtidos com frequência de MAS de 10 kHz e $\omega_{IH}/2\pi = 62.5$ kHz

Usando esse procedimento, um conjunto de simulações foi feito como função dos tempos de correlação e comparados com os resultados experimentais como função da temperatura. As melhores adequações são mostradas na Figura 16-c e um gráfico de Arrhenius dos resultados é mostrado na Figura 16-d, onde a energia de ativação obtida foi de 73 kJ/mol.

Para uma comparação, sobreposamos os gráficos dos tempos de correlação obtidos por três técnicas de RMN: CODEX, Coalescência e REPT, retirados da referência (51, 59). Como pode ser observado, todos os dados representam o mesmo processo dinâmico, com a exceção de algumas discordâncias a baixas temperaturas dos resultados de Coalescência, origem a qual já foi tratada na referência (59).

Resumindo, as curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* podem a princípio ser usadas na determinação de tempos de correlação, quando a geometria do movimento for bem conhecida. Além do mais, erros no *offset*, provocados por erros no *set-up* ou pela própria dispersão de deslocamento químico, podem ser uma questão importante na quantificação das oscilações dipolares e, conseqüentemente, nos tempos de correlação.

Nos dados experimentais o decaimento das curvas para longos tempos pode ser influenciado por outras fontes não consideradas nas simulações, as quais podem prejudicar os resultados obtidos da análise das curvas de *build-up* de *LG-CPMAS*, ou até mesmo tornar o método completamente impraticável, como é o caso do TMSI, que possui acoplamento dipolar relativamente fraco (grupos metil) e conseqüentemente maiores efeitos de prótons distantes.

5.3 O uso de Perfis de HH para o estudo da dinâmica molecular

Como já mencionado, as curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* tem sido extensivamente exploradas para obter informação sobre distâncias internucleares e movimentos moleculares (57). Entretanto, não fora dada muita atenção para curvas de Perfis de Hartmann-Hahn de *LG-CPMAS*, as quais também dependem da intensidade do acoplamento dipolar, e deste modo podem ser usados para obter tanto as distâncias internucleares quanto parâmetros dinâmicos. Antes de discutir a influência da dinâmica molecular nos Perfis de Hartmann-Hahn, primeiramente examinaremos sua sensibilidade a acoplamentos dipolares.

A Figura 17 mostra uma série de Perfis de Hartmann-Hahn calculados usando as simulações de Dinâmica de Spins a um tempo de contato de 500 μ s e diferentes constantes de acoplamentos dipolares. Como pode ser observado, para pequenos acoplamentos (2.5 e 5 kHz, Figura 17-(a,b)), somente pequenas diferenças na intensidade relativa nos picos das bandas

laterais é observada. Em contraste, para acoplamentos dipolares maiores (10 a 15 kHz, Figura 17-(c,d)) há modificações significativas, na forma dos perfis das curvas.

Figura 17 - Perfis de Hartmann-Hahn calculados para um par de spins CH com distâncias internucleares ajustadas para se obter acoplamentos dipolares de a) 2. b) 5. c) 10. d) 15 kHz. Uma Frequência de MAS de 7 kHz e $\omega_{1H}/2\pi = 30$ kHz foram usados nessas simulações.

A sensibilidade para menores acoplamentos dipolares pode, de fato, ser ajustado pela mudança do tempo de contato. Portanto, Perfis de Hartmann-Hahn são de fato sensíveis a acoplamentos dipolares e podem, a princípio, ser usados para a estimativa de distâncias internucleares ou refinamento da informação obtida por *build-ups* convencionais de *LG-CPMAS*.

A Figura 18 mostra Perfis de Hartmann-Hahn calculados para um par de spin CH executando um movimento de dois sítios acessíveis com ângulo de reorientação de 64° e tempo de contato de 50 e 500 μ s. Em ambos casos, há notáveis mudanças nos perfis com o tempo de correlação, mostrando que essas curvas podem de fato ser usadas para a quantificação de movimentos moleculares no regime de dinâmica intermediária. Note que quando o tempo de contato é reduzido, os dois máximos das bandas laterais (cuja origem foi tratada na **Seção 3.4**) se alargam e colapsam em um único com a posição do máximo entre os dois picos iniciais.

Essa característica é vantajosa, pois possibilita obter um perfil com menos pontos, economizando um razoável tempo experimental. Como será discutida abaixo, outra vantagem é que para tempos de contato curtos, a aproximação de AW é válida, de modo que essas curvas podem ser analiticamente calculadas usando a equação (4.2.45).

Figura 18 – Perfis de Hartmann-Hahn para um grupo CH executando um movimento de três sítios acessíveis com abertura de cone de 64° , calculados usando simulações de Dinâmica de Spins. a) Tempo de contato de $50\mu\text{s}$. b) Tempo de contato de $500\mu\text{s}$. As linhas pontilhadas verticais indicam as localizações dos máximos centrais e bandas laterais. Uma Frequência de MAS de 10 kHz e $\omega_{1H}/2\pi = 62.5$ kHz foram usadas.

Outro ponto a ser discutido é a robustez dos Perfis de Hartmann-Hahn com respeito a parâmetros experimentais, em particular à amplitude de B_{1H} (campo de RF), que nos referiremos por ω_{1H} , e *offset* do LG, $\Delta\nu = \Delta\omega_{1H}/2\pi$.

A Figura 19-a mostra simulações de Perfis de Hartmann-Hahn para um grupo metil (CH_3) rígido (a rápida rotação em torno do eixo de simetria C_3 foi considerado) a $\omega_{1H}/2\pi = 30\text{kHz}$ e 60kHz .

Como discutido, as formas das curvas são muito insensíveis a ω_{1H} , o que indica a possibilidade de utilizar menores potências nos prótons durante os experimentos. Isto é particularmente importante em estudos de dinâmica molecular não somente pelas limitações experimentais, mas também porque altas potências de RF aplicadas durante longos tempos de contato podem induzir o aquecimento da amostra (60), assim prejudicando a quantificação dos resultados, dado que o aquecimento pode causar mudanças nas propriedades físicas da amostra, particularmente em sistemas biológicos.

A Figura 19-b mostra simulações de dinâmica de spin para os Perfis de Hartmann-Hahn para um grupo metil rígido, onde $\Delta\nu$ foi ajustado na condição de *LG*, e em -10% e -20% fora (que está consideravelmente além das dispersões típicas do deslocamento químico de ^1H). A forma das curvas são aproximadamente idênticas, mostrando a robustez dos Perfis a desvios no *offset*, o que é uma grande vantagem quando comparado às curvas de *build-ups*. Um comportamento similar foi observado para tempos de contato longos e diferentes configurações de spin (não mostradas aqui).

Figura 19 - a) Perfis de Hartmann-Hahn para as simulações de Dinâmica de Spins considerando diferentes amplitudes de *RF* (ω_{1H}). b) Perfis de Hartmann-Hahn para as simulações de Dinâmica de Spins considerando desvios no *offset*. Quadrados: na condição de *LG*; círculos: -10% fora da condição de *LG*; triângulos: -20% fora da condição de *LG*.

5.4 Curvas de *LG-CPMAS* descritas pela aproximação de *AW*

Como discutido, dentro da aproximação de *AW*, a intensidade de magnetização na transferência via *LG-CPMAS* pode ser calculada pela equação (4.2.45). Entretanto, antes de utilizar esse simples método analítico, é importante estabelecer os limites de sua validade e deste modo, as condições experimentais sobre as quais ela pode ser utilizada.

Com essa finalidade, comparamos curvas de *build-ups* de *LG-CPMAS* e Perfis de HH obtidas por simulações de Dinâmica de Spins e pela aproximação de *AW*. A Figura 20 mostra curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* calculadas usando a aproximação de *AW* para um par de

spins CH isolados executando um movimento molecular com parâmetro de ordem (a) $S_0 = 0.5$ (dois sítios acessíveis) e (b) $S_0 = 0$ (movimento isotrópico) para diferentes tempos de correlação. Como esperado, devido à redução da interação dipolar CH originada dos movimentos moleculares, o crescimento inicial é dependente do tempo de correlação.

Figura 20 – a) Curvas de *build-up* de CP calculadas segundo a aproximação de AW considerando movimentos com $S_0 = 0.5$ e vários tempos de correlação. b) o mesmo que no caso anterior para $S_0 = 0$. c) Comparação entre as curvas de *build-up* para o grupo CH_3 calculados usando a aproximação de AW e a simulação de Dinâmica de Spins. d) Comparação entre Perfis de HH usando o programa Dinâmica de spins e a função analítica (AW) para diversos tempos de correlação para o grupo CH executando um movimento de três sítios em um cone de abertura de 64° . O tempo de contato de $67 \mu\text{s}$ e frequência de MAS de 10 kHz foram usados na simulação/cálculos. Nos cálculos de AW, o segundo momento foi reescalado por um fator de $(0.577)^2$ para levar em conta o escalamento devido o uso de LG.

Em contraste com as simulações de dinâmica de spin, não é observado nenhuma oscilação dipolar, o que é consequência de assumir uma distribuição Gaussiana simétrica dos

campos locais, que é a base da aproximação de AW. A Figura 20-c mostra a comparação entre curvas de *build-ups* de *LG-CPMAS* calculadas com a aproximação de AW e simulações de Dinâmica de Spins para um grupo metil isolado. Como pode ser observado, a aproximação de AW é válida somente para tempos de contatos curtos (abrangendo cerca de 80% do crescimento inicial). Este comportamento, também observado na referência (26) é explicado considerando que, a tempos de contato curtos, a transferência por *LG-CPMAS* é definida somente pelo segundo momento dos campos dipolares locais, de modo que a aproximação de AW é válida enquanto o segundo momento da distribuição gaussiana de AW coincide com o segundo momento da distribuição de campos locais real.

Como pode ser observado, as curvas de *build-up* de *LG-CPMAS* calculadas dentro da aproximação de AW apresentam poucas características, sendo basicamente apenas o crescimento inicial das curvas sensível a movimentos moleculares, lembrando que as oscilações dipolares e o fenômeno de $T_{1\rho}$ também são sensíveis à dinâmica, porém tais efeitos surgem apenas para maiores tempos de contato, quando a aproximação de AW deixa de ser válida, impondo algumas restrições no seu uso para o estudo de dinâmica molecular.

Entretanto, como mostrado nas referências (27, 61), na ausência de movimento, os Perfis de Hartmann-Hahn tomados em curtos tempos de contato podem ser muito bem reproduzidos pela aproximação de AW.

Com o objetivo de investigar se essa concordância permanece válida na presença de reorientações moleculares, a Figura 20-d mostra uma comparação entre Perfis de Hartmann-Hahn calculados para o tempo de contato de 67 μ s usando o programa de simulação de Dinâmica de Spins (pontos) e aproximação de AW (linhas).

Nesses cálculos, um par de spins CH executando um movimento de reorientação de três sítios acessíveis com abertura de cone de 108° foi considerado. Outras geometrias também foram testadas e resultados similares foram obtidos. De modo geral, a concordância foi expressiva, o que justifica o uso de Perfis de Hartmann-Hahn calculados através da aproximação de AW (equação (4.2.45)) para obter informação quantitativa sobre a dinâmica molecular em experimentos de *LG-CPMAS*.

Deve-se ressaltar que a aproximação de AW é válida para tempos de contatos que fornecem acima de 80% do máximo das curvas de *build-ups*, tornando possível o uso dessa aproximação mesmo em sistemas que apresentem uma intensidade de sinal problemática.

O forte efeito da dinâmica sobre os Perfis de HH sugere um modo muito mais simplificado para medir um único ponto que caracterize a forma do Perfis de Hartmann-Hahn como função da temperatura, similarmente ao método chamado E(T) usado em experimentos de RMN de 1D-*exchange* (62).

Uma vez que a eficiência de RMN e as propriedades de amostras dielétricas podem ser afetadas com a mudança de temperatura, é crucial definir uma intensidade normalizada a cada temperatura. Felizmente, como já indicado na Figura 18-a, e também visto na Figura 20-d, o vale central dos Perfis de Hartmann-Hahn varia significativamente com o tempo de correlação, sugerindo a definição de uma intensidade normalizada (I_{HH}^{norm}) dependente do tempo de correlação de acordo com:

$$I_{HH}^{norm} = \frac{I_{HH}^{max} - I_{HH}^{mid}}{I_{HH}^{max}} \quad (5.1.1)$$

Onde I_{HH}^{max} é a intensidade do máximo do Perfis de Hartmann-Hahn I_{HH}^{mid} é a intensidade do vale central.

Como mostrado na Figura 21-(a,c), usando a equação (5.1.1), I_{HH}^{norm} pode ser calculado como função do tempo de correlação, usando tanto a aproximação de AW quanto simulação de Dinâmica de Spins. As mesmas intensidades normalizadas podem ser medidas experimentalmente como função da temperatura a fim de se obter as curvas experimentais de $I_{HH}^{norm}(T)$.

Consequentemente, devido à dependência com a temperatura nos tempos de correlação, a qual é usualmente parametrizada pela relação de Arrhenius ou Williams-Landel-Ferry/Vogel-Fulcher, é possível estabelecer a correspondência entre $I_{HH}^{norm}(\tau_c)$ calculado e $I_{HH}^{norm}(T)$ medido, com o intuito de se obter os parâmetros que descrevem a ativação térmica.

Por exemplo, assumindo um processo ativado do tipo Arrhenius, $\tau_c = \tau_\infty \exp[E_A / RT]$, $I_{HH}^{norm}(T)$ pode ser ajustada para calcular $I_{HH}^{norm}(\tau_c)$ através da energia de ativação, E_A , e o pré-fator τ_∞ como parâmetros de ajuste.

Figura 21 – a) Curvas de $I_{HH}^{norm}(\tau_c)$ calculadas usando a aproximação de AW com parâmetro de ordem de 0.5. b) Curvas de $I_{HH}^{norm}(T)$ calculadas para um grupo CH executando um movimento de dois sítios com várias energias de ativação e $\tau_\infty = 5 \cdot 10^{-14}$ s. Tanto a aproximação de AW (linhas) quanto simulações de Dinâmica de Spins (pontos) estão apresentadas. c-d) O mesmo que em a-b) para três sítios. A frequência de MAS de 10 kHz, $\omega_{IH}/2\pi = 62.5$ kHz e tempo de contato de 67 μ s foram usadas nessas simulações.

A Figura 21-(b,d) mostra um conjunto de curvas de $I_{HH}^{norm}(T)$, obtidas da dependência de $I_{HH}^{norm}(\tau_c)$ (Figura 21-(a,c)) calculados pela aproximação de AW (linhas) e por simulações de dinâmica de spin (pontos) para um grupo CH executando um movimento de dois ($S_\theta=0.5$) e três ($S_\theta=0.33$) sítios com várias energias de ativação e $\tau_\infty = 5 \cdot 10^{-14}$ s.

Quando o regime intermediário é alcançado, as curvas de $I_{HH}^{norm}(T)$ exibem um mínimo, cuja profundidade depende da geometria do movimento (número de sítios, parâmetro de ordem etc). Como discutido acima, a energia de ativação dita a dependência τ_c -T, o que

significa que a posição do mínimo em $I_{HH}^{norm}(T)$ depende da E_A (e, em menor grau, de τ_∞). Portanto, pode-se obter uma apreciável estimativa dos parâmetros de ativação através da comparação de $I_{HH}^{norm}(T)$ calculado e medido.

Uma vez que apenas dois espectros de *LG-CPMAS* são necessários para definir I_{HH}^{norm} , este método é muito mais veloz do que determinar os tempos de correlação como função da temperatura (usando tanto curvas de *build-ups* quanto de Perfis de Hartmann-Hahn) para estimar os parâmetros de ativação.

Além disso, como está implícito nos dados da Figura 21 e como demonstrado abaixo na Figura 23, uma distribuição das energias de ativação (correspondendo a uma larga distribuição de tempos de correlação na escala logarítmica) também afeta a profundidade do mínimo: mais larga a distribuição, menos pronunciado é o vale central. Outra característica favorável mostrada na Figura 21 é que se tempos de contato curtos são usados, a análise pode ser feita usando a aproximação de AW.

Para uma demonstração experimental, a Figura 22-(a-d) mostra vários Perfis de Hartmann-Hahn para o grupo CH_3 do TMSI a temperaturas selecionadas, juntamente com as curvas calculadas que melhores se adequaram aos dados experimentais, usando a aproximação de AW e simulações de Dinâmica de Spins para um processo de três sítios acessíveis (rotação em torno do eixo da ligação $S=0$). A pré-redução do acoplamento dipolar devido à rápida rotação do grupo CH_3 em torno do seu eixo de simetria foi considerada.

Ao contrário do caso desfavorável das curvas de *build-ups*, na Figura 15, as principais características das curvas experimentais podem ser reproduzidas muito bem, permitindo a estimativa dos tempos de correlação para cada temperatura.

A Figura 22-e, mostra um gráfico de Arrhenius correspondente aos tempos de correlação obtidos por *LG-CPMAS* (Figura 22-(a-d)) juntamente com os resultados obtidos via *DIPSHIFT* na referência (52). Como pode ser visto, todos os dados recaem em uma única reta apontando o mesmo processo dinâmico. O valor de E_A está em apreciável concordância com aquele reportado na referência (52), onde $E_A = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ (os desvios são devido aos menos confiáveis ajustes a baixas temperaturas).

Figura 22 – a-d) Perfis de Hartmann-Hahn para o grupo CH₃ do TMSI a temperaturas selecionadas. Linhas sólidas e tracejadas são as curvas que melhor se adaptam calculadas usando simulações de Dinâmica de Spins e pela aproximação de AW, respectivamente. As simulações de Dinâmica de Spins foram feitas considerando um grupo CH₃ isolado executando um movimento de três sítios com a geometria do TMSI. O tempo de contato de 125 μs , frequência de MAS de 7kHz e $\omega_{1H}/2\pi = 30\text{ kHz}$ foram usados. e-f) Determinação da Energia de ativação: (e) A partir dos Perfis de HH e da técnica *DIPSHIFT* obtido na referência (52); (f) Pelo método $I_{HH}^{norm}(T)$.

A energia de ativação também foi calculada usando a curva de $I_{HH}^{norm}(T)$, a qual é mostrada na Figura 22-f. Como os experimentos de Perfis de Hartmann-Hahn foram assimétricos, três pontos foram usados para calcular-se $I_{HH}^{norm}(T)$, isto é, para o cálculo de I_{HH}^{max} , a média dos dois máximos foi tomada. As curvas puderam ser razoavelmente reproduzidas utilizando τ_∞ no intervalo de 10^{-16} a 10^{-18} s , resultando em E_A de 65 a 75 kJ/mol,

em bom acordo com os valores vistos na referência (52). Isso mostra que o método $I_{HH}^{norm}(T)$ pode ser usado como uma forma muito simples e rápida de estimar os parâmetros dinâmicos.

Por fim, efetuamos experimentos de $I_{HH}^{norm}(T)$ para uma amostra de policarbonato (Figura 13-c). O processo característico do PC é o movimento de 180° do grupo fenil, correspondendo a um salto de dois sítios acessíveis do tensor CH do fenil por um ângulo de 120°, o qual é governado por uma distribuição de ângulos nos saltos como também nos tempos de correlação. A Figura 23 mostra os dados experimentais e calculados de $I_{HH}^{norm}(T)$ obtidos para o PC a tempos de contato de 90 e 125 μ s.

Figura 23 – Análise de $I_{HH}^{norm}(T)$ para uma amostra de policarbonato, feita a dois diferentes tempos de contato, demonstrando os efeitos característicos de uma distribuição de tempos de correlação (linhas tracejadas). As linhas contínuas são para o caso em que não há distribuição. Uma frequência de MAS de 7 kHz e potência de RF para ^1H de 30 kHz foram usados.

O resultado teórico de $I_{HH}^{norm}(T)$ foi calculado usando a aproximação de AW e os parâmetros de Arrhenius: $E_A = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\tau_\infty = 10^{-13} \text{ s}$ sem e com distribuição de tempos de correlação *log-Gauss* com largura de 3.5 décadas. Estes parâmetros estão em apreciável acordo com aqueles reportados na referência (53) ($E_A = 37 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_\infty = 10^{-13} \text{ s}$ e distribuição no τ_C de 2.6 a 4.3 décadas).

Note entretanto, que enquanto na referência (53) a distribuição de tempos de correlação foi obtida como uma função da temperatura sendo 2.6 décadas a 300K até 4.3

décadas para 160K, aqui nós apenas obtivemos uma distribuição média, isto é, nenhuma dependência da distribuição de τ_C com a temperatura foi considerada.

A concordância entre nossos resultados experimentais e as curvas teóricas com distribuição de tempos de correlação é notável, mostrando que a análise proposta tem um grande potencial para a identificação da presença ou não de distribuições. Para uma análise preliminar deste limitado conjunto de dados, nós apenas consideramos uma distribuição de tempos de correlação, destacando a diferença significativa entre a profundidade do vale e a forma quando comparado a um processo sem distribuição.

Um resultado preciso para a largura da distribuição de tempos de correlação certamente não é viável para um conjunto tão limitado de dados, e apenas sugerimos isto como uma rápida forma de identificar processos dinâmicos com distribuição de tempos de correlação. Uma investigação detalhada certamente requer métodos mais específicos (e geralmente que também consumam mais tempo), tais como a medida do Perfil de Hartmann-Hahn inteiro.

5.5 Conclusões sobre o uso de *LG-CPMAS* para estudo de dinâmica molecular no regime intermediário

Nesta primeira etapa do projeto, apresentamos os conceitos teóricos envolvidos na compreensão da técnica de transferência de polarização *CP* e *LG-CPMAS*, também abordando os conceitos envolvidos nas modelagens computacionais utilizadas para a interpretação dos resultados.

A fim de verificar a viabilidade da técnica *LG-CPMAS* em caracterizar processos dinâmicos locais, realizamos experimentos em amostras modelo cujas características dinâmicas são bem conhecidas. Feito isso, verificamos a sensibilidade das curvas de *build-up* a imperfeições experimentais comuns, observando sua grande sensibilidade ao *offset* de

frequência durante o desacoplamento *LG*. Para amostras em que essa dependência torna-se evidente, propusemos o uso dos Perfis de Hartmann-Hahn, posto que verificamos que estes são mais robustos a tais imperfeições.

Também propusemos um rápido método para a caracterização dos processos dinâmicos baseados na medida da intensidade do vale central e do máximo de transferência dos Perfis de Hartmann-Hahn, definindo uma intensidade normalizada, esta sensível a processos dinâmicos.

Um importante ponto deste trabalho que deve ser frisado, foi a demonstração de que as curvas de transferência de polarização podem ser descritas por aproximações analíticas, como a aproximação de Anderson e Weiss.

Por fim, tal trabalho resultou em um artigo no periódico *Physical Chemistry Chemical Physics* (31).

6 Resultados 2: Desenvolvimento da sequência de pulsos T₂-Recoupled DIPSHIFT.

Neste capítulo abordaremos uma nova sequência de pulsos que desenvolvemos para o estudo de reorientações moleculares no regime de dinâmica intermediária (taxas de movimentos de centenas de Hertz a centenas de kHz) em sistemas que apresentam baixa amplitude de movimento ou fraco acoplamento dipolar. Tal sequência é uma variação das sequências *Time Constant Recoupled Dipolar Chemical Shift Correlation* (29) e *Dipolar Chemical Shift Correlation (DIPSHIFT)* (15), as quais serão descritas a seguir.

6.1 Introdução sobre a técnica DIPSHIFT

Como abordado no **Capítulo 2**, a dependência espacial das interações spin nucleares possibilitam o estudo da dinâmica molecular, uma vez que a alteração da orientação de um segmento molecular leva à mudanças na interação spin nuclear, o que pode ser observado no sinal de RMN por meio do uso de diferentes técnicas.

Para o caso específico da interação dipolar heteronuclear, uma técnica comumente utilizada para o estudo de dinâmica molecular no regime intermediário é a técnica *Dipolar Chemical Shift Correlation (DIPSHIFT)* (15), a partir da qual, em condições favoráveis, pode-se estimar distâncias internucleares, parâmetros de ordem, amplitudes de movimentos moleculares e energias de ativação (52, 63). A seguir descreveremos brevemente a sequência de pulsos DIPSHIFT

No experimento de DIPSHIFT, após a excitação do núcleo em estudo (aqui consideraremos o ¹³C), permite-se que o sistema evolua majoritariamente sob a influência da

interação dipolar IS (consideraremos de agora em diante ^{13}C - ^1H) durante um tempo t_1 , o qual varia desde 0 a t_r (um período de rotação MAS). Para isso, durante t_1 utiliza-se alguma sequência de desacoplamento dipolar homonuclear, de modo a minimizar a interação dipolar homonuclear H-H; após t_1 aplica-se alguma sequência de desacoplamento dipolar heteronuclear a fim de garantir que toda evolução do sistema sob essa interação resuma-se a t_1 . Além disso, o uso da Rotação em torno do Ângulo Mágico garante a minimização dos efeitos da interação de Deslocamento Químico Anisotrópica ao fim de cada período de rotação. Por fim, a aplicação de um pulso π ao fim do primeiro período de rotação e a aquisição do sinal ao fim do segundo período garante que a interação de Deslocamento Químico isotrópica seja refocalizada. A sequência de pulsos pode ser vista na Figura 24-a.

Figura 24 – a) Sequência de Pulsos da técnica de *DIPSHIFT* original (t_1 assume valores entre 0 e t_r). Nesta figura a excitação é realizada através da técnica de polarização cruzada. b) Curvas de *DIPSHIFT* simuladas a diversas taxas de movimento (k) para um sistema C-H executando um movimento de dois sítios acessíveis. É possível verificar o efeito da dinâmica molecular nas curvas: para movimentos mais lentos há o decaimento do sinal ao final das curvas induzido pela perda de correlação devido aos movimentos moleculares. Para movimentos mais rápidos, adicionado ao efeito anterior, verifica-se a redução da profundidade da curva associada à redução do acoplamento dipolar induzido pelos movimentos moleculares.

Desse modo, o sinal obtido ao fim de $2t_r$ é uma função de t_1 , dependendo da fase acumulada devido à evolução do sistema sob a presença da interação dipolar CH, sendo expressa por:

$$\Phi(t_1) = \int_0^{t_1} b_i(t) dt \quad (6.1.1)$$

Onde $b_i(t)$ leva em conta a dependência espacial da interação dipolar heteronuclear, tendo em vista o uso do MAS, que como descrito na **Seção 3.4** é dado pela equação (3.4.4):

$$b_i(t) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar \left[\sin^2 \beta_i \cos(2\omega_R t + 2\gamma_i) - \sqrt{2} \sin(2\beta_i) \cos(\omega_R t + \gamma_i) \right] \quad (6.1.2)$$

Considerando a média sob todas as orientações possíveis do sistema de eixos principais (amostras policristalinas ou amorfas), o sinal medido no experimento de *DIPSHIFT* ao fim de $2t_r$ é então dado por:

$$S(t_1) = S_0 \langle \cos(\Phi(t_1)) \rangle \quad (6.1.3)$$

Assim sendo, à medida que t_1 é incrementado, o sistema acumula fase devido à interação dipolar CH como descrito pela equação (6.1.1). Consequentemente, o sinal medido decresce como ilustrado na Figura 24-b (para taxa de movimento $k = 10\text{Hz}$) até atingir um mínimo que corresponde ao tempo $t_1 = t_r/2$. Acima desse valor de t_1 , o sistema de spins começa a acumular menos fase devido ao início de um eco rotacional, o qual ocorre devido ao uso de *MAS* que vem a modular a interação CH, tal efeito pode ser verificado pela equação (6.1.2). Assim sendo, ao fim de um período de rotação a fase acumulada passa a ser novamente nula devido ao eco rotacional.

Ao considerarmos movimentos moleculares com taxas de até alguns kHz, as curvas passam a apresentar uma perda de intensidade em $t_1 \sim t_r$, devido aos efeitos de T₂, cuja origem vem do fato de que movimentos moleculares com taxas $\sim 10\text{kHz}$ provocam uma diminuição drástica no tempo de relaxação transversal T₂. Isso se dá em vista do aparecimento de flutuações locais nos campos magnéticos dipolares produzidos pelos núcleos de ¹H nos sítios de ¹³C, cujas frequências são da ordem do acoplamento dipolar CH, produzindo uma distribuição instantânea aleatória de campos dipolares e causando perda de correlação das magnetizações dos núcleos ao longo da amostra (33, 34) que não é recuperada ao fim do eco rotacional. Tal comportamento pode ser observado na Figura 24-b, sendo importante salientar que esse comportamento é utilizado para estimar taxas de movimento do grupo químico em estudo no regime de dezenas de Hertz a alguns kHz.

Ainda observando as simulações da Figura 24-b, com o incremento da taxa de movimento molecular a curva de *DIPSHIFT* torna-se menos profunda. Esse efeito está diretamente associado à redução da interação dipolar devido aos movimentos moleculares, sendo também relacionado com a geometria do movimento molecular.

Assim sendo, monitorando o comportamento do mínimo e final das curvas de *DIPSHIFT* pode-se estimar taxas de movimentos e/ou suas geometrias. Para o último caso,

pode-se explorar o fato de que no regime rápido, quando o acoplamento dipolar atinge um valor residual e deixa de variar com a taxa de movimento, a curva de *DIPSHIFT* passa a depender unicamente da geometria do movimento molecular.

6.2 Fundamentos da Sequência de pulsos desenvolvida: T_2 -*recDIPSHIFT*

Na seção anterior mostramos como através do uso de simulações numéricas juntamente com experimentos de *DIPSHIFT* é possível estudar quantitativamente processos de reorientações moleculares em casos favoráveis.

Porém, no caso do sistema em estudo apresentar fracos acoplamentos dipolares, as mudanças nas curvas de *DIPSHIFT* com respeito à taxa de movimento passam a ser menos evidentes, uma vez que fracos acoplamentos dipolares são reduzidos a valores médios a menores taxas de movimento, resultando em pequenas diferenças nas fases acumuladas e consequentemente, em curvas com mínimos próximos para diferentes taxas de movimento.

Além disso, caso o movimento do sistema em estudo seja de pequena amplitude, os movimentos moleculares pouco afetarão a interação dipolar CH, de modo que novamente as curvas de *DIPSHIFT* serão pouco sensíveis às taxas de movimento molecular.

Tendo em vista essas limitações, Hong e colaboradores propuseram a sequência *Time Constant Recoupled DIPSHIFT* (t_c -*recDIPSHIFT*) (29), que amplifica a fase acumulada devido à evolução da interação dipolar IS (equação (6.1.1)), ou seja, amplifica a diferença entre as curvas com diferentes taxas de movimentos.

Nessa técnica, t_1 passa a controlar a posição temporal em que o pulso π é aplicado, como ilustra a Figura 25-a sendo que ao longo de $Nt_r/2$ períodos de rotação é aplicado desacoplamento dipolar homonuclear H-H. Durante o restante da sequência de pulsos (de duração Nt_r) é aplicado desacoplamento dipolar heteronuclear no canal dos prótons, enquanto

que os pulsos aplicados no canal do carbono são repetidos como na metade anterior da sequência, de modo que os efeitos da Interação de Deslocamento Químico isotrópico são refocalizados e a evolução do sistema de spins sob a interação CH se restrinja a $Nt_r/2$.

Figura 25 – Variantes da Técnica *DIPSHIFT* para a amplificação da fase acumulada pela evolução sob a presença da interação dipolar CH. a) No experimento de *Time Constant recDIPSHIFT* o tempo que o sistema evolui sob a interação dipolar CH é constante, de modo que cada ponto da curva exibe os mesmos efeitos de perda de correlação devido ao movimento molecular. b) No experimento *T₂-recDIPSHIFT* assim como no experimento original, o tempo em que há evolução sob a interação dipolar CH é limitado a t_1 , de modo que cada ponto da curva passa a ter diferentes perdas de correlação devido ao movimento molecular.

Seguindo esse procedimento, a fase acumulada devido à interação dipolar, como função de t_1 passa a ser descrita por:

$$\Phi(t_1) = \int_0^{t_1} b_i(t) dt - \int_{t_1}^{t_r} b_i(t) dt + \left(\frac{N}{2} - 1 \right) \left(\int_0^{t_1} b_i(t) dt - \int_{t_1}^{t_r} b_i(t) dt \right) \quad (6.2.1)$$

$$\Phi(t_1) = N \int_0^{t_1} b_i(t) dt$$

Comparando a expressão obtida para a fase acumulada nesta técnica com a expressão obtida em (6.1.1) para a sequência de *DIPSHIFT* original, nota-se que a máxima fase acumulada no t_c -*recDIPSHIFT* ($t_1 = t_r/2$) é amplificada por um fator N em comparação ao experimento original, tendo portanto sua sensibilidade amplificada.

Todavia, como se trata de uma sequência na qual o tempo de evolução sob a interação dipolar CH é constante, sendo independente do valor de t_1 , cada ponto da curva de t_c - *recDIPSHIFT* resultante é sujeita aos mesmos efeitos de redução de T_2 devido aos movimentos moleculares, de modo que ao normalizar a curva obtida, os efeitos de T_2 presentes na Figura 24-b deixam de ser observados.

Porém, como discutido anteriormente, o comportamento da curva em $t_1 \sim t_r$ é relevante para taxas de movimentos mais lentas. Deste modo, apesar de amplificar a fase acumulada, a janela dinâmica acessível pela técnica *Time Constant recDIPSHIFT* é reduzida para maiores

taxas de movimento, quando então as curvas passam a ter a profundidade de seu vale modificado como função da taxa de movimento.

Como solução, desenvolvemos a sequência de pulsos T₂ - *Recoupled DIPSHIFT* (T₂-*recDIPSHIFT*), que concilia as características de ambas as técnicas discutidas anteriormente: a sensibilidade da curva a perdas de correlação e a amplificação da fase acumulada. Para isso, após a excitação dos núcleos em estudo, permite-se que o sistema evolua sob a influência da interação dipolar apenas durante t_1 , o qual varia de 0 a Nt_r , mantendo-se fixas as posições dos pulsos. A Figura 25-b mostra a sequência proposta, a qual amplifica N vezes a máxima fase acumulada comparada à sequência de *DIPSHIFT* original:

$$\Phi^{MAX} = \Phi(t_1 = Nt_r / 2) = N \int_0^{tr/2} b_i(t) dt \quad (6.2.2)$$

Assim sendo, a fim de discernir os diferentes fatores de amplificação a serem utilizados tanto em experimentos quanto em simulações, utilizaremos o prefixo Nt_r o qual fornece a duração da sequência de pulsos e a amplificação da fase máxima acumulada N .

Por fim, vale a pena ressaltar que nas sequências de DIPSHIFT e variantes, utilizamos dois conjuntos de filtros z , um imediatamente após a polarização cruzada e outro anteriormente à detecção do sinal, como ilustrado na Figura 25. Tais filtros estão relacionados à limitação de Hardware de nosso equipamento, que leva 4 microssegundos para realizar trocas no *offset* de ressonância. Assim sendo, ativamos o desacoplamento dipolar homonuclear no interior do primeiro filtro z , garantindo que durante t_1 o desacoplamento dipolar homonuclear já esteja ativado. Analogamente justifica-se o uso do segundo filtro z .

6.3 Simulações de Dinâmica de Spins de experimentos de T₂-*recDIPSHIFT*

A fim de verificar as características e limitações da sequência T₂ - *recDIPSHIFT*, realizamos diversos conjuntos de simulações numéricas variando diversos parâmetros. Para

essas simulações, utilizamos o programa comercial Spinevolution (17) o qual pode ser utilizado para simular a evolução tanto estocástica quanto quântica de qualquer sistema molecular sujeito a qualquer sequência de pulsos e interações spin-nucleares (um programa comercial do tipo Dinâmica de Spins). Nas simulações a seguir, optamos por utilizar o desacoplamento dipolar heteronuclear *CW* e homonuclear *LG*, devido a suas simplicidades, facilitando o cálculo de expressões analíticas para o Hamiltoniano Médio da evolução do sistema de spins durante as sequências de pulsos a serem simuladas, além de computacionalmente ser menos custoso a simulação de tais desacoplamentos.

6.3.1 Sensibilidade das curvas de T_2 -recDIPSHIFT ao acoplamento dipolar

A seguir analisaremos a sensibilidade da técnica T_2 - *recDIPSHIFT* a acoplamentos dipolares. Para isso, um único par de CH rígido foi simulado com diferentes distâncias entre os núcleos, desde 1 Å a 6 Å. A Figura 26-a mostra um conjunto de simulações para diversos valores de distâncias moleculares, utilizando-se a sequência $2t_r$ T_2 -*recDIPSHIFT*, a qual duplica a fase máxima acumulada. Como pode ser observado, amplificando-se a fase acumulada é possível distinguir pequenas variações nos acoplamentos dipolares CH desde acoplamentos de 1.3 Å a 1.7 Å.

Amplificando-se ainda mais a fase acumulada, como ilustrado na Figura 26-b para o caso da sequência $4t_r$ T_2 -*recDIPSHIFT*, é possível diferenciar as curvas de acoplamentos CH desde 1.7 Å a 2.2 Å. Acoplamentos ainda mais fracos podem ter curvas diferenciáveis amplificando-se ainda mais a fase acumulada.

Figura 26 - Sensibilidade da técnica T_2 - *recDIPSHIFT* a acoplamentos dipolares. a) Sequência $2t_r$ T_2 - *recDIPSHIFT* para diversos valores de distâncias internucleares. Com o fator de amplificação utilizado nessa simulação é possível distinguir acoplamentos que vão desde 1.1Å a 1.7Å. b) Utilizando a Sequência $4t_r$ T_2 - *recDIPSHIFT* pode-se diferenciar as curvas para acoplamentos de 1.7Å a 2.2Å. Nesse conjunto de simulações a frequência de rotação da amostra (ν_r) foi de 5kHz e as potências de radiofrequência (ν_{1H}) utilizadas foram de 83.3kHz e os desacoplamentos dipolares usados foram *CW* e *LG*. As curvas foram normalizadas pela magnetização total esperada, sendo essa relacionada com o número de pontos utilizados para a obtenção da média no pó.

6.3.2 Sensibilidade das curvas de T_2 - *recDIPSHIFT* à geometria e taxa de movimento molecular

Como descrito anteriormente, através das curvas de *DIPSHIFT* no regime rápido é possível estimar-se a geometria do movimento molecular. Porém em sistemas com baixos acoplamentos dipolares, o experimento de *DIPSHIFT* original mostra-se ineficiente devido ao fato das curvas obtidas tornarem-se insensíveis à amplitude do movimento.

A fim de verificar a sensibilidade das curvas de T_2 - *recDIPSHIFT* à amplitude do movimento molecular em sistemas com baixo acoplamento dipolar, simulamos tais curvas para um grupo CH separado por 2Å (correspondendo a um acoplamento dipolar $\delta_{CH}/2\pi \sim 3.7\text{kHz}$), executando um movimento de dois sites acessíveis com taxa de movimento de 500kHz para diversas amplitudes de movimento.

Figura 27 - Sensibilidade das curvas de T_2 - *recDIPSHIFT* e *DIPSHIFT* original à amplitude de movimento. Simulações realizadas a potências efetivas de RF de 83.3kHz, ν_r de 5kHz e taxa de movimento (k) de 500kHz e distância internuclear CH de 2Å. A amplificação utilizada (6) foi obtida pela sequência $6t_r T_2$ - *recDIPSHIFT*. As curvas foram normalizadas pela magnetização total esperada, sendo essa relacionada com o número de pontos utilizados para a obtenção da média no pó.

Como se pode observar na Figura 27, devido ao baixo acoplamento dipolar as curvas de *DIPSHIFT* original tornam-se insensíveis à amplitude do movimento molecular, porém à medida que a fase acumulada é amplificada, torna-se mais evidente as diferenças das curvas de T_2 -*recDIPSHIFT* com respeito à amplitude de movimento molecular, sendo nesta figura exibido apenas a curva correspondente à amplificação da máxima fase acumulada (equação (6.2.2)) por 6, correspondendo à sequência $6t_r T_2$ - *recDIPSHIFT*.

Dessa forma, mesmo em sistemas com baixos acoplamentos dipolares, torna-se possível estimar a amplitude do movimento molecular por meio da devida amplificação da máxima fase acumulada dado o conhecimento prévio do número de sítios acessíveis.

A fim de verificar a sensibilidade da técnica T_2 - *recDIPSHIFT* a movimentos moleculares no regime intermediário, foi simulado um par CH com duas diferentes acoplamentos dipolares (17.5kHz e 3.7kHz, correspondendo a distâncias internucleares de 1.2Å e 2Å), sendo que para cada distância simulou-se um movimento de dois sítios acessíveis com diferentes amplitudes de movimento (ângulos de reorientação de: 5°, 7°, 15°, 20°, 30°, 40°, ..., 80°) com diferentes taxas de movimento e fatores de amplificação (N).

A Figura 28 mostra um desses conjuntos de simulação para um grupo CH separado por $2\text{\AA}$, para uma amplitude de movimento de (a) 30° e (b) 80° .

Figura 28 - Sensibilidade das curvas de T_2 - *recDIPSHIFT* à taxa de movimento para um grupo CH separado por $2\text{\AA}$ realizando um movimento de 2 sítios acessíveis, com potências efetivas de RF de 83.3kHz utilizando-se CW e LG como desacoplamentos dipolares, ν_r de 5kHz. a) Amplitude de movimento de 30° . b) Amplitude de movimento de 80° . As curvas foram normalizadas pela magnetização total esperada, sendo essa relacionada com o número de pontos utilizados para a obtenção da média no pó.

Como discutido anteriormente, devido ao baixo acoplamento dipolar, as curvas de *DIPSHIFT* original tornam-se praticamente insensíveis ao efeito do movimento molecular, o qual rapidamente reduz o acoplamento dipolar a um valor residual, podendo essa insensibilidade ser observada nas curvas na parte superior da Figura 28-(a,b).

Porém através da amplificação da fase acumulada via a sequência T_2 - *recDIPSHIFT*, para um número de amplificações suficiente, pode-se diferenciar as taxas em que o movimento molecular ocorre, como ilustrado na Figura 28-(a,b) para $N = 6$.

Vale a pena ressaltar que para baixo acoplamento dipolar e baixa amplitude de movimento (Figura 28-a), a informação obtida pela curva de T_2 - *recDIPSHIFT* encontra-se em $t_1 \sim Nt_r$, sendo que essa informação não é acessível pelo experimento *Time Constant recDIPSHIFT*, por não exibir o decaimento T_2 característico.

Por outro lado, na condição de baixos acoplamentos dipolares e grandes amplitudes de movimento molecular, tipicamente presente em cadeias laterais de polímeros amorfs, tanto a técnica T_2 - *recDIPSHIFT* quanto a técnica *Time Constant recDIPSHIFT* mostram-se

sensíveis a variações na taxa de movimento molecular, porém a primeira técnica apresenta uma maior janela de sensibilidade à dinâmica molecular devido a perda de correlação no final da curva, que não comparece no experimento *Time Constant recDIPSHIFT*.

A fim de verificar o comportamento das curvas de *DIPSHIFT* e suas variações para fortes acoplamentos dipolares, o mesmo conjunto de simulações anterior foi refeito para um grupo CH separado por $1.2\text{\AA}$ executando um movimento molecular com taxas variáveis para diversas amplitudes. A Figura 29 mostra um conjunto de simulações para uma pequena amplitude de movimento (15°), tipicamente encontrado em sistemas com dinâmica restrita, como é o caso de cadeias principais de sistemas poliméricos, que devido à tendência de empacotamento (principalmente em sistemas que apresentam anéis aromáticos) passam a dispor de um pequeno volume livre para a execução de reorientações moleculares.

Observando a Figura 29 novamente vemos a baixa sensibilidade da técnica *DIPSHIFT* em sistemas com baixa amplitude de movimento, contudo através da amplificação da fase acumulada via a técnica T_2 - *recDIPSHIFT* (aqui mostrado $N = 6$) pode-se estimar a taxa em que o movimento molecular ocorre por meio do comportamento do final a curva em $t_1 > Nt_r/2$, como ilustrado na Figura 29-b.

Figura 29 – Sensibilidade das curvas de T_2 - *recDIPSHIFT* à taxa de movimento para um grupo CH separado por $1.2\text{\AA}$ ($\delta_{\text{CH}}/2\pi \sim 3.7\text{ kHz}$) realizando um movimento de 2 sítios acessíveis de amplitude de 15° , com potências efetivas de RF de 83.3 kHz utilizando-se CW e LG como desacoplamentos dipolares, ν_r de 5 kHz . As curvas foram normalizadas pela magnetização total esperada, sendo essa relacionada com o número de pontos utilizados para a obtenção da média no pó.

Assim sendo, analogamente ao caso das simulações mostradas na Figura 28-a, onde o acoplamento dipolar era fraco e a amplitude do movimento pequena, sistemas que possuem forte acoplamento dipolar e baixa amplitude de movimento molecular podem ter suas taxas de movimento estimadas apenas por meio do comportamento final das curvas com amplificação da fase acumulada, porém esse efeito não está presente na implementação *Time Constant recDIPSHIFT*, tornando-a pouco indicada em tais situações.

6.4 Artefatos e procedimentos para suas correções em sequências variantes de *DIPSHIFT*

Nesta seção abordaremos alguns artefatos experimentais típicos de sequências do tipo *REDOR* (28), tais como a técnica *DIPSHIFT* e suas variantes apresentadas neste trabalho. A seguir abordaremos como imperfeições experimentais, como erros na duração dos pulsos de reacoplamento e de *offset* (fora da condição de *LG*) afetam as curvas de T_2 -*recDIPSHIFT*. Em seguida abordaremos o efeito dos movimentos moleculares na eficiência do desacoplamento dipolar. Por fim, discutiremos o fenômeno de reacoplamento por ressonância rotacional, que consiste na interferência do *MAS* na eficiência do desacoplamento dipolar.

6.4.1 Erros na calibração dos pulsos de reacoplamento e offset no desacoplamento LG

Muitos experimentos da literatura (63-66) podem ser encontrados mostrando que as curvas de *DIPSHIFT* em regime rápido apresentam intensidade em $t_1=t_r$ menor ou mesmo maior do que a unidade. A origem de tal artefato geralmente é atribuído a efeitos de T_2 ,

imperfeições (no pulso de reacoplamento, sincronização de *MAS* ou erros de *offset* de frequência), mas nenhuma explicação conclusiva fora dada até então.

Esse problema é particularmente relevante quando as curvas de *DIPSHIFT* são utilizadas para estudar dinâmica intermediária, que como vimos, utiliza o decaimento do sinal na região de $t_1 \sim t_r$ para a estimativa da taxa do movimento molecular. Deste modo, é importante compreender e excluir outros efeitos adversos influenciando a intensidade do sinal nessa região.

A Figura 30 mostra curvas de T_2 -recDIPSHIFT com $N = 4$, agora normalizadas pela intensidade do sinal obtido em $t_1=0$ ($S(t_1)/S(0)$). Consideramos o padrão de pó de um grupo CH com comprimento de ligação de $1.1\text{\AA}$ ($\delta_{CH}/2\pi \sim 22\text{kHz}$), utilizando desacoplamento dipolar homonuclear *LG* e heteronuclear *CW*.

Figura 30 – Curvas de $4t_r T_2$ -recDIPSHIFT utilizando desacoplamento dipolar *LG* e *CW*. a) Par de spins CH com distância internuclear de $1.1\text{\AA}$ em regime rígido e $v_r = 10\text{kHz}$ e potências efetivas de desacoplamento de 83.3kHz . b) Sistema de spins CH_4 com distâncias internucleares como ilustrado no *inset*, considerando diferentes potências de campos de RF. Das interações heteronucleares, apenas a interação dipolar heteronuclear entre o carbono e o ^1H rotulado por (1) foi considerado e escalada a $\delta_{CH}/2\pi \sim 3.7\text{kHz}$. A frequência de *offset* para o *LG* foi ajustada para $v_{1H} = 80\text{kHz}$, de modo que as demais curvas simulam o comportamento das curvas frente a erros no *offset*. c) Curvas obtidas considerando diferentes distribuições de v_{1H} durante o desacoplamento (homo/heteronuclear). A linha fina contínua corresponde à curva obtida sem distribuição. A linha tracejada corresponde à curva obtida para uma distribuição Gaussiana centrada em 80kHz e de largura de 20kHz , como ilustrado no *inset*. A linha contínua e espessa corresponde a uma distribuição mais realista (centrada em 90kHz considerando apenas uma parte da distribuição Gaussiana marcada pela linha espessa vermelha no *inset*). As condições de *LG* foram calculadas para os valores de v_{1H} correspondentes ao centro de cada distribuição.

Apesar de simularmos na Figura 30-a o experimento com pulsos de reacoplamento perfeitos, sem erros de sincronização nem de *offset* de frequência e em regime rígido, é notório que a intensidade do sinal em $S(t_1 \sim 4t_r)$ é cerca de 30% acima da intensidade inicial ($S(t_1 = 0)$).

Uma vez que a curva é normalizada por $S(0)$, isso sugere que a magnetização inicial $S(0)$ não é completamente recuperada nos experimentos de *DIPSHIFT* (e suas variantes). Portanto, a fonte das flutuações nas intensidades em $t_1 \sim Nt_r$ está relacionada com a recuperação incompleta do sinal inicial na condição de eco, sendo esse efeito é amplificado pelas sequências de *recoupling*. Um estudo detalhado para a compreensão da não recuperação da magnetização total M_0 para os primeiros pontos das curvas de *DIPSHIFT* e suas variantes será feito na **Subseção 6.4.2 e 6.4.3**.

A Figura 30-(b,c) simula o efeito de inhomogeneidade de *RF* nas curvas de T₂-*recDIPSHIFT*. Como vemos, os desvios do caso ideal são relevantes apenas para casos irrealistas de desvios de *RF* e tendem a compensar-se no caso de uma distribuição de campos de *RF*. Quando consideramos uma distribuição Gaussiana ou uma distribuição assimétrica de campos de *RF*, as curvas de T₂-*recDIPSHIFT* são virtualmente idênticas, demonstrando a robustez da sequência de desacoplamento *LG* a distribuições de campos de *RF*.

Deve-se mencionar que todas as simulações apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando o desacoplamento dipolar *Lee-Goldburg* sem o chaveamento de frequência. De fato, realizamos diversos testes que mostram que para o propósito do T₂-*recDIPSHIFT* (desacoplamento homonuclear durante a evolução da interação dipolar heteronuclear sem coerências transversais de ¹H evoluindo) a técnica *LG* tem performance tão boa quanto sua variante *FSLG* (*Frequency-Switched Lee-Goldburg*) ou sua versão com modulação de fase (*PMLG*). Nesse sentido, o uso de *LG* é vantajoso, uma vez que é sabido que a técnica *FSLG* é sensível a inhomogeneidades de campos de *RF*.

6.4.2 Efeitos dos movimentos moleculares na eficiência desacoplamento dipolar

Na **Seção 6.1**, quando explicamos a técnica *DIPSHIFT*, consideramos apenas a evolução livre da interação dipolar sob a influência do *MAS* e movimentos moleculares.

Porém, na prática, desacoplamentos dipolares (homonuclear e heteronuclear) são aplicados durante a evolução do sistema, e a eficiência desses é afetada por movimentos moleculares (67), sendo o efeito mais drástico quando a taxa do movimento molecular é próxima à frequência efetiva do campo de RF utilizado no desacoplamento.

Na **Seção 3.2**, por meio da Teoria do Hamiltoniano Médio, mostrou-se que na ausência de movimentos moleculares o Hamiltoniano médio de ordem zero tem média nula a cada período, esse definido basicamente pelo período de um ciclo da sequência de desacoplamento dipolar. Por simplicidade, consideremos que o Hamiltoniano da interação dipolar sujeito a uma dada sequência de desacoplamento passe a apresentar modulação ω_c .

Ao considerarmos movimentos moleculares com taxas muito menores do que $\omega_c/2\pi$, durante um ciclo da técnica de desacoplamento praticamente não há movimentos moleculares e o Hamiltoniano Médio (o qual é aproximadamente nulo) descreve de forma satisfatória a evolução do sistema a cada período $2\pi/\omega_c$, posto que a periodicidade da interação dipolar é ditada pela sequência de desacoplamento dipolar, resultando na evolução do sistema de spins livre da interação dipolar.

Considerando movimentos com taxas muito maiores do que $\omega_c/2\pi$, o Hamiltoniano da interação dipolar novamente terá seu período definido pela sequência de desacoplamento, uma vez que as suas flutuações devido ao movimento molecular simplesmente reduzirão o acoplamento dipolar, levando-o a um valor residual. Dessa forma, o Hamiltoniano Médio (o qual é aproximadamente nulo) novamente descreve bem a evolução do sistema, resultando na evolução do sistema de spins livre da interação dipolar.

Por fim consideremos movimentos moleculares com taxas comparáveis a ω_c , nesse caso o Hamiltoniano original sofrerá algumas flutuações ao longo do período de um ciclo da sequência de desacoplamento dipolar, não sendo possível atribuir uma periodicidade a ele durante tal ciclo. Dessa forma, o Hamiltoniano Médio (o qual seria nulo considerando apenas os efeitos da sequência de desacoplamento dipolar) deixa de descrever satisfatoriamente a evolução do sistema, resultando em uma evolução do sistema de spins sob a presença da interação dipolar. Em outras palavras, nessas condições a eficiência do desacoplamento dipolar diminui.

Observando as simulações apresentadas na Figura 27, na Figura 28 e na Figura 29 podemos ver que o início das curvas de *DIPSHIFT* e T_2 - *recDIPSHIFT* apresentam um decaimento em relação à intensidade máxima esperada (lembrando que tais curvas são normalizadas pela magnetização total, sendo essa relacionada com o número de pontos utilizados para a obtenção da média no pó), o qual é dependente da taxa de movimento. Uma possível explicação para tal decaimento seria o fato do movimento molecular afetar a eficiência do desacoplamento dipolar (heteronuclear para o primeiro ponto da curva, $t_1 = 0$), de modo que o sistema de spins acumule uma fase devido à evolução da interação dipolar CH, resultando no decréscimo do sinal medido ao fim da sequência.

A fim de verificar essa hipótese, analisamos a dependência da intensidade do primeiro ponto das curvas como função da taxa de movimento molecular. Algumas das curvas obtidas vêm ilustradas na Figura 31. Como nesse conjunto de simulações a sequência de desacoplamento dipolar heteronuclear utilizada foi *CW*, ω_c é definido pela potência de *RF* utilizada (83.3 kHz).

Como se pode observar nesse conjunto de simulações, todas as curvas apresentam o mesmo comportamento (independentemente do acoplamento dipolar ou amplitude do movimento molecular), exibindo um mínimo quando a taxa de movimento se torna da mesma ordem de ω_c , confirmando a influência dos movimentos moleculares na eficiência da sequência de desacoplamento dipolar.

Comparando a Figura 31-(a,b) e Figura 31-(c,d) pode-se ver que para um dado acoplamento dipolar o mínimo torna-se mais pronunciado para maiores amplitudes de movimento molecular, sendo factível posto que maiores amplitudes de movimento molecular resultam em maiores variações no acoplamento dipolar CH, resultando em maior fase acumulada pelo sistema de spins levando ao decréscimo do sinal medido.

De forma semelhante, comparando movimentos de mesma geometria, mas com acoplamentos dipolares distintos, Figura 31-(a,c) e Figura 31-(b,d), novamente observa-se que a profundidade do mínimo da curva com maior acoplamento dipolar é mais pronunciada, sendo a explicação similar a anterior. Além disso, maior a amplificação utilizada mais

pronunciado é o mínimo da curva, o que também resulta da maior fase acumulada pelo sistema devido à evolução sob a presença parcial da interação dipolar.

Figura 31 – Primeiro ponto das curvas de $DIPSHIFT$ e T_2 – $recDIPSHIFT$ normalizadas pela magnetização to-tal esperada como funções da taxa do movimento molecular. Para esse conjunto de simulações a potência efetiva de RF utilizada foi de 83.3kHz, o desacoplamento dipolar heteronuclear utilizado foi do tipo CW , a frequência de MAS utilizada foi de 5kHz e o movimento molecular de amplitude variável ocorrendo entre dois sítios acessíveis. a) e b) Simulações para um grupo CH separado por $2\text{\AA}$ ($\delta_{CH}/2\pi \sim 3.7\text{kHz}$) e com amplitude de movimento de 30° e 80° respectivamente. c) e d) Simulações para um grupo CH separado por $1.2\text{\AA}$ ($\delta_{CH}/2\pi \sim 17.5\text{kHz}$) e com amplitude de movimento de 30° e 80° respectivamente.

Por fim, analisando apenas o início das curvas apresentadas na Figura 31 (Regime Rígido), pode-se observar que o início da curva nem sempre encontra-se em 1. Isso significa que o eco detectado quando $t_1 = 0$ não é completo, isto é, a magnetização inicial não é totalmente refocalizada em Nt_r para o caso de $t_1 = 0$.

Além disso, o comportamento inicial das curvas com respeito à amplificação da fase acumulada não segue um comportamento previsível, como pode ser observado na Figura 31-c, na qual a intensidade decresce na seguinte ordem: $DIPSHIFT$, $(2t_r, 6t_r, 4t_r)$ T_2 - $recDIPSHIFT$. Ainda com respeito a esse curioso comportamento do início das curvas no

regime rígido, observamos que esse comportamento torna-se mais evidente ao passo que o acoplamento dipolar é maior, Figura 31-(a,c) e Figura 31-(b,d). Tais observações serão explicadas posteriormente na **Subseção 6.4.4**.

Assim sendo, concluímos que o decaimento inicial ($t_1 \sim 0$) das curvas de *DIPSHIFT* e suas variações, exibidas na Figura 27, na Figura 28 e na Figura 29 podem ser parcialmente explicadas devido a interferência do movimento molecular na eficiência do desacoplamento dipolar heteronuclear, porém como tal comportamento ainda comparece no regime rígido, possíveis fontes de “perda de sinal” adicionais serão discutidas na próxima subseção.

6.4.3 O fenômeno de Reacoplamento por Ressonância Rotacional

Nas duas subseções anteriores, concluímos que o comportamento irregular da intensidade dos últimos pontos das curvas de *DIPSHIFT* e suas variantes está associado a uma perda adicional de sinal que ocorre para os primeiros pontos das curvas (quando majoritariamente o desacoplamento dipolar heteronuclear é aplicado). Vimos também que esse efeito ocorre mesmo na ausência de movimentos moleculares, que poderiam comprometer a eficiência do desacoplamento dipolar heteronuclear, levando à perda de intensidade observada.

Porém, existe ainda mais um fator que pode comprometer a eficiência do desacoplamento dipolar (tanto homo quanto heteronuclear): o uso de rotação em torno do Ângulo Mágico, sendo essa interferência do *MAS* no desacoplamento dipolar conhecido como reacoplamento por ressonância rotacional.

Para verificar se o fenômeno de reacoplamento por ressonância rotacional desempenha algum papel relevante nos experimentos de *DIPSHIFT* e suas variantes, efetuamos um conjunto de simulações para o primeiro e último ponto da curva de $4t_r$ T₂-rec*DIPSHIFT*, para

uma dada velocidade de MAS , variando a potência de desacoplamento dipolar (ν_{1H}), para dois grupos químicos: CH e CH_3 .

A Figura 32-a exibe a amplitude do sinal obtido em $t_1 = 0$ como função da potência de RF ($\nu_{1H} = \gamma B_{1H}/2\pi$) aplicada no desacoplamento dipolar CW . Nessa simulação, foi considerada a velocidade de rotação (ν_r) constante de 10 kHz e dois diferentes sistemas: um CH rígido com distância internuclear de 1.1Å, e um CH_3 com rápida permutação entre os Hidrogênios.

Analisando as simulações, percebe-se condições de mínimo e condições de máximo de intensidade dependentes da potência de RF utilizada, porém independentes do acoplamento dipolar. Além disso, as oscilações tornam-se menos intensas para acoplamentos dipolares mais fracos ou potências de RF mais elevadas.

Figura 32 - Simulações de curvas de $4t_r T_2 - recDIPSHIFT$ para grupos os CH (rígido) e CH_3 (com rápida permutação entre os Hidrogênios) como função da potência de RF aplicada ($\nu_{1H} = \gamma B_{1H} / 2\pi$). a) Intensidade em $t_1 = 0$ para $\nu_r = 10\text{kHz}$, utilizando o desacoplamento dipolar heteronuclear do tipo CW . b) Intensidade em $t_1 = 4t_r$ para $\nu_r = 10\text{kHz}$, utilizando o desacoplamento dipolar homonuclear do tipo Lee-Goldburg. c) Intensidade em $t_1 = 0$ para um grupo CH como função da potência de RF para diversos valores de ν_r , utilizando o desacoplamento dipolar heteronuclear do tipo CW . As curvas foram normalizadas pela magnetização total esperada, sendo essa relacionada com o número de pontos utilizados para a obtenção da média no pó.

A Figura 32-b mostra outra simulação com os mesmos parâmetros, porém para o último ponto da curva de $4t_r T_2-recDIPSHIFT$ ($t_1 = 4t_r$), quando apenas desacoplamento dipolar homonuclear LG é aplicado. Como pode ser observado, a intensidade do último ponto também oscila como função da potência de RF aplicada, porém com menores amplitudes do que no caso de $t_1 = 0$. Tal diferença entre a amplitude das oscilações pode ser explicada pelo fato do acoplamento dipolar ser escalonado de 0.577 pelo uso de LG , acompanhado por um maior campo de RF efetivo, uma vez que o campo efetivo de RF na condição de Lee-Goldburg é dado por $\sqrt{3/2}\nu_{1H}$.

Através desses resultados, confirmamos a origem de falta ou excesso de sinal para o último ponto das curvas de *DIPSHIFT* e variantes: trata-se do fenômeno de Reacoplamento por Ressonância Rotacional, pois caso o *setup* experimental seja feito de modo que a relação entre a velocidade de *MAS* e a potência de *RF* resultem em um mínimo de intensidade (por exemplo, $v_{\text{IH}} \sim 100\text{kHz}$ e $v_r = 10\text{kHz}$), comparando a intensidade do último e do primeiro ponto nas Figura 32-(a,b), vemos que o primeiro ponto terá intensidade consideravelmente inferior à do último ponto, resultando na imperfeição reportada na literatura.

A Figura 32-c exibe a intensidade do primeiro ponto ($t_1 = 0$) da curva de $4t_r$ T₂-*recDIPSHIFT* como função da potência de *RF* utilizada no desacoplamento *CW* para diversas velocidades de rotação em torno do Ângulo Mágico, considerando um grupo CH rígido com distância internuclear de 1.1Å.

Como se pode ser observado nesse conjunto de simulações, as oscilações do primeiro ponto dependem claramente de uma relação entre a potência de *RF* e a frequência de rotação da amostra, sendo mais facilmente ajustável a condição de máximo para maiores velocidades de rotação, uma vez que a largura das curvas depende diretamente de v_r .

Na próxima subseção, utilizando a teoria do Hamiltoniano Médio, faremos a predição teórica da condição de máximo para a intensidade do primeiro ponto das curvas de T₂-*recDIPSHIFT*.

6.4.4 Cálculo analítico do Hamiltoniano Médio para o experimento t_c -*recDIPSHIFT*

Os resultados das simulações exibidas na última subseção sugerem relações específicas entre a potência de desacoplamento dipolar e a velocidade de *MAS*, que devem ser satisfeitas em experimentos do tipo *REDOR* (como *DIPSHIFT* e suas variantes) para garantir a recuperação completa da magnetização na aquisição do eco.

É evidente que tais efeitos são reduzidos quando utiliza-se mais altas potências efetivas de desacoplamento dipolar, que podem ser mais facilmente obtidas durante o desacoplamento *LG*. Porém, muitas das aplicações de *DIPSHIFT* destinam-se a estudar sistemas biológicos, de modo que a potência de *RF* aplicada na amostra durante o experimento deve ser minimizada, tornando a predição exata das condições de potência de *RF* e frequência de *MAS* de fundamental importância.

Assim, nesta subseção obteremos expressões analíticas para o Hamiltoniano Médio da interação dipolar heteronuclear sujeita ao desacoplamento dipolar heteronuclear *CW*, *MAS* e pulsos de reacoplamento (tal qual sequências do tipo *REDOR*, como o T_2 -*recDIPSHIFT*, mais precisamente para $t_1=0$).

Para isso, dividimos o Hamiltoniano em $2N$ blocos, como mostrado na Figura 33-a.

Figura 33 - a) Sequência de pulsos $Nt_r - T_2$ *recDIPSHIFT* para $t_1 = 0$, com o Hamiltoniano dividido em $2N$ blocos. b) Transformação de coordenadas que leva o sistema de spins do sistema de coordenadas girantes para o *toggling frame* considerando a *RF* de *CW* aplicada ao longo do eixo *x* do sistema girante, com potência $\nu_{1H} = \gamma B_{1H} / 2\pi$.

O k -ésimo Hamiltoniano é dado por:

$$H_k = (-1)^{k+1} b_i(t) I_z S_z \quad \text{para } k \leq N \quad (6.3.1)$$

$$H_k = (-1)^k b_i(t) I_z S_z \quad \text{para } k \geq N+1 \quad (6.3.2)$$

Onde $b_i(t)$ é a dependência espacial da interação dipolar heteronuclear, com dependência temporal decorrente do uso de *MAS*, como explicado anteriormente na **Seção 3.1**. A expressão para $b_i(t)$ pode ser revista na equação (6.1.2).

Para calcular o Hamiltoniano Médio, é conveniente escrevê-lo no sistema de coordenadas dos campos de *RF* (*toggling frame*) aplicados nos núcleos de ^1H e ^{13}C . A transformação para o sistema de coordenadas do ^1H é ilustrada na Figura 33-b, onde foi considerada a aplicação do campo de *RF* ao longo do eixo *x* do sistema girante.

Após esse conjunto de transformações, o k -ésimo Hamiltoniano é escrito como:

$$H_k = \Phi(\delta, \omega_r, t_k) \sigma(\omega_{1H}, t_k) (-1)^{k+1} \quad \text{para } k \leq N \quad (6.3.3)$$

$$H_k = \Phi(\delta, \omega_r, t_k) \sigma(\omega_{1H}, t_k) (-1)^k \quad \text{para } k \geq N + 1 \quad (6.3.4)$$

Onde Φ e σ são expressos por:

$$\Phi(\delta, \omega_r, t_k) = -\frac{\delta}{2} \left[\sin^2 \beta \cos(2\omega_r t_k - 2\gamma) - \sqrt{2} \sin(2\beta) \cos(\omega_r t_k - \gamma) \right] \quad (6.3.5)$$

$$\sigma(\omega_{1H}, t_k) = \left[I_z \cos(\omega_{1H} t_k) - I_y \sin(\omega_{1H} t_k) \right] S_z \quad (6.3.6)$$

Finalmente, o Hamiltoniano Médio de ordem zero pode ser calculado como se segue:

$$\bar{H}^{(0)} = \sum_{k=1}^{2N} \int_{(k-1)\frac{t_r}{2}}^{\frac{kt_r}{2}} H_k(t) dt \quad (6.3.7)$$

Como descrito anteriormente na **Subseção 3.2.1**, o objetivo da sequência de desacoplamento dipolar é zerar o Hamiltoniano médio de uma dada interação ao fim de um ciclo. Dessa forma, calculando as condições para as quais o Hamiltoniano médio descrito na equação (6.3.7) seja nulo, obtemos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} N = 2 \text{ (} 2t_r \text{ T}_2\text{-recDIPSHIFT)} & \rightarrow \frac{\nu_{1H}}{\nu_r} = i + j \\ N = 4 \text{ (} 4t_r \text{ T}_2\text{-recDIPSHIFT)} & \rightarrow \frac{\nu_{1H}}{\nu_r} = \frac{i}{2} + j \\ N = 6 \text{ (} 6t_r \text{ T}_2\text{-recDIPSHIFT)} & \rightarrow \frac{\nu_{1H}}{\nu_r} = \frac{i}{3} + j \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

Onde i e j são números inteiros descorrelacionados entre si, com i variando de 0 a $N/2$. Assim, uma vez especificado ν_r (ou ν_{1H}), há valores discretos de ν_{1H} (ou ν_r) que garantem a formação de um eco com máxima amplitude nos experimentos de T₂ - *recDIPSHIFT* (para $t_1=0$ utilizando-se desacoplamento dipolar CW). Por exemplo, para o experimento $4t_r$ T₂-*recDIPSHIFT* realizado a $\nu_r = 5\text{kHz}$, $j = 12$ e $i = 1$ resultam em uma condição ótima para ν_{1H} de 62.5kHz.

A condição dada pela equação (6.3.8) está em perfeita concordância com as simulações anteriores no regime de altas potências de RF, uma vez que as simulações apresentadas na Figura 32 apresentam condições de máximo independentes do acoplamento dipolar considerado, segundo a qual as condições de máximo dependem essencialmente da

frequência de rotação ν_r , da potência de RF ν_{1H} usada e do fator de amplificação de fase acumulada N , lembrando que a sequência tem duração Nt_r .

Além disso, a separação prevista entre dois máximos consecutivos para um dado valor de N mostra-se compatível com os resultados simulados para diferentes valores de N no experimento de Nt_r T_2 -recDIPSHIFT, como ilustra a Figura 34.

Para o regime de potências de desacoplamento moderadas ($\nu_{1H} \sim 80\text{kHz}$), observa-se um leve desvio nas posições dos máximos previstas pela equação (6.3.8), como ilustrado na Figura 32-(a,c).

Além disso, nesta abordagem consideramos apenas o termo de menor ordem do Hamiltoniano Médio, descartando termos maiores. Dessa forma, a concordância exata entre simulação e previsão teórica deve ocorrer apenas no limite de altas potências de desacoplamento dipolar. Na prática, o ajuste fino da condição de máxima eficiência do desacoplamento dipolar deve ser realizada em uma amostra sem movimentos moleculares na região de sensibilidade da técnica, comparando-se a intensidade $S(0)$ com a máxima intensidade medida $S(t_{1\text{max}})$, variando-se ν_{1H} ou ν_r .

Figura 34 - Intensidade do Primeiro ponto de simulações de Nt_r T_2 -recDIPSHIFT como função da potência de RF usada para o desacoplamento CW para um grupo CH rígido separado por $1.1\text{\AA}$ e frequência de rotação de 10kHz .

6.5 Resultados experimentais

Nesta subseção apresentaremos alguns dos resultados obtidos em amostras padrão utilizando-se as sequências *DIPSHIFT* e *T₂-recDIPSHIFT*. Além disso, a sensibilidade da última técnica com respeito a potências de *RF*, desacoplamentos dipolares homo e heteronuclear também serão testados.

6.5.1 Instrumentos e amostras

Os experimentos exibidos nesta subseção foram efetuados nos espectrômetros Varian Inova 400 do Grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos, e Bruker Avance III 400 da Universidade de Halle, na Alemanha, usando sondas de dupla ressonância Jakobsen 5mm WVT e Bruker 4 mm WVT, respectivamente. Frequências de *MAS* e condições de *RF* são apresentadas juntamente com os dados.

Para verificar experimentalmente os resultados obtidos nas simulações, utilizamos a L-Alanine, um cristal orgânico; e o ácido Metil Malônico Deuterado (*DMMA*), o qual apresenta movimentos moleculares lentos no grupo carbonila, tornando-se dinamicamente rígido à temperaturas inferiores a -50 °C. Ambas amostras foram obtidas pela Aldrich, havendo tratamento posterior apenas para a Deuteração do ácido Metil Malônico, que foi dissolvido em água 99.99% deuterada, permitindo-se sua recristalização à temperatura de 50°C sobre um fluxo de Nitrogênio, resultando na deuteração de todos os grupos CH da amostra, como fora verificado por experimentos de ^{13}C CPMAS. Suas estruturas químicas vêm representadas na Figura 35-(a,b), respectivamente.

Para a comparação de eficiência das técnicas *DIPSHIFT* e suas variantes, utilizamos o Trimetilsulfoxônio Iodado (*TMSI*) que é uma amostra modelo cujas moléculas executam um movimento de reorientação entre três sítios (permutação entre os grupos CH_3) em combinação

com um rápido movimento de permutação dos Hidrogênios pertencentes ao grupo metil, produzindo uma pré-redução do tensor de interação dipolar. O TMSI permite que façamos experimentos em toda janela dinâmica acessível ao método, sem alcançar a temperatura de fusão da amostra. Essa amostra foi obtida da empresa Aldrich e usada sem nenhum tratamento posterior. Sua estrutura química vem representada na Figura 35-c.

Figura 35 - Amostras utilizadas na implementação da Técnica $N_r T_2 \text{ recDIPSHIFT}$. a) L-Alanina. b) Ácido Metil Malônico Deuterado (DMMA). c) Tri-Metil Sulfoxonium Iodado (TMSI).

6.5.2 Comprovação experimental do reacoplamento ressonante rotacional

Como discutido na seção anterior, existem relações entre a potência de RF e a velocidade de MAS a serem respeitadas para garantir a eficiência do desacoplamento dipolar CW . Com o intuito de verificar experimentalmente o comportamento oscilatório da eficiência do desacoplamento dipolar Heteronuclear CW como função da potência de RF utilizada, estudamos a intensidade do primeiro ponto ($t_1 = 0$) das curvas de $DIPSHIFT$ e $T_2\text{-recDIPSHIFT}$ para os núcleos de Carbono da L-Alanina, ilustrada na Figura 35-a.

A Figura 36 exibe as intensidades normalizadas (pela máxima intensidade $S(0)_{\max}$) obtida como função de v_{1H}/v_r obtidas experimentalmente para o primeiro ponto ($t_1 = 0$) das curvas de $DIPSHIFT$ e $T_2 \text{ recDIPSHIFT}$ para uma velocidade de rotação (v_r) constante de 6kHz à temperatura ambiente.

Como se pode observar, nesse conjunto de resultados as condições em que se obtêm máximos de intensidade para o primeiro ponto independem do grupo químico em estudo,

como predito tanto pela equação (6.3.8) quanto pelas simulações exibidas na Figura 34. Esse fato é de suma importância, pois uma vez que as condições de máxima eficiência do desacoplamento dipolar CW independem do grupo químico (ou do acoplamento dipolar), pode-se ajustar experimentalmente as condições ideais de ν_{1H} e ν_r para uma amostra padrão e utilizar essa calibração prévia para qualquer sistema a ser estudado.

Figura 36 – Intensidades experimentais do primeiro ponto ($t_1 = 0$) das curvas de *DIPSHIFT* e T_2 -*recDIPSHIFT* para uma velocidade de rotação constante $\nu_r = 6\text{kHz}$ e potência de RF variável para o desacoplamento CW para a amostral L-Alanina. a) Experimento de *DIPSHIFT*. b) Experimento de $2t_r$ T_2 -*recDIPSHIFT*. c) Experimento de $4t_r$ T_2 *recDIPSHIFT* e em tracejado uma simulação na qual foi considerado a existência de uma distribuição Gaussiana de campos de radiofrequência, com largura a meia altura de 3kHz.

Comparando-se os resultados obtidos experimentalmente com os obtidos via simulações mostradas na Figura 34, observa-se o mesmo comportamento qualitativo, exceto pelo decaimento na intensidade experimental para mais baixos valores de ν_{1H} o qual não é reproduzido pelas simulações.

Porém tal decaimento passa a ser reproduzido se uma distribuição de campos de radiofrequência passa a ser considerada nas simulações, como ilustrado na Figura 36-c. Além disso, tal decaimento também pode estar associado aos movimentos moleculares do grupo NH_3^+ da L-Alanina, que ocorrem no regime de dinâmica intermediária (68).

Além disso, vemos que com o aumento da duração da sequência ($2t_r - 4t_r - 6t_r$) há um aumento no número de condições de máximo dentro de um período de rotação, como previsto pela equação (6.3.8) (as posições teóricas dos máximos estão representadas por linhas pontilhadas) na qual N representa o número de períodos de rotação.

Analisando os resultados exibidos na Figura 36-a, vê-se que as condições de máximo ocorrem sempre que a potência de RF é múltipla inteira da velocidade de rotação em torno do Ângulo Mágico, o que se encontra em perfeito acordo com as previsões teóricas.

Analisando a Figura 36-b, percebe-se a existência de duas condições de máximo para o experimento de $2t_r$ T_2 -recDIPSHIFT, sendo apenas uma delas prevista pela equação (6.3.8). A segunda oscilação pode ser decorrente da inomogeneidade do campo de RF , sendo que quando uma distribuição de campos de RF é considerada, o padrão de oscilações altera-se, surgindo oscilações adicionais como ilustrado na simulação em pontilhado na Figura 36-c. Assim sendo, tais condições de máximo adicionais não previstas pela teoria do Hamiltoniano Médio podem ser decorrentes de inomogeneidades no campo de RF , como também ser um efeito decorrente dos movimentos moleculares do grupo NH_3^+ (68) da L-Alanine.

Por fim, consideramos a concordância do experimento com a previsão teórica bem convincente, porém distribuições de campos de RF ao longo da amostra podem causar a descaracterização das oscilações previstas pela equação (6.3.8) e simulação ilustrada na Figura 34.

Finalizando, propomos o seguinte procedimento experimental para a otimização da eficiência do desacoplamento dipolar: para um sistema sem dinâmica molecular na região de sensibilidade do T_2 -recDIPSHIFT deve-se realizar um experimento análogo ao exibido na Figura 36, definindo experimentalmente as condições de máximo de intensidade. Feito isso, utilizando o desacoplamento dipolar LG com a mesma potência efetiva que a usada durante o desacoplamento CW , assim automaticamente garante-se que o desacoplamento homonuclear também terá máxima eficiência.

6.5.3 Sensibilidade das curvas de T_2 -recDIPSHIFT à sequência de desacoplamento dipolar

Previamente à compreensão da origem do comportamento anômalo do fim das curvas de *DIPSHIFT* e suas variantes, efetuamos testes relacionados à eficiência do desacoplamento dipolar homo e heteronuclear nas sequências de T_2 -rec*DIPSHIFT*. Para o desacoplamento dipolar heteronuclear, usamos os desacoplamentos *CW* e *SPINAL-64* (41); enquanto que para o desacoplamento dipolar homonuclear, utilizamos os desacoplamentos *LG* e *PMLG-9* (43).

A amostra utilizada foi o ácido Metil Malônico Deuterado, cuja estrutura pode ser vista na Figura 35-b. A amostra foi resfriada a -53°C a fim de não haver dinâmica molecular no regime intermediário nos experimentos realizados.

A Figura 37-a ilustra a intensidade do sinal do grupo CD do DMMA obtida no experimento de $4t_r$ T_2 -rec*DIPSHIFT* realizado à temperatura de -53°C , utilizando-se como desacoplamento dipolar homonuclear a técnica *LG* e como desacoplamento dipolar heteronuclear a técnica *CW* (quadrado) e *SPINAL-64* (círculo). Como pode ser notado, os resultados obtidos tanto utilizando-se *CW* quanto *SPINAL-64* foram análogos, sendo que resultados similares foram observados para os demais grupos químicos: CH_3 e COOD . O mesmo teste foi realizado usando *PMLG-9* como desacoplamento dipolar homonuclear, e os resultados foram análogos entre si novamente.

Uma vez constatado que o desacoplamento dipolar heteronuclear *CW* e *SPINAL-64* apresentavam eficiências similares, optou-se por utilizar *CW* nos experimentos que se seguem, uma vez que as simulações realizadas utilizam-se desse tipo de desacoplamento dipolar (sendo esse consideravelmente mais simples de ser simulado e de se realizar o cálculo analítico do Hamiltoniano Médio durante a evolução do sistema de spins).

Figura 37 – Comparação da eficiência de diversas técnicas de desacoplamento dipolar. Os experimentos foram realizados na amostra DMMA utilizando-se a sequência $4t_r T_2$ - *recDIPSHIFT*. a) Curva da intensidade do sinal como função de t_1 ($S(t_1)$) utilizando-se como desacoplamento dipolar homonuclear *LG* e como desacoplamento dipolar heteronuclear *CW* (quadrado) e *SPINAL-64* (círculos) b) $S(t_1)$ utilizando-se como desacoplamento dipolar heteronuclear *CW* e como desacoplamento dipolar homonuclear *LG* (quadrado) e *PMLG-9* (círculos). c) Simulação para diferentes sistemas de spins da intensidade do último ponto ($t_1 = 4t_r$) como função da potência de *RF* utilizando-se o *PMLG-9* como sequência de desacoplamento dipolar homonuclear. d) Simulação da intensidade do último ponto ($t_1 = 4t_r$) como função da potência de *RF* utilizando-se o *LG* como sequência de desacoplamento dipolar homonuclear. a) e b) $\nu_r = 5.4$ kHz e $\nu_{IH} = 83.3$ kHz. c) e d) $\nu_{IH} = 83.3$ kHz. As curvas experimentais foram normalizadas por $S(0)$ enquanto as simulações pela magnetização total esperada M_0 .

A Figura 37-b exibe a intensidade experimental obtida para o grupo CD do DMMA novamente utilizando-se o experimento $4t_r T_2$ -*recDIPSHIFT* realizado à temperatura de -53°C utilizando-se *CW* como desacoplamento dipolar heteronuclear, *LG* (quadrado) e *PMLG-9* (círculo) como desacoplamento dipolar homonuclear, com $\nu_{IH} = 83.3\text{kHz}$. Neste caso, observa-se que utilizando *LG* a intensidade normalizada final da curva volta a 1 enquanto que usando *PMLG-9* há uma perda de sinal para $t_1 \sim 4t_r$. Como o experimento foi feito a baixa temperatura (-53°C), o sistema não deveria apresentar dinâmica molecular sensível à técnica, de modo que a intensidade em $t_1 \sim 4t_r$ deveria voltar ao seu valor máximo. Assim sendo, verificou-se que para os parâmetros utilizados: $\nu_r = 5.4$ kHz e $\nu_{IH} = 83.3$ kHz, o *PMLG-9* mostrou-se menos eficiente do que o *LG*.

Tal perda de eficiência do *PMLG-9* pode ser explicada por meio dos mesmos argumentos desenvolvidos na subseção anterior, na qual verificamos que a técnica *CW* tem um máximo de eficiência quando se respeita relações entre ν_r e ν_{1H} .

A fim de comprovar essa hipótese, realizamos simulações nas quais foi estudada a intensidade do último ponto ($t_1 = 4t_r$) da curva de $4t_r$ T_2 -recDIPSHIFT como função da velocidade de rotação, utilizando-se tanto *PMLG-9* quanto *LG* como desacoplamento dipolar homonuclear.

A Figura 37-c exibe o resultado de uma das diversas simulações realizadas usando *PMLG-9*. Como se pode observar, para a potência de RF $\nu_{1H} = 83.3$ kHz a curva simulada exibe um máximo de intensidade em $\nu_r = 5.12$ kHz. Para essa velocidade de rotação, a seguinte relação torna-se válida:

$$\frac{4t_r}{T_{PMLG}} = n \quad (6.4.1)$$

Onde T_{PMLG} é o período de um ciclo do *PMLG-9*, o qual depende de ν_{1H} , e n é um número inteiro.

Esse resultado tem a mesma origem física do obtido na equação (6.3.8) a sequência de desacoplamento dipolar *PMLG-9* em média minimiza os efeitos da interação dipolar homonuclear a cada ciclo de período T_{PMLG} , de modo que quando o período sob o qual o sistema de spins evolui sob o *PMLG-9* (neste caso $4t_r$) for um múltiplo inteiro de T_{PMLG} , sua eficiência é máxima.

Por fim, verificou-se que a sequência *LG* é menos sensível a condições de sincronia entre a evolução do sistema de spins e o período do ciclo da sequência de desacoplamento *LG*, como ilustra a Figura 37-d na qual foi simulada a intensidade do sinal do último ponto ($t_1 = 4t_r$) para a curva de $4t_r$ T_2 -recDIPSHIFT como função da velocidade de rotação ν_r .

Assim sendo, novamente conclui-se que para o experimento de *DIPSHIFT* e suas variantes torna-se interessante respeitar as relações entre ν_{1H} e ν_r a fim de garantir a máxima eficiência das sequências de desacoplamento dipolar. Além disso, recomenda-se utilizar *LG* como desacoplamento dipolar homonuclear, uma vez que essa técnica mostra-se mais robusta a erros de sincronismo entre ν_r e ν_{1H} as quais podem levar a perda de intensidade do fim das

curvas de *DIPSHIFT*, que por sua vez pode ser erroneamente interpretada como um efeito de perda de coerência de tipo T_2 . Além disso, como já discutido, o desacoplamento dipolar *LG* tem a vantagem de ser menos sensível a distribuições de campos de *RF* ao longo da amostra.

Por fim, adotamos esse desacoplamento por também ser de mais fácil simulação e também de ser mais simples para o desenvolvimento do cálculo analítico do Hamiltoniano Médio anteriormente apresentado.

6.5.4 Estudo da dinâmica molecular do TMSI por T_2 -recDIPSHIFT

A fim de comparar a sensibilidade das técnicas T_2 -recDIPSHIFT e *DIPSHIFT* a taxas de movimentos moleculares, realizamos experimentos a diversas temperaturas utilizando o cristal orgânico TMSI, cuja estrutura química pode ser vista na Figura 35-c.

Como o processo dinâmico é termicamente ativado, variando-se a temperatura da amostra varia-se a taxa em que se processa o movimento molecular. Dessa forma, monitorando as curvas de *DIPSHIFT* e suas variantes como função da temperatura, pode-se estimar a taxa em que o movimento molecular se processa como função da temperatura através de simulações numéricas. Uma vez conhecido tal dependência, assumindo-se um processo do tipo Arrhenius pode-se então determinar a energia de ativação do processo dinâmico.

Observando os resultados obtidos através da técnica *DIPSHIFT* exibidos na Figura 38-a, nota-se que para baixas temperaturas ($T < 45^\circ\text{C}$), o que equivale a taxas de movimento lentas, as diferenças entre as curvas estão essencialmente em $t_1 \sim t_r$ devido a perda de intensidade decorrente de um efeito de perda de coerência. Ao passo que para temperaturas superiores as curvas passam a ser diferenciadas tanto através da região $t_1 \sim t_r$ quanto pela região $t_1 \sim t_r / 2$, devido à redução da constante de acoplamento dipolar decorrente dos movimentos moleculares no regime de dinâmica intermediário.

Um comportamento análogo pode ser observado nas curvas experimentais de $2t_r T_2$ -*recDIPSHIFT*, exibidos na Figura 38-b, onde é evidente os efeitos da amplificação da fase acumulada nas curvas de T_2 -*recDIPSHIFT*, sendo que as curvas tornam-se mais profundas e separadas, facilitando a determinação das taxas de movimento como função da temperatura através de programas de simulação.

Figura 38 – Experimentos realizados a diversas temperaturas na amostra TMSI a velocidade de rotação de 5kHz e potência de desacoplamento efetiva de 62.5kHz. a) Curvas experimentais obtidas via *DIPSHIFT* b) Curvas experimentais de $2t_r T_2$ -*recDIPSHIFT*.

Nas simulações numéricas, ilustradas como linhas contínuas nas Figura 38-(a,b), foi considerado apenas um grupo CH_3 com rápida permutação entre os prótons, realizando um movimento de rotação entre três sítios igualmente acessíveis correspondentes as posições dos grupos CH_3 no TMSI. Uma vez obtida a taxa de movimento (k) como função da temperatura, fizemos um gráfico de Arrhenius, no qual o tempo de correlação τ_c corresponde a $1/(3k)$. O resultado pode ser observado na Figura 39.

Figura 39 - Gráficos de Arrhenius dos tempos de correlação obtidos na Figura 38 com as correspondentes energias de ativação e também pontos experimentais obtidos por *LG-CPMAS*

As curvas obtidas em ambas as técnicas são praticamente idênticas, correspondendo a energias de ativação estimadas em 57 kJ/mol e 60 kJ/mol para a técnica *DIPSHIFT* e $2t_r$ T_2 -*recDIPSHIFT*, respectivamente. Tais resultados estão em concordância com os obtidos na referência (31), onde a técnica *LG-CPMAS* foi utilizada. Assim comprovamos a eficácia da técnica T_2 -*recDIPSHIFT* no estudo de movimentos moleculares no regime intermediário, ressaltando que tal técnica apresenta maior sensibilidade a movimentos com baixas amplitudes ou acoplamentos dipolares do que a técnica *DIPSHIFT* original, porém com a mesma janela de sensibilidade dinâmica.

6.6 Conclusões sobre o uso de T_2 -*recDIPSHIFT* para estudo de dinâmica molecular no regime intermediário

Nesta etapa do projeto foi implementada uma nova técnica de *RMN* para o estudo da dinâmica molecular no regime intermediário em sistemas de baixos acoplamentos dipolares ou pequenas amplitudes de movimento. Paralelamente a experimentos que visavam determinar os melhores parâmetros experimentais para a maior eficiência da sequência proposta, foram desenvolvidos programas de simulação numérica e cálculos analíticos a fim de interpretar quantitativamente vários dos resultados observados.

Como resultados relevantes, verificou-se que em experimentos com desacoplamentos dipolares deve-se fazer com que o tempo de evolução do sistema seja um múltiplo inteiro do tempo de ciclo da sequência de desacoplamento, caso contrário há uma decorrente perda da eficiência no desacoplamento dipolar utilizado. Mais especificamente, no caso do experimento de *DIPSHIFT* e suas variantes, isso pode levar a perda de intensidade tanto nos primeiros pontos da curva quanto nos últimos, acarretando em efeitos indesejáveis que podem levar à incorreta interpretação dos resultados experimentais. Também verificou-se que a

robustez do desacoplamento dipolar Lee – Goldburg a tempos de ciclo tornam esse ideal para experimentos de *DIPSHIFT* e suas variantes.

Além disso, simulações numéricas foram realizadas a fim de testar a sensibilidade da técnica proposta a diferentes parâmetros, tais como a geometria do movimento molecular, a taxa em que esse se processa, acoplamento dipolar etc.

Para demonstrar a eficiência da técnica proposta utilizou-se uma amostra modelo: o TMSI, cujos parâmetros dinâmicos tais como energia de ativação e geometria do movimento molecular são tidos como conhecidos. Nesse sistema modelo, foram realizados experimentos de *DIPSHIFT* e T_2 - *recDIPSHIFT* a fim de comparar suas eficiências. Os resultados obtidos mostraram a maior sensibilidade da técnica T_2 - *recDIPSHIFT* a movimentos moleculares tanto com taxas de movimento lentas (baixas temperaturas) quanto a taxas intermediárias (temperaturas mais elevadas) quando comparado com os resultados obtidos através da técnica original.

Por fim, este trabalho resultou na publicação de um artigo científico no periódico *Journal of Magnetic Resonance* (30).

7 Resultados 3: Nova aproximação analítica para experimentos de *SLF*

Neste capítulo apresentaremos uma nova aproximação analítica, baseada na aproximação de Anderson-Weiss, para a descrição de sinais de *RMN* em experimentos de *Separação de Campo Local (SLF)*, utilizando como exemplo a técnica *t_c-recDIPSHIFT* exposta no **Capítulo 6, Seção 6.2**.

7.1 Introdução

Comumente, o desenvolvimento de uma nova técnica de *RMN* vem acompanhado do desenvolvimento de métodos computacionais para a quantificação de parâmetros de interesse. No caso do estudo de reorientações de segmentos moleculares, métodos computacionais baseados em simulações numéricas tornam-se onerosos, pois esses resolvem numericamente a equação Estocástica de Liouville Von-Neumann (4.1.1), para levar em conta as interações spin-nucleares e movimentos moleculares, a fim de estimar a taxa de movimento ou geometria da reorientação molecular.

Nesses casos, torna-se interessante o desenvolvimento de alguma aproximação analítica para a quantificação dos resultados experimentais, pois além de cálculos analíticos serem de fácil implementação, são consideravelmente menos onerosos computacionalmente.

Neste capítulo apresentaremos uma nova aproximação analítica, com bases no formalismo de Anderson & Weiss (20), cuja teoria já foi apresentada no **Capítulo 4, Seção 4.2**. Tal aproximação será aplicável a experimentos de *SFL* (15, 29, 30), que utilizam o acoplamento dipolar heteronuclear como sonda do movimento molecular, tais como

DIPSHIFT e suas variantes. Abordaremos o caso específico do experimento de t_c -*recDIPSHIFT*, comparando as curvas obtidas usando a simulação numérica e a aproximação analítica, considerando diversas geometrias, taxas de movimento e tipos de grupos químicos.

Vale a pena ressaltar que escolhemos utilizar a técnica t_c -*recDIPSHIFT* devido ao fato de tal experimento virtualmente não apresentar efeitos de relaxação T_2 , como discutido anteriormente na **Seção 6.2**, sendo que essa característica virá a ampliar os limites de validade da aproximação analítica.

Por fim, faremos um teste experimental utilizando o cristal orgânico *TMSI* em forma de pó, cuja estrutura encontra-se ilustrada na Figura 13-b, comparando os resultados obtidos utilizando a dinâmica de spins e a aproximação analítica.

7.2 Considerações iniciais para simulações de curvas de t_c -*recDIPSHIFT*

Como abordagem inicial, tanto para o programa de Dinâmica de spins (Spinevolution (17)) quanto para a aproximação de AW, consideraremos que a evolução do sistema ocorre a partir do instante de tempo $t = 0$ mostrado na Figura 25-a, ou seja, em nossas simulações em $t = 0$ existe magnetização transversal de ^{13}C , não sendo simulada a forma de excitação. Além disso, restringiremos a evolução do sistema de spins de 0 a $Nt_r/2$, pois o restante da sequência de pulsos é projetada para refocalizar o deslocamento químico isotrópico, o qual não será considerado nas simulações.

Uma segunda consideração que adotaremos será o uso de pulsos π sem largura (pulsos delta), para simplificar as expressões a serem obtidas para o sinal de t_c -*recDIPSHIFT* utilizando o formalismo de AW, lembrando que no trabalho anterior (**Capítulo 6**), utilizando simulações de Dinâmica de Spins, em condições experimentais típicas demonstramos que

efeitos de pulsos finitos não alteram de forma relevante as curvas de *DIPSHIFT* e suas variantes.

Por fim, a terceira consideração que faremos é adotar a evolução livre da interação CH durante toda simulação, ou seja, em nossas simulações não será considerado explicitamente o uso de desacoplamento dipolar homonuclear, sendo que apenas consideraremos seu efeito no acoplamento dipolar (H-H e C-H), levando o último a um valor reescalado de 0.577, uma vez que consideraremos o uso de desacoplamento dipolar homonuclear Lee-Goldburg (42).

A última consideração pode soar muito drástica do ponto de vista experimental, pois estaremos desconsiderando a influência dos movimentos moleculares na eficiência do desacoplamento dipolar. Além disso, desconsideraremos interferências entre o uso de *MAS* e o desacoplamento dipolar, fenômeno já analisado no capítulo anterior e reportado em (30).

Porém, é uma abordagem inicial mais adequada, uma vez que compararemos as curvas de *t_c-recDIPSHIFT* obtidas via aproximação de AW e Dinâmica de Spins, sendo que o segundo método naturalmente considera tais efeitos caso seja levado em conta explicitamente o uso de desacoplamento dipolar, porém o formalismo de AW não considera os efeitos dos movimentos moleculares na eficiência do desacoplamento dipolar, como pode ser verificado na expressão da função de autocorrelação descrita na equação (4.2.44).

Assim sendo, como ponto de partida, adotaremos essas considerações para que a comparação das curvas obtidas pelos dois métodos seja mais justa. Em trabalhos futuros pretendemos analisar as diferenças observadas ao se considerar explicitamente o desacoplamento dipolar homonuclear.

7.3 Adaptação da aproximação de AW para descrever curvas de *t_c-recDIPSHIFT*

Na **Seção 4.2**, quando discutimos o uso da aproximação de AW para simular sinais de *RMN*, não especificamos a sequência de pulsos a qual ela se aplica. Note que em tal subseção, a contribuição dos campos de *RF* na função memória é uma função do tipo coseno:

$$\Phi_{RF}(\tau) = \cos((\omega_e - \omega_s)\tau) \quad (7.3.1)$$

Tal modulação é adequada caso seja aplicado campos de *RF* em ambos os canais, com as potências ω_e e ω_s .

Porém, observando a sequência de pulsos cujo sinal desejamos simular (Figura 25-a)), nota-se o uso de desacoplamento dipolar homonuclear no canal de ^1H e pulsos π no canal de ^{13}C . Assim sendo, temos de reformular o termo que leva em conta os campos de *RF*, a fim de calcular o sinal da curva de *t_c-recDIPSHIFT*.

Como discutido no subitem anterior, inicialmente não consideraremos explicitamente o uso de desacoplamento dipolar homonuclear, restando apenas considerar os efeitos dos pulsos π aplicados no canal do ^{13}C . A contribuição desses pulsos pode ser calculada pela função de autocorrelação (69):

$$K_{RF}(\tau) = \frac{\langle A_{ij}(t) A_{ij}(t+\tau) \rangle}{\langle A_{ij}(t) A_{ij}(t) \rangle} \quad (7.3.2)$$

Onde A_{ij} está associado aos operadores de spin $I_z S_x$, e a dependência temporal é decorrente da aplicação dos pulsos π . Note que o termo $I_z S_x$ remete à interação dipolar C-H, onde I é o operador de spin do ^1H , e S o operador de spin do ^{13}C . Além disso, utilizamos $I_z S_x$ ao invés de $I_z S_z$ devido ao fato de inicialmente ($t = 0$) considerarmos magnetização do ^{13}C no plano transversal (S_x). Assim sendo, a equação (7.3.2) pode ser reescrita como:

$$K_{RF}(\tau) = \frac{\langle u(t) I_z S_x u(t+\tau) I_z S_x \rangle}{\langle u(t) I_z S_x u(t) I_z S_x \rangle} = \frac{\langle u(t) u(t+\tau) \rangle}{\langle u(t) u(t) \rangle} = \langle u(t) u(t+\tau) \rangle \quad (7.3.3)$$

Sendo a função $u(t)$ definida da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
u(t) &= 1 && \text{para } t < \tau_1 \\
u(t) &= -1 && \text{para } \tau_1 < t < \tau_2 \\
u(t) &= 1 && \text{para } \tau_2 < t < \tau_3 \\
&\vdots \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{7.3.4}$$

Onde τ_k refere-se à posição temporal do k -ésimo pulso π da sequência $t_c\text{-recDIPSHIFT}$, lembrando que consideramos apenas o intervalo de 0 a $Nt_r/2$.

Assim, após Np pulsos de reacoplamento aplicados aos núcleos S (^{13}C), o sinal será dado por:

$$S(t > \tau_{Np}) = \exp \left[- \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \Phi_{MAS,\gamma}(t' - t'') u(t') u(t'') \right] \tag{7.3.5}$$

Sendo $\Phi_{MAS,\gamma}(\tau)$ a parte da função memória que leva em conta os efeitos de MAS e movimentos moleculares, que fora calculada na **Seção 4.2**:

$$\Phi_{MAS,\gamma}(\tau) = \left[\frac{2}{3} \cos(\omega_R \tau) + \frac{1}{3} \cos(2\omega_R \tau) \right] \left[M_2^{HT} + (M_2^{LT} - M_2^{HT}) \exp(-\tau / \tau_c) \right] \tag{7.3.6}$$

Efetuada-se os devidos cálculos, a partir da equação (7.3.5), obtemos a expressão final para o sinal $S(t)$: (61)

$$S(t > \tau_{Np}) = \exp \left\{ \begin{aligned} &M_2^{HT} \left[\frac{2}{3} F_{Np}(0, \omega_R, t) + \frac{1}{3} F_{Np}(0, 2\omega_R, t) \right] \\ &+ (M_2^{LT} - M_2^{HT}) \left[\frac{2}{3} F_{Np}(\Gamma, \omega_R, t) + \frac{1}{3} F_{Np}(\Gamma, 2\omega_R, t) \right] \end{aligned} \right\} \tag{7.3.7}$$

Sendo:

$$F_{Np}(\Gamma, n\omega_R, t) = \frac{1}{\Gamma^2 + (n\omega_R)^2} \left\{ \begin{aligned} &2 \sum_{j=1}^{Np} (-1)^j \left[h_-^{(n)}(\tau_j) - (-1)^{Np} h_-^{(n)}(t - \tau_j) \right] \\ &+ 4 \sum_{k>j}^{Np} (-1)^{k-j} h_+^{(n)}(\tau_j - \tau_k) - \Gamma t \\ &- (-1)^{Np} h_-^{(n)}(t) + (2Np + 1) \frac{\Gamma^2 - (n\omega_R)^2}{\Gamma^2 + (n\omega_R)^2} \end{aligned} \right\} \tag{7.3.8}$$

Onde:

$$h_{\pm}^{(n)}(t) = \frac{\exp(\pm \Gamma t)}{\Gamma^2 + (n\omega_R)^2} \left[\left(\Gamma^2 - (n\omega_R)^2 \right) \cos(n\omega_R t) \pm 2\Gamma n\omega_R \sin(n\omega_R t) \right] \tag{7.3.9}$$

Para o caso específico do experimento de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$, Np está relacionado ao fator de amplificação N (ou duração total da sequência, Nt_r), sendo:

$$Np = N - 1 \quad (7.3.10)$$

Além disso, como o *t_c-recDIPSHIFT* trata-se de um experimento de *SLF*, o sinal é uma função de dois parâmetros temporais: t e t_1 ($S(t, t_1)$). Como pode ser visto na Figura 25-a, onde o tempo t está associado à aquisição do sinal, enquanto t_1 está relacionado à posição dos pulsos π .

Tomemos como exemplo as simulações a serem apresentadas a seguir, onde são exibidos sinais de *t_c-recDIPSHIFT* para $N = 2$, calculados em $t = t_r$, considerando a aplicação de um pulso de reacoplamento ($Np = 1$), cuja posição temporal (t_1) varia de 0 a t_r . Dessa forma, o sinal calculado para os núcleos S (^{13}C) será uma função de t e t_1 , $S(t, t_1)$.

7.4 Uso da aproximação de AW para descrever curvas de *t_c-recDIPSHIFT* para um par de spins C-H

Iniciaremos o uso da aproximação de AW para descrever curvas de *t_c-recDIPSHIFT* em um sistema composto de um grupo CH separado por uma distância internuclear de 1.1Å ($\delta_{\text{CH}}/2\pi \sim 22.7\text{kHz}$), executando movimentos moleculares de 2 e 3 sítios, em um cone de abertura $\beta = 120^\circ$.

A velocidade de rotação em torno do Ângulo Mágico foi escolhida de modo a se obter curvas suaves de *t_c-recDIPSHIFT* utilizando o programa de Dinâmica de Spins, que em termos de largura espectral, como veremos na próxima subseção, corresponde a frequências de rotação da mesma ordem do acoplamento dipolar (largura de linha do padrão de pó dipolar do grupo químico em estudo). Assim sendo, a velocidade de rotação utilizada foi de 12kHz.

A Figura 40 mostra a comparação das curvas obtidas usando a aproximação analítica (linhas) e o programa Dinâmica de Spins (símbolos) para o $2t_r$ *t_c-recDIPSHIFT*, para um grupo CH executando um movimento de (a) 2 sítios (b) 3 sítios, como ilustrado no *inset*, com

um cone de abertura $\beta = 120^\circ$, para diversas taxas de movimento (sendo as mesmas taxas “simuladas” pelos dois métodos computacionais).

Para gerar as curvas por meio da aproximação de AW foi necessária a determinação dos segundos momentos da distribuição: M_2^{LT} e M_2^{HT} . Lembrando que M_2^{LT} corresponde ao segundo momento da distribuição de campos locais na ausência de movimentos moleculares, enquanto que M_2^{HT} corresponde ao segundo momento da distribuição de campos locais já no regime de rápidos movimentos moleculares, sendo esse dependente da geometria do movimento molecular.

Para determinar M_2^{LT} , utilizamos o valor teórico do segundo momento do espectro de pó dipolar do ^{13}C interagindo com um núcleo de ^1H (33). Nesse caso, o segundo momento M_2^{LT} é dado por:

$$M_2^{LT} = 40.66 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 \quad (7.4.1)$$

Tal valor de segundo momento não considera o uso de *LG*, de modo que para ser considerado o efeito de reescalonamento da interação CH (explicitamente considerado no programa Dinâmica de Spins), teoricamente o segundo momento da equação (7.4.1) deveria ser multiplicado por $(0.577)^2$, uma vez que $M_2^{LT,HT} \propto \delta_{CH}^2$.

Porém verificamos por meio de um vasto conjunto de curvas geradas pela aproximação de AW (não ilustrado), que a curva de $2t_r$ *t_c-recDIPSHIFT* em regime rígido ($k = 1\text{Hz}$) que mais se aproximava da simulação numérica (utilizando como critério o desvio médio quadrático mínimo) era a curva que usava um fator de escala de $(0.65)^2$ ao invés do teórico $(0.577)^2$.

Para o caso de rápido movimento molecular: (a) $k = 200\text{kHz}$, (b) $k = 500\text{kHz}$, utilizando o padrão de pó dipolar simulado para cada geometria de movimento, determinamos os valores teóricos de M_2^{HT} :

$$\begin{aligned} (a) \quad M_2^{HT} &= 17.80 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 \\ (b) \quad M_2^{HT} &= 63.85 \cdot 10^6 (\text{rad} / \text{s})^2 \end{aligned} \quad (7.4.2)$$

Novamente ressaltamos que tais valores ainda não levam em conta o efeito de reescalonamento da interação dipolar CH devido ao uso de *LG*.

A fim de determinar o melhor fator de escala para reproduzir as curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT*, tal qual foi feito para M_2^{LT} , simulamos diversas curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT* no regime rápido, isto é (a) 200kHz e (b) 500kHz, variando o fator de escala para M_2^{HT} , comparando o desvio quadrático médio de tais curvas com respeito à curva obtida pela Dinâmica de Spins. Os melhores resultados obtidos foram: (a) $(0.60)^2$; (b) $(0.574)^2$

Assim sendo, os valores para os segundo momentos $(\text{rad/s})^2$ efetivamente usados nas simulações exibidas na Figura 40 foram:

$$\begin{aligned} (a) \quad M_2^{LT} &= (0.65)^2 40.66 \cdot 10^8 & M_2^{HT} &= (0.60)^2 17.80 \cdot 10^8 \\ (b) \quad M_2^{LT} &= (0.65)^2 40.66 \cdot 10^8 & M_2^{HT} &= (0.574)^2 63.85 \cdot 10^6 \end{aligned} \quad (7.4.3)$$

A origem da discrepância dos fatores de escala para o segundo momento com respeito ao valor teórico $(0.577)^2$, utilizando-se desacoplamento *LG*, será abordada na **Subseção 7.4.1**.

Uma vez determinado os valores de M_2^{LT} e M_2^{HT} (para as duas geometrias de movimento simuladas), simulamos as demais curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT*, considerando diversas taxas de movimento, tal qual ilustrado na Figura 40.

Figura 40 – Comparação entre as curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT* como função da taxa de movimento (k) utilizando o programa Dinâmica de Spins (símbolos) e a aproximação de AW (linhas). a) Curvas obtidas para um grupo CH executando um movimento molecular entre dois sítios acessíveis, como ilustrado no inset com $\beta = 120^\circ$. b) Curvas obtidas para um grupo CH executando um movimento molecular entre três sítios acessíveis, como ilustrado no inset com $\beta = 120^\circ$. $\nu_r = 12\text{kHz}$, $\delta_{CH} = 22.7\text{kHz}$, fator de escala teórico na interação dipolar de 0.577 (*LG*).

Um primeiro fato relevante a ser frisado é que as curvas obtidas pela aproximação de AW (linhas) concordam com as obtidas pela Dinâmica de Spins (símbolos) em todo intervalo simulado, o que não ocorre para simulações de *DIPSHIFT* original (52), onde o intervalo de validade da aproximação de AW limita-se a pequenos valores de t_1/t_r (~ 0.3).

No caso do *DIPSHIFT*, o limite de validade está associado essencialmente à falha da aproximação do campo local por uma Gaussiana (descartando momentos de maior ordem do que M_2). Com o aumento de t_1 , momentos de maior ordem passam a contribuir de forma mais significativa para a relaxação do sinal, de modo que a aproximação de AW falha a reproduzir efeitos de T_2 .

Porém, para o t_c -*recDIPSHIFT*, o fenômeno de T_2 virtualmente não comparece nas curvas, tal qual discutido na **Seção 6.2**. Além disso, a amplificação da fase acumulada permite que utilizemos maiores velocidades de rotação do que o experimento de *DIPSHIFT*, resultando em uma maior fidelidade da aproximação Gaussiana em descrever a distribuição de campos locais.

Comparando os resultados obtidos nas Figura 40-(a,b), vemos que para um movimento de três sítios (b) as curvas obtidas via aproximação de AW tornam-se ainda mais similares às obtidas pela Dinâmica de Spins, fato esse explicável tendo-se em vista que na teoria de AW assume-se um processo de difusão em um cone (esta é uma consideração extra para usar AW em movimentos anisotrópicos, já que a teoria original assume difusão isotrópica).

Assim sendo, como processos dinâmicos com mais de dois sítios acessíveis tornam-se mais próximos à aproximação de difusão em um cone, consequentemente a aproximação de AW torna-se mais apurada. Além disso, a geometria do movimento molecular simulado na Figura 40-b torna a distribuição de campos locais mais suave do que o a geometria do movimento molecular simulado na Figura 40-a (efeito observado no espectro simulado em regime rápido, porém não mostrado aqui), consequentemente a aproximação de AW torna-se mais apurada para aquele caso, uma vez que o alicerce a aproximação de AW é assumir uma distribuição de campos locais Gaussiana.

A seguir discutiremos a origem da discrepância entre os fatores de escala utilizados para considerar o uso de desacoplamento dipolar *LG*.

7.4.1 Relação entre velocidade de rotação e validade da aproximação Gaussiana para a distribuição de campos locais

Como já abordado na literatura (26, 61), o uso da rápida rotação em torno do Ângulo Mágico torna ainda mais apurada a aproximação Gaussiana para a distribuição de campos locais. Pois com a rápida rotação, o espectro dipolar sob *MAS* obtido segundo a aproximação Gaussiana torna-se mais semelhante ao obtido pelo cálculo exato (programa Dinâmica de Spins).

Como mostraremos a seguir, isso explica os desvios do fator de escala nos segundos momentos da distribuição de campos locais utilizados nas simulações de AW presentes na Figura 40: espera-se que o fator de escala seja igual ao teórico $(0.577)^2$ na condição em que a frequência de *MAS* seja muito superior ao acoplamento dipolar (largura de linha da distribuição de campos locais), de modo que a aproximação Gaussiana passa a ser apurada.

A fim de comprovar a afirmação anterior, realizamos simulações numéricas e cálculos analíticos baseados na aproximação de AW, para gerar os espectros dipolares de um grupo CH rígido, sob o efeito da rápida rotação em torno do Ângulo Mágico. Além disso, para cada frequência de rotação simulada, simulamos curvas de $2t_r t_c\text{-recDIPSHIFT}$ utilizando o fator de escala teórico $(0.577)^2$ para o segundo momento da distribuição de campos locais em rede rígida. A Figura 41 exibe os resultados obtidos.

Como pode ser observado na Figura 41-(a-c), com o aumento progressivo da frequência de *MAS*, o número e intensidade das bandas laterais do espectro dipolar tornam-se menores, de modo que o espectro Gaussiano torna-se mais apurado para a descrição da distribuição de campos locais com o incremento da frequência de *MAS*, tornando-se praticamente indistinguível do espectro dipolar na Figura 41-c, quando ν_r (30kHz) supera consideravelmente a largura de linha do padrão de pó dipolar ($\delta_{CH} \sim 22\text{kHz}$).

Como a aproximação Gaussiana torna-se mais precisa com o incremento Da frequência de *MAS*, isso se reflete nas curvas de $2t_r t_c\text{-recDIPSHIFT}$ (*insets* Figura 41-(a-c)),

onde com o aumento da frequência de *MAS* as curvas de $2t_r$ *t_c-recDIPSHIFT* obtidas por meio da aproximação de AW aproximam-se das curvas obtidas por meio da Dinâmica de Spins.

Assim comprovamos que quando a frequência de *MAS* é suficientemente elevada, o fator de escala teórico $(0.577)^2$, decorrente do uso de desacoplamento *LG*, torna-se adequado para gerar curvas de *t_c-recDIPSHIFT* pela aproximação de AW.

Figura 41 - Espectros dipolares de ^{13}C para um par de spins C-H interagindo dipolarmente como função da frequência de rotação em torno do Ângulo Mágico. a) $\nu_r = 6\text{kHz}$. b) $\nu_r = 12\text{kHz}$. c) $\nu_r = 30\text{kHz}$. As linhas sólidas representam o espectro obtido utilizando-se o programa Dinâmica de Spins, as linhas pontilhadas representam o espectro Gaussiano, obtido pela aproximação de AW. Os *insets* mostram a comparação entre as curvas de $2t_r$ *t_c-recDIPSHIFT* obtidas pelo programa Dinâmica de Spins (símbolos) e Aproximação de AW (linhas) utilizando-se o fator de escala teórico $(0.577)^2$ para M_2^{LT} . d) Curvas de $2t_r$ *t_c-recDIPSHIFT* para grupo CH rígido, com $\nu_r = 12\text{kHz}$, utilizando-se o programa Dinâmica de Spins (símbolos) e aproximação de AW (linha) porém utilizando-se um fator de escala de $(0.65)^2$ para M_2^{LT} .

Além disso, fica explicado também o motivo do fator de escala se aproximar do teórico no regime de movimento rápido, como visto no contexto da Figura 40, onde os fatores de escala são dados pela equação (7.4.3): o movimento molecular leva a uma redução adicional do acoplamento dipolar, consequentemente em uma redução da largura de linha do

espectro dipolar, contribuindo para tornar a aproximação Gaussiana mais apurada para descrever o espectro dipolar. Obviamente tal efeito é dependente da geometria do movimento, como também pode ser constatado no contexto da Figura 40 e equação (7.4.3), onde o movimento de três sítios acessíveis (b) leva a uma maior redução do acoplamento dipolar (M_2^{HT}), conseqüentemente o fator de escala utilizado para M_2^{HT} fica mais próximo ao teórico do que no caso de dois sítios (a).

Porém, com o aumento da frequência de *MAS*, ocorre a redução do acoplamento dipolar CH, resultando em curvas de $2t_r$ *t_c-recDIPSHFIT* menos profundas, que acarreta em perda de sensibilidade à dinâmica molecular, como já descrito no **Capítulo 6**.

Uma forma de contornar esse problema é utilizar maiores fatores de amplificação, por exemplo $N = 4, 6$. Uma outra forma é utilizar frequências de *MAS* moderadas, de modo a se observar curvas de *t_c-recDIPSHIFT* suaves, tal qual ilustrado na Figura 41 - b, e ajustar o fator de escala para os segundos momentos de modo a se obter uma boa concordância entre a simulação numérica e o cálculo analítico das curvas de *t_c-recDIPSHIFT* em rede rígida.

Tal procedimento foi o adotado nas simulações presentes na Figura 40 e na Figura 41-d, a qual mostra que mesmo usando uma frequência de *MAS* intermediária (12kHz) (Figura 41-b), pode-se ajustar o fator de escala dos segundos momentos dos campos locais (no presente caso M_2^{LT}) de modo que a curva de $2t_r$ *t_c-recDIPSHFIT* obtida pela aproximação de AW volta a concordar com a curva obtida via Dinâmica de Spins.

É interessante frisar que esse desvio do fator de escala com relação ao teórico, por exemplo para os resultados exibidos na Figura 40-a, onde foi usado $(0.65)^2$ para M_2^{LT} e $(0.60)^2$ para M_2^{HT} não prejudicam a quantificação das curvas de *t_c-recDIPSHIFT*, de modo que pudemos determinar com precisão as demais taxas de movimento utilizando a aproximação de AW, como mostra os dados da Figura 40-(a,b).

7.5 Uso da aproximação de AW para descrever curvas de t_c -*recDIPSHIFT* de grupos CH_2 e CH_3

A seguir apresentaremos curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT* obtidas via simulação numérica e cálculo analítico. Para os grupos CH_2 e CH_3 foi usado uma distância internuclear de 1.1Å entre C-H. Para o CH_2 o ângulo de ligação (H-C-H) foi de 109°, enquanto que para o grupo CH_3 foi usado a geometria do grupo metil da molécula de *Dimethyl Sulfone* (DMS), cuja estrutura química e geometria de movimento pode ser observado no *inset* Figura 42-b.

Para as simulações de Dinâmica de Spins, a interação dipolar CH foi escalada por um fator (0.577), simulando o efeito do uso de desacoplamento dipolar LG; além disso as interações dipolares homonucleares H-H foram escaladas a 0, simulando um desacoplamento dipolar homonuclear ideal.

A Figura 42 mostra a comparação das curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT* obtidas usando-se o programa Dinâmica de Spins (símbolos) e aproximação de AW (linhas) para diversas taxas de movimento para (a) um grupo CH_2 simulando o movimento planar de três sítios tal qual ilustrado no *inset*; (b) um grupo CH_3 simulando o movimento de dois sítios acessíveis com a geometria de movimento do DMS, sendo considerada a rápida permuta entre os Hidrogênios pertencentes ao grupo metila. Os parâmetros utilizados para as simulações podem ser vistos na legenda.

Como pode ser observado na Figura 42-a, a aproximação de AW falha em descrever as curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT* (obtidas via cálculo numérico) para taxas superiores a 3kHz, sendo que o limite de validade da aproximação de AW reduz com o incremento da taxa de movimento molecular. O mesmo fenômeno foi observado para um movimento planar de um grupo CH_2 de 2 sítios acessíveis com amplitude de 90° (não mostrado). Um comportamento similar, é observado para o grupo CH_3 , como pode ser observado na Figura 42-b.

Na próxima subseção abordaremos as razões que levam a aproximação de AW a ser eficiente para pares de spins SI (CH), porém falha em sistemas com mais spins SI_n (CH_2 , CH_3).

Figura 42 - Comparação entre as curvas de $2t_r t_c$ -recDIPSHIFT como função da taxa de movimento (k) utilizando-se o programa Dinâmica de Spins (símbolos) e a aproximação de AW (linhas). a) Grupo CH_2 simulando um movimento de três sítios acessíveis ao longo de um plano, com $\nu_r = 16\text{kHz}$, $M_2^{\text{LT}} = 33.27 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$ e $M_2^{\text{HT}} = 6.30 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$. b) Grupo CH_3 simulando um movimento de 2 sítios tal qual a geometria de movimento do DMS, com $\nu_r = 9\text{kHz}$, $M_2^{\text{LT}} = 3.32 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$ e $M_2^{\text{HT}} = 1.45 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$.

7.5.1 Distribuição de campos locais para grupos CH_n dinâmicos e suas aproximações Gaussianas

Verificamos pelas simulações anteriores, que a aproximação de AW para grupos CH executando diferentes geometrias de movimento é precisa para toda curva de $2t_r t_c$ -recDIPSHIFT e $4t_r t_c$ -recDIPSHIFT (não mostrado), ao passo que ao adicionarmos mais spins, simulando, por exemplo, um grupo CH_2 ou mesmo um grupo CH_3 , as curvas obtidas pela aproximação de AW deixam de concordar com as obtidas por Dinâmica de Spins.

Como discutido anteriormente, uma das principais considerações envolvidas na aproximação de AW é assumir uma distribuição Gaussiana para os campos locais. Assim sendo, neste item abordaremos a precisão dessa aproximação, comparando o espectro de ^{13}C obtidos por um método analítico exato (a ser discutido na **Seção 7.6**) com os obtidos pela aproximação Gaussiana. Faremos essa análise para os diferentes sistemas (CH , CH_2 e CH_3 executando movimentos de 2 e 3 sítios).

Para simular os espectros de ^{13}C , sem o uso de MAS nem desacoplamentos dipolares, ou seja, para se obter o padrão de pó dipolar do ^{13}C nos diferentes sistemas, utilizamos o método de média no pó ASG (iniciais dos criadores do método, Alderman, Solum e Grant) (70) para o grupo CH e ZCW (iniciais dos criadores do método, Zaremba, Conroy e Wolfsberg) (71) para os grupos CH_2 e CH_3 , sendo necessárias 53628 orientações para o primeiro e 514229 para os dois últimos casos. Vale a pena ressaltar que os espectros obtidos não levam em conta nenhum fator de escala na interação dipolar, porém apresentam uma função de *broadening* Gaussiana, cuja origem será discutida na **Subseção 7.6.1**.

A Figura 43, a Figura 44 e a Figura 45 comparam o espectro dipolar com o espectro Gaussiano para um grupo CH, CH_2 e CH_3 , respectivamente, no regime rígido e no regime de movimento rápido, sendo que a taxa de movimento é considerada infinita nessas simulações.

Figura 43 – Comparações entre o padrão de pó dipolar de ^{13}C (linhas contínuas) e aproximação Gaussiana (linhas tracejadas), para um sistema ^{13}C - ^1H acoplado dipolarmente. a) Sistema rígido, $M_2^{\text{LT}} = 40.77 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$. b) Sistema executando movimento de 2 sítios, de amplitude de 120° com taxa de movimento infinita, $M_2^{\text{HT}} = 17.89 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$. Para ambos os casos, uma função Gaussiana de *broadening* foi usada para o cálculo do espectro dipolar, com desvio padrão (σ) de 500Hz.

Para os espectros dipolares no regime rígido, vemos que o espectro dipolar do CH_2 (Figura 44-a) apresenta comportamento mais próximo de monomodal, enquanto que o mesmo não pode ser afirmado para os demais espectros em regime rígido. Em virtude do comportamento monomodal do padrão de pó dipolar, a aproximação Gaussiana para o espectro dipolar para o grupo CH_2 apresenta a melhor fidelidade quando comparada com os demais casos (Figura 43-a e Figura 45-a).

Analisando a Figura 43, vemos que o movimento molecular suaviza o espectro dipolar, tornando-o mais monomodal, conseqüentemente a aproximação Gaussiana fica mais apurada, tal qual discutido na **Seção 7.4**.

Porém o mesmo não é verdadeiro para o caso do grupo CH_2 executando um movimento molecular planar de 3 sítios, tal qual pode ser observado na Figura 44, onde o movimento molecular leva ao surgimento de um pico estreito somado a uma linha de fundo larga, caracterizando um comportamento bimodal.

Nesse caso a aproximação Gaussiana falha dramaticamente em descrever a distribuição de campos locais, acarretando na pobre concordância entre as curvas de t_c -*recDIPSHIFT* obtidas via Dinâmica de Spins e aproximação de AW.

Figura 44 – Comparações entre o padrão de pó dipolar de ^{13}C (linhas contínuas) e aproximação Gaussiana (linhas tracejadas), para um sistema CH_2 acoplado dipolarmente. a) Sistema rígido, $M_2^{\text{LT}} = 81.22 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$. b) Sistema executando movimento planar de 3 sítios, com taxa de movimento infinita, $M_2^{\text{HT}} = 20.38 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$. Para ambos os casos, uma função Gaussiana de *broadening* foi usada para o cálculo do espectro dipolar, com desvio padrão (σ) de 500Hz.

Por fim, analisando a Figura 45, vemos que para o caso do grupo CH_3 executando diferentes geometrias de movimento, com (b) 2 e (c) 3 sítios acessíveis, novamente o movimento molecular favorece a aproximação Gaussiana.

Além disso, vemos que a geometria do movimento molecular desempenha papel relevante na fidelidade da aproximação Gaussiana para os campos locais. Por exemplo, comparando os padrões dipolares de um mesmo grupo químico CH_3 , para as geometrias de movimento do DMS e do TMSI, Figura 45-(b,c) respectivamente, vemos que a geometria de movimento do TMSI resulta em um espectro aproximadamente monomodal (a aproximação

Gaussiana é apreciavelmente precisa), ao passo que para a geometria de movimento do DMS observa-se um espectro nitidamente bimodal (a aproximação Gaussiana é imprecisa).

Figura 45 – Comparação entre o padrão de pó dipolar de ^{13}C (linhas contínuas) e aproximação Gaussiana (linhas tracejadas), para um sistema CH_3 acoplado dipolarmente, sendo considerada a rápida permutação entre Hidrogênios. a) Sistema rígido, $M_2^{\text{LT}} = 12.24 \cdot 10^8 \text{ (rad/s)}^2$. b) Sistema executando movimento de 2 sítios com taxa de movimento infinita, simulando a geometria de movimento do DMS, cuja estrutura pode ser vista no *inset*, $M_2^{\text{HT}} = 45.01 \cdot 10^7 \text{ (rad/s)}^2$. c) Sistema executando movimento de 3 sítios com taxa de movimento infinita, $M_2^{\text{HT}} = 15.11 \cdot 10^7 \text{ (rad/s)}^2$. Para todos os casos, uma função Gaussiana de *broadening* foi usada para o cálculo do espectro dipolar, com desvio padrão de 500Hz.

Assim sendo, concluímos que a aproximação de AW é precisa em descrever curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ para grupos CH e falha para grupos CH_2 e CH_3 devido à fidelidade da aproximação Gaussiana na descrição do campo dipolar local, sendo essa mais fiel para o primeiro caso, enquanto falha para os demais (Figura 44-b e Figura 45-(a,b)).

Um fato interessante a ser frisado, é que mesmo quando a aproximação Gaussiana aparentemente descreve de forma satisfatória o espectro dipolar do grupo CH_3 executando rápidos movimentos moleculares com a geometria do TMSI (Figura 45-c), essa ainda falha em descrever o campo local do sistema em regime rígido (Figura 45-a), consequentemente as

curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ obtidas pela aproximação de AW não concordam com as curvas obtidas pelo programa Dinâmica de Spins (não ilustrado), apresentando comportamento similar ao ilustrado para um grupo CH_3 executando movimentos moleculares de 2 sítios com geometria do DMS, resultados exibidos na Figura 42-b. Tal sistema será abordado novamente na **Seção 7.8**, onde apresentaremos resultados experimentais e computacionais, nos quais tal problema foi solucionado.

A fim de obter aproximações de campo local mais precisas, especialmente nos cenários desfavoráveis onde a geometria do movimento molecular leva a padrões de pó tais quais o observado na Figura 44-b, na próxima seção introduziremos uma nova metodologia para a aproximação da distribuição de campos locais, baseada no trabalho de Terao e colaboradores (72).

7.6 Decomposição do padrão de pó dipolar de um grupo CH_n em 2^n componentes

Nas seções anteriores presentes neste capítulo, quando abordamos a aproximação de AW para obter as curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$, sempre utilizamos os segundos momentos (M_2^{LT} e M_2^{HT}) baseados no padrão de pó dipolar do sistema em estudo. Porém, é evidente que esse método falhará sempre que a geometria do movimento molecular for tal que o padrão de pó obtido no regime de rápido movimento apresentar uma linha estreita e intensa e outra larga e de pequena amplitude, como foi o caso do grupo CH_2 executando um movimento molecular planar de 3 sítios (Figura 44-b), pois a aproximação Gaussiana falha dramaticamente em descrever as características da distribuição de campos locais.

Também verificamos que mesmo quando a geometria do movimento molecular é tal que o espectro obtido em regime rápido é monomodal, como o caso do grupo CH_3 executando a geometria de movimento do TMSI (Figura 45-c), a aproximação de AW falha na descrição

das curvas de *t_c-recDIPSHIFT*, podendo isto estar associado à fidelidade da aproximação Gaussiana para a distribuição de campos locais no regime rígido.

A fim de compreender a origem dos comportamentos bimodais e monomodais discutidos anteriormente, estudaremos como o campo dipolar de um grupo CH_N é composto, apresentaremos um método analítico proposto por Terao e colaboradores (72), que realiza o cálculo exato do padrão de pó dipolar de um grupo SI_n, subdividindo o espectro dipolar em 2ⁿ componentes oriundas das 2ⁿ configurações de spin dos núcleos I.

Um ponto importante a ser salientado é que o método de decomposição espectral é sensível à geometria do movimento molecular, sendo possível simular espectros (e sua decomposição) de sistemas rígidos e com rápido movimento molecular (taxa infinita). Assim sendo, além de decompor o espectro em 2ⁿ componentes, é possível verificar como cada uma das componentes é afetada pela geometria do movimento molecular.

7.6.1 O formalismo de Terao para a decomposição do campo local

Nesta subseção apresentaremos o método analítico exato para o cálculo do espectro dipolar de grupos CH_n. Tal método foi originalmente proposto para calcular espectros dipolares em experimentos de *Switching-angle Sample Spinning* (SASS) (73). Assim, tal método considera o uso de rotação da amostra. A adaptação para se obter padrões de pó dipolares (sem uso de MAS) é imediata, porém para mantermos a generalidade do método, faremos essa adaptação em um último momento.

Primeiramente mostraremos como calcular a contribuição espectral de uma dada configuração *k* dos *n* spins I. Para isso, iniciemos esta subseção reescrevendo o Hamiltoniano secular da interação dipolar heteronuclear (equação (2.3.6)) em termos dos tensores esféricos:

$$\bar{H}_{IS}^{(0)} = S_{rf} \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{i=1}^n D_{20}^{(i)}(t) I_{zi} S_z \quad (7.6.1)$$

Onde $D_{20}(t)$ é um tensor esférico dependente do tempo devido ao uso de *MAS*, S_{rf} é um fator de escala devido ao uso de desacoplamento dipolar homonuclear e a soma é feita sobre todos os n núcleos I (^1H).

A frequência de transição para uma configuração de spins k dos n spins I é descrita por:

$$\omega_k(t) = S_{rf} \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{i=1}^n D_{20}^{(i)}(t) m_i^{(k)} \quad (7.6.2)$$

Onde $m_i^{(k)}$ é o número quântico magnético do i -ésimo spin na configuração k . Utilizando uma transformação unitária $R(\omega_r t, \theta, 0)$, podemos reescrever o tensor esférico $D_{20}^{(i)}(t)$ em termos das componentes dos tensores $D_{2q}^{(i)}$ no sistema de coordenadas do rotor:

$$D_{20}^{(i)}(t) = \sum_{q=-2}^2 D_{2q}^{(i)} \exp(-i\omega_r t q) d_{q0}^{(2)}(\theta) \quad (7.6.3)$$

Nesse sistema de coordenadas, o tensor torna-se independente do tempo; ω_r é a frequência angular de *MAS*, θ o ângulo entre o eixo de rotação e o campo externo principal e $d_{pq}^{(k)}(\theta)$ matriz reduzida de rotação.

Assim pode-se reescrever a equação (7.6.2) em termos dos tensores expressos no sistema de coordenadas do rotor. Dessa forma, pode-se dividir a frequência de ressonância $\omega_k(t)$ em duas partes:

$$\omega_k(t) = \bar{\omega}_k + \omega_k^*(t) \quad (7.6.4)$$

Sendo a primeira independente do tempo ($q = 0$) e a outra parte dependente do tempo ($q \neq 0$) com $\exp(\pm i\omega_r t)$ e $\exp(\pm 2i\omega_r t)$, a qual é responsável pelos ecos rotacionais e bandas laterais no espectro. Como estamos interessados em obter padrões de pó, isto é, sem o uso da rotação em torno do ângulo mágico ($\omega_r = 0$), podemos descartar o termo com dependência temporal.

A parte estacionária é dada por:

$$\bar{\omega}_k = S_{rf} S_\theta \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{i=1}^n D_{20}^{(i)} m_i^{(k)} \quad (7.6.5)$$

Onde S_θ é o fator de escala devido ao uso de *MAS*, expresso por:

$$S_\theta = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (7.6.6)$$

Sendo igual à unidade, uma vez que não consideraremos o uso de *MAS*.

Por fim, podemos expressar os tensores no sistema de coordenadas do cristal:

$$D_{20}^{(i)} = \sum_{q=-2}^2 \tilde{D}_{2q}^{(i)} \exp(-i\alpha q) d_{q0}^{(2)}(\beta) \quad (7.6.7)$$

Onde $\tilde{D}_{2q}^{(i)}$ são os tensores esféricos no sistema de coordenadas do cristal, sendo (α, β, γ) os ângulos de Euler envolvidos na transformação do sistema do cristal para o do rotor.

O ponto essencial do método proposto por Terao e colaboradores é a introdução de um tensor esférico efetivo $\tilde{A}_{rq}^{(k)}$ no sistema do cristal, definido por:

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{00}^{(k)} &= S_{rf} \sum_{i=1}^n \tilde{D}_{00}^{(i)} m_i^{(k)} \\ \tilde{A}_{1q}^{(k)} &= 0 \\ \tilde{A}_{2q}^{(k)} &= S_{rf} S_{\theta} \sum_{i=1}^n \tilde{D}_{2q}^{(i)} m_i^{(k)} \end{aligned} \quad (7.6.8)$$

Dessa forma, pode-se reescrever a equação (7.6.5):

$$\bar{\omega}_k = \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{q=-2}^2 \tilde{A}_{2q}^{(k)} \exp(-i\alpha q) d_{q0}^{(2)}(\beta) \quad (7.6.9)$$

Lembrando da relação entre tensores esféricos e cartesianos:

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{00}^{(k)} &= -\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \left(\tilde{A}_{xx}^{(k)} + \tilde{A}_{yy}^{(k)} + \tilde{A}_{zz}^{(k)} \right) \\ \tilde{A}_{10}^{(k)} &= -\left(\frac{i}{\sqrt{2}}\right) \left(\tilde{A}_{xy}^{(k)} - \tilde{A}_{yx}^{(k)} \right) \end{aligned} \quad (7.6.10)$$

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{1\pm 1}^{(k)} &= -\frac{1}{2} \left\{ \tilde{A}_{zx}^{(k)} - \tilde{A}_{xz}^{(k)} \pm i \left(\tilde{A}_{zy}^{(k)} - \tilde{A}_{yz}^{(k)} \right) \right\} \\ \tilde{A}_{20}^{(k)} &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left\{ \tilde{A}_{zz}^{(k)} - \left(\frac{1}{3}\right) \left(\tilde{A}_{xx}^{(k)} + \tilde{A}_{yy}^{(k)} + \tilde{A}_{zz}^{(k)} \right) \right\} \\ \tilde{A}_{2\pm 1}^{(k)} &= \mp \frac{1}{2} \left\{ \tilde{A}_{xz}^{(k)} + \tilde{A}_{zx}^{(k)} \pm i \left(\tilde{A}_{yz}^{(k)} + \tilde{A}_{zy}^{(k)} \right) \right\} \\ \tilde{A}_{2\pm 2}^{(k)} &= \frac{1}{2} \left\{ \tilde{A}_{xx}^{(k)} - \tilde{A}_{yy}^{(k)} \pm i \left(\tilde{A}_{xy}^{(k)} + \tilde{A}_{yx}^{(k)} \right) \right\} \end{aligned} \quad (7.6.11)$$

Pode-se diagonalizar os tensores cartesianos efetivos, encontrando os valores principais $A_{11}^{(k)}, A_{22}^{(k)}$ e $A_{33}^{(k)}$. Uma vez conhecidos esses tensores, podemos reexpressar a equação (7.6.9) em termos deles, através da transformação $R(\alpha', \beta', \gamma')$ que relaciona o sistema de eixos principal com o do cristal:

$$\bar{\omega}_k = \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{p,q=-2}^2 \hat{A}_{2p}^{(k)} \exp(-i\alpha' p) d_{pq}^{(2)}(\beta') \exp\{-i(\alpha + \gamma')q\} d_{q0}^{(2)}(\beta) \quad (7.6.12)$$

No caso de haver movimentos moleculares, podemos reexpressar a equação (7.6.9) considerando a existência de L sítios acessíveis. Para isso, inicialmente calculamos o valor médio do tensor no sistema do cristal, considerando os L -sítios acessíveis:

$$\left\langle \tilde{A}_{2q}^{(k)} \right\rangle = \frac{1}{L} \sum_{p=-2}^2 \sum_{is=1}^L \hat{A}_{2p}^{(k)} \exp(-i\alpha'_{is,k} p) d_{pq}^{(2)}(\beta'_{is,k}) \exp(-i\gamma'_{is,k} q) \quad (7.6.13)$$

Note que ao assumirmos esse tensor médio, implicitamente estamos considerando que o movimento molecular ocorre a uma taxa de movimento infinita. Substituindo essa expressão na equação (7.6.9):

$$\bar{\omega}_k = \sqrt{\frac{2}{3}} \sum_{q=-2}^2 \left\langle \tilde{A}_{2q}^{(k)} \right\rangle \exp(-i\alpha q) d_{q0}^{(2)}(\beta) \quad (7.6.14)$$

Uma vez conhecido os ângulos $(\alpha_{is}', \beta_{is}', \gamma_{is}')$ e os valores principais do tensor, pode-se calcular a equação (7.6.12) ou (7.6.14) e enfim a intensidade espectral para uma dada configuração k dos spins I:

$$f_k(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \delta[\omega - \bar{\omega}_k(\alpha, \beta)] d\alpha \sin \beta d\beta \quad (7.6.15)$$

O espectro dipolar será a soma de todas as 2^n componentes espectrais relacionadas com as 2^n configurações de spin dos n spins I:

$$f(\omega) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=1}^{2^n} f_k(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{2^N} \sum_{k=1}^{2^n} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \delta[\omega - \bar{\omega}_k(\alpha, \beta)] d\alpha \sin \beta d\beta \quad (7.6.16)$$

Computacionalmente, a equação (7.6.16) pode ser reescrita como:

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{2^N} \sum_{k=1}^{2^n} \sum_{\{\alpha, \beta\}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{[\omega - \bar{\omega}_k(\alpha, \beta)]^2}{2\sigma^2}} \quad (7.6.17)$$

Que fisicamente corresponde a utilizar uma função Gaussiana de apodização no sinal no domínio do tempo, refletindo-se no espectro como um produto de convolução:

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{e^{-\omega^2/2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \otimes f(\omega) \quad (7.6.18)$$

Assim sendo, fica justificado o uso de uma função de *broadening* Gaussiana para os espectros obtidos anteriormente na **Subseção 7.5.1**, onde introduzimos o desvio padrão σ . Além disso, repare que substituímos a integração nos ângulos α, β por uma soma em um conjunto de ângulos $\{\alpha, \beta\}$ sendo esses calculados a partir de métodos analíticos tais como *ASG* (70) e *ZCW* (71), como discutido na **Subseção 7.5.1**.

7.6.2 Decomposição do campo local para um grupo CH

O padrão de pó dipolar do sistema CH é composto por dois padrões elementares axialmente simétricos. Dois tensores efetivos são simétricos em relação à direção da ligação CH, o terceiro tensor encontra-se ao longo dessa direção. Os valores principais do tensor para $m_H = +1/2$:

$$\begin{aligned} A_{11}(\uparrow) &= A_{22}(\uparrow) = \frac{1}{4} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} \\ A_{33}(\uparrow) &= -\frac{1}{2} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} \end{aligned} \quad (7.6.19)$$

Onde:

$$D_{CH} = \frac{2\gamma_C \gamma_H \hbar}{r_{CH}^3} \quad (7.6.20)$$

O outro conjunto de tensores, $A_{pp}(\downarrow)$ relacionados a $m_H = -1/2$, é obtido invertendo-se os sinais da equação (7.6.19). Note que ($\uparrow$) denota a configuração de spin *up*, enquanto ($\downarrow$) denota a configuração de spin *down*, ambos para o núcleo de ^1H .

A Figura 46 ilustra a decomposição espectral de um CH (a) em regime rígido, (b) em regime de rápido movimento molecular (taxa infinita) executando reorientações moleculares de dois sítios tal qual ilustrado no *inset*.

Figura 46 – Decomposição do campo local de um grupo CH em 2 componentes (linhas sólidas) correspondendo às duas configurações de spin de ^1H . Em linha cinza a soma das componentes, levando ao padrão de pó dipolar, enquanto que em tracejado fino a aproximação Gaussiana do campo local utilizando-se o segundo momento do padrão de pó dipolar. a) sistema rígido. b) sistema executando reorientação molecular de 2 sítios, tal qual ilustrado no *inset*. Uma função Gaussiana de *broadening* com $\sigma = 500\text{Hz}$ foi utilizada para gerar os espectros dipolares e componentes espectrais.

Observe que o padrão de pó dipolar do grupo CH é composto por duas componentes com o mesmo segundo momento, sendo esse igual ao segundo momento do padrão de pó dipolar.

Assim sendo, para grupos CH continuaremos a utilizar uma única Gaussiana para a aproximação de AW para descrever curvas de *t_c-recDIPSHIFT*. Porém repare que o método de Terao e colaboradores permite que determinemos teoricamente os segundos momentos M_2^{LT} e M_2^{HT} uma vez conhecida a geometria do movimento molecular.

7.6.3 Decomposição do campo local para um grupo CH₂

O padrão de pó dipolar de um sistema SI₂ é obtido pela superposição de quatro padrões não axialmente simétricos, cada qual correspondendo a um tensor efetivo. Porém, para o grupo CH₂, como o acoplamento dipolar entre cada ligação C-H é o mesmo, a superposição degenera-se a três componentes. Os valores principais de cada tensor são dados por:

$$\begin{aligned} A_{11}(\uparrow\uparrow) &= \frac{1}{2} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} \left\{ 1 - 3 \sin^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right) \right\} \\ A_{22}(\uparrow\uparrow) &= \frac{1}{2} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} \left\{ 1 - 3 \cos^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (7.6.21)$$

$$\begin{aligned} A_{33}(\uparrow\uparrow) &= \frac{1}{2} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} \\ A_{11}(\uparrow\downarrow) &= A_{11}(\downarrow\uparrow) = -\frac{3}{4} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} \sin \alpha \\ A_{22}(\uparrow\downarrow) &= A_{22}(\downarrow\uparrow) = \frac{3}{4} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} \sin \alpha \\ A_{33}(\uparrow\downarrow) &= A_{33}(\downarrow\uparrow) = 0 \end{aligned} \quad (7.6.22)$$

Onde α representa o ângulo entre os dois vetores CH, tipicamente 109°. O outro conjunto de tensores $A_{pp}(\downarrow\downarrow)$ apresenta sinais opostos aos da equação (7.6.21). A orientação do tensor com respeito à molécula pode ser visto na Figura 47.

Figura 47 – Orientação dos tensores no sistema de eixos principais da interação dipolar para um grupo CH_2 .

A Figura 48-(a,c) mostra a decomposição do espectro dipolar de um grupo CH_2 em regime rígido e de rápida reorientação molecular entre 3 sítios coplanares, respectivamente.

Figura 48 – Decomposição espectral de um grupo CH_2 . Componentes para um CH_2 (a) rígido e (c) com rápida reorientação entre três sítios coplanares. (b, d): Linha sólida: padrão de pó resultante da soma das componentes mostradas em (a, c); tracejado fino: Padrão de pó Gaussiano utilizando o segundo momento do padrão de pó dipolar de (a,c); linha pontilhada: Padrão de pó duplo Gaussiano utilizando os segundos momentos das duas componentes distintas exibidas em (a,c). Uma função Gaussiana de *broadening* com $\sigma = 500\text{Hz}$ foi utilizada para gerar os espectros dipolares e componentes espectrais.

Note que em ambos os casos, apesar de haver 4 componentes, essas podem ser agrupadas em 2 grupos de curvas com mesmas larguras, isto é, as configurações de spin $\{(\uparrow\uparrow),(\downarrow\downarrow)\}$ geram componentes com segundo momento $M_2^{LT}(1)$ para o regime rígido (a) e $M_2^{HT}(1)$ para o regime rápido (c), respectivamente. Da mesma forma, as configurações de spin $\{(\uparrow\downarrow),(\downarrow\uparrow)\}$ geram curvas de mesmas larguras, com segundos momentos $M_2^{LT}(2)$ e $M_2^{HT}(2)$.

A Figura 48-(b,d) mostra o padrão de pó dipolar do grupo CH_2 decorrente da soma das componentes mostradas em (a,c). Além disso, as mesmas figuras exibem a aproximação Gaussiana para o campo local (linha tracejada) e a aproximação duplo Gaussiana para o campo local (linha pontilhada). Para o primeiro caso, um único segundo momento foi utilizado, sendo igual ao segundo momento do padrão de pó dipolar:

$$\begin{aligned} (b) \quad M_2^{LT} &= 81.22 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 \\ (d) \quad M_2^{HT} &= 20.38 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 \end{aligned} \quad (7.6.23)$$

Enquanto que para o segundo caso, duas Gaussianas foram utilizadas baseadas nas componentes espectrais, como descrito anteriormente:

$$\begin{aligned} (b) \quad M_2^{LT}(1) &= 54.16 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 & M_2^{LT}(2) &= 10.82 \cdot 10^9 (\text{rad} / \text{s})^2 \\ (d) \quad M_2^{HT}(1) &= 40.66 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 & M_2^{HT}(2) &= 98.69 \cdot 10^5 (\text{rad} / \text{s})^2 \end{aligned} \quad (7.6.24)$$

Pela Figura 48-b, vemos que a aproximação Gaussiana e duplo Gaussiana são praticamente equivalentes para descrever o campo local de um CH_2 rígido, sendo isso devido à similaridade das componentes observadas na Figura 48-a, possuindo segundos momentos da mesma ordem, como pode ser visto na equação (7.6.24).

Porém vemos na Figura 48-d, que na presença de reorientações moleculares, a aproximação Gaussiana falha dramaticamente em descrever o padrão de pó dipolar, enquanto que a aproximação duplo Gaussiana apresenta fidelidade razoável.

Isso ocorre porque neste caso a geometria do movimento é tal que afeta diferentemente as componentes do campo local, como pode ser constatado pela comparação do comportamento das componentes espectrais exibidas na Figura 48-(a,c), onde um conjunto de componentes $\{(\uparrow\downarrow),(\downarrow\uparrow)\}$ tem um pronunciado estreitamento, enquanto o outro conjunto $\{(\uparrow\uparrow),(\downarrow\downarrow)\}$ sofre um ligeiro estreitamento decorrente do movimento molecular.

Nesses casos, onde o movimento molecular leva a estreitamentos heterogêneos das componentes espectrais, o uso de duas Gaussianas para a descrição do campo local torna-se interessante, pois uma das Gaussianas leva em conta a componente larga do espectro enquanto a outra considera a componente estreita, tal como ilustrado na equação (7.6.24), consequentemente a aproximação duplo Gaussiana mostra melhor precisão na descrição do campo local.

Veremos na **Seção 7.8** que a inclusão de uma segunda Gaussiana para a aproximação do campo local leva a melhorias relevantes na aproximação de AW para descrição de curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$.

7.6.4 Decomposição do campo local para um grupo CH_3

O padrão de pó dipolar do sistema CH_3 com rápida permuta entre ^1H é composto por quatro padrões elementares degenerados axialmente simétricos. Os valores principais de cada tensor são dados por:

$$\begin{aligned} A_{11}(\uparrow\uparrow\uparrow) &= A_{22}(\uparrow\uparrow\uparrow) = \frac{3}{8} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} (3 \cos^2 \alpha - 1) \\ A_{33}(\uparrow\uparrow) &= -\frac{3}{4} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} (3 \cos^2 \alpha - 1) \end{aligned} \quad (7.6.25)$$

$$\begin{aligned} A_{11}(\uparrow\uparrow\downarrow) &= \frac{1}{8} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} (3 \cos^2 \alpha - 1) \\ A_{11}(\uparrow\downarrow\uparrow) &= A_{11}(\downarrow\uparrow\uparrow) = A_{22}(\uparrow\uparrow\downarrow) = A_{22}(\uparrow\downarrow\uparrow) = A_{22}(\downarrow\uparrow\uparrow) = A_{11}(\uparrow\uparrow\downarrow) \\ A_{33}(\uparrow\uparrow\downarrow) &= A_{33}(\uparrow\downarrow\uparrow) = A_{33}(\downarrow\uparrow\uparrow) = -\frac{1}{4} S_{rf} S_{\theta} D_{CH} (3 \cos^2 \alpha - 1) \end{aligned} \quad (7.6.26)$$

Onde α é o ângulo entre a ligação CH e o eixo de rotação dos ^1H , tipicamente 109° . O outro conjunto $A_{pp}(\downarrow\downarrow\downarrow)$, $A_{pp}(\downarrow\downarrow\uparrow)$ etc, tem sinais opostos aos das equações (7.6.25) e (7.6.26). respectivamente. Todos os tensores efetivos são simétricos com relação ao eixo C_3 devido à rápida permuta dos Hidrogênios do grupo metila.

A Figura 49-a mostra a decomposição espectral do padrão de pó dipolar de um grupo CH_3 , onde apenas a rápida permuta entre ^1H foi considerada. Note que apesar de haver 8 componentes espectrais, temos dois conjuntos de curvas degeneradas: $\{(\uparrow\uparrow\downarrow), (\uparrow\downarrow\uparrow), (\downarrow\uparrow\uparrow)\}$ e $\{(\downarrow\downarrow\uparrow), (\downarrow\uparrow\downarrow), (\uparrow\downarrow\downarrow)\}$. Além disso, esses dois conjuntos possuem o mesmo segundo momento, sendo a mesma afirmação válida para as configurações $(\uparrow\uparrow\uparrow)$ e $(\downarrow\downarrow\downarrow)$. Logo, apesar de haver 8 componente, novamente teremos apenas duas Gaussianas distintas para caracterizar as diferentes componentes espectrais:

$$\begin{aligned} M_2^{LT}(1) &= 36.54 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 \\ M_2^{LT}(2) &= 41.47 \cdot 10^7 (\text{rad} / \text{s})^2 \end{aligned} \quad (7.6.27)$$

Enquanto que o segundo momento associado ao padrão de pó dipolar é:

$$M_2^{LT} = 12.24 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 \quad (7.6.28)$$

Ainda discutindo os resultados da Figura 49-a, em linha cinza temos o padrão de pó dipolar do grupo CH_3 , e em linha tracejada a aproximação duplo Gaussiana utilizando os segundos momentos listados na equação (7.6.27). Tal qual no caso do CH_2 rígido, a adição de uma segunda Gaussiana para descrição do campo local pouco melhora a fidelidade na descrição do campo local, como pode ser constatado comparando a fidelidade da aproximação duplo Gaussiana (Figura 49-a) e a fidelidade da aproximação Gaussiana (Figura 45-a, **Subseção 7.5.1**), sendo a explicação a mesma dada para o caso do CH_2 rígido.

Porém, quando reorientações moleculares são consideradas, como ilustrado na Figura 49-(b,c), a aproximação duplo Gaussiana para o campo local torna-se mais apurada, como pode ser constatado comparando os resultados da Figura 49-b e Figura 45-b para o grupo CH_3 executando reorientações de 2 sítios; e da Figura 49-c e Figura 45-c para o mesmo grupo executando reorientações de 3 sítios. Os segundos momentos das componentes espectrais para essas geometrias de movimento são:

$$\begin{aligned} (b) \quad M_2^{HT}(1) &= 13.30 \cdot 10^8 (\text{rad} / \text{s})^2 & M_2^{HT}(2) &= 15.66 \cdot 10^7 (\text{rad} / \text{s})^2 \\ (c) \quad M_2^{HT}(1) &= 43.36 \cdot 10^7 (\text{rad} / \text{s})^2 & M_2^{HT}(2) &= 56.96 \cdot 10^6 (\text{rad} / \text{s})^2 \end{aligned} \quad (7.6.29)$$

Enquanto que o segundo momento do padrão de pó dipolar, usados na Figura 45 é:

$$\begin{aligned} (b) \quad M_2^{HT} &= 45.01 \cdot 10^7 (\text{rad} / \text{s})^2 \\ (c) \quad M_2^{HT} &= 15.11 \cdot 10^7 (\text{rad} / \text{s})^2 \end{aligned} \quad (7.6.30)$$

Figura 49 – Decomposição espectral de um grupo CH_3 . a) CH_3 rígido (apenas há permuta entre ^1H). b) Sistema executando reorientação entre 2 sítios acessíveis, com geometria equivalente à do DMS (*inset*). c) Sistema executando reorientação entre 3 sítios acessíveis, com geometria equivalente à do TMSI ilustrado no *inset*. Linha cinza: padrão de pó dipolar resultante da soma das componentes espectrais; linha tracejada: padrão de pó duplo Gaussiano. Uma função Gaussiana de *broadening* com $\sigma = 500\text{Hz}$ foi utilizada para gerar os espectros dipolares e componentes espectrais.

7.7 Adaptação da aproximação de AW para simulação de curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ considerando 2 Gaussianas

Na subseção anterior, constatamos que o uso de 2 Gaussianas para a descrição do campo local torna-se interessante na presença de reorientações moleculares. Além disso, apresentamos o formalismo de decomposição do espectro dipolar, fornecendo assim uma ferramenta analítica para a obtenção das componentes espectrais, as quais são utilizadas para se obter os 2 segundos momentos a serem utilizados, lembrando que o método analítico de

decomposição espectral é sensível à geometria do movimento molecular, de modo que podemos obter os 2 distintos segundos momentos das componentes em regime rígido e rápido, para determinada geometria de reorientação molecular.

Nesta seção apresentaremos uma adaptação na teoria de Anderson-Weiss, para que essa considere a existência de 2 segundos momentos ao invés de apenas um, como no caso da teoria original.

Para isso, podemos reexpressar a equação (4.2.2) considerando n distribuições de probabilidades para $X(t)$:

$$S(t) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iX(t)} \sum_{i=1}^n P_i(X, t) dX \quad (7.7.1)$$

$$S(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{iX(t)} P_i(X, t) dX = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i(t)$$

Assim sendo, o sinal resultante de 2 distribuições Gaussianas é basicamente a soma de 2 sinais cada qual obtido considerando apenas uma única distribuição de probabilidades.

Um ponto favorável da abordagem que adotaremos reside no fato dos momentos das distribuições: $M_2^{LT}(i)$ e $M_2^{HT}(i)$ poderem ser ambos obtidos pelo método analítico de decomposição espectral, uma vez que as componentes espectrais estão diretamente associadas à geometria em que se processa o movimento. Assim, teremos dois parâmetros ajustáveis, os quais levam em conta os efeitos do desacoplamento dipolar no reescalamento da interação dipolar, sendo um para $M_2^{LT}(1,2)$ e o outro para $M_2^{HT}(1,2)$, tal qual o caso de haver apenas uma única Gaussianas descrevendo o campo local.

A fim de comprovar a eficiência do método proposto para descrever experimentos de *SFL*, utilizamos o novo método proposto para obter curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$, cujos resultados comparecem na próxima seção.

7.8 Uso da aproximação de AW duplo Gaussiana para descrever curvas de t_c -*recDIPSHIFT*

Nesta seção utilizaremos a aproximação de Anderson-Weiss adaptada para considerar duas Gaussianas compondo o campo local. Simularemos curvas de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT*, para grupos CH₂ e CH₃ executando movimentos de reorientação molecular ambos de 3 sítios, com as mesmas geometrias simuladas na **Seção 7.5**.

Por meio da expressão analítica para a decomposição espectral, pudemos obter os segundos momentos das componentes espectrais no regime rígido e rápido para o grupo CH₂ executando rápida reorientação molecular entre 3 sítios coplanares. Feito isso, ajustamos os fatores de escala em regime rígido e rápido para que as curvas obtidas por meio da aproximação de AW duplo Gaussiana melhor descrevesse as curvas obtidas por Dinâmica de Spins nesses dois regimes. Assim sendo, obtivemos os seguintes valores para os segundos momentos em (rad/s)² (já considerando fatores de escala):

$$\begin{aligned} M_2^{LT}(1) &= 23.25 \cdot 10^8 & M_2^{LT}(2) &= 46.53 \cdot 10^8 \\ M_2^{HT}(1) &= 15.39 \cdot 10^8 & M_2^{HT}(2) &= 0 \end{aligned} \quad (7.8.1)$$

Utilizando esses valores, simulamos as curvas de t_c -*recDIPSHIFT* utilizando a aproximação de AW duplo Gaussiana para diversas taxas de reorientação molecular. A Figura 50-a mostra a comparação entre os resultados obtidos pela aproximação de AW duplo Gaussiana (linhas) com os resultados obtidos pela Dinâmica de Spins (pontos).

A fidelidade da aproximação analítica é evidente, sendo que houve significativa melhora quando comparado ao caso em que apenas uma única Gaussiana é utilizada para aproximar o campo local (Figura 42-a), sendo que no presente caso o método analítico reproduz as curvas teóricas para qualquer taxa de movimento molecular com apreciável exatidão.

A mesma conclusão pode ser feita para o grupo CH₃ executando movimentos moleculares com a geometria do DMS comparando os resultados da Figura 50-b, na qual foi

utilizada a aproximação de AW duplo-Gaussiana, com os resultados da Figura 42-b, onde foi usada a aproximação de AW original.

Figura 50 – Comparações entre as curvas de $2t_r t_c$ -recDIPSHIFT como função da taxa de movimento (k) utilizando-se o programa Dinâmica de Spins (símbolos) e a aproximação de AW (linhas). a) Grupo CH₂ simulando um movimento de três sítios acessíveis ao longo de um plano, com $v_r = 16$ kHz, b) Grupo CH₃ simulando um movimento de 2 sítios tal qual a geometria de movimento do DMS (inset), com $v_r = 9$ kHz, $M_2^{LT}(1) = 71.56 \cdot 10^7$, $M_2^{LT}(2) = 79.69 \cdot 10^6$; $M_2^{HT}(1) = 27.85 \cdot 10^7$, $M_2^{HT}(2) = 30.85 \cdot 10^6$. c) Curvas de $4t_r t_c$ -recDIPSHIFT para o mesmo grupo e geometria que em (b), porém com $v_r = 30$ kHz; $M_2^{LT}(1) = 75.53 \cdot 10^7$, $M_2^{LT}(2) = 84.11 \cdot 10^6$; $M_2^{HT}(1) = 27.85 \cdot 10^7$, $M_2^{HT}(2) = 30.85 \cdot 10^6$. Os valores fornecidos para os segundos momentos (rad/s)² já consideram os fatores de escala utilizados.

Porém, para este caso vale a pena enfatizarmos que apesar da visível melhora na precisão da aproximação de AW duplo Gaussiana, essa descreve corretamente movimentos com taxas até ~ 14 kHz, como pode ser observado na Figura 50-b, sendo esse limite de validade associado à baixa frequência de MAS utilizado, como mostra a Figura 50-c, onde aumentando-se a velocidade de rotação e fator de amplificação da fase acumulada, obtém-se curvas de $4t_r t_c$ -recDIPSHIFT pela aproximação de AW duplo Gaussiana que descrevem corretamente todo intervalo de taxas simuladas pelo método de Dinâmica de Spins.

Um último ponto a ser salientado é que para obter os segundos momentos das componentes espectrais, neste caso utilizamos funções Gaussianas de *broadening* com menores desvios padrões, de modo que a função de *broadening* não afetasse

consideravelmente a largura do espectro (rígido e em rápido movimento de reorientação molecular), sendo $\sigma = 15\text{Hz}$ para o grupo CH_2 e $\sigma = 1.4\text{Hz}$ para o grupo CH_3 .

Por fim, efetuamos experimentos de $2t_r \ t_c\text{-recDIPSHIFT}$ para a amostra TMSI (Figura 35-c) para diversas temperaturas. Nesse sistema, os grupos metila permutam entre si, resultando em um movimento de 3 sítios acessíveis, combinado com a rápida permuta entre os Hidrogênios do grupo metila.

Utilizando a decomposição espectral (com função Gaussiana de *broadening*, sendo usado. $\sigma = 1.4\text{Hz}$), obtivemos os segundos momentos das componentes em regime rígido e rápido.

Para ajustar o fator de escala nos segundos momentos, primeiramente variamos o fator de escala dos segundos momentos $M_2^{LT}(1)$ e $M_2^{LT}(2)$ simulando curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ para centenas de valores para o fator de escala para o sistema rígido ($k = 0\text{ Hz}$). Comparamos os resultados obtidos com a curva experimental para a menor temperatura na qual o experimento foi realizado, por meio do desvio mínimo quadrático, determinamos o melhor fator de escala para os segundos momentos em rede rígida. O mesmo foi feito para o regime de dinâmica rápida, onde curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ foram calculadas para diversos fatores de escala para os segundos momentos $M_2^{HT}(1)$ e $M_2^{HT}(2)$ a uma taxa de movimento de 500kHz . Por meio do desvio quadrático mínimo entre os pontos teóricos e a curva experimental obtida a alta temperatura, foi determinado o segundo fator de escala.

Vale a pena ressaltar que experimentalmente verificamos os limites de dinâmica (rígido e rápido) da seguinte forma: obtivemos várias curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ a diversas temperaturas, e o regime rígido foi caracterizado como sendo a temperatura a abaixo da qual as curvas não se alteram mais. Analogamente, o regime de dinâmica rápida foi determinada a partir da temperatura acima da qual as curvas deixam de se alterar.

Após a correção devido aos fatores de escala, os segundos momentos $(\text{rad/s})^2$ utilizados para a aproximação de AW duplo Gaussiana foram:

$$\begin{aligned} M_2^{LT}(1) &= 65.39 \cdot 10^7 & M_2^{LT}(2) &= 72.49 \cdot 10^6 \\ M_2^{HT}(1) &= 71.76 \cdot 10^6 & M_2^{HT}(2) &= 79.95 \cdot 10^5 \end{aligned} \quad (7.8.2)$$

Utilizando esses valores, calculamos diversas curvas de t_c -*recDIPSHIFT* para um vasto conjunto de taxas de movimento, cerca de 500 valores, desde $k = 0\text{Hz}$ até $k = 2\text{MHz}$. Usando o critério de desvio quadrático mínimo, determinamos qual curva teórica melhor se adequava aos resultados experimentais. A comparação entre o resultado teórico (linhas) obtido pela aproximação de AW duplo Gaussiana e resultado experimental (símbolos), pode ser visto na Figura 51-a.

A fim de comparar os valores obtidos pelo método analítico com o cálculo exato, também utilizamos o programa Dinâmica de Spins para estimar a taxa em que o movimento molecular se processava para as diversas temperaturas nas quais os experimentos foram realizados. A Figura 51-b exibe as curvas teóricas (linhas) obtidas pelo programa Dinâmica de Spins que apresentaram menor desvio quadrático mínimo com respeito às curvas experimentais (símbolos).

Como pode ser observado, as taxas obtidas pelos dois métodos são praticamente as mesmas, validando mais uma vez a eficácia da aproximação de AW duplo Gaussiana para descrição de experimentos de t_c -*recDIPSHIFT*.

Figura 51 – Curvas experimentais (símbolos) e teóricas (linhas) de $2t_r$ t_c -*recDIPSHIFT* obtidos para o grupo metila da molécula de TMSI, com $\nu_r = 6\text{kHz}$. a) Cálculo teórico feito pela aproximação de AW duplo Gaussiana. b) Cálculo teórico utilizando o programa Dinâmica de Spins.

Porém muitas vezes não se conhece a geometria do movimento do sistema em estudo. Nesses casos, para sistemas SI_n propomos que sejam obtidos espectros dipolares em baixa e alta temperaturas, correspondendo ao limite dinâmico rígido e rápido, respectivamente. Feito isso, propomos que o espectro no limite dinâmico rígido seja aproximado por duas

Gaussianas: $M_2^{LT}(1)$ e $M_2^{LT}(2)$. Em seguida, deve-se aproximar o espectro de rede rápida em outras duas Gaussianas $M_2^{HT}(1)$ e $M_2^{HT}(2)$, atentando-se que deve ser feita a correta correspondência entre a Gaussiana em regime rígido e como essa é afetada pelo movimento molecular, resultando na Gaussiana relacionada ao regime rápido:

$$\begin{aligned} M_2^{LT}(1) &\xrightarrow{k \gg \delta_{CH}} M_2^{HT}(1) \\ M_2^{LT}(2) &\xrightarrow{k \gg \delta_{CH}} M_2^{HT}(2) \end{aligned} \quad (7.8.3)$$

Uma vez determinada a correspondência das Gaussianas em regime rígido e rápido, e os fatores de escala experimentais, pode-se obter as curvas de t_c -*recDIPSHIFT* para qualquer taxa de movimento e estimar a taxa em que se processa o movimento molecular em estudo.

7.9 Conclusões sobre a nova aproximação analítica para experimentos de *SLF*

Nesta etapa do projeto uma nova aproximação analítica para descrição de experimentos de *SLF* foi apresentada. Ao contrário da aproximação de AW original, a qual aproxima a distribuição de campos locais por uma única Gaussiana, o método proposto aproxima o campo local por 2 Gaussianas.

Quando conhecida a geometria do movimento molecular, tais Gaussianas podem ser obtidas pelo uso da decomposição espectral do padrão de pó dipolar, anteriormente apresentado por Terao e Colaboradores. Caso a geometria do movimento seja desconhecida, propusemos um método alternativo para a determinação experimental dos segundos momentos das 2 Gaussianas que aproximam o espectro dipolar nos limites de movimentos moleculares rígido e rápido.

Por meio da comparação de curvas teóricas de t_c -*recDIPSHIFT* obtidas pelo cálculo exato e pela aproximação de AW duplo Gaussiana, demonstramos a validade de nossa aproximação analítica e sua eficácia em descrever curvas de t_c -*recDIPSHIFT* para diversas

taxas e geometrias de movimento, sendo que um teste experimental também foi realizado, utilizando a amostra padrão TMSI.

Tal trabalho na presente data já encontra-se organizado e escrito, estando prestes a ser submetido em uma periódico internacional ainda a ser definido.

8 Conclusões

Este projeto de Doutorado teve como objetivo principal a proposta do uso de métodos de Separação de Campo Local para o estudo de reorientações de segmentos moleculares com taxas de movimento de dezenas de Hertz a centenas de kHz.

Na primeira etapa do projeto, exploramos os conceitos teóricos envolvidos na compreensão da técnica de transferência de polarização *CP* e *LG-CPMAS*, também abordando os conceitos envolvidos nas modelagens computacionais utilizadas para a interpretação dos resultados.

A fim de verificar a viabilidade da técnica proposta *LG-CPMAS* em caracterizar processos dinâmicos locais, realizamos experimentos em amostras modelo cujas características dinâmicas são bem conhecidas. Feito isso, verificamos a sensibilidade das curvas de transferência de polarização a imperfeições experimentais comuns, observando sua grande sensibilidade ao *offset* de frequência usado durante o desacoplamento *LG*.

Para amostras em que essa sensibilidade torna-se crítica, propusemos realizar a análise usando os Perfis de Hartmann-Hahn, os quais se mostraram mais robustos a tais imperfeições.

Também propusemos um rápido método para a caracterização dos processos dinâmicos baseados na medida da intensidade do vale central e do máximo de transferência dos Perfis de Hartmann-Hahn.

Um importante ponto deste trabalho que deve ser frisado, foi a demonstração de que, sob condições de aquisição adequadas, as curvas de transferência de polarização e perfis de Hartmann-Hahn podem ser descritas por aproximações analíticas, como a aproximação de Anderson e Weiss, facilitando a análise e diminuindo o tempo de cálculo computacional.

Na segunda etapa do projeto, foi proposto uma variante da técnica *DIPSHIFT* para o estudo da dinâmica molecular no regime intermediário em sistemas de baixos acoplamentos dipolares ou pequenas amplitudes de movimento, a técnica *T₂-recDIPSHIFT*.

Paralelamente a experimentos que visavam determinar os melhores parâmetros experimentais para a maior eficiência da sequência proposta, foram desenvolvidos programas de simulação numérica e cálculos analíticos a fim de interpretar quantitativamente vários dos resultados observados.

Como resultados relevantes, verificou-se que em experimentos com desacoplamentos dipolares realizados simultaneamente à rotação em torno do Ângulo Mágico, deve-se satisfazer relações específicas entre a potência de desacoplamento dipolar e a frequência de *MAS*, de modo a evitar o fenômeno de Reacoplamento por Ressonância Rotacional, o qual pode prejudicar a quantificação dos resultados. Mais especificamente, no caso do experimento de *DIPSHIFT* e suas variantes, isso pode levar a perda de intensidade tanto nos primeiros pontos da curva quanto nos últimos, acarretando em efeitos indesejáveis que podem levar à incorreta interpretação dos resultados experimentais.

Além disso, simulações numéricas foram realizadas a fim de testar a sensibilidade da técnica proposta a diferentes parâmetros, tais como a geometria do movimento molecular, a taxa em que esse se processa, acoplamento dipolar etc.

Por fim, para demonstrar a eficiência da técnica proposta utilizou-se uma amostra modelo: o TMSI, cujos parâmetros dinâmicos tais como energia de ativação e geometria do movimento molecular são tidos como conhecidos. Nesse sistema modelo, foram realizados experimentos de *DIPSHIFT* e T_2 - *recDIPSHIFT* a fim de comparar suas eficiências.

Os resultados obtidos mostraram a maior sensibilidade da técnica T_2 - *recDIPSHIFT* a movimentos moleculares tanto com taxas de movimento lentas (baixas temperaturas) quanto a taxas intermediárias (temperaturas mais elevadas) quando comparado com os resultados obtidos através da técnica original

Na terceira etapa do projeto, complementando a etapa anterior, propusemos uma nova aproximação analítica para descrição de experimentos de *SLF*, com enfoque na técnica t_c -*recDIPSHIFT*.

Ao contrário da aproximação de AW original, a qual aproxima a distribuição de campos locais por uma única Gaussiana, o método proposto aproxima o campo local por 2 Gaussianas.

Por meio da comparação de curvas teóricas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ obtidas pelo cálculo exato e pela aproximação de AW duplo Gaussiana, demonstramos a validade de nossa aproximação analítica e sua eficácia em descrever curvas de $t_c\text{-recDIPSHIFT}$ para diversas taxas e geometrias de movimento, sendo que um teste experimental também foi realizado, utilizando a amostra padrão TMSI.

Referências

- 1 OROPESA, L.; ANDRADE, F. A.; BYRNE, M. M.; GUTT, M.; GUANIPA, C. M.; SORIAL, A. L.; SALGUEIRO, L. M.; VALENCIA, W.; ROOS, B. A.; DANG, S.; HOWARD, G.; FLOREZ, H. J. Diabetes is associated with physical function decline in older veterans enrolling in a lifestyle intervention program. **Journal of the American Geriatrics Society**, v. 61, n. 1, p. S164-S164, 2013.
- 2 FARIA, G. C.; PLIVELIC, T. S.; COSSIELLO, R. F.; SOUZA, A. A.; ATVARIS, T. D. Z.; TORRIANI, I. L.; DEAZEVEDO, E. R. A multitechnique study of structure and dynamics of polyfluorene cast films and the influence on their photoluminescence. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 33, p. 11403-11413, 2009.
- 3 VALENTIN, J. L.; POSADAS, P.; FERNANDEZ-TORRES, A.; MALMIERCA, M. A.; GONZALEZ, L.; CHASSE, W.; SAALWACHTER, K. Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems. **Macromolecules**, v. 43, n. 9, p. 4210-4222, 2010.
- 4 FASKE, S.; ECKERT, H.; VOGEL, M. (6)Li and (7)Li NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in lipo(3) glass. **Physical Review B**, v. 77, n. 10, p. 104301-1-104301-10, 2008.
- 5 HONG, M.; SU, Y. Structure and dynamics of cationic membrane peptides and proteins: Insights from solid-state NMR. **Protein Science**, v. 20, n. 4, p. 641-655, 2011.
- 6 ANDRONIS, V.; ZOGRIFI, G. The molecular mobility of supercooled amorphous indomethacin as a function of temperature and relative humidity. **Pharmaceutical Research**, v. 15, n. 6, p. 835-842, 1998.
- 7 GARDNER, K. H.; KAY, L. E. The use of h-2, c-13, n-15 multidimensional NMR to study the structure and dynamics of proteins. **Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure**, v. 27, n. 1, p. 357-406, 1998.
- 8 PALMER, A. G.; KROENKE, C. D.; LORIA, J. P. Nuclear magnetic resonance methods for quantifying microsecond-to-millisecond motions in biological macromolecules. **Nuclear Magnetic Resonance of Biological Macromolecules, Pt B**, v. 339, n. 1, p. 204-238, 2001.
- 9 ISHIMA, R.; TORCHIA, D. A. Protein dynamics from NMR. **Nature Structural Biology**, v. 7, n. 9, p. 740-743, 2000.

- 10 SPIESS, H. W. Molecular-dynamics of solid polymers as revealed by deutron NMR. **Colloid and Polymer Science**, v. 261, n. 3, p. 193-209, 1983.
- 11 DAVIS, J. H. The description of membrane lipid conformation, order and dynamics by ^2H -NMR. **Biochimica Et Biophysica Acta**, v. 737, n. 1, p. 117-171, 1983.
- 12 GREENFIELD, M. S.; RONEMUS, A. D.; VOLD, R. L.; VOLD, R. R.; ELLIS, P. D.; RAIDY, T. E. Deuterium quadrupole-echo NMR-spectroscopy .3. Practical aspects of lineshape calculations for multiaxis rotational processes. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 72, n. 1, p. 89-107, 1987.
- 13 SAALWACHTER, K.; FISCHBACH, I. The application of MAS recoupling methods in the intermediate motional regime. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 157, n. 1, p. 17-30, 2002.
- 14 DUSOLD, S.; SEBALD, A. Dipolar recoupling under magic-angle spinning conditions. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, v. 41, n. 1, p. 185-264, 2000.
- 15 MUNOWITZ, M. G.; GRIFFIN, R. G.; BODENHAUSEN, G.; HUANG, T. H. Two-dimensional rotational spin-echo nuclear magnetic-resonance in solids - correlation of chemical-shift and dipolar interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 10, p. 2529-2533, 1981.
- 16 SUWELACK, D.; ROTHWELL, W. P.; WAUGH, J. S. Slow molecular-motion detected in the NMR-spectra of rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 6, p. 2559-2569, 1980.
- 17 VESHTORT, M.; GRIFFIN, R. G. Spinevolution: A powerful tool for the simulation of solid and liquid state NMR experiments. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 2, p. 248-282, 2006.
- 18 HONG, M.; YAO, X. L.; JAKES, K.; HUSTER, D. Investigation of molecular motions by Lee-Goldburg cross-polarization NMR spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 29, p. 7355-7364, 2002.
- 19 LIPARI, G.; SZABO, A. Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic-resonance relaxation in macromolecules .2. Analysis of experimental results. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 17, p. 4559-4570, 1982.

- 20 ANDERSON, P. W.; WEISS, P. R. Exchange narrowing in paramagnetic resonance. **Reviews of Modern Physics**, v. 25, n. 1, p. 269-276, 1953.
- 21 SCHMIDT, A.; VEGA, S. NMR line-shape analysis for 2-site exchange in rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 87, n. 12, p. 6895-6907, 1987.
- 22 SCHMIDT, A.; SMITH, S. O.; RALEIGH, D. P.; ROBERTS, J. E.; GRIFFIN, R. G.; VEGA, S. Chemical-exchange effects in the NMR-spectra of rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 85, n. 8, p. 4248-4253, 1986.
- 23 REICHERT, D.; HEMPEL, G.; ZIMMERMANN, H.; SCHNEIDER, H.; LUZ, Z. Dynamic carbon-13 MAS NMR: Application to benzene ring flips in polyaryl ethers. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 18, n. 1-4, p. 17-36, 2000.
- 24 BALL, R. C.; CALLAGHAN, P. T.; SAMULSKI, E. T. A simplified approach to the interpretation of nuclear spin correlations in entangled polymeric liquids. **Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 17, p. 7352-7361, 1997.
- 25 PAPON, A.; MONTES, H.; HANAFI, M.; LEQUEUX, F.; GUY, L.; SAALWAECHTER, K. Glass-transition temperature gradient in nanocomposites: Evidence from nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetry. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 6, p. 065702-1-065702-5, 2012.
- 26 HIRSCHINGER, J. A simple analytical model to describe dynamic magic-angle spinning experiments. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 28A, n. 5, p. 307-320, 2006.
- 27 ENGELKE, F.; KIND, T.; MICHEL, D.; PRUSKI, M.; GERSTEIN, B. C. A theoretical approach for the calculation of the Hartmann-Hahn matching under cross polarization and magic-angle spinning. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 95, n. 2, p. 286-298, 1991.
- 28 GULLION, T.; SCHAEFER, J. Rotational-echo double-resonance NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 81, n. 1, p. 196-200, 1989.
- 29 HONG, M.; GROSS, J. D.; RIENSTRA, C. M.; GRIFFIN, R. G.; KUMASHIRO, K. K.; SCHMIDT-ROHR, K. Coupling amplification in 2D MAS NMR and its application to torsion angle determination in peptides. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 129, n. 1, p. 85-92, 1997.

- 30 COBO, M. F.; ACHILLES, A.; REICHERT, D.; DEAZEVEDO, E. R.; SAALWAECHTER, K. Recoupled separated-local-field experiments and applications to study intermediate-regime molecular motions. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 221, n. 1, p. 85-96, 2012.
- 31 COBO, M. F.; MALINAKOVA, K.; REICHERT, D.; SAALWAECHTER, K.; DEAZEVEDO, E. R. Intermediate motions and dipolar couplings as studied by Lee-Goldburg cross-polarization NMR: Hartmann-Hahn matching profiles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 32, p. 7036-7047, 2009.
- 32 DUER, M. J. **Introduction to solid-state NMR spectroscopy**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., 2004.
- 33 ABRAGAM, A. **Principles of nuclear magnetism**. Oxford: Oxford University Press, 1983.
- 34 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: Springer Verlag, 1996.
- 35 SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. **Multidimensional solid-state NMR and polymers**. San Diego: Academic Press Limited, 1994.
- 36 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum mechanics**. New York: Wiley, 1991.
- 37 LEVITT, M. H. **Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**. Southampton: Wiley, 2001.
- 38 ZARE, R. N. **Angular-momentum** - understanding spatial-aspects in chemistry and physics. New York: John Wiley & Sons Inc, 1988.
- 39 VARSHALOVICH, D. A.; MOSKALEV, A. N. **Quantum theory of angular momentum: irreducible tensors, spherical harmonics, vector coupling coefficients, 3 nj symbols**. London: World Scientific Publishing Company, 1988.
- 40 BENNETT, A. E.; RIENSTRA, C. M.; AUGER, M.; LAKSHMI, K. V.; GRIFFIN, R. G. Heteronuclear decoupling in rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 16, p. 6951-6958, 1995.

- 41 FUNG, B. M.; KHITRIN, A. K.; ERMOLAEV, K. An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 142, n. 1, p. 97-101, 2000.
- 42 LEE, M.; GOLDBURG, W. I. Nuclear-magnetic-resonance line narrowing by a rotating rf field. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1261-1271, 1965.
- 43 VINOGRADOV, E.; MADHU, P. K.; VEGA, S. High-resolution proton solid-state NMR spectroscopy by phase-modulated Lee-Goldburg experiment. **Chemical Physics Letters**, v. 314, n. 5-6, p. 443-450, 1999.
- 44 BIELECKI, A.; KOLBERT, A. C.; LEVITT, M. H. Frequency-switched pulse sequences - homonuclear decoupling and dilute spin NMR in solids. **Chemical Physics Letters**, v. 155, n. 4-5, p. 341-346, 1989.
- 45 HAEBERLE, U.; WAUGH, J. S. Coherent averaging effects in magnetic resonance. **Physical Review**, v. 175, n. 2, p. 453-467, 1968.
- 46 REDFIELD, A. G. Nuclear magnetic resonance saturation and rotary saturation in solids. **Physical Review**, v. 98, n. 6, p. 1787-1809, 1955.
- 47 HARTMANN, S. R.; HAHN, E. L. Nuclear double resonance in rotating frame. **Physical Review**, v. 128, n. 5, p. 2042-2053, 1962.
- 48 REDFIELD, A. G. Nuclear spin thermodynamics in rotating frame. **Science**, v. 164, n. 3883, p. 1015-1023, 1969.
- 49 REICHL, L. E. **A modern course in statistical physics**. Leipzig: Wiley, 2009.
- 50 BRUSCHWEILER, R. Dipolar averaging in NMR spectroscopy: From polarization transfer to cross relaxation. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 32, n. 1, p. 1-19, 1998.
- 51 GOWARD, G. R.; SAALWACHTER, K.; FISCHBACH, I.; SPIESS, H. W. Reorientation phenomena in Imidazolium Methyl Sulfonate as probed by advanced solid-state NMR. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 24, n. 2-3, p. 150-162, 2003.

- 52 DEAZEVEDO, E. R.; SAALWACHTER, K.; PASCUI, O.; DE SOUZA, A. A.; BONAGAMBA, T. J.; REICHERT, D. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 10, p. 104505-1-104505-12, 2008.
- 53 WEHRLE, M.; HELLMANN, G. P.; SPIESS, H. W. Phenylene motion in polycarbonate and polycarbonate/additive mixtures. **Colloid and Polymer Science**, v. 265, n. 9, p. 815-822, 1987.
- 54 CORY, D. G.; RITCHEY, W. M. Inversion recovery cross-polarization NMR in solid semicrystalline polymers. **Macromolecules**, v. 22, n. 4, p. 1611-1615, 1989.
- 55 KRUSHELNITSKY, A.; KURBANOV, R.; REICHERT, D.; HEMPEL, G.; SCHNEIDER, H.; FEDOTOV, V. Expanding the frequency range of the solid-state t-1p experiment for heteronuclear dipolar relaxation. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 22, n. 4, p. 423-438, 2002.
- 56 LADIZHANSKY, V.; VEGA, S. Polarization transfer dynamics in Lee-Goldburg cross polarization nuclear magnetic resonance experiments on rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 16, p. 7158-7168, 2000.
- 57 HUSTER, D.; XIAO, L. S.; HONG, M. Solid-state NMR investigation of the dynamics of the soluble and membrane-bound colicin ia channel-forming domain. **Biochemistry**, v. 40, n. 25, p. 7662-7674, 2001.
- 58 LADIZHANSKY, V.; VINOGRADOV, E.; VAN ROSSUM, B. J.; DE GROOT, H. J. M.; VEGA, S. Multiple-spin effects in fast magic angle spinning Lee-Goldburg cross-polarization experiments in uniformly labeled compounds. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 12, p. 5547-5557, 2003.
- 59 FISCHBACH, I.; SPIESS, H. W.; SAALWACHTER, K.; GOWARD, G. R. Solid state NMR spectroscopic investigations of model compounds for Imidazole-based proton conductors. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 48, p. 18500-18508, 2004.
- 60 DE LACAILLERIE, J. B. D.; JARRY, B.; PASCUI, O.; REICHERT, D. "cooking the sample": Radiofrequency induced heating during solid-state NMR experiments. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 28, n. 2-4, p. 225-232, 2005.
- 61 HIRSCHINGER, J. Analytical solutions to several magic-angle spinning NMR experiments. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 34, n. 4, p. 210-223, 2008.

- 62 DEAZEVEDO, E. R.; TOZONI, J. R.; SCHMIDT-ROHR, K.; BONAGAMBA, T. J. Analysis of one-dimensional pure-exchange NMR experiments for studying dynamics with broad distributions of correlation times. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 15, p. 154506-1-154506-11, 2005.
- 63 REICHERT, D.; PASCUI, O.; DEAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; ARNOLD, K.; HUSTER, D. A solid-state NMR study of the fast and slow dynamics of collagen fibrils at varying hydration levels. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 276-284, 2004.
- 64 ZERNIA, G.; HUSTER, D. Collagen dynamics in articular cartilage under osmotic pressure. **NMR in Biomedicine**, v. 19, n. 8, p. 1010-1019, 2006.
- 65 SUGA, T.; WI, S.; LONG, T. E. Synthesis of diazocine-containing poly(arylene ether sulfone)s for tailored mechanical and electrochemical performance. **Macromolecules**, v. 42, n. 5, p. 1526-1532, 2009.
- 66 LU, J.-X.; SHARPE, S.; GHIRLANDO, R.; YAU, W.-M.; TYCKO, R. Oligomerization state and supramolecular structure of the HIV-1 vpu protein transmembrane segment in phospholipid bilayers. **Protein Science**, v. 19, n. 10, p. 1877-1896, 2010.
- 67 ROTHWELL, W. P.; WAUGH, J. S. Transverse relaxation of dipolar coupled spin systems under rf-irradiation - detecting motions in solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 74, n. 5, p. 2721-2732, 1981.
- 68 LONG, J. R.; SUN, B. Q.; BOWEN, A.; GRIFFIN, R. G. Molecular-dynamics and magic-angle-spinning NMR. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 26, p. 11950-11956, 1994.
- 69 CLOUGH, S.; GRAY, K. W. Stochastic theory of nuclear magnetic resonance line in rotating solids. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 79, n. 509, p. 457-467, 1962.
- 70 ALDERMAN, D. W.; SOLUM, M. S.; GRANT, D. M. Methods for analyzing spectroscopic line-shapes - NMR solid powder patterns. **Journal of Chemical Physics**, v. 84, n. 7, p. 3717-3725, 1986.
- 71 CHENG, V. B.; SUZUKAWA, H. H.; WOLFSBERG, M. Investigations of a nonrandom numerical-method for multidimensional integration. **Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 8, p. 3992-3999, 1973.

- 72 TERAQ, T.; MIURA, H.; SAIKA, A. Dipolar SASS NMR-spectroscopy - separation of heteronuclear dipolar powder patterns in rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 85, n. 7, p. 3816-3826, 1986.
- 73 TERAQ, T.; FUJII, T.; ONODERA, T.; SAIKA, A. Switching-angle sample-spinning NMR-spectroscopy for obtaining powder-pattern-resolved 2D spectra - measurements of c-13 chemical-shift anisotropies in powdered 3,4-dimethoxybenzaldehyde. **Chemical Physics Letters**, v. 107, n. 2, p. 145-148, 1984.
- 74 RHIM, W. K.; PINES, A.; WAUGH, J. S. Time-reversal experiments in dipolar-coupled spin systems. **Physical Review B**, v. 3, n. 3, p. 684-696, 1971.
- 75 TAKEGOSHI, K.; MCDOWELL, C. A. A magic echo pulse sequence for the high-resolution nmr-spectra of abundant spins in solids. **Chemical Physics Letters**, v. 116, n. 2-3, p. 100-104, 1985.
- 76 MAURI, M.; THOMANN, Y.; SCHNEIDER, H.; SAALWAECHTER, K. Spin-diffusion NMR at low field for the study of multiphase solids. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 34, n. 1-2, p. 125-141, 2008.
- 77 MANSFIEL.P; WARE, D. Nuclear double resonance effects on multiple solid echo trains. **Physics Letters**, v. 23, n. 7, p. 421-422, 1966.
- 78 MANSFIEL.P; WARE, D. Nuclear resonance line narrowing in solids by repeated short pulse rf irradiation. **Physics Letters**, v. 22, n. 2, p. 133-135, 1966.
- 79 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630-638, 1954.
- 80 MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958.
- 81 BELLUCCI, F. S.; SALMAZO, L. O.; BUDEMBERG, E. R.; DA SILVA, M. R.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A.; NOBRE, M. A. L.; JOB, A. E. Preparation and structural characterization of vulcanized natural rubber nanocomposites containing nickel-zinc ferrite nanopowders. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 2691-2699, 2012.

- 82 BONK, F. A.; CALDARELLI, S.; PHAN, T.; BERTIN, D.; DEAZEVEDO, E. R.; MANTOVANI, G. L.; BONAGAMBA, T. J.; PLIVELIC, T. S.; TORRIANI, I. L. Investigation by combined solid-state NMR and saxs methods of the morphology and domain size in polystyrene-b-polyethylene oxide-b-polystyrene triblock copolymers. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 48, n. 1, p. 55-64, 2010.
- 83 TEKELY, P.; BRONDEAU, J.; ELBAYED, K.; RETOURNARD, A.; CANET, D. A simple pulse train, using 90-degrees hard pulses, for selective excitation in high-resolution solid-state nmr. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 80, n. 3, p. 509-516, 1988.
- 84 GOLDMAN, M.; SHEN, L. Spin-spin relaxation in laf3. **Physical Review**, v. 144, n. 1, p. 321-331, 1966.
- 85 CLAUSS, J.; SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. Determination of domain sizes in heterogeneous polymers by solid-state nmr. **Acta Polymerica**, v. 44, n. 1, p. 1-17, 1993.
- 86 GANGULY, A.; BHOWMICK, A. K. Effect of polar modification on morphology and properties of styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene triblock copolymer and its montmorillonite clay-based nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 3, p. 903-918, 2009.
- 87 PACKER, K. J.; POPE, J. M. The distortion of nmr-spectra by multiple quantum coherence effects resulting from goldman-shen and related pulse sequences applied to heterogeneous solids. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 55, n. 3, p. 378-385, 1983.
- 88 EGGER, N.; SCHMIDT-ROHR, K.; BLUMICH, B.; DOMKE, W. D.; STAPP, B. Solid-state nmr investigation of cationic polymerized epoxy-resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44, n. 2, p. 289-295, 1992.
- 89 DEMCO, D. E.; JOHANSSON, A.; TEGENFELDT, J. Proton spin-diffusion for spatial heterogeneity and morphology investigations of polymers. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, n. 1, p. 13-38, 1995.
- 90 BOZANO, L.; CARTER, S. A.; SCOTT, J. C.; MALLIARAS, G. G.; BROCK, P. J. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 8, p. 1132-1134, 1999.
- 91 BOZANO, L.; TUTTLE, S. E.; CARTER, S. A.; BROCK, P. J. Temperature-dependent recombination in polymer composite light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 26, p. 3911-3913, 1998.

92 NOWACKI, B.; DEAZEVEDO, E. R.; AKCELRUD, L. Solid-state NMR characterization of a series of copolymers containing fluorene, phenylene and thiophene units. **Polymer Testing**, v. 30, n. 3, p. 342-347, 2011.

93 FARIA, G. C.; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z.; DEAZEVEDO, E. R. Molecular relaxations in polyfluorene based cast films. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 21-22, p. 2289-2292, 2009.

94 PASCUI, O. F.; LOHWASSER, R.; SOMMER, M.; THELAKKAT, M.; THURN-ALBRECHT, T.; SAALWACHTER, K. High crystallinity and nature of crystal-crystal phase transformations in regioregular poly(3-hexylthiophene). **Macromolecules**, v. 43, n. 22, p. 9401-9410, 2010.

Apêndice A – Atividades Adicionais

Ao longo do desenvolvimento do projeto de Doutorado, o grupo de pesquisa do Professor Eduardo Ribeiro de Azevedo adquiriu um equipamento de *RMN* de baixo campo, o MiniSpec, sendo que implementei diversas sequências de pulsos nesse equipamento para serem utilizadas pelos demais alunos do grupo de pesquisa, desde alunos de Mestrado a Pós-doutorado.

Neste capítulo apresentaremos algumas dessas sequências implementadas, discutindo brevemente aplicações já realizadas pelos demais membros do grupo de pesquisa.

Portanto, não abordaremos detalhes teóricos das sequências de pulsos, como também não apresentaremos análises detalhadas dos resultados experimentais, fornecendo apenas um panorama dos experimentos realizados e trabalhos em andamento, dos quais atuo como colaborador.

Por fim, será discutido outra atividade complementar realizada ao longo do período de Doutorado, o estudo da morfologia e dinâmica do polímero P3HT em forma de filme.

A.1 Sequências de refocalização do sinal

A sonda que dispomos para o equipamento MiniSpec (^1H -20MHz) possui um tempo morto de aproximadamente $12\mu\text{s}$, sendo necessário aquisições com refocalização de sinal para sistemas que apresentem componentes com curtos valores de T_2 , como é o caso de sistemas de alta viscosidade ou elastoméricos, por exemplo.

Assim sendo, grande parte das sequências de pulsos implementadas apresentam algum mecanismo de refocalização do sinal. Aqui abordaremos o simples exemplo de uma excitação, seguida de dois desses mecanismos.

A Figura 52-a exibe uma sequência na qual se utiliza um Eco de Spin tradicional enquanto que a Figura 52-b utiliza-se do chamado *Magic Sandwich Echo (MSE)* (74, 75), que se inicia no primeiro pulso de fase ϕ_2 e se encerra no segundo pulso de fase ϕ_2 .

Figura 52 - Sequências de aquisição de ecos estimulados. a) Sequência que utiliza um pulso π (*Spin Eco*) para a formação do eco. b) Sequência que utiliza *MSE* para a formação do eco estimulado. Nessa sequência, todos os pulsos utilizados são pulsos $\pi/2$. Note que o eixo temporal da sequência não se encontra em escala. Maiores detalhes da sequência podem ser encontrados em (76).

A fim de demonstrar as vantagens da técnica de refocalização *MSE*, foram efetuados experimentos de ^1H em *RMN* no copolímero *ABS* (Acrilonitrila Butadieno Estireno), que apresenta duas regiões distintas de mobilidade, sendo uma de maior mobilidade (Butadieno) e a outra com maior restrição dinâmica (Estireno e Acrilonitrila).

Para a análise dos resultados apresentados na Figura 53, introduziremos uma nova nomenclatura: T_2^{HH} que representa a constante de decaimento do sinal devido a evolução do sistema de spins sob o efeito da interação dipolar homonuclear residual.

Observe a singela diferença entre T_2 , T_2^* e T_2^{HH} : o primeiro deve-se a uma perda de correlação decorrente de flutuações no campo local, sendo um fenômeno irreversível. O segundo relaciona-se à inomogeneidade de campo, sendo um processo reversível. O último inclui a perda de sinal devido à evolução do sistema de spins sob a presença de uma dada interação de spin, sendo um processo reversível.

Assim, na presença dos três fenômenos, o tempo de relaxação transversal (T_2^{fid}) pode ser descrito por:

$$\frac{1}{T_2^{\text{fid}}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{T_2^{HH}} \quad (\text{A.1.1})$$

Pode-se observar na Figura 53-a a existência de duas componentes com diferentes taxas de decaimento no sinal, uma inicial com tempo de relaxação curto e outra com decaimento mais longo. A existência dessas duas componentes é devido à heterogeneidade dinâmica existente no *ABS*, havendo regiões de maior e menor restrição dinâmicas.

No entanto, mesmo na região de maior mobilidade o decaimento do FID é ditado principalmente pela interação dipolar H-H entre os hidrogênios das cadeias poliméricas, já que nestes sistemas a mobilidade molecular não é suficientemente rápida e isotrópica para reduzir a zero a integração dipolar H-H.

Assim sendo, a região de maior restrição dinâmica apresenta maior acoplamento dipolar, acarretando em valores de T_2^{HH} mais curtos; enquanto que a região de menor restrição dinâmica apresenta menores acoplamentos dipolares, tendo assim valores de T_2^{HH} mais longos.

Figura 53 - Sinais de ^1H obtidos para a amostra ABS. a) *FID* obtido após $12\mu\text{s}$ (tempo morto) medidos a partir da excitação. b) Eco obtido por *Spin Echo* utilizando-se um tempo ao eco de $100\mu\text{s}$ medido após excitação. c) Eco obtido via *MSE* utilizando-se um tempo ao eco de $100\mu\text{s}$ medido após excitação. O *inset* mostra o início do eco estimulado, comprovando que o sinal de rápido decaimento (Gaussiano) está relacionado com uma componente menos móvel da amostra, não sendo relacionado com a aquisição de parte do último pulso utilizado na sequência.

A Figura 53-b mostra o sinal obtido após a aplicação de uma sequência de Eco de Spin tradicional com tempo ao eco de $100\mu\text{s}$. Note que o sinal observado apresenta apenas a presença da componente de maior mobilidade. Isso ocorre devido ao fato do Eco de Spin não refocalizar completamente a interação dipolar homonuclear. Como a componente com maior restrição dinâmica apresenta maior acoplamento dipolar homonuclear, essa componente relaxa rapidamente com tempo T_2^{fid} ditado por T_2^{HH} , deixando de ser visível no sinal para o tempo ao eco utilizado.

Substituindo-se a sequência de Eco de Spin tradicional pela sequência de *MSE* (Figura 53-c) e mantendo-se o mesmo tempo ao eco, observa-se o reaparecimento das duas componentes do sinal, uma de rápido decaimento, associada à componente de menor mobilidade e outra de decaimento mais longo, associado à componente com alta mobilidade.

Como o *MSE* é projetado de modo a se obter um Hamiltoniano Médio da interação dipolar homonuclear nulo na posição de formação do eco, esse refocaliza a evolução devido à interação dipolar homonuclear, sendo então possível observar as duas componentes do sinal no eco, sendo que a de rápido decaimento tem forma gaussiana, típico de sistemas que apresentam acoplamento dipolar homonuclear.

Uma vez que em muitos experimentos deseja-se estimar a quantidade relativa de cada componente (com maior e menor restrição dinâmica), torna-se necessário substituir o Eco de Spin pelo *MSE* ou equivalente (77, 78), caso contrário os resultados experimentais subestimarão a quantidade de componentes com maior restrição dinâmica, posto que essas apresentam um mecanismo de perda de sinal adicional, com tempo característico T_2^{HH} .

A.2 Sequências para medida de T_2

Dentre as sequências de pulsos para medidas de T_2 , a sequência de pulsos *CPMG* (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) (79, 80) é amplamente utilizada para se estimar o tempo de relaxação T_2 dos mais diversos sistemas.

Para isso, utiliza-se de um pulso de excitação, seguido de um intervalo τ , um pulso π de modo a formar um eco de spin após outro período τ , quando o sinal é adquirido. Repetindo-se: (τ - π - τ -aquisição) por centenas de vezes, até que o sinal adquirido tenha decaído apreciavelmente para próximo de zero, obtém-se uma curva cuja intensidade do eco está intimamente relacionada com o fenômeno da relaxação transversal (T_2). A sequência de pulsos pode ser vista na Figura 54-a.

Nosso grupo de pesquisa vem utilizando essa sequência de pulsos em diversos sistemas, desde sistemas viscosos como óleos (óleos pesados e minerais) até sistemas com características mais rígidas, como elastômeros (borrachas naturais vulcanizadas, borrachas

com nanopartículas ferromagnéticas inseridas na matriz elastomérica) e siliconas com marcadores luminescentes.

Alguns desses sistemas ainda apresentam acoplamentos dipolares residuais, seja devido à alta viscosidade, ou devido a regiões de alta densidade de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas. Nesses casos, como discutido acima, ecos obtidos por *Spin Eco* não refocalizam completamente a evolução do sistema de spins sob o efeito da interação dipolar homonuclear.

Assim sendo, o experimento de *CPMG* torna-se sensível a evoluções da interação dipolar homonuclear residual durante os tempos ao eco (T_2^{HH}), não havendo a refocalização dessa interação. Consequentemente, o tempo de relaxação estimado pelo *CPMG* (T_2^{CPMG}) será subestimado:

$$\frac{1}{T_2^{CPMG}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{HH}} \quad (\text{A.2.1})$$

Tendo em vista esse fato, optamos por implementar uma sequência que ao invés de utilizar de um pulso π para a formação dos ecos, utiliza-se do chamado *Magic Sandwich echo* (*MSE*), que como discutido acima, refocaliza de forma mais eficiente a evolução devido a interação dipolar homonuclear. A sequência para estimativa de T_2 que utiliza *MSE* para a formação dos ecos pode ser observada na Figura 54-b.

Figura 54 - Sequências de pulso para estimativa de T_2 . a) Sequência *CPMG*. b) Sequência que se utiliza de múltiplos ecos por *MSE* para estimativa de T_2 .

A fim de demonstrar quão eficiente é o *MSE* em comparação ao *Spin Eco* nos casos em que o sistema apresenta acoplamento dipolar residual considerável, e quão relevante isso é para a estimativa de “ T_2 ”, realizamos um experimento utilizando ambos métodos para a formação de ecos, e estimamos a distribuição de tempos T_2 em uma borracha natural vulcanizada.

Essa amostra apresenta regiões de maiores restrições dinâmicas devido ao intercruzamento de cadeias elastoméricas próximo as ligações de enxofre utilizadas na vulcanização (81) e regiões de menor restrição dinâmica correspondente a posições da cadeia longe das ligações cruzadas. A Figura 55 exibe os resultados obtidos pelos dois métodos, utilizando-se um tempo ao eco de 230 μs .

Figura 55 - Experimentos realizados para a estimativa do tempo de relaxação transversal de uma borracha natural. a) Utilizando-se a técnica *CPMG*. b) Utilizando-se o *MSE* para a formação dos ecos. c) Distribuições de T_2 obtidos por meio da inversão de Laplace dos sinais de *CPMG* e *MSE*-ecos.

A Figura 55-a exibe a intensidade dos ecos obtidos por *CPMG* convencional enquanto que a Figura 55-b mostra o resultado obtido utilizando-se *MSE* para a formação dos ecos. Nota-se claramente que utilizando *CPMG* o decaimento do sinal é mais rápido do que o obtido via *MSE*, justamente devido ao fato do primeiro método não refocalizar completamente a interação dipolar homonuclear, resultando em um tempo de relaxação transversal mais curto.

Além disso, observa-se a existência de duas componentes no sinal de *CPMG*, uma de rápido decaimento e outra de decaimento mais longo. Isso se deve à heterogeneidade dinâmica no sistema em estudo, pois regiões de maior restrição dinâmica apresentam maior acoplamento dipolar residual, resultando no rápido decaimento do sinal; ao passo que regiões de menor restrição dinâmica apresentam menores acoplamentos dipolares residuais, levando a um decaimento mais lento do sinal. Tais componentes podem ser melhores visualizadas tanto no *inset* da Figura 55-a, que exibe o decaimento inicial do sinal de *CPMG*, quanto na Figura 55-c, que exibe a transformada inversa de Laplace do sinal de *CPMG* e *MSE*-ecos.

Note que, embora haja regiões mais dinamicamente restritas nas borracha vulcanizadas, a mobilidade das cadeias nessas regiões é muito superior que no caso das partes

rígidas do ABS e por esta razão esses sinais aparecem nos ecos de *CPMG*, embora não de forma quantitativa.

Por outro lado, o sinal obtido por meio de uma série de ecos *MSE* apresenta apenas uma única distribuição de tempos de relaxação transversal, pois nesse caso a evolução da interação dipolar homonuclear é refocalizada a cada eco, não surgindo a distribuição de menores valores de “ T_2 ”, presente no experimento de *CPMG*.

A.3 Estudo da Difusão de Spins em baixo campo

Outra vertente atacada recentemente pelo grupo foi a caracterização morfológica e dinâmica de materiais, como polímeros, copolímeros e borrachas, através de experimentos de Difusão de Spins (82). Nesse tipo de experimento, em condições favoráveis pode-se estimar tamanhos de domínios, distâncias interdomínios, dimensões de interfaces, além de se obter informações sobre a dinâmica das cadeias.

Aqui faremos uma breve discussão fenomenológica e exibiremos algumas aplicações, pois como ressaltado, grande parte dos experimentos foram realizados pelo então aluno de Mestrado Wesley de Souza Bezerra, cabendo a mim o desenvolvimento das sequências utilizadas e suas validações por meio de experimentos em amostras padrões.

A.3.1 Fenomenologia da Difusão de Spins

Nesta classe de experimentos, é possível selecionar magnetização de um determinado grupo ou fase dinâmica, por meio de um tipo de filtro adequado, e acompanhar o processo de difusão da magnetização ao longo da amostra.

Quando se deseja selecionar a magnetização oriunda de um determinado grupo químico, utiliza-se um filtro de Deslocamento Químico (83), enquanto que quando se deseja selecionar a magnetização de uma determinada fase dinâmica (de maior mobilidade), pode-se utilizar filtros dipolares ou de T_2 (84, 85). Aqui trataremos do segundo caso, no qual a amostra apresenta domínios com diferentes mobilidades.

Consideremos inicialmente um sistema com muitos spins, porém existindo dois grupos de spins separados espacialmente, um grupo pertencente a uma região de alta mobilidade (setas tracejadas) e outro grupo pertencente a uma região de baixa mobilidade (setas contínuas).

Inicialmente, consideraremos o sistema em equilíbrio térmico, aqui representado como um montante de spins alinhados paralelamente ao campo magnético (para uma melhor compreensão visual da fenomenologia de difusão de spins), como ilustrado na Figura 56-a.

Figura 56 - Principais etapas envolvidas no experimento de difusão de spins. As setas contínuas representam os spins pertencentes à região de menor mobilidade, enquanto que as setas tracejadas representam spins pertencentes a regiões de maior mobilidade. a) Sistema em equilíbrio térmico, havendo magnetização líquida ao longo da direção do campo estático. b) Sistema de spins após a excitação, havendo magnetização líquida para as duas fases. c) Após a seleção, apenas a fase de maior mobilidade apresenta magnetização líquida. d) Após a recuperação, a magnetização líquida é levada para o eixo paralelo ao campo principal. e) permite-se que ocorra o fenômeno de difusão de spins durante um tempo t_m , chamado tempo de mistura. Monitora-se então o sinal como função de t_m .

Após a excitação do sistema de spins (Figura 56-b), por meio de um mecanismo de seleção a ser discutido em breve, seleciona-se apenas a magnetização de um dos grupos de spin, de modo que o outro grupo não apresenta magnetização líquida no plano de aquisição, como ilustrado na Figura 56-c.

A magnetização é então levada ao eixo paralelo ao campo estático, onde é deixada durante um tempo t_m (Figura 56-d), conhecido como tempo de mistura, quando então ocorrerá

o fenômeno de difusão de spins, como ilustrado na Figura 56-e, cujo resultado é a redução da magnetização da fase móvel e aparecimento de magnetização da fase rígida.

Como discutido no **Capítulo 2, Subseção 2.3.2**, o fenômeno de difusão de spins ocorre devido ao acoplamento dipolar homonuclear, aqui relacionado a núcleos de ^1H , que devido ao termo de troca (*flip-flop*) do Hamiltoniano Secular da interação dipolar homonuclear (32), possibilita a troca de estados entre os spins acoplados pela interação, sendo essa de alcance de até centenas de nanômetros.

Com o aumento do tempo de mistura, há o fenômeno de difusão de spins, ocorrendo difusão da fase que fora selecionado magnetização para a fase que ficara sem magnetização devido ao mecanismo de seleção, sendo possível o monitoramento dessa transferência através da aquisição do sinal de *RMN* para ambas as fases como função de t_m .

Nas próximas subseções, abordaremos as formas de seleção do sinal, tendo em vista diferenças de mobilidade no sistema em estudo, havendo regiões de baixa e de alta mobilidade.

A.3.2 Materiais

O sistema que foi estudado é o copolímero tri-bloco SEBS (Estireno-bloco-Butadieno-bloco-Estireno), cedido pelo Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani da Universidade Federal do ABC, escolhido como amostra padrão devido a sua estrutura bem conhecida, com o objetivo de mostrar como obter informações morfológicas de um polímero usando as técnicas de *RMN* de estado sólido em baixo campo.

A estrutura química e morfologia do SEBS são mostradas na Figura 57. Esse copolímero possui mobilidades distintas em suas cadeias moleculares, sendo um desses segmentos rígido, *RP*, devido ao bloco *PS* (*Poliestireno*) presente 32 % em peso, e outro com alta mobilidade, *MP*, devido ao bloco *EB* (*Etileno Butileno*) presente 68 % em peso.

A morfologia do SEBS pode assumir várias formas (86), sendo em nosso caso hexagonal cilíndrica, conforme resultados de experimentos de difração de Raios-X, realizados em conjunto com o Professor Gérson Luiz Mantovani, formando cilindros de PS com diâmetro de aproximadamente 10 nm e separação estimada em 55 nm, embebidos em uma matriz amorfa de PEB.

Figura 57 - Estrutura química e morfologia do SEBS. Os domínios cilíndricos de *PS* ficam embebidos numa região amorfa de etileno-butadieno. *RP* indica a região Rígida, enquanto *MP* indica a região móvel.

A.3.3 Seleção do sinal baseado em diferenças de mobilidade

Aqui abordaremos dois tipos de filtros baseados em diferenças de mobilidade: o filtro Goldman-Shen (84) e o filtro dipolar (85), sendo que ambos foram implementados no MiniSpec.

O filtro de Goldman-Shen (84) é um filtro simples de ser implementado e compreendido, sendo ilustrado na Figura 58.

Nesse experimento, o sistema inicialmente em equilíbrio térmico é excitado por um pulso $\pi/2$. Em seguida, permite-se que o sistema de spins evolua livremente durante t_e sob todas as interações de spin presentes. Como lidaremos com núcleos de ^1H em sistemas com características rígidas, a interação de spin majoritária será o acoplamento dipolar homonuclear, sendo um dos principais mecanismos de relaxação devido a flutuações dos campos locais.

Figura 58 - Sequência de Pulsos com filtro Goldman-Shen para monitoramento da difusão de Spins. Após a excitação do sistema de spins, permite-se que o sistema evolua durante um tempo t_e suficientemente grande para que o sinal da componente rígida relaxe. Em seguida a magnetização (da parte móvel) é levada ao eixo paralelo do campo estático principal, permanecendo durante um tempo de mistura t_m durante o qual há difusão de spins da parte móvel para a rígida. O sinal é monitorado como função de t_m , sendo adquirido após o tempo morto t_d .

Assim sendo, durante t_e ocorrerá o fenômeno de relaxação transversal, porém como o sistema apresenta duas fases dinâmicas, uma caracterizada por baixa mobilidade e outra de alta mobilidade, o tempo de relaxação do sinal oriundo de cada uma dessas fases será distinto da outra, sendo mais curto para o primeiro caso, pois como o sistema apresenta baixa mobilidade, apresentará maior acoplamento dipolar homonuclear, possibilitando um mecanismo de relaxação mais eficiente.

Assim, ajusta-se t_e de forma que o sinal obtido seja apenas devido à fase de alta mobilidade. Esse sinal então é armazenado ao longo do eixo paralelo ao do campo estático principal, permanecendo nesse eixo durante um tempo variável t_m , durante o qual ocorrerá o fenômeno de difusão de spins. Por fim, o sinal de ambas as fases é detectado como função de t_m .

Porém o filtro Goldman-Shen apresenta algumas complicações experimentais, como a excitação de coerências de *Multiple Quantum* para tempos de mistura curtos (87). Além disso, os tempos de relaxação devido à heterogeneidade da amostra podem não diferir o suficiente para que uma das componentes seja filtrada eficientemente.

Devido a essas dificuldades, comumente utiliza-se os chamados filtros dipolares, que por múltiplas evoluções do sistema de spin, garantem que uma das componentes relaxe devido a diferenças no acoplamento dipolar homonuclear, além de não excitar coerências de *Multiple Quantum*.

Essa classe de sequências de pulsos é projetada para a cada ciclo em média zerar as interações de spin (dipolares e de deslocamento químico) dos prótons. Porém os tempos entre pulsos τ não são mantidos curtos como usual (88).

Como resultado, acoplamentos dipolares mais intensos (oriundos de regiões mais rígidas) não tem média nula a cada ciclo, conseqüentemente a magnetização desses prótons relaxa mais rapidamente do que a magnetização oriunda de regiões de maior mobilidade.

Pode-se aumentar o tempo τ ou mesmo o número de repetições do filtro dipolar (N) até que o sinal da componente rígida seja completamente filtrado, restando apenas o sinal da parte de alta mobilidade, cujo acoplamento dipolar residual é menor devido aos movimentos moleculares. A sequência de pulsos é ilustrada na Figura 59.

Figura 59 - Sequência de pulsos para monitoramento da difusão de Spins. O filtro dipolar inicia-se após a excitação, podendo ser repetido por N vezes, encerrando-se imediatamente antes do pulso que leva a magnetização restante para o eixo paralelo ao campo principal. Feito isso, mantém-se a magnetização paralela ao campo principal durante um tempo de mistura t_m , durante o qual ocorre a difusão de spins, sendo o sinal adquirido como função de t_m após um tempo t_d (tempo morto). As fases dos pulsos e esquemas de ciclagem podem ser vistos em (88)

Em nossos experimentos, além de filtro dipolar ilustrado acima, também utilizamos o filtro MAPE (89), sendo esse similar à sequência *MSE*, porém com dois pulsos com fases diferentes.

Por fim, as aquisições dos sinais foram efetuadas utilizando tanto *MSE* quanto *Spin Ecos*; além de aquisições diretas do *FID* (como ilustrado na Figura 59)

Como discutido anteriormente, muitas vezes deseja-se estimar proporção de fase rígida e móvel, ou no caso de experimentos de difusão de spin, deseja-se que após o filtro dipolar não ocorra mais relaxação devido à evolução do sistema sob a interação dipolar homonuclear, pois isso reduziria a magnetização transferida da parte móvel para a parte rígida da amostra, levando a resultados errôneos de tempos de difusão e tamanhos de domínios.

Como nosso equipamento tem um tempo morto de $12\mu\text{s}$, se torna necessário o uso de *MSE* ou outros mecanismos de geração de ecos da interação dipolar homonuclear, como já discutido.

A Figura 60 exibe resultados experimentais obtidos para o SEBS (Figura 57), nos quais foi variado o tempo total de filtro dipolar; sendo na Figura 60-a o *FID* obtido após $t_d = 12\mu\text{s}$, enquanto que a Figura 60-b exibe as transformadas inversas de Laplace do trem de ecos obtidos via *MSE*.

Pela comparação dos dois resultados, nota-se que a relação: I_R / I_M (intensidade da componente rígida / intensidade da componente móvel) é menor no primeiro caso, onde o *FID* é medido após t_d , sendo esse efeito decorrente da relaxação do sinal da componente rígida devido à evolução do sistema durante t_d sob a interação dipolar homonuclear.

Além disso, para esse sistema, observa-se que um tempo de filtro total de $500\mu\text{s}$ é o suficiente para filtrar a componente rígida do sinal (distribuição de valores de T_2 mais curtos, centrados em $1\text{E-}4$ segundos), sem comprometer a intensidade do sinal oriundo da componente móvel.

Na próxima subseção exibiremos alguns resultados experimentais obtidos por meio do experimento de difusão de spins, utilizando os parâmetros otimizados para o filtro dipolar (tempo total de filtro de $500\mu\text{s}$). Vale a pena ressaltar que a gama de experimentos efetuados é muito superior ao pequeno número de resultados aqui exibidos; sendo esses, tema de parte da Dissertação de Mestrado de Wesley de Souza Bezerra.

Figura 60 - Experimentos para a calibração do tempo de filtro dipolar para a amostra SEBS. a) *FID* obtido com $t_d = 12\mu\text{s}$. b) Transformada inversa de Laplace do sinal obtido por um trem de ecos *MSE*.

A.3.4 Experimentos de Difusão de Spins

Nesta subseção, apresentaremos alguns resultados obtidos para o SEBS utilizando-se o experimento de Difusão de Spins, com filtro dipolar e uso de *MSE*, realizando uma breve discussão dos resultados e conclusões que podem ser traçadas.

Para o SEBS em baixo campo, os tempos de relaxação longitudinal tanto de *RP* (parte rígida) quanto *MP* (parte móvel) são muito curtos quando comparados ao tempo característico de difusão, d^2/D , onde d caracteriza o tamanho do domínio e D a constante de difusão.

No caso da amostra SEBS estudada, T_1 é igual a 40 ms e 64 ms, para *MP* e *RP* respectivamente. Quando a razão entre o tempo de relaxação e o tempo de difusão $T_1 D/d^2$ é menor que 1, como é o caso do SEBS em Baixo Campo ($T_1 D/d^2 \sim 0.1$), a magnetização relaxa longitudinalmente durante parte do processo de difusão, sendo que a relaxação afeta diretamente a intensidade da curva de difusão de spins.

Assim, a rápida relaxação não permitiu que tempos de mistura maiores que 400 ms fossem usados em Baixo Campo, problema ausente em Alto Campo, lembrando que o tempo de relaxação longitudinal depende da intensidade do campo magnético principal.

A Figura 61 exhibe resultados experimentais obtidos para o SEBS, utilizando o filtro dipolar, com diversos tempos de mistura.

Figura 61 - Experimentos de Difusão de Spins utilizando filtro dipolar de tempo total de 500 μ s para a amostra SEBS. a) *FIDs* obtidos para diversos valores de tempo de mistura t_m . Note que com o aumento de t_m , há o surgimento de um decaimento rápido no sinal, sendo esse oriundo da parte rígida que ganhara magnetização via difusão de spins. b) Transformadas inversas de Laplace de sinais obtidos utilizando trem de ecos *MSE* após a difusão. Note que com o aumento de t_m , há o surgimento de uma distribuição de T_2 com valores mais baixos, sendo esse oriundo da parte rígida que ganhara magnetização via difusão de spins.

Note que para curtos valores de t_m , há apenas sinal proveniente da parte móvel do sistema, sendo evidente tanto na Figura 61-a no decaimento lento do *FID*, quanto na Figura 61-b devido à existência de uma única distribuição de tempos de relaxação T_2 .

Aumentando-se t_m , ocorre o fenômeno de difusão de spins, de modo que a parte rígida passa a apresentar sinal novamente. Isso pode ser visto na Figura 61-a com o surgimento de um decaimento adicional mais rápido no *FID*, ou pela Figura 61-b devido ao gradativo surgimento de uma distribuição adicional de tempos de relaxação T_2 , com valores menores.

Usando os coeficientes de difusão determinados por meio de outros experimentos, $D_{RP} = 0.8 \text{ nm}^2/\text{ms}$ e $D_{MP} = 0.25 \text{ nm}^2/\text{ms}$, os tamanhos de domínios obtidos foram: $d_{MP} = 40.3 \text{ nm}$ e $d_I = 48.2 \text{ nm}$. Comparando tais resultados com os obtidos em Alto Campo, o desvio relativo fica em torno de 13 %, mostrando que apesar das limitações impostas pelo equipamento de Baixo Campo (curtos tempos de relaxação longitudinal), os resultados obtidos foram próximos dos obtidos em Alto Campo.

A.4 Estudo da morfologia e dinâmica do polímero P3HT

Atualmente, polímeros conjugados têm atraído muito interesse por suas propriedades ópticas e elétricas, resultando na aplicabilidade em dispositivos eletrônicos (90), tais como: diodos, diodos emissores de luz, transistores de efeito de campo, células solares, entre outros.

Entretanto, apesar do avanço na compreensão dos mecanismos elétricos e ópticos que geram as propriedades especiais desses materiais, há ainda muito que aprender sobre a correlação dessas propriedades com sua estrutura, morfologia e dinâmica molecular (90, 91).

Assim, a caracterização da estrutura, morfologia, dinâmica molecular desses materiais, o estabelecimento das relações dessas propriedades com os processos de transporte e eletroluminescência dos mesmos é de grande importância para o aperfeiçoamento dos dispositivos que os usam como camada ativa.

Em vista disso, nosso grupo de pesquisa iniciou recentemente vários estudos (2, 92, 93), cujo objetivo principal era utilizar diversas técnicas de caracterização morfológica e dinâmica, com ênfase em *RMN*, para correlacionar essas propriedades com a luminescência desses materiais.

Nos primeiros estudos realizados, foram feitos estudos por *RMN*, difração de raios-X (WAXS), Análise Dinâmica Mecânica e Espectroscopia de Fluorescência Óptica, para mostrar que a dependência da luminescência dos polímeros conjugados com a temperatura estava diretamente relacionada com processos de desagregação molecular e aumento de desordem conformacional associados com processos de relaxação molecular, que ocorrem tanto na cadeia lateral como principal desses polímeros.

Em uma nova etapa, iniciaram-se estudos com o objetivo de correlacionar não somente as propriedades estruturais e dinâmicas com as características ópticas dos materiais, mas também com a performance elétrica de dispositivos feitos com esses materiais.

Neste sentido, além dos materiais usados na construção de dispositivos emissores de luz, há também um considerável interesse naqueles materiais destinados a utilização em células fotovoltaicas orgânicas.

Nestes sistemas, o estudo da relação entre processos de dinâmica molecular e as propriedades eletro-ópticas é ainda mais relevante, já que os dispositivos usualmente operam em temperaturas mais elevadas e nem sempre estáveis, onde a existência de relaxações moleculares associadas à dinâmica de grupos específicos é mais pronunciada.

Entre os polímeros utilizados para construção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos e também para transistores de efeito de campo, o Poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT), tem sido vastamente estudado por apresentar excelentes propriedades elétricas, com grande solubilidade e processabilidade devido aos substituintes hexila.

A Figura 62 mostra a microestrutura do polímero P3HT, as linhas curvas representam segmentos desordenados nas regiões amorfas.

Um estudo das propriedades dinâmicas e estruturais do P3HT por *RMN* já foi realizado em amostra em forma de pó (94). Nesse trabalho, foi observado que para baixas temperaturas ($T = 25^{\circ}\text{C}$) o grupo CH_3 apresenta duas linhas resolvidas, o que significa a

coexistência de duas fases no polímero, as quais nos referiremos por fase I (mais alto valor de ppm) e fase II (menor valor de ppm).

Figura 62 - a) Estrutura molecular tridimensional do polímero conjugado P3HT, sendo os parâmetros de rede a , b , c ; a espessura lamelar do cristal d_c ; a espessura da camada amorfa d_a . b) Estrutura molecular do P3HT. c) Fase I presente no polímero P3HT, nesta fase as cadeias laterais e principais apresentam-se ordenadas. d) Na Fase II as cadeias laterais estão desordenadas enquanto que as cadeias principais estão ordenadas, porém perdem correlação entre si, como ilustrado na camada central.

Ainda com respeito ao mesmo trabalho (94), verificou-se que na fase I as cadeias laterais e principais apresentam-se ordenadas, enquanto que na fase II as cadeias laterais estão desordenadas, estando as cadeias principais ainda ordenadas porém com perda de correlação entre si. A Figura 62-(c,d) mostra as duas fases discutidas.

Além disso, observou-se transformações de fase do tipo cristal-cristal, onde com o aumento da temperatura, a linha de CH_3 correspondendo à fase I desloca-se a menores valores de ppm. Isso significa que o sistema se reorganiza, passando de uma fase mais organizada (fase I) para uma fase menos organizada (fase II). Sendo que em mais altas temperaturas observa-se apenas a linha de CH_3 da Fase II.

Nestes estudos, também foi mostrado a presença de transformações de fases cristalinas no P3HT regioregular com distintas massas moleculares. Foi ainda mostrado que tais transformações de fase são acompanhadas por processos dinâmicos. No entanto, esses processos não foram caracterizados em detalhes.

Nesse contexto, parte de meu Doutorado foi dedicado a verificar as fases presentes do P3HT comercial em forma de filmes, assim como a influência dos métodos de preparação e dos solventes utilizados na morfologia e dinâmica do polímero P3HT.

Além disso, estudamos quantitativamente a dinâmica molecular das diferentes fases presentes na amostra do polímero conjugado P3HT, e como esses processos são afetados pelas transformações de fase que esse sistema sofre, tanto em forma de pó quanto em forma de filme, sendo essa última particularmente interessante, uma vez que é nessa forma que o polímero é utilizado em dispositivos eletrônicos.

Como tal projeto ainda encontra-se em desenvolvimento, este trabalho não será abordado aqui.

A.5 Rimas em *RMN*

Dado um campo $\mathbf{B}_0$ estático

os momentos magnéticos em torno dele precessionarão

e atingido o equilíbrio térmico

ao longo dele surgirá magnetização

Porém, se aplicado um pulso de RF perpendicular

desde que ressonante,

em torno dele μ irá precessionar

isso no sistema girante

Controlando-se a potência

ou o tempo de aplicação

gera-se a desejada coerência

fadada ao fenômeno da relaxação

Dividida em transversa e longitudinal
 ocorrendo de forma independente
 uma atenua o sinal
 e a outra restaura o equilíbrio novamente

Ambas relacionam-se a flutuações
 que ocorrem no campo local
 a diferença está em suas direções
 com respeito ao campo principal

Paralelas para a transversal
 geram aumento de entropia
 Perpendiculares na longitudinal
 promovem trocas de energia

E assim ganho a vida:
 gasto poucos μ s excitando
 levo alguns ms na medida
 e fico horas relaxando