Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

***Espectroscopia de Alta Resolução por
Ressonância Magnética Multinuclear
aplicada ao estudo de Zeólitas***

JAIR CARLOS CHECON DE FREITAS

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Física Básica.

Orientador:

Prof. Dr. TITO JOSÉ BONAGAMBA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA
1994

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JAIR CARLOS CHECON DE
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14-09-1991.

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Cidade Postal 369
CEP 13560-970 - São Carlos - SP
Brasil

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tito José Bonança

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzales

Dr. Luiz Alberto Colnago

Dedicatória

*A meus pais, Jair de Freitas Viana e
Santina Checon de Freitas,
pelo estímulo e carinho de sempre.*

*Ao querido Frei Aurélio,
que resolveu partir na véspera
da defesa deste trabalho.*

"Compreender não consiste em alencar dados. Mas em ver o nexo entre eles e em detectar a estrutura invisível que os suporta. Esta não aparece. Recolhe-se num nível mais profundo. Revela-se através dos fatos. Descer até aí através dos dados e subir novamente para compreender os dados: eis o processo de todo verdadeiro conhecimento."

(Leonardo Boff)

"Se eu tenho o dom da profecia e conheço todos os mistérios e toda ciência, se eu tenho toda a fé, a ponto de transportar montanhas, mas não tenho amor, nada sou. O amor jamais passará. Um dia, as profecias desaparecerão, o dom das línguas vai cessar e a ciência também vai ter um fim. Pois o nosso conhecimento é limitado e limitada também é a nossa profecia. Mas quando vier a perfeição, o que é limitado desaparecerá."

(1Cor 13, 2.8-10)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Tito J. Bonagamba, pela dedicação na orientação deste trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Horácio Panepucci pelo apoio como chefe do grupo de RMN.

Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso e aos pesquisadores Eledir V. Sobrinho e Maria Wilma N. C. Carvalho, do DEQ-UFSCar, pelo fornecimento das amostras de zeólitas e pelas fartas discussões sobre o assunto.

Ao engenheiro Edson L. G. Vidoto, pelo "socorro" em todos os momentos difíceis, sempre com a máxima disponibilidade.

Aos técnicos Osvaldo Canevarollo, João G. Silva e José C. Gazziro, pelo trabalho sempre eficiente e prestativo.

À secretária do grupo, Leila Lamon, pela ajuda nos "serviços burocráticos".

Aos meus colegas de laboratório Giotto, Nilson, Ednalva, Alberto, Paulo Lasso, Paulinho e aos "novatos" Marquinhos, Fábio e Alessandro, pela amizade, paciência e discussões sempre frutíferas.

Ao amigo Eduardo G. Silva, por todas as "lições" de eletrônica e pelo carinho sempre demonstrado.

Ao Bernd e à Cláudia, pela afeição e pela inestimável ajuda nos mais diversos "softwares".

Ao Prof. Dr. Renê Ayres de Carvalho, que, através de uma acolhida atenciosa a um grupo de estudantes capixabas ansiosos por conhecerem laboratórios de pesquisa, me convenceu a ingressar no Grupo de Ressonância.

A todos os membros do IFSC-USP, professores, funcionários, bibliotecárias, ao pessoal da Seção de Alunos (em especial à Wla), aos responsáveis pela gráfica, aos vigias, etc, os quais geraram todas as condições para que este trabalho se tornasse possível.

Às instituições FAPESP, CAPES, FINEP e CNPq, pelo apoio financeiro ao trabalho.

A todos os meus familiares, em especial a meus pais Jair e Santana, minhas avós Fiorina e Esmeralda (*in memoriam*) e meus irmãos Rita, Edmar e Sueli, pelo amor e pela saudade.

À minha irmã Elizete e ao meu cunhado Jairo, pela acolhida carinhosa e longa hospedagem em sua casa.

Aos meus amigos da UFES, em especial a Eduardo, Flávio, Thelma, Adriano, Éder, Sérgio, Robson, Armando, Leonardo (meu primeiro incentivador a seguir a carreira de físico), Alfredo, Gabiru, Tarcisio e tantos outros, pela presença sempre importante ao longo de todo esse tempo de "exílio".

Aos professores do DF da UFES que direta ou indiretamente tiveram participação na minha formação, em especial ao Prof. Dr. Francisco G. Emmerich, pela iniciação no trabalho em Física Experimental.

Agradecimentos

Aos meus amigos do Grupo Jovem JUES, do Santuário de Vila Velha, pela oração e apoio incessantes ao seu membro mais longínquo.

Às minhas amigas Jacqueline, Jussara, Patricia e Ana Paula, pela afeição sincera, e à doce companheira Lilia, pelas horas de conversa que ajudaram a amenizar a saudade.

Às "minhas" crianças Sofia, Felipe, Gabriel e Lia, eternas fontes de alegria e esperança.

A todas as pessoas, enfim, que, de uma forma ou de outra, por vontade própria ou por obra do acaso, se interpuseram no meu caminho, e foram parte importante para a concretização dessa fase da minha vida, os mais sinceros agradecimentos.

E por último a Deus, princípio e razão de ser de todas as coisas, que nos propõe tantos enigmas a desvendar e nos cumula com o dom da Ciência, pela nossa vida e por mais essa etapa encerrada em nossa caminhada.

ÍNDICE

RESUMO

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 : As Bases Físicas da Espectroscopia RMN

1.1) O Núcleo Atômico.....	1.1
1.1.1) Spin Nuclear.....	1.2
1.1.2) Momento de Dipolo Magnético.....	1.10
1.1.3) Momento de Quadrupolo Eléctrico.....	1.15
1.2) Conceitos Básicos em RMN Pulsada.....	1.22
1.2.1) Interação Zeeman.....	1.23
1.2.2) Excitação do Sistema de Spins.....	1.24
1.2.3) Relaxação e Obtenção do Espectro de RMN.....	1.27
APÊNDICE A1: Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis.....	1.33
REFERÊNCIAS.....	1.35

CAPÍTULO 2 : Interações de Spin Nuclear

2.1) Introdução.....	2.1
2.2) Hamiltoniano Quadrupolar.....	2.2
2.2.1) Efeitos Quadrupolares sobre um Espectro de RMN.....	2.6
2.3) Hamiltoniano de Deslocamento Químico.....	2.25
2.4) Hamiltoniano Dipolar.....	2.29
2.4.1) Efeitos Quadrupolares no Espectro de um núcleo com spin 1/2....	2.35
2.5) Hamiltoniano de Acoplamento J	2.42
APÊNDICE A2: Representação Tensorial Irredutível das Interações de Spin Nuclear.....	2.44
REFERÊNCIAS.....	2.48

CAPÍTULO 3 : Técnicas de Alta Resolução em RMN de Sólidos

3.1) Introdução.....	3.1
3.2) Técnicas de Alta Resolução em RMN de Sólidos.....	3.2
3.2.1) Rotação em Torno do Ângulo Mágico (MAS).....	3.2
3.2.2) Desacoplamento (DEC).....	3.4
3.2.3) Polarização Cruzada (CP).....	3.6
APÊNDICE A3: Tratamento Analítico da Técnica MAS.....	3.10
REFERÊNCIAS.....	3.16

CAPÍTULO 4 : Zeólitas

4.1) Generalidades sobre Zeólitas.....	4.1
4.2) Zeólita Y.....	4.3
4.3) Zeólita β	4.6
4.4) Caracterização por RMN.....	4.11
4.4.1) RMN de ^{29}Si	4.11
4.4.2) RMN de ^{27}Al	4.13
4.4.3) RMN de Outros Núcleos.....	4.14
REFERÊNCIAS.....	4.16

CAPÍTULO 5 : Procedimento Experimental

5.1) Amostras Analisadas.....	5.1
5.1.1) Zeólita Y.....	5.1
5.1.2) Zeólita β	5.3
5.2) Espectrômetro de RMN de Alta Resolução em Sólidos.....	5.4
5.2.1) Principais Componentes.....	5.4
5.2.2) Sonda de Dupla Ressonância.....	5.8
5.2.3) Sistema de Rotação da Amostra.....	5.13
5.2.4) Manipulações Computacionais do FID's e Espectros.....	5.14
5.3) Obtenção dos Espectros para as Amostras Estudadas.....	5.17
REFERÊNCIAS.....	5.24

CAPÍTULO 6 : Resultados e Discussão

6.1) Espectros de RMN de ^{29}Si para Zeólitas Y.....	6.1
6.2) Espectros de RMN de ^{27}Al para Zeólitas Y.....	6.8
6.3) Espectros de RMN de ^{13}C para Zeólitas β	6.10
6.4) Espectros de RMN de ^{23}Na para Zeólitas β	6.14
REFERÊNCIAS.....	6.17

CONCLUSÃO

INTRODUÇÃO

A espectroscopia por RMN é uma das ferramentas mais úteis quando se deseja investigar configurações químicas e estruturas internas, seja de materiais no estado líquido ou sólido. Entretanto, se para o estado líquido e soluções isotrópicas tal técnica já se encontra estabelecida há algumas décadas, a obtenção de alta resolução em sólidos e outras amostras anisotrópicas se mostrou por muito tempo uma tarefa inviável, devido ao grande alargamento de linha dos sinais obtidos; tal alargamento é devido principalmente às interações anisotrópicas presentes em tais amostras, que obscurecem, parcial ou completamente, as informações contidas num espectro de RMN. O objetivo da técnica de RMN de alta resolução em sólidos é obter, a partir de amostras no estado sólido, um espectro do "tipo líquido", ou seja, onde seja possível identificar os deslocamentos químicos isotrópicos associados com cada espécie nuclear presente na amostra.

Neste trabalho, estudamos algumas aplicações da técnica de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN à análise de zeólitas Y e β . Podemos dividir o texto apresentado funcionalmente em duas partes. A primeira trata de um estudo bastante amplo sobre os princípios teóricos da RMN (incluindo uma discussão sobre a estrutura nuclear) e as interações de spin nuclear, sendo dado maior destaque à interação quadrupolar elétrica, devido à importância dos seus efeitos em amostras onde estão presentes núcleos com $\text{spin} > 1/2$. Esta primeira parte, que vai do Capítulo 1 ao 3, é na verdade uma compilação de diversos textos sobre o assunto, à qual procuramos dar um caráter didático. Sua motivação principal reside no fato de que não existem atualmente muitos textos que procurem apresentar de forma clara e sequencial os principais fatos sobre a interação quadrupolar, o que representa uma lacuna importante para quem se depara, no campo experimental ou teórico, com os efeitos de tal interação.

Na segunda parte (Capítulos 4 a 6) tratamos especificamente da parte experimental do trabalho, descrevendo os equipamentos utilizados, tecendo algumas considerações sobre zeólitas e finalmente discutindo os resultados obtidos com as amostras analisadas. Tais resultados ilustram o grande potencial de aplicabilidade da técnica de RMN de alta resolução (com vários núcleos) ao estudo de zeólitas e servem como verificação prática de muitos fatos teóricos que discutimos na primeira parte.

Pretendemos assim apresentar um trabalho que seja razoavelmente completo no que se refere ao conteúdo teórico e que, ao mesmo tempo, sirva como exemplo de aplicações da técnica a um material de elevado interesse acadêmico e industrial, como são as zeólitas.

RESUMO

Este trabalho consiste de um estudo detalhado a respeito da Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN e da sua aplicação à análise de zeólitas Y e β , sendo utilizadas as técnicas de Rotação em torno do Ângulo Mágico, Desacoplamento e Polarização Cruzada para a obtenção dos espectros de alta resolução. Dedicamos uma atenção especial à interação quadrupolar, existente quando o núcleo apresenta $\text{spin} > 1/2$, devido aos seus efeitos importantíssimos em zeólitas, e procuramos apresentar um material teórico abrangente e acessível sobre o assunto. As análises de zeólitas foram feitas por RMN dos núcleos ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C e ^{23}Na , o que permitiu a obtenção de uma variada quantidade de informações sobre suas propriedades e modificações ocorridas ao longo dos tratamentos com elas realizados. Todas as medidas foram efetuadas com um espectrômetro desenvolvido em nosso laboratório; o campo magnético utilizado foi de 2T, um valor baixo mas que permite a extração de valiosas informações a respeito dos materiais analisados.

ABSTRACT

This work consists in a detailed study of High Resolution NMR Spectroscopy in Solids and its application to the analysis of zeolites Y and β . In these studies, we have used the techniques of Magic Angle Spinning, Decoupling and Cross Polarization in order to obtain the high resolution spectra. We dedicate a special attention to the quadrupolar interaction, present if the nucleus possesses $\text{spin} > 1/2$, due to its highly important effects in zeolites; we intend to present a comprehensive and wide theoretical material about this subject. Analysis of the zeolites has been performed by NMR of the nuclei ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C and ^{23}Na , which allowed to obtain a wide range of informations about its properties and the changes which occurred during the treatments performed. All measurements were achieved with a home build spectrometer operating at a magnetic field of 2T, which is a low value but allows the extraction of valuable informations about the materials under study.

CAPÍTULO 1

AS BASES FÍSICAS DA ESPECTROSCOPIA RMN

1.1)O Núcleo Atômico:

O núcleo atômico é um complexo sistema formado por partículas denominadas "nucleons", que são os prótons e nêutrons. Um átomo de número atômico Z e número de massa A possui em seu núcleo Z prótons e $N = (A - Z)$ nêutrons. Tais partículas são mantidas unidas formando um sistema de altíssima estabilidade graças à chamada "interação forte", de intensidade cerca de 100 vezes maior (ver Tab. 1.1) que a eletromagnética, mas de alcance extremamente curto, da ordem de 10^{-12} m ^[1].

Devido à natureza de tal interação, os núcleos têm raios igualmente pequenos, da ordem de fermis ($1\text{fm} = 10^{-15}$ m), possuindo uma superfície bem definida para a região onde há probabilidade não nula de encontrar os nucleons; verifica-se ainda experimentalmente que o raio nuclear é proporcional a $A^{1/3}$, o que indica que o volume nuclear é proporcional ao número de partículas presentes no núcleo. Paralelamente, as energias de ligação dos nucleons são da ordem de Mevs, de modo que as energias envolvidas nas reações nucleares são muito superiores àsquelas correspondentes para as reações atômicas, o que justifica a grande dificuldade de se estudar experimentalmente os núcleos.

<i>Nome</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Quantum do campo</i>	<i>Alcance</i>	<i>Sinal</i>
Forte (nuclear)	1	Píon	$\sim 10^{-12}$ m (com um caroço repulsivo ainda menor)	Efeito total atrativo (mas com caroço repulsivo)
Eletromagnética	10^{-2}	Fóton	Longo ($\propto 1/r$)	Atrativo ou repulsivo
Fraca (decaimento β)	10^{-12}	Bóson intermediário	$< 10^{-17}$ m?	Não pertinente
Gravitacional	10^{-40}	Gráviton	Longo ($\propto 1/r$)	Sempre atrativo

Tab. 1.1: Interações fundamentais ^[4].

Passaremos a seguir a discutir algumas propriedades nucleares que são de fundamental importância para a compreensão do fenômeno de Ressonância Magnética Nuclear.

1.1.1) Spin Nuclear:

Dúbio!

Da mesma forma que o elétron, o próton e o nêutron possuem um momento angular intrínseco $\vec{s}$, com número quântico $s = 1/2$ (são portanto férmions); assim sendo, qualquer medida de seu spin fornecerá sempre um dos valores $\pm \hbar/2$. Dentro do núcleo, entretanto, cada um dos nucleons é animado de um movimento orbital que lhe confere um momento angular adicional $\vec{l}$, com número quântico l igual a um número inteiro; qualquer medida de seu momento angular orbital fornecerá assim um dos valores $-l\hbar, -(l+1)\hbar, \dots, l\hbar$. Dessa forma, o núcleo possui um momento angular total igual à soma das contribuições individuais de cada nucleon, tanto devido ao seu spin intrínseco como ao seu movimento orbital dentro do potencial nuclear. Tal momento angular total é comumente referido como o "spin" do núcleo, e representado por $\vec{I}$. O número quântico de momento angular total, I , será, de acordo com as regras para o acoplamento de momentos angulares da Mecânica Quântica, igual a um número inteiro para núcleos com A par e igual a um número semi-inteiro para núcleos com A ímpar, já que, como foi dito acima, os nucleons possuem $s = 1/2$ e l é inteiro.

Como para qualquer momento angular, o spin nuclear pode se orientar com respeito a um dado eixo (digamos o eixo z) em apenas $(2I+1)$ direções. A componente de $\vec{I}$ com relação ao eixo z assumirá os valores $m\hbar$, com m sendo dado por um dos valores $-I, -(I+1), \dots, +I$. Utilizando a linguagem da Mecânica Quântica, dizemos que o operador I_z possui como autovalores as quantidades $m\hbar$, da mesma forma que o operador I^2 (módulo do momento angular) possui como autovalor $I(I+1)\hbar^2$ [2].

Para explicar a estrutura nuclear, ou seja, o modo pelo qual os nucleons se arranjam dentro do potencial nuclear, formando os diversos níveis de energia do núcleo, foram necessárias as criações de diversos "modelos nucleares". O motivo para isso é, em primeiro lugar, o desconhecimento da natureza detalhada da interação nuclear, responsável pela coesão dos nucleons num sistema de alta estabilidade, e, em segundo lugar, a dificuldade de se tratar matematicamente um problema de muitos corpos, mesmo quando se supõe uma forma particularmente simples para o potencial nuclear. O caminho para se resolver esse problema é, portanto, a criação de modelos simplificados para a estrutura nuclear, que sejam tratáveis analiticamente e apresentem uma coerência com a intuição física sobre o núcleo e com os resultados experimentais que o modelo se propõe justificar. Obviamente, um modelo de sucesso deverá ser capaz de prever propriedades adicionais a serem confirmadas experimentalmente. Nesse sentido, um dos modelos com maior sucesso na Física Nuclear é o "modelo de camadas",

particularmente no que diz respeito às previsões sobre spins nucleares e estados excitados ^[1].

✕ O modelo de camadas se baseia fundamentalmente na suposição de que cada nucleon se move independentemente num potencial esfericamente simétrico que representa o efeito médio de suas interações com os outros nucleons existentes. Lembremos que essa é a mesma hipótese feita no caso da estrutura do átomo, a qual conduz ao esquema de níveis de energia bem conhecido da Física Atômica, plenamente corroborado pelos dados experimentais sobre espectros atômicos. O principal motivo que levou os físicos nucleares a tentarem um modelo semelhante para o núcleo foi a evidência da ocorrência de "números mágicos" no comportamento das propriedades nucleares. Ou seja, ao se examinar a evolução de determinadas propriedades nucleares, como por exemplo a energia de separação do último nêutron (análoga à energia de ionização para o caso atômico), em função do número de massa do núcleo, notam-se descontinuidades pronunciadas quando Z e/ou N são iguais a determinados números (Fig. 1.1). Esse comportamento é idêntico ao das propriedades atômicas, relativas à configuração eletrônica do átomo, que apresentam tais descontinuidades quando se passa de um nível de energia para o seguinte. Conclui-se assim, examinando simultaneamente várias propriedades nucleares, que ocorrem efeitos de "camada fechada" quando Z ou N assumem os valores 2, 8, 20, 28, 50, 82 e 126. (Estes são os chamados "números mágicos" nucleares.)

Fig. 1.1: *Acima*: Energia de separação de dois prótons (S_{2p}) de uma sequência de isótonos (mesmo N). *Abaixo*: Energia de separação de dois nêutrons (S_{2n}) de uma sequência de isótopos (mesmo Z). As mudanças bruscas indicam a ocorrência dos números mágicos ^[1].

* O passo seguinte é obviamente a explicitação do "potencial médio" ao qual os nucleons estão submetidos e a construção do esquema de níveis, que deve concordar com os resultados experimentais. Tal potencial deve representar, como dissemos, o efeito médio das interações de cada nucleon com os demais. Notemos que o processo é mais uma vez semelhante ao caso atômico, só que com a diferença fundamental de que o potencial agora é criado pelos próprios nucleons, enquanto que naquele caso resolvia-se inicialmente a equação de Schrödinger para o potencial de Coulomb criado pelo núcleo e só num segundo passo somavam-se os efeitos criados pelos outros elétrons, através de um processo auto-consistente ^[3]. Qualquer que seja o potencial esfericamente

simétrico utilizado, sabemos que as soluções serão funções com momento angular orbital bem definido (ou seja, l é um "bom" número quântico), sendo dadas pelo produto de uma função $R(r)$ pelo harmônico esférico $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, onde r , θ e φ são as coordenadas esféricas envolvidas. Numa analogia com a Mecânica Clássica dizemos que $\tilde{l}$ é uma constante do movimento, em virtude de estarmos tratando com um potencial central. Mostram-se na Figura 1.2 os esquemas de níveis resultantes ^[1] da utilização de dois potenciais simplificados, que de algum modo preservam a forma esperada para o potencial nuclear: o poço infinito tridimensional e o oscilador harmônico (obviamente o que encoraja a escolha de tais formas é a facilidade no tratamento analítico de ambos). É utilizada a notação espectroscópica para identificar os níveis, apenas com uma diferença em relação ao caso atômico: o índice n simplesmente serve para contar o número de níveis com o mesmo valor de l ; assim 1d (que sequer existe na notação atômica) significa o primeiro nível (de mais baixa energia) com $l = 2$, 2d significa o segundo, etc. Mostra-se, além disso, a ocupação de cada nível, igual a $2(2l + 1)$, o fator 2 proveniente da degenerescência em relação ao spin de cada nucleon (obviamente existe um esquema para cada tipo de nucleon, já que prótons e nêutrons não são partículas idênticas). Vemos que, embora haja uma concordância em relação aos primeiros números mágicos, tal não ocorre para os mais elevados.

Na Figura 1.3, repete-se o procedimento com um potencial mais realístico ^[1]:

$$(1.1) \quad V(r) = \frac{-V_0}{1 + \exp[(r - R)/a]}$$

onde V_0 mede a profundidade do poço, R o raio médio e a a "espessura" da superfície nuclear (tal potencial está esboçado na Fig. 1.4); tais parâmetros devem ser ajustados de modo a concordar com os dados experimentais: $R = 1,25 A^{1/3}$ fm, $a = 0,525$ fm e $V_0 = 50$ MeV.

Oscilador harmônico	Poço Infinito
	$2g$ _____
	$1f$ _____
	_____ 138
$4s, 3d, 2g, 1i$ _____ 168	$3p$ _____
	$1i$ _____
	$2f$ _____
	_____ 92
$3p, 2f, 1h$ _____ 112	$3s$ _____
	$1h$ _____
$3s, 2d, 1g$ _____ 70	$2d$ _____
	_____ 58
$2p, 1f$ _____ 40	$1g$ _____
	$2p$ _____
$2s, 1d$ _____ 20	_____ 34
	$1f$ _____
$1p$ _____	$2s$ _____
	$1d$ _____
	_____ 8
$1s$ _____ 2	$1p$ _____
	$1s$ _____ 2

Fig. 1.2 : Esquema de níveis resultantes da utilização dos potenciais de oscilador harmônico e poço infinito; os níveis são indicados com a notação espectroscópica usual (ver texto) e os números indicam as quantidades de nucleons em cada camada.

O efeito de tal potencial, quando comparado com o oscilador harmônico, é remover a degenerescência em *l* daqueles níveis; obtém-se mais uma vez boa concordância com os primeiros números mágicos, mas os mais elevados agora previstos não concordam novamente com o esperado.

Fig. 1.3: *Esquerda*: Níveis calculados com o potencial da Eq. 1.1; ao lado de cada nível são mostrados sua capacidade e o número de nucleons acumulados até aquele nível. *Direita*: Efeito da interação spin-órbita sobre os níveis anteriores; os níveis com $l > 0$ são desdobrados em dois novos níveis e o surgimento de "camadas" é evidente, com os números mágicos corretos ^[1].

Fig. 1.4: Esboço do potencial dado pela Equação 1.1. A quantidade $4a \ln(3)$ mede a distância sobre a qual o potencial muda de $0,9V_0$ até $0,1V_0$.

A solução para o "mistério" dos números mágicos surge quando se acrescenta ao potencial $V(r)$ da Eq. 1.1, que já representa de forma razoável o que se espera para o potencial médio sentido pelos nucleons, um termo adicional que corresponde a uma interação spin-órbita para os nucleons. Mais uma vez isso tem analogia com o caso atômico, onde a interação spin-órbita dos elétrons, de origem eletromagnética, produz a chamada estrutura fina dos espectros atômicos^[4]. Entretanto, para o caso nuclear, tal interação é introduzida arbitrariamente, e deve ter sua origem estreitamente relacionada com a natureza da interação forte. Em comparação com o caso atômico, ela deve ser "invertida" e "forte", a fim de prever corretamente os números mágicos nucleares; invertida porque deve produzir um estado energeticamente mais favorável quando o vetor $\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}$ (momento angular total) tiver sua máxima intensidade, contrariamente ao que acontece para o elétron; e forte porque sua intensidade deve ser suficiente para mudar substancialmente os espaçamentos dos níveis nucleares, o que também não tem analogia com o caso atômico, onde a interação spin-órbita tem efeitos da ordem de uma parte em 10^5 nos espaçamentos dos níveis eletrônicos.

Assim, com a interação spin-órbita, a degenerescência de cada nível $l > 0$ é parcialmente levantada, com o nível $j = l + 1/2$ passando a ter menor energia que o nível $j = l - 1/2$ (para $l = 0$, obviamente não há nenhum desdobramento). Isso está indicado também na Figura 1.3; por exemplo, o nível $1p$ se desdobra em $1p_{3/2}$ (mais baixa energia) e $1p_{1/2}$ (mais alta), sendo o sub-índice usado para identificar o valor de j (que agora é um "bom" número quântico) para cada nível; em cada nível j podem ser acomodados $2j + 1$ nucleons, de acordo com $m_j = -j, -j+1, \dots, j$. Ainda nessa figura é mostrado o esquema de níveis resultante de tais desdobramentos, o qual fornece com precisão os números mágicos esperados.

Para determinarmos o spin nuclear devemos portanto ir preenchendo os níveis encontrados em ordem crescente de energia, para os nêutrons e prótons separadamente. Quando N e Z são iguais a um número mágico, temos um spin total nulo, já que os nucleons ocupam todos os estados disponíveis dentro da camada; para Z (ou N) igual a um número mágico e N (ou Z) igual a um número mágico mais um, teremos o spin nuclear igual ao momento angular do nêutron (ou próton) extra, já que as camadas fechadas não contribuem para o spin total. Quando N e Z não são próximos de um número mágico, temos que avaliar como os nucleons acoplam seus momentos angulares dentro de uma camada parcialmente cheia; isso é feito levando-se em conta a chamada interação residual de emparelhamento, mais uma vez em analogia com o caso atômico ^[3]. Essa interação corresponde a um efeito (não incluído no potencial médio nuclear) que privilegia a ocupação, dentro de cada nível nuclear, de estados com m_j simétricos para cada par de nucleons, de modo que haja uma máxima superposição entre suas funções de onda, e seja máxima a interação atrativa entre os dois nucleons. Assim, dentro de cada nível teremos os nucleons arranjados em pares de momento angular total nulo, e o spin nuclear será dado, nos núcleos com A ímpar, pelo valor de j correspondente ao nucleon desemparelhado; nos núcleos com N e Z pares teremos $I = 0$ e nos núcleos com N e Z ímpares teremos $|j_n - j_p| \leq I \leq j_n + j_p$, sendo j_n e j_p iguais aos valores de j para o nêutron e o próton desemparelhados, respectivamente. Tais resultados estão resumidos na Tab. 1.2.

Z	N	A	I
par	par	par	zero
par	ímpar	ímpar	semi-inteiro
ímpar	par	ímpar	semi-inteiro
ímpar	ímpar	par	inteiro

Tab. 1.2: Previsões do modelo de camadas para o spin nuclear em relação aos valores de Z , N e A .

As previsões do modelo de camadas para o spin nuclear concordam quase que integralmente com os spins observados. Exceções devem ser feitas para núcleos com grandes deformações em relação à forma esférica, de modo que a utilização de um potencial esfericamente simétrico não é mais correta; entre os núcleos leves isso ocorre, por exemplo, com o ¹⁹F e o ²³Na, que apresentam $I = 1/2$ e $3/2$ respectivamente, enquanto que o modelo de camadas prevê para ambos um spin $5/2$. De um modo geral, podemos dizer que a aplicabilidade do modelo de camadas está restrita à região $A < 150$ e $190 < A < 220$ ^[1]. Ainda nessa região, entretanto, podem ocorrer inversões na ordem de preenchimento dos níveis nucleares, devido à interação de emparelhamento, que faz com que pares de nucleons tendam a ocupar níveis com j mais alto em detrimento de níveis s ou p , quando a diferença de energia entre tais níveis favorece tal comportamento;

assim, o núcleo de ^{207}Pb , por exemplo, apresenta spin $1/2$, pois um par de nêutrons "prefere" ocupar o nível $1i_{13/2}$, deixando o nêutron desemparelhado no nível $3p_{1/2}$ (ver Fig. 1.3). Na Tab. 1.3 apresentamos alguns exemplos de aplicação do modelo de camadas para núcleos de interesse para a espectroscopia RMN.

Núcleo	Z	N	Níveis ocupados	I
^{13}C	6		$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4$	$1/2$
		7	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^1$	
^{14}N	7		$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^1$	1
		7	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^1$	
^{27}Al	13		$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2 (1d_{5/2})^5$	$5/2$
		14	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2 (1d_{5/2})^6$	
^{29}Si	15		$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2 (1d_{5/2})^6 (1s_{1/2})^1$	$1/2$
		14	$(1s_{1/2})^2 (1p_{3/2})^4 (1p_{1/2})^2 (1d_{5/2})^6$	

Tab. 1.3: Aplicação do modelo de camadas à determinação do spin de alguns núcleos.

1.1.2)Momento de Dipolo Magnético:

Qualquer distribuição de cargas e correntes produz campos eletromagnéticos que variam em função de $\vec{r}$ (posição medida em relação a uma origem localizada na distribuição), e que podem ser determinados utilizando-se as definições do Eletromagnetismo Clássico. É comum associar à distribuição os chamados "momentos multipolares eletromagnéticos", relacionados com cada dependência espacial característica dos campos; assim, a parte do campo elétrico que varia como $1/r^2$ é atribuída ao momento de monopolo elétrico, que na verdade representa a carga total da distribuição; a parte em $1/r^3$ é atribuída ao momento de dipolo elétrico; a parte em $1/r^4$ é atribuída ao momento de quadrupolo elétrico, e assim sucessivamente, com dependências cada vez maiores em $1/r$, e portanto cada vez menos importantes, se consideramos pontos distantes da distribuição. Os momentos magnéticos são definidos de maneira análoga, com

exceção do de ordem zero, já que não existem monopolos magnéticos: a menor dependência do campo magnético é em $1/r^3$ e, portanto, do tipo dipolar. Nesta seção e na seguinte discutiremos, respectivamente, sobre os momentos de dipolo magnético e quadrupolo elétrico nucleares, os quais são, como veremos, os momentos multipolares de ordem mais baixa não nulos para os núcleos atômicos.

Para uma distribuição de cargas e correntes caracterizada por funções $\rho(\vec{r})$ e $\vec{j}(\vec{r})$ que representam respectivamente as densidades de carga (carga/volume) e de corrente (corrente/área), temos a seguinte definição para o momento de dipolo magnético ^[5] :

$$(1.2) \quad \vec{\mu} = \int_V \vec{r}' \times \vec{j}(\vec{r}') d\tau'$$

sendo a integral estendida a todo o volume da distribuição; as funções $\rho(\vec{r})$ e $\vec{j}(\vec{r})$ estão relacionadas por $\vec{j} = \rho \vec{v}$, onde $\vec{v}$ é a velocidade do elemento de carga em $\vec{r}$. A aplicação da Eq. 1.2 ao caso simples de uma distribuição de cargas em rotação leva ao resultado:

$$(1.3) \quad \vec{\mu} = \frac{Q}{2Mc} \vec{L}$$

onde Q é a carga da distribuição, M sua massa, $\vec{L}$ seu momento angular e c a velocidade da luz (estamos utilizando o sistema CGS). Tal equação só é válida para distribuições com densidade de carga proporcional à densidade de massa, como é o caso de sistemas constituídos de partículas carregadas. Para uma única partícula de carga e (como o próton ou o elétron) e massa m em órbita com momento angular $\vec{L}$, a equação 1.2 fornece um resultado análogo:

$$(1.4) \quad \vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \vec{L}$$

Para obter isso, basta escrever naquela equação $\rho = e\delta(\vec{r}' - \vec{r}_o)$, sendo δ a função delta de Dirac e $\vec{r}_o$ a posição da partícula, e notar que $\vec{L} = \vec{r}_o \times m\vec{v}$.

No núcleo o movimento orbital dos prótons produz uma contribuição para o momento de dipolo magnético total dada por tal expressão, sendo que devemos interpretar $\vec{\mu}$ e $\vec{L}$ como operadores quânticos ($\vec{\mu}_I$ e $\vec{L}_I$) e somar sobre os Z prótons. Assim a componente observável μ_{Iz} terá como autovalores:

$$(1.5) \quad \mu_{Iz} = \frac{e}{2mc} m_I \hbar = g_I \mu_N m_I$$

sendo $m_l = -l, -l+1, \dots, l$, g_l o fator g orbital (igual a 1 para os prótons e zero para os nêutrons, que não têm carga elétrica), e $\mu_N = e\hbar/2mc$ o chamado magnéton nuclear, quantidade utilizada para medir a intensidade dos momentos de dipolo magnético nucleares. Na Física Atômica existe uma quantidade análoga, o magnéton de Bohr (μ_B), que mede a intensidade dos momentos de dipolo magnético eletrônicos; como temos $\mu_B \gg \mu_N$ (já que a massa do elétron é 1846 vezes menor que a massa do próton), os efeitos magnéticos eletrônicos são muito maiores (e portanto mais facilmente observáveis) do que os nucleares.

Além da contribuição orbital dos prótons, existe outra fonte para o momento de dipolo magnético total do núcleo, que são os momentos de dipolo magnético intrínsecos tanto dos nêutrons quanto dos prótons. Tais momentos estão associados ao spin dos nucleons e não possuem análogos clássicos. Definimos portanto o operador momento de dipolo magnético intrínseco ($\bar{\mu}_s$) analogamente ao caso orbital, de modo que sua componente z tenha como autovalores:

$$(1.6) \quad \mu_{sz} = g_s \mu_N m_s$$

sendo $m_s = -1/2$ ou $+1/2$, e g_s o fator g de spin para a partícula considerada. A aplicação da Equação 1.3, que é o caso clássico mais próximo da idéia de spin, forneceria fatores g iguais a -1 , 1 e 0 para o elétron, o próton e o nêutron, respectivamente. Temos entretanto os seguintes valores experimentais de g para tais partículas ^[1,3]:

$$\begin{aligned} g_{se} &= -2,0022907 \\ g_{sp} &= 5,5856912 \\ g_{sn} &= -3,8260837 \end{aligned}$$

(Os sinais negativos indicam que os vetores momento de dipolo magnético e momento angular são antiparalelos.)

O valor para o elétron é explicado pela Teoria Eletrodinâmica Quântica, considerando-o como uma partícula pontual carregada com spin $1/2$; entretanto os fatores g do próton e do nêutron são evidências da existência de uma estrutura interna para tais partículas, pois se elas também fossem pontuais apresentariam fator g ou igual em módulo ao do elétron (próton) ou zero (nêutron). É interessante ainda notar que a ocorrência de um momento de dipolo magnético não nulo para uma distribuição de carga total nula em rotação é perfeitamente plausível no Eletromagnetismo Clássico, desde que a densidade de carga varie convenientemente dentro da região considerada (este não é obviamente o caso da Eq. 1.3).

Podemos assim escrever a seguinte expressão para o momento de dipolo magnético total do núcleo:

$$(1.7) \quad \bar{\mu} = (\mu_N / \hbar) \sum_{k=1}^Z \bar{I}_k + (\mu_N / \hbar) \left[\sum_{k=1}^Z g_{sp} \bar{S}_k + \sum_{k=Z+1}^A g_{sn} \bar{S}_k \right]$$

Comparemos tal operador com o operador de momento angular total (spin) do núcleo:

$$(1.8) \quad \bar{I} = \sum_{k=1}^A \bar{I}_k + \sum_{k=1}^A \bar{S}_k$$

Embora similares na forma, tais operadores não são em princípio paralelos, como se pode observar nessas expressões. Entretanto, podemos sempre tratar o núcleo como estando num estado com momento angular total constante. Tal simplificação corresponde a desprezar completamente os elementos de matriz de todos os operadores em questão entre o estado fundamental e os estados excitados do núcleo, o que é justificado pelo fato de que as interações com as quais trabalharemos (por exemplo, efeito Zeeman) são de energia muito inferiores às separações entre os estados nucleares (tipicamente na faixa de keV; separações entre os níveis Zeeman são tipicamente da ordem de 10^{-6} eV!) [6]. Assim, trataremos sempre o núcleo em seu estado fundamental, onde ele possui spin bem definido, e limitaremos nosso "espaço de estados" ao subespaço constituído pelos $(2I+1)$ estados com diferentes valores de m .

Sob tais considerações, podemos aplicar ao estado fundamental nuclear o Teorema de Wigner-Eckart para Operadores Vetoriais (ou "teorema da projeção") [7], o qual estabelece que os elementos de matriz de todos os operadores vetoriais dentro do subespaço $|I, m\rangle$, com I fixo, são proporcionais aos elementos de matriz correspondentes para o operador $\bar{I}$; escrito em termos de operadores, tal teorema estabelece:

$$(1.9) \quad \bar{\mu} = \frac{\langle \bar{\mu} \cdot \bar{I} \rangle}{I(I+1)\hbar^2} \bar{I}$$

Assim, embora $\bar{\mu}$ e $\bar{I}$ não sejam operadores proporcionais dentro do espaço completo de estados, suas restrições ao subespaço $|I, m\rangle$ o são, de modo que, a partir de agora, o que chamaremos de operador momento de dipolo magnético do núcleo será o operador dado por:

$$(1.10) \quad \bar{\mu} = \gamma \bar{I}$$

sendo γ uma constante característica de cada núcleo, chamada fator giromagnético. A quantidade que se costuma chamar de "o momento de dipolo magnético nuclear" é o valor esperado da componente z de tal operador no estado com máximo número quântico m :

$$(1.11) \quad \mu = \langle II | \mu_z | II \rangle$$

O teorema da projeção tem uma interpretação semi-clássica interessante, que está ilustrada na Figura 1.5. Classicamente, dizer que o núcleo está num estado de momento angular total bem definido significa dizer que tal quantidade é uma constante do movimento, ou seja, todo o sistema gira em redor do eixo definido por $\vec{I}$ mantendo tal quantidade invariante no tempo. Assim sendo, todos os vetores ligados ao sistema também precessionarão em torno de $\vec{I}$, e apenas suas componentes na direção de tal vetor terão média não nula no tempo. Ou seja, podemos definir valores efetivos para todos esses vetores iguais às suas projeções na direção de $\vec{I}$, o que é exatamente o que diz a equação 1.9 em termos de valores esperados.

Notamos, por fim, que a partir das equações acima, torna-se óbvio que apenas núcleos com spin diferente de zero apresentarão momento de dipolo magnético não nulo e, assim, apenas estes serão de interesse em experimentos de RMN.

Fig. 1.5: Ilustração semi-clássica do Teorema de Projeção: se o vetor $\bar{v}$ gira muito rapidamente em torno do momento angular $\bar{j}$, apenas sua componente $\bar{v}_{||}$ sobrevive em média ^[7].

1.1.3) Momento de Quadrupolo Elétrico:

Consideremos inicialmente uma distribuição de cargas descrita pela função densidade de carga $\rho(\bar{r})$, onde tomamos o centro de massa da distribuição como origem. Se tal distribuição é colocada numa região onde existe um potencial elétrico $V(\bar{r})$, a energia de interação eletrostática entre a distribuição e o potencial será:

$$(1.12) \quad W = \int_V \rho(\bar{r}') V(\bar{r}') d\tau'$$

sendo a integral estendida a todo o volume da distribuição

Para o caso nuclear estaremos interessados na parte de W que depende da orientação do núcleo e que, portanto, interfere na configuração nuclear na presença de campos externos ^[8]. É natural portanto expandir o potencial em um série de potências em torno da origem, já que o centro de massa não é afetado por qualquer movimento de reorientação, e examinar o termo não nulo de mais baixa ordem na expansão:

$$(1.13) \quad W = \int d\tau' \rho(\bar{r}') \left[V_0 + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial x'_j} \right)_0 x'_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_j \partial x'_k} \right)_0 x'_j x'_k + \dots \right]$$

onde as somas se estendem às coordenadas cartesianas ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$) e o subscrito 0 indica quantidades avaliadas na origem.

O primeiro termo nessa expansão representa a energia de interação do núcleo tomado, como uma carga pontual, com o potencial externo e, portanto, é uma constante independente da orientação, forma, ou tamanho do núcleo. O

segundo termo representa a interação do momento de dipolo elétrico nuclear com o campo elétrico externo (negativo do gradiente de potencial), sendo aquele assim definido:

$$(1.14) \quad \vec{p} = \int \vec{r}' \rho(\vec{r}') d\tau'$$

Entretanto, estamos sempre considerando o núcleo em seu estado fundamental, onde a autofunção nuclear possui paridade definida; isso significa que a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ (que é proporcional à soma das densidades de probabilidade para cada núcleo) é simétrica em relação à origem (centro de massa do núcleo) e, portanto, as três integrais envolvidas em 1.14 se anulam, já que envolvem um produto de uma função ímpar por uma função par de x_j integrado num intervalo simétrico em relação à origem. Podemos resumir esse resultado através das equações [2]:

$$(1.15) \quad \begin{aligned} \psi(-\vec{r}_1, -\vec{r}_2, \dots, -\vec{r}_A) &= \pm \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_A) \\ \Rightarrow |\psi(-\vec{r}_1, -\vec{r}_2, \dots, -\vec{r}_A)|^2 &= |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_A)|^2 \Rightarrow \rho(-\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \\ \Rightarrow p_j &= \iiint x'_j \rho(x', y', z') dx' dy' dz' = 0 \end{aligned}$$

O mesmo argumento serve para todos os multipolos elétricos de ordem ímpar, de modo que, ao truncar a expansão anterior no termo de ordem 2, cometemos um erro que é da ordem do termo de ordem 4 (hexadecapolo), já que o octupolo nuclear também é sempre nulo no estado fundamental. É interessante notar que acontece fato análogo para os multipolos magnéticos, só que com as paridades invertidas; ou seja, no caso magnético, são os multipolos de ordem par que se anulam em estados nucleares de paridade definida, de modo que o momento de dipolo magnético é diferente de zero, mas o momento de quadrupolo magnético é nulo, e assim sucessivamente [2].

Dessa forma, o primeiro termo não nulo em 1.13 é o termo de ordem 2, chamado termo de quadrupolo elétrico, o qual passaremos a escrever na forma:

$$(1.16) \quad W_Q = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} V_{jk}$$

sendo Q_{jk} e V_{jk} , chamados respectivamente de tensor momento de quadrupolo elétrico e tensor gradiente de campo elétrico, dados por:

$$(1.17) \quad Q_{jk} = \int (3x'_j x'_k - r'^2 \delta_{jk}) \rho(\vec{r}') d\tau'$$

$$(1.18) \quad V_{jk} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0$$

A passagem da forma da Equação 1.13 para essa é feita considerando que V_{jk} é um tensor de traço nulo, ou seja, o potencial V satisfaz a equação de Laplace, o que significa que a densidade de cargas externas (que produzem V) é nula dentro do núcleo; no caso de haver uma probabilidade não nula para a existência de elétrons no núcleo (elétrons s), deve-se aplicar a equação de Poisson, o que significa somar à Equação 1.16 um termo escalar, que envolve os traços de V_{jk} e do tensor correspondente à integral de $x_j x_k$. De qualquer modo, tal termo será independente da orientação nuclear e, portanto, assumiremos a forma 1.16 para a interação quadrupolar ^[9]. É importante notar, desde já, que os tensores Q_{jk} e V_{jk} são tensores de segunda ordem, simétricos e de traço nulo (feita a ressalva acima para V_{jk}).

Antes de prosseguir na discussão sobre o quadrupolo nuclear, é interessante examinar a ordem de grandeza dos sucessivos termos na expansão de V ^[8]. Para o termo de ordem zero, temos $V_0 \sim e/r_e$ (o símbolo $\sim$ significa "é da ordem de") onde r_e é uma dimensão atômica típica, em torno de 10^{-8} cm. Assim, o termo de mais baixa ordem em 1.13 é a energia eletrostática $Ze^2/r_e \sim 10$ eV, correspondendo a uma frequência na região do ultravioleta. O próximo termo não nulo é o quadrupolar:

$$(1.19) \quad Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) \sim e r_n^2 \left(\frac{e}{r_e^3} \right) = e V_0 \left(\frac{r_n}{r_e} \right)^2$$

onde $r_n \sim 10^{-12}$ cm é o raio médio nuclear. Assim, o termo quadrupolar é da ordem de 10^{-8} vezes a energia eletrostática, ou seja, numa frequência da ordem de 30 MHz, que é comparável à interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e campos magnéticos externos ordinários (da ordem de alguns Tesla), a qual leva a frequências na região das rádio-frequências. Analogamente, o termo hexadecapolar é da ordem de $(r_n/r_e)^2 \sim 10^{-8}$ vezes o termo quadrupolar, o que justifica a truncagem da expansão considerada.

A extensão do raciocínio que temos desenvolvido ao domínio quântico é feita substituindo a função $\rho(\vec{r})$ pelo operador associado a ela. No caso de tratarmos com um sistema de partículas carregadas, ao invés de uma distribuição

contínua, temos $\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^Z e \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$; o operador quântico associado é obviamente

obtido introduzindo na expressão acima os operadores posição de cada próton; assim, a expressão final para o operador momento de quadrupolo elétrico fica ^[9]:

$$(1.20) \quad Q_{\alpha\beta} = e \sum_{k=1}^Z (3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2)$$

Paralelamente, o tensor gradiente de campo elétrico deverá ser substituído pelo seu valor esperado no estado fundamental do sistema eletrônico considerado; assim, do ponto de vista nuclear, tal quantidade poderá ser tratada classicamente, já que tomaremos sempre elementos de matriz de todos os operadores entre dois estados nucleares que diferem apenas no número quântico m ^[10].

O operador $Q_{\alpha\beta}$ está escrito em termos de operadores cujos elementos de matriz dentro do subespaço $|I, m\rangle$ não são bem conhecidos; entretanto, é possível mais uma vez simplificar tal operador tensorial fazendo uso do fato de que estamos tratando com o núcleo em seu estado fundamental e, portanto, com spin bem definido. Podemos aplicar, portanto, o Teorema de Wigner-Eckart ^[9] e escrever os elementos de matriz de $Q_{\alpha\beta}$ em termos de operadores de spin, cujos elementos de matriz no subespaço considerado são fáceis de calcular. O argumento que permite tal simplificação é o fato de que $Q_{\alpha\beta}$ é um operador tensorial de ordem dois, simétrico e de traço nulo (logo, possui cinco componentes independentes); assim podemos escrevê-lo como uma combinação de Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis (OTEI's) de ordem dois, que chamaremos T_{2M} ($M = -2, \dots, 2$). No caso de um tensor geral (ou seja, um tensor de ordem dois não simétrico e de traço arbitrário), deveríamos escrevê-lo como uma combinação de OTEI's de ordem 0, 1 e 2 ^[11]. Fazemos uma descrição geral sobre os OTEI's, sua definição e propriedades no Apêndice A1. Por ora, contentamo-nos em escrever o Teorema de Wigner-Eckart na forma que nos é conveniente:

$$(1.21) \quad \langle I, m', \eta | T_{2M} | I, m, \eta \rangle = C(I, 2, I; m, M, m') \langle I, \eta || T_2 || I, \eta \rangle$$

onde $C(\dots)$ é o Coeficiente de Clebsch-Gordan ^[7,9], η representa um conjunto de outros números quânticos necessários para especificar o estado nuclear e $\langle I, \eta || T_2 || I, \eta \rangle$, chamado de elemento de matriz reduzida, é uma constante para dados I e η . (Notar que estamos sempre calculando elementos de matriz diagonais em I e η .) Assim, toda a dependência em M do elemento de matriz considerado está contida no coeficiente de Clebsch-Gordan; logo, se considerarmos elementos de matriz de dois OTEI's de ordem 2 entre os mesmos estados, eles só diferirão por uma constante global para o estado nuclear; o

mesmo se pode dizer de duas combinações lineares (com os mesmos coeficientes, obviamente) de OTEI's de ordem dois.

Dessa forma, consideremos os dois T_{2M} listados na Tab. 1.4, um função do operador posição - $T_{2M}(\vec{r})$ - e o outro função do spin total - $T_{2M}(\vec{I})$. (Que eles são de fato OTEI's é fácil verificar pela definição do Apêndice A1.) Há uma similaridade óbvia entre eles: a substituição de $I_{\pm}$ (ou seja, de $I_x \pm iI_y$) por $(x \pm iy)$ e de I_z por z converte $T_{2M}(\vec{I})$ em $T_{2M}(\vec{r})$. Isso é uma consequência direta da analogia entre as regras de comutação:

(1.22)

$$[I_x, y] = i\hbar z \leftrightarrow [I_x, I_y] = i\hbar I_z; etc$$

e do fato de que todas as propriedades dos T_{2M} repousam sobre as regras de comutação dos operadores envolvidos (ver Apêndice A1). O único cuidado necessário é lembrar que as componentes dos operadores de spin não comutam entre si, de modo que devemos "simetrizar" os produtos entre elas; assim o termo $2z(x+iy)$, por exemplo deve ser substituído por $(I_+I_z + I_zI_+)$ e não por $2I_zI_+$.

Podemos portanto escrever a seguinte expressão para os elementos de matriz de quaisquer combinações de $T_{2M}(\vec{r})$ e $T_{2M}(\vec{I})$:

(1.23)

$$\langle I, m' | \sum_M a_M T_{2M}(\vec{r}) | I, m \rangle = \Omega \langle I, m' | \sum_M a_M T_{2M}(\vec{I}) | I, m \rangle$$

onde Ω é uma constante independente de m e m' . Isso nos permite escrever uma expressão simples para o elemento de matriz do operador $(3x_{\alpha k}x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta}r_k^2)$, já que este é obtido por uma combinação linear de $T_{2M}(\vec{r}_k)$, análogos àqueles listados na coluna direita da Tab. 1.4:

	$T_{2M}(\vec{I})$	$T_{2M}(\vec{r})$
T_{22}	I_+^2	$(x + iy)^2$
T_{21}	$-(I_zI_+ + I_+I_z)$	$-2z(x + iy)$
T_{20}	$\sqrt{2/3}(3I_z^2 -$	$\sqrt{2/3}(3z^2 - r^2)$
$T_{2,-1}$	$I_zI_- + I_-I_z)$	$2z(x - iy)$
$T_{2,-2}$	I_-^2	$(x - iy)^2$

Tab. 1.4: Relação dos $T_{2M}(\vec{I})$ e $T_{2M}(\vec{r})$ correspondentes.

$$(1.24) \quad \langle I, m' | (3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2) | I, m \rangle = \\ = \Omega \langle I, m' | \frac{3}{2} (I_{\alpha} I_{\beta} + I_{\beta} I_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} I^2 | I, m \rangle$$

O tensor do membro direito de tal equação é obtido a partir do tensor do membro esquerdo através da substituição de componentes descrita acima; devemos notar que o que justifica escrevermos a proporcionalidade entre elementos de matriz de combinações de $T_{2M}(\bar{r}_k)$ e de $T_{2M}(\bar{I})$, ao invés de $T_{2M}(\bar{I}_k)$, é o fato de que as relações de comutação entre as componentes de $\bar{r}_k$ e de $\bar{I}$ são exatamente análogas a 1.22 (o que é óbvio se lembrarmos que $\bar{r}_k$ é um operador vetorial ^[7]), sendo tal propriedade deduzida diretamente abaixo para uma das componentes:

$$(1.25) \quad [I_x, y_k] = \left[\sum_{j=1}^A I_{xj}, y_k \right] = \sum_{j=1}^A i\hbar z_j \delta_{jk} = i\hbar z_k$$

(Os argumentos gerais que temos utilizado nos permitem, na verdade, demonstrar que todos os tensores de segunda ordem, simétricos e sem traço possuem elementos de matriz proporcionais dentro do subespaço $|I, m\rangle$ ^[8].)

Concluimos, portanto, a partir de tudo o que foi dito acima, que os elementos de matriz do operador momento de quadrupolo elétrico nuclear podem, dentro do subespaço $|I, m\rangle$, ser escritos na forma:

$$(1.26) \quad \langle I, m' | Q_{\alpha\beta} | I, m \rangle = \Delta \langle I, m' | \frac{3}{2} (I_{\alpha} I_{\beta} + I_{\beta} I_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} I^2 | I, m \rangle$$

(Esta equação difere da Eq. 1.24 apenas pela introdução da soma sobre os prótons). A constante Δ pode ser determinada avaliando-se a expressão acima num estado definido, o qual é escolhido, por convenção, como sendo o estado onde o momento angular possui maior projeção sobre o eixo z ($m = I$):

$$(1.27) \quad \langle I, I | Q_{33} | I, I \rangle = \Delta \langle I, I | 3I_z^2 - I^2 | I, I \rangle = \Delta \hbar^2 I(2I - 1) \\ \Rightarrow \Delta = \frac{eQ}{I(2I - 1)\hbar^2}$$

onde a quantidade $eQ = \langle I, I | Q_{33} | I, I \rangle$ é o chamado "momento de quadrupolo elétrico nuclear"; podemos equivalentemente escrevê-lo na forma alternativa:

$$(1.28) \quad eQ = \int \rho_{II}(\vec{r}') (3z'^2 - r'^2) d\tau'$$

onde ρ_{II} é o valor esperado do operador densidade de carga no estado $m = I$. Dessa forma, todas as componentes $Q_{\alpha\beta}$ são relacionadas a uma única quantidade escalar; é interessante notar a analogia entre tal resultado e aquele estabelecido para o momento de dipolo magnético nuclear: em ambos os casos relacionamos os operadores em consideração a outros operadores, dependentes do spin total do núcleo, e a um parâmetro característico de cada núcleo; em tais procedimentos, foi fundamental e suposição de que o núcleo se encontrava no seu estado fundamental, com momento angular total bem definido, de modo que fosse aplicável o Teorema de Wigner-Eckart.

Podemos utilizar um raciocínio semi-clássico para interpretar o resultado acima; o que mostramos, na verdade, foi que das cinco componentes de um tensor de segunda ordem, simétrico e sem traço, apenas uma é independente. Classicamente, isso pode ser interpretado lembrando-se que o momento angular total nuclear é uma constante de movimento; assim, as cargas no núcleo precessionam rapidamente em torno da direção definida por tal vetor, de modo que a interação do núcleo com os campos externos se dá através de uma distribuição média que possui simetria cilíndrica em torno do spin nuclear; assim, se chamamos tal direção de z , teremos, por simetria $Q_{jk} = 0$ para $j \neq k$ e, além disso, $Q_{xx} = Q_{yy}$. Mas, como o traço de Q é nulo, $Q_{xx} = Q_{yy} = - (1/2)Q_{zz}$. Assim, todas as componentes do tensor momento de quadrupolo podem ser expressas em termos de Q_{zz} , cuja forma explícita é (ver Eq. 1.17):

$$(1.29) \quad Q_{zz} = \int (3z'^2 - r'^2) \rho(\vec{r}') d\tau'$$

A similaridade entre esta equação e a 1.28 é óbvia; lá tomamos o valor esperado no estado $m = I$, já que esta é a situação quântica mais próxima do alinhamento clássico entre o spin e o eixo z .

Em termos físicos, o momento de quadrupolo elétrico definido nas duas últimas expressões mede o desvio da distribuição de carga nuclear em relação a uma simetria esférica. É fácil verificar na Eq. 1.28 que se ρ_{II} for esfericamente simétrica eQ se anulará, já que o valor médio de $3z^2$ será igual ao valor médio de r^2 ; por outro lado, se a distribuição de carga for alongada na direção do eixo z (forma chamada de "prolata"), eQ será positivo (média de $3z^2$ maior que de r^2), enquanto que se a distribuição estiver concentrada no plano transversal (forma "oblata"), eQ será negativo (caso oposto). A quantidade Q possui dimensão de

área e, sendo da ordem do quadrado do raio nuclear, uma unidade de medida conveniente é o chamado "barn", igual a 10^{-24}cm^2 .

Uma propriedade importante do momento de quadrupolo nuclear é o fato de ele ser nulo para núcleos que possuem spin 0 ou 1/2; isso se torna óbvio se lembrarmos que o operador $Q_{\alpha\beta}$ é uma combinação de OTEI's de ordem 2 e, portanto, todos os seus elementos de matriz são proporcionais ao coeficiente de Clebsch-Gordan $C(I, 2, I; m', M, m)$ (ver Eq. 1.21). Entretanto, para que tal quantidade seja não nula, os números I , 2 e I devem satisfazer a "regra do triângulo" [7] ou seja:

$$(1.30) \quad |I - 2| \leq I \leq I + 2$$

Obviamente, isso só pode ser verdadeiro para $I \geq 1$. Mais uma vez podemos dar uma interpretação semi-clássica a tal resultado, notando que os núcleos com spin 0 ou 1/2 não apresentam distribuição de carga dependente da orientação nuclear e, por isso, interagem com campos externos através de uma distribuição que, na média, é esfericamente simétrica; para $I = 0$, esse resultado é imediato, já que não há nenhuma orientação preferencial no espaço. Quando $I = 1/2$, há duas possíveis orientações nucleares, mas ambas só diferem por uma inversão na componente z do spin; lembrando da simetria da distribuição de carga em relação à origem (centro de massa) e da simetria cilíndrica que tal distribuição deve apresentar, fica fácil perceber que, mais uma vez, não haverá nenhuma dependência da distribuição de carga com a orientação nuclear, e a interação eletrostática com campos externos se dará através de uma distribuição, na média, esférica.

1.2) Conceitos Básicos em RMN Pulsada:

Nesta seção descreveremos de modo sucinto e simplificado os conceitos básicos envolvidos em um experimento de RMN pulsada; consideraremos, baseado no que foi descrito nas seções anteriores, o núcleo como um objeto pontual dotado de carga elétrica, momento de dipolo magnético e, no caso de $I > 1/2$, momento de quadrupolo elétrico, sendo, portanto, capaz de interagir com campos eletromagnéticos e com gradientes de campo elétrico, no caso citado. Detalhes sobre os assuntos aqui abordados podem ser encontrados em textos tradicionais de RMN, tais como [6, 9, 10, 12].

1.2.1) Interação Zeeman:

Ao ser colocado num campo magnético externo $\vec{B}_0$, os vários estados de spin nuclear, caracterizados por m , passam a ter energias diferentes, devido à interação Zeeman entre o momento de dipolo magnético nuclear e tal campo magnético, cuja energia é dada, classicamente, por:

$$(1.31) \quad E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0$$

onde escolhemos como direção z a direção do campo aplicado; uma interação de tal tipo leva ao conhecido "Teorema de Larmor", o qual estabelece que uma partícula com momento de dipolo magnético $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ (proporcional ao seu momento angular, como discutido anteriormente), na presença de um campo magnético $\vec{B}_0$, executa um movimento de precessão cuja frequência angular é dada por $\omega_L = \gamma B_0$, sendo tal quantidade denominada "frequência de Larmor"; a origem de tal movimento é a existência de um torque exercido por $\vec{B}_0$ sobre $\vec{\mu}$, dado por $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$.

Quanticamente, à energia dada por 1.31 é associado um Hamiltoniano Zeeman, H_Z , sendo a quantidade clássica μ_z substituída pelo operador quântico correspondente $\mu_z = \gamma \mathbf{I}_z$, de modo que a expressão para H_Z fica:

$$(1.32) \quad H_Z = -\gamma B_0 \mathbf{I}_z = -\omega_L \mathbf{I}_z$$

Os autovalores de H_Z são obviamente os mesmos de $\mathbf{I}_z$, dados por $E_m = -m\hbar\omega_L$. Assim, para um núcleo com spin I , são criados $2I + 1$ níveis com separação dada por $\hbar\omega_L$. Os estados de mais baixa energia são dados pelos maiores valores de m , sendo obviamente o estado fundamental aquele com $m = I$, ou seja, segundo uma visão semi-clássica, aquele onde o núcleo está o mais alinhado possível com a direção do campo aplicado. Para um "ensemble" de núcleos, as populações de cada nível são descritas pela distribuição de Boltzmann ^[4], sendo que no caso de $I = 1/2$ temos um sistema de dois níveis ($m = \pm 1/2$) com populações dadas por:

$$(1.33) \quad \frac{n_-}{n_+} = \exp(-\hbar\omega_L / kT)$$

sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura do "ensemble". Para prótons num campo de 5T, a magnitude de $\hbar\omega_L$ é da ordem de 10^{-6} eV, enquanto que,

com $T = 300\text{K}$, temos kT da ordem de $2,5 \times 10^{-2} \text{ eV}$, de modo que o fator de Boltzman $\exp(-\hbar\omega_L / kT)$ é muito próximo da unidade, e a diferença de população entre os dois estados é da ordem de uma parte em 10^4 , o que justifica a baixa sensibilidade inerente a qualquer experimento de RMN.

Retornando ao nosso "ensemble" de núcleos com spin $1/2$, a diferença de energia acima descrita leva à produção de uma magnetização ao longo da direção z , uma vez que surge um desbalanceamento entre as populações dos níveis provocado pela aplicação do campo magnético em tal direção. Classicamente, podemos visualizar tal magnetização como o resultado da precessão de Larmor dos spins em torno de $\vec{B}_0$, resultando em uma componente não nula da magnetização ao longo da direção z e em componentes nulas no plano transversal, devido à aleatoriedade dos movimentos das componentes dos momentos de dipolo magnético individuais ao longo de tais direções (ver Fig. 1.6).

Fig. 1.6: (a) Precessão do momento magnético nuclear ($I = 1/2$, $\gamma > 0$) em torno de $\vec{B}_0$; (b) magnetização resultante do excesso de núcleos no estado $m = 1/2$ [12].

Assim, o efeito da aplicação do campo magnético é produzir uma magnetização ao longo de sua direção, num efeito denominado "paramagnetismo nuclear", de intensidade muito mais fraca do que o conhecido paramagnetismo eletrônico.

1.2.2) Excitação do Sistema de Spins:

Transições entre os níveis acima descritos podem ser induzidas pela aplicação de um campo magnético oscilante com a frequência adequada; no caso dos sistemas de spins nucleares, as frequências de Larmor são sempre da ordem

de MHz, para campos da ordem de alguns Tesla, de modo que a excitação é conseguida através da aplicação de um campo oscilatório de rádio-frequência (RF).

O mecanismo de excitação do sistema de spins nucleares pode ser entendido considerando-se o efeito de uma campo $\vec{B}_1$ aplicado, por exemplo, na direção x , sobre o sistema descrito pelo Hamiltoniano 1.32; o Hamiltoniano que descreve o efeito de tal campo será chamado "Hamiltoniano de RF", H_{RF} , e será tratado como uma perturbação a H_Z , já que a magnitude de $\vec{B}_1$ é da ordem de alguns Gauss (1Gauss = 10^{-4} T), de modo que o efeito dominante ainda é dado por $\vec{B}_0$. Escrevendo $\vec{B}_1 = (2B_1 \cos \omega t) \vec{i}$, sendo ω a frequência de oscilação de $\vec{B}_1$ temos H_{RF} dado por:

$$(1.34) \quad H_{RF} = -\gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_1 = -\gamma I_x (2B_1 \cos \omega t)$$

O efeito de H_{RF} é induzir transições entre os autoestados de H_Z , com probabilidades por unidade de tempo dadas pela "regra de ouro de Fermi" [7]:

$$(1.35) \quad P_{m \rightarrow n} = P_{n \rightarrow m} \propto \gamma^2 B_1^2 |\langle m | I_x | n \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_L)$$

Como podemos notar nessa expressão, tal probabilidade é tanto maior quanto maiores forem o fator giromagnético do núcleo em questão e a intensidade do campo de RF de excitação; a função δ , centrada na frequência de Larmor, garante que o campo $\vec{B}_1$ deve oscilar com frequência exatamente igual ao espaçamento, em frequência, dos níveis de H_Z , para que ocorra absorção de energia pelo sistema de spins (daí se tratar de um fenômeno de *ressonância*). Ao mesmo tempo, fica evidente na Eq. 1.35 por que o campo $\vec{B}_1$ deve ser perpendicular a $\vec{B}_0$, já que apenas os operadores de spin I_x e I_y possuem elementos de matriz não nulos entre estados com diferentes valores de m ; assim emerge a "regra de seleção" para as transições permitidas, dada por $\Delta m = \pm 1$, pois tais operadores, dados por combinações de I_+ e I_- , só conectam estados que difiram por 1 "quantum" de energia.

Uma interpretação semi-clássica da excitação do sistema de spins é conseguida quando se considera o campo linearmente polarizado $\vec{B}_1$ como composto de dois campos circularmente polarizados, um com frequência ω e outro com frequência $-\omega$ e ambos com amplitude B_1 . Quando $\omega = \omega_L$ (portanto, na ressonância), temos um campo que precessiona em torno de $\vec{B}_0$ com frequência ω_L , ao qual denominaremos $\vec{B}_1^+$, em fase com os spins nucleares, e

outro que precessa no sentido contrário, $\vec{B}_1^-$, portanto totalmente fora de fase em relação aos spins; num sistema de coordenadas que gire em torno de $\vec{B}_0$ com frequência ω_L (chamado "sistema girante de coordenadas"), temos portanto os vetores $\vec{\mu}$ estáticos juntamente com $\vec{B}_1^+$, e o campo $\vec{B}_1^-$ girando com frequência -2ω . Como se tratam de campos de baixa intensidade, apenas o campo $\vec{B}_1^+$ terá um efeito não nulo em média sobre os momentos de dipolo magnético nucleares, dado por um torque $\vec{\mu} \times \vec{B}_1^+$, o qual tende a alterar o ângulo entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_0$ (ver Fig. 1.7a), o que corresponde às transições anteriormente citadas entre os níveis descritos por m .

Lembremos que o movimento dos spins era totalmente aleatório sobre o cone de precessão antes da aplicação do campo de RF (ver Fig. 1.6b), de modo que a magnetização resultante $\vec{M}$ estava alinhada com $\vec{B}_0$ (direção z). Agora os vetores $\vec{\mu}$, ainda precessionando em torno de $\vec{B}_0$, tendem a procurar se alinhar com $\vec{B}_1^+$, agrupando-se em semi-cones e fazendo com que a magnetização resultante abandone a direção z e passe a precessionar em torno de tal direção com frequência ω_L .

Assim, o efeito final de $\vec{B}_1$ é, segundo um ponto de vista semi-clássico, produzir um torque sobre o vetor $\vec{M}$, o qual passa a ter uma direção inclinada em relação a $\vec{B}_0$ (ver Fig. 1.7b) e a precessionar em torno da sua direção. Se após a aplicação do campo de RF, durante um intervalo de tempo t_p , a magnetização passou a uma direção inclinada de um ângulo θ em relação à direção z , dizemos que foi aplicado um "pulso θ " de RF, sendo $\theta = \gamma B_1 t_p$ (a quantidade γB_1 é igual à velocidade angular de precessão dos vetores $\vec{\mu}$, e portanto de $\vec{M}$, em torno de $\vec{B}_1^+$). Assim, um pulso $\pi/2$, por exemplo, é aquele que produz máxima magnetização transversal, enquanto que um pulso π é aquele que simplesmente inverte a direção de $\vec{M}$. Uma discussão mais profunda a respeito do surgimento da magnetização transversal, não baseada nessa interpretação semi-clássica, pode ser encontrada em [6].

Fig. 1.7: (a) Efeito de $\vec{B}_1$ (perpendicular a $\vec{B}_0$) sobre a orientação de $\vec{\mu}$; (b) agrupamento dos momentos magnéticos nucleares devido à atuação de $\vec{B}_1$ [12].

Um experimento típico de RMN pulsada consiste portanto na aplicação de um pulso $\pi/2$ de RF a um sistema de núcleos colocado num campo magnético $\vec{B}_0$ e na detecção, através da mesma bobina que produz $\vec{B}_1$, do sinal induzido pelas componentes transversais da magnetização, M_x ou M_y , as quais oscilam com frequência ω_L devido à precessão do vetor $\vec{M}$ em torno da direção z . A seguir, por obtenção da Transformada de Fourier (TF), determinam-se as frequências envolvidas em tal sinal. Se todos os núcleos "sentissem" o mesmo campo magnético, o espectro obtido por TF revelaria uma única linha infinitamente estreita em ω_L ; entretanto, devido aos campos locais produzidos pela nuvem eletrônica que envolve cada núcleo (um fenômeno chamado "Deslocamento Químico", descrito no próximo Capítulo), existem diversas "frequências de ressonância" no sistema e, além disso, devido aos processos de relaxação descritos na próxima seção, cada linha não é totalmente estreita, mas apresenta uma distribuição contínua de frequências em torno de cada frequência de ressonância.

1.2.3) Relaxação e Obtenção do Espectro de RMN:

Após a aplicação de um pulso $\pi/2$, temos portanto a magnetização totalmente no plano transversal, numa situação de não-equilíbrio, já que o único campo magnético agora existente é $\vec{B}_0$. Se não houvesse mecanismos para o sistema de spins retornar ao equilíbrio ($\vec{M}$ ao longo de z e populações dadas pela distribuição de Boltzman), a magnetização permaneceria precessionando em

torno de $\vec{B}_0$, e o sinal induzido na bobina teria uma forma senoidal. Entretanto, verifica-se que, após algum tempo, o sistema retorna à sua configuração original, na presença de $\vec{B}_0$, e podem ser identificados dois processos, simultâneos, mas fisicamente distintos, para tal *relaxação*, um denominado "relaxação transversal", o outro "relaxação longitudinal".

* O processo de relaxação transversal é aquele que tem por resultado o desaparecimento das componentes transversais de $\vec{M}$, após o término da aplicação de $\vec{B}_1$. A origem da relaxação transversal está na perda de coerência para o movimento dos spins em torno de $\vec{B}_0$; imediatamente após o pulso $\pi/2$, todos os momentos de dipolo magnético nucleares precessionam em torno do eixo z mantendo-se agrupados devido à presença de $\vec{B}_1^+$, como foi descrito anteriormente, de modo a resultar em uma componente não nula para $\vec{M}$ no plano transversal. Entretanto, as frequências de precessão não são iguais para todos os núcleos, devido aos campos magnéticos locais aleatórios gerados nas posições de cada núcleo pelas diversas "fontes" de campo magnético existentes na amostra. Assim, após algum tempo, os momentos de dipolo magnético individuais começarão a se "espalhar" no plano transversal, resultando em uma diminuição progressiva de M_x e M_y até chegarem ao valor nulo, quando os spins voltam a se distribuir aleatoriamente no cone de precessão em torno de $\vec{B}_0$. Tal processo está esquematizado na Fig. 1.8. Notemos que a relaxação transversal não envolve troca de energia entre o sistema de núcleos e o meio que o circunda (denominado "rede"), mas implica num aumento de entropia para tal sistema [12].

↓

O sinal induzido pela magnetização transversal, denominado FID ("Free Induction Decay"), apresenta portanto um "amortecimento" no tempo, da forma $M_0 \exp(-t/T_2) \cos \omega t$, por exemplo, sendo M_0 o valor inicial da magnetização transversal, ω a frequência de ressonância e T_2 uma constante característica do decaimento, denominada *tempo de relaxação transversal* (ou *tempo de relaxação spin-spin*, por estar relacionado com a interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares). A TF de tal sinal tem a forma de uma curva lorentziana, com largura proporcional a $1/T_2$, de modo que tempos de relaxação transversal curtos implicam em espectros de RMN com linhas largas. Em geral não se registra o FID com sua frequência de ressonância (na faixa dos MHz), mas com uma frequência que é a diferença entre a frequência de um sinal de referência e aquela, de modo que a aquisição do FID se processa na faixa de áudio-frequências, o que, do ponto de vista instrumental, é bem mais viável. Na Fig. 1.9 é ilustrada a obtenção de um espectro de RMN por TF do FID correspondente.

Fig. 1.8: Mecanismo de relaxação transversal, sendo indicada a perda de coerência nos movimentos das componentes transversais da magnetização ((b) a (e)) após a aplicação de um pulso $\pi/2$ (em (a)).

Fig. 1.9: Obtenção do espectro de RMN (em (b)) por TF do FID correspondente (em (a)). Aqui, ν_L representa a frequência de ressonância (frequência de Larmor) e ν_0 a frequência do sinal de referência ^[12].

É importante notar que a interação dipolar magnética citada não é a única origem de relaxação transversal; na verdade todas as interações discutidas no capítulo seguinte contribuem para uma "distribuição de frequências" em torno da frequência de ressonância, de modo que levam à relaxação transversal. Em particular no caso de sólidos (ver Capítulo 2), tal distribuição de frequências é bem vasta devido à anisotropia das interações existentes, de modo que os FID's adquiridos em amostras sólidas sem a utilização de técnicas especiais são bastante curtos e as linhas espectrais bastante largas, o que complica sua observação.

Simultaneamente ao processo de relaxação transversal ocorre, como dissemos, um outro tipo de relaxação denominado relaxação longitudinal, o qual envolve troca de energia entre o sistema de spins e a rede e é responsável, como seu nome indica, pelo retorno da magnetização ao seu estado original, ao longo da direção do campo $\vec{B}_0$. Este processo é exatamente o mesmo que ocorre quando a amostra desmagnetizada é colocada na presença de tal campo; neste caso, o sistema se encontra fora do equilíbrio, já que apresenta uma distribuição igual de populações entre seus níveis, os quais apresentam, devido à interação Zeeman, diferentes energias. Assim, o sistema procura atingir o equilíbrio através de transições dos spins para os estados de mais baixa energia, até que seja estabelecida a distribuição ditada pela relação de Boltzman (ver Eq. 1.33). Tais transições são, no caso nuclear, sempre induzidas por campos flutuantes existentes na amostra com frequência apropriada, já que a probabilidade de emissões espontâneas de radiação, que depende da terceira potência da frequência, é irrelevante no caso da RMN, onde as frequências envolvidas são baixas ^[12]. Dessa forma, a relaxação longitudinal é, basicamente, um processo em que o sistema de spins nucleares "se livra" da energia recebida do campo de RF, através de interação com a rede.

Analogamente ao que ocorre com a relaxação longitudinal, também o retorno da magnetização à direção z pode ser, em geral, descrito por uma função exponencial, da forma $M_z(t) = M_0 + [M_z(0) - M_0]\exp(-t/T_1)$, sendo M_0 o valor original da magnetização ao longo de z , $M_z(0)$ o valor da magnetização após a aplicação do pulso (igual a $-M_0$ no caso de um pulso π e a zero no caso de um pulso $\pi/2$ ou no caso de a amostra estar inicialmente desmagnetizada) e T_1 uma constante característica do sistema, denominada *tempo de relaxação longitudinal* (ou *tempo de relaxação spin-rede*, por estar relacionado com a interação entre o sistema de spins e a rede). Tal sinal não é detectado pela bobina, já que esta é colocada transversalmente à direção de $\vec{B}_0$, de modo que a determinação de T_1 envolve a realização de experimentos especiais de RMN ^[12]. A importância de T_1 em experimentos de espectroscopia RMN está no fato de que um experimento desse tipo envolve a aplicação de diversos pulsos $\pi/2$ e a aquisição de vários FID's que se acumulam, com o fim de se obter uma boa relação Sinal/Ruído (S/R); entretanto, entre dois pulsos $\pi/2$ sucessivos deve-se esperar um tempo (da ordem de $5T_1$) para que a magnetização retorne ao seu valor original ao longo da direção z , pois, caso contrário, a magnetização transversal induzida pelo pulso $\pi/2$ não apresentará sua intensidade máxima, e o sinal induzido será mais fraco. Assim, é importante conhecer a magnitude de T_1 em qualquer experimento de espectroscopia RMN. Sobre esse assunto, é interessante notar que, para um determinado tempo fixo de experimento, o ângulo θ do pulso de RF ótimo para a obtenção de uma melhor relação S/R nem sempre é igual a $\pi/2$, justamente devido aos longos tempos de relaxação longitudinal dos núcleos raros em sólidos;

nesses casos, prefere-se realizar a excitação com um ângulo de nutação menor, denominado ângulo de Ernst ^[16].

Também no caso da relaxação longitudinal os mecanismos envolvidos são vários, podendo participar diversos tipos de interação entre o núcleo e a rede, alguns dos quais serão discutidos no Capítulo 2. De um modo geral podemos dizer que, quanto maior a mobilidade do meio, mais fácil será a relaxação longitudinal, já que haverá maior variedade de campos flutuantes na amostra, com as mais diversas frequências. No caso de núcleos com spin 1/2, o principal mecanismo de relaxação longitudinal se dá através da interação dipolar heteronuclear (predominante no caso de núcleos raros) ou homonuclear. No caso de um núcleo quadrupolo a relaxação se dá predominantemente através da interação do seu momento de quadrupolo elétrico com os gradientes de campo elétrico flutuantes existentes na amostra; este mecanismo é muito mais eficiente do que a interação dipolar, de modo que os valores de T_1 para núcleos quadrupolares são, em geral, muito menores do que os valores para os núcleos com spin 1/2 ^[12].

A título de ilustração, quando a relaxação é provocada pela interação dipolar magnética, podemos dizer que as componentes transversais (x e y) dos campos locais são as que produzem relaxação longitudinal, mediante a indução de transições para o spin nuclear, num processo análogo à interação dos spins com o campo $\bar{B}_1$. Por sua vez, as componentes longitudinais (ao longo de z) dos campos locais são responsáveis pela alteração no valor do campo efetivo sentido por cada núcleo, contribuindo portanto para a relaxação transversal. O tempo de relaxação transversal T_2 é sempre menor, ou no máximo, igual a T_1 , uma vez que a relaxação longitudinal implica, por si própria, na anulação da magnetização transversal; em sólidos, devido à baixa mobilidade e à grande anisotropia das interações envolvidas, encontra-se invariavelmente que $T_1 \gg T_2$.

As contribuições dos campos magnéticos $\bar{B}_0$ e $\bar{B}_1$ e da relaxação para a variação da magnetização nuclear são expressas através de um conjunto de equações fenomenológicas denominadas "Equações de Bloch" ^[9,12], as quais apresentamos a seguir como uma síntese de tudo o que temos discutido nas últimas seções:

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\
 \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(-M_x B_0 + M_z B_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2} \\
 \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1}
 \end{aligned}
 \tag{1.36}$$

Encerramos este Capítulo apresentando, na Tab. 1.5, alguns exemplos de núcleos de interesse para a RMN, junto com seus momentos de dipolo magnético e de quadrupolo elétrico, suas frequências de Larmor num determinado campo magnético e suas sensibilidades absolutas e relativas. A sensibilidade de um núcleo para um experimento de RMN é uma medida da intensidade do fenômeno, em condições experimentais idênticas, relativamente a um núcleo escolhido como padrão. É um fato bem conhecido^[12] que a sensibilidade de um núcleo é uma grandeza proporcional a $[I(I + 1) / I^2] \mu^3$, de modo que as sensibilidades relativas listadas na Tab. 1.5 referem-se ao quociente dessa quantidade para cada núcleo em relação ao núcleo de ¹H. As sensibilidades absolutas que aí também aparecem são definidas para cada núcleo como o produto da sensibilidade relativa pela sua abundância natural.

Isotope	Spin	Natural abundance (%)	Quadrupole moment (10 ⁻²⁸ m ²)	Sensitivity		NMR frequency (MHz) at a field of 2.3488T
				Relative ^a	Absolute ^b	
¹ H	$\frac{1}{2}$	99.98	—	1.00	1.00	100.000
² H	1	1.5 × 10 ⁻²	2.73 × 10 ⁻³	9.65 × 10 ⁻³	1.45 × 10 ⁻⁶	15.351
³ H	$\frac{1}{2}$	0	—	1.21	0	106.663
³ He	$\frac{1}{2}$	1.3 × 10 ⁻⁴	—	0.44	5.75 × 10 ⁻⁷	76.178
⁶ Li	1	7.42	-8.0 × 10 ⁻⁴	8.50 × 10 ⁻³	6.31 × 10 ⁻⁴	14.716
⁷ Li	$\frac{3}{2}$	92.58	-4.5 × 10 ⁻²	0.29	0.27	38.863
⁹ Be	$\frac{3}{2}$	100	5.2 × 10 ⁻²	1.39 × 10 ⁻²	1.39 × 10 ⁻²	14.053
¹⁰ B	3	19.58	7.4 × 10 ⁻²	1.99 × 10 ⁻²	3.90 × 10 ⁻³	10.746
¹¹ B	$\frac{3}{2}$	80.42	3.55 × 10 ⁻²	0.17	0.13	32.084
¹³ C	$\frac{1}{2}$	1.108	—	1.59 × 10 ⁻²	1.76 × 10 ⁻⁴	25.144
¹⁴ N	1	99.63	1.6 × 10 ⁻²	1.01 × 10 ⁻³	1.01 × 10 ⁻³	7.224
¹⁵ N	$\frac{1}{2}$	0.37	—	1.04 × 10 ⁻³	3.85 × 10 ⁻⁶	10.133
¹⁷ O	$\frac{5}{2}$	3.7 × 10 ⁻²	-2.6 × 10 ⁻²	2.9 × 10 ⁻²	1.08 × 10 ⁻³	13.557
¹⁹ F	$\frac{1}{2}$	100	—	0.83	0.83	94.077
²¹ Ne	$\frac{3}{2}$	0.257	9.0 × 10 ⁻²	2.50 × 10 ⁻³	6.43 × 10 ⁻⁶	7.894
²³ Na	$\frac{3}{2}$	100	0.12	9.25 × 10 ⁻²	9.25 × 10 ⁻²	26.451
²⁵ Mg	$\frac{5}{2}$	10.13	0.22	2.67 × 10 ⁻³	2.71 × 10 ⁻⁴	6.1195
²⁷ Al	$\frac{5}{2}$	100	0.149	0.21	0.21	26.057
²⁹ Si	$\frac{1}{2}$	4.7	—	7.84 × 10 ⁻³	3.69 × 10 ⁻⁴	19.865
³¹ P	$\frac{1}{2}$	100	—	6.63 × 10 ⁻²	6.63 × 10 ⁻²	40.481
³³ S	$\frac{3}{2}$	0.76	-5.5 × 10 ⁻²	2.26 × 10 ⁻³	1.72 × 10 ⁻³	7.670
³⁵ Cl	$\frac{3}{2}$	75.53	-8.0 × 10 ⁻²	4.70 × 10 ⁻³	3.55 × 10 ⁻³	9.798
³⁷ Cl	$\frac{3}{2}$	24.47	-6.32 × 10 ⁻²	2.71 × 10 ⁻³	6.63 × 10 ⁻⁴	8.156
³⁹ K	$\frac{3}{2}$	93.1	5.5 × 10 ⁻²	5.08 × 10 ⁻⁴	4.73 × 10 ⁻⁴	4.667
⁴¹ K	$\frac{3}{2}$	6.88	6.7 × 10 ⁻²	8.40 × 10 ⁻³	5.78 × 10 ⁻⁶	2.561
⁴³ Ca	$\frac{7}{2}$	0.145	-0.05	6.40 × 10 ⁻³	9.28 × 10 ⁻⁶	6.728
⁴⁵ Sc	$\frac{7}{2}$	100	-0.22	0.30	0.30	24.290
⁴⁷ Ti	$\frac{5}{2}$	7.28	0.29	2.09 × 10 ⁻³	1.52 × 10 ⁻⁴	5.637
⁴⁹ Ti	$\frac{7}{2}$	5.51	0.24	3.76 × 10 ⁻³	2.07 × 10 ⁻⁴	5.638
⁵⁰ V	6	0.24	±0.21	5.55 × 10 ⁻²	1.33 × 10 ⁻⁴	9.970
⁵¹ V	$\frac{7}{2}$	99.76	-5.2 × 10 ⁻²	0.38	0.38	26.289
⁵³ Cr	$\frac{3}{2}$	9.55	±3.0 × 10 ⁻²	9.03 × 10 ⁻⁴	8.62 × 10 ⁻³	5.652

^a at constant field for equal numbers of nuclei.
^b product of relative sensitivity and natural abundance.

Tab. 1.5: Parâmetros importantes de alguns núcleos de interesse para a RMN^[15].

APÊNDICE A1: OPERADORES TENSORIAIS ESFÉRICOS IRREDUTÍVEIS

Dada uma família de $2L + 1$ operadores denominados T_{LM} , com $M = -L, -L + 1, \dots, +L$, num sistema com momento angular definido pelos operadores $\bar{I}$, $\bar{I}_z$ e $\bar{I}_\pm$, eles serão chamados Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis (OTEI's) se satisfizerem as regras de comutação ^[9]:

$$(A1.1) \quad \begin{aligned} [\bar{I}_\pm, T_{LM}] &= \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} \hbar T_{LM \pm 1} \\ [\bar{I}_z, T_{LM}] &= M \hbar T_{LM} \end{aligned}$$

Um exemplo de T_{LM} para $L = 1$ é dado pelos operadores $T_{1\pm 1} = \mp(1/\sqrt{2})\bar{I}_\pm$ e $T_{10} = \bar{I}_z$, como se pode verificar por substituição direta em A1.1. É óbvio que podem ser construídos T_{LM} como funções de diversos operadores, desde que suas regras de comutação sejam da forma citada. Por exemplo, num sistema com momento angular total $\bar{j} = \bar{l} + \bar{s}$ (partes angular e de spin) podem ser construídos T_{1M} de qualquer uma das formas: $T_{1\pm 1} = \mp(1/\sqrt{2})j_\pm$ e $T_{10} = j_z$; ou $T_{1\pm 1} = \mp(1/\sqrt{2})l_\pm$ e $T_{10} = l_z$, de modo que costuma-se representar cada uma dessas formas por $T_{1M}(\bar{j})$ e $T_{1M}(\bar{l})$ respectivamente, para explicitar o operador do qual os T_{1M} são funções. Outro exemplo disso foi mostrado na Tab. 1.4, onde são listados os $T_{2M}(\bar{r})$ e os $T_{2M}(\bar{I})$ correspondentes.

A mais notável propriedade dos OTEI's, muitas vezes usada como uma definição alternativa ^[13], é o fato de que eles se comportam, sob rotações do sistema de coordenadas, exatamente da mesma forma que os harmônicos esféricos correspondentes Y_{LM} . Isso pode ser mostrado a partir da definição A1.1, e está obviamente relacionado com o fato de os operadores de momento angular serem usados para gerar rotações ^[9]. Assim, podemos escrever a seguinte relação de transformação para os T_{LM} :

$$(A1.2) \quad T'_{\mathbf{M}} = \mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) T_{\mathbf{M}} \mathbf{R}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{m'=-L}^L D_{m'm}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma) T_{\mathbf{M}}$$

onde T'_{LM} é o OTEI no novo sistema de coordenadas, $\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ é o operador que gera a rotação, segundo os ângulos de Euler α , β e γ (ver Capítulo 2), e $D_{m'm}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma)$ é a chamada matriz de rotação de Wigner de ordem L ^[13].

O cálculo dos elementos de matriz dos T_{LM} entre os estados de momento angular bem definido é feito através do "Teorema de Wigner-Eckart", cuja dedução pode também ser obtida a partir de A1.1 [9]:

$$(A1.3) \quad \langle I', m', \eta' | T_{2M} | I, m, \eta \rangle = C(I, 2, I'; m, M, m') \langle I', \eta' | T_2 || I, \eta \rangle$$

onde $C(\dots)$ é o Coeficiente de Clebsch-Gordan [7,9], η representa um conjunto de outros números quânticos necessários para especificar o estado nuclear e $\langle I', \eta' | T_2 || I, \eta \rangle$, chamado de elemento de matriz reduzida, é uma constante para dados I e η . A grande importância deste teorema está no fato de que a dependência em M , m e m' dos elementos de matriz está totalmente contida no coeficiente de Clebsch-Gordan, o qual é independente da natureza dos operadores envolvidos na definição de um T_{LM} em particular. Assim, como foi estabelecido no Capítulo 1 para um caso específico, encontra-se que os elementos de matriz de quaisquer OTEI's (ou de combinações lineares deles para um dado L , mantidos os mesmos coeficientes para cada M) são proporcionais, sendo a constante de proporcionalidade independente de M , m e m' ; ou seja, dadas

$$F(p) = \sum_M a_M T_{LM}(p) \text{ e } G(q) = \sum_M a_M T_{LM}(q),$$

funções dos operadores p e q , temos [9]:

$$(A1.4) \quad \langle I', m', \eta' | G(q) | I, m, \eta \rangle = \langle I', m', \eta' | F(p) | I, m, \eta \rangle \frac{\langle I', \eta' | T_L(q) || I, \eta \rangle}{\langle I', \eta' | T_L(p) || I, \eta \rangle}$$

Uma "versão" do Teorema de Wigner-Eckart que utiliza a propriedade acima é o chamado "Teorema de Projeção", discutido na seção 1.2 (ver Eq. 1.9), o qual estabelece a proporcionalidade entre os elementos de matriz dos operadores vetoriais dentro do subespaço $|I, m\rangle$ definido pelo número quântico de spin I . Isso decorre imediatamente da Eq. A1.4 se notarmos que as componentes cartesianas de qualquer operador vetorial nada mais são do que combinações de T_{1M} como os exemplificados anteriormente.

Voltaremos a discutir algumas propriedades dos OTEI's no próximo Capítulo (ver especialmente o Apêndice A2), onde os usaremos para escrever de uma maneira conveniente as interações de spin nuclear. Uma discussão bastante ampla e detalhada dos OTEI's, mostrando sua conexão com a Teoria de Grupos e suas diversas aplicações em processos de interesse físico pode ser encontrada em [13,14].

REFERÊNCIAS

- [1] Krane, K. S.; "Introductory Nuclear Physics"; USA, John Wiley & Sons, 1988.
- [2] Blatt, J. M.; Weisskopf, V.F.; "Theoretical Nuclear Physics"; USA, John Wiley & Sons, 1952.
- [3] Enge, H. A.; "Introduction to Nuclear Physics"; England, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1972.
- [4] Eisberg, R; Resnick, R.; "Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas"; Ed. Campus, RJ, 1979.
- [5] Jackson, J. D.; "Classical Electrodynamics"; USA, John Wiley & Sons, 1967.
- [6] Goldman, M.; "Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids"; England, Oxford University Press, 1988.
- [7] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F.; "Quantum Mechanics", Vol. I e II; USA, John Wiley & Sons, 1977.
- [8] Cohen, M. H.; Reif, F.; *Solid State Physics*; **5**, 322, (1957).
- [9] Slichter, C. P.; "Principles of Magnetic Resonance"; Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [10] Abragam, A.; "Principles of Nuclear Magnetism"; England, Oxford University Press, 1986.
- [11] Cook, R. L.; De Lucia, F. C.; *Am. J. Phys.*, **39**, 1433, (1971).
- [12] Gil, V.M.S.; Geraldes, C.F.G.C.; "Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos. Métodos e Aplicações", Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [13] Rose, M. E.; "Elementary Theory of Angular Momentum"; USA, John Wiley & Sons, 1957.
- [14] Brink, D. M.; Satchler, G. R.; "Angular Momentum"; England, Oxford University Press, 1975.

[15]Gernstein, B. C.; Dybowski, C. R.; "Transient Techniques in NMR of Solids"; USA, Academic Press, Inc, 1985.

[16]Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.; "Experimental Pulse NMR: a Nuts and Bolts Approach"; USA, Addison-Wesley, 1981.

CAPÍTULO 2

INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR

2.1) Introdução:

Um núcleo dentro de uma substância diamagnética experimenta interações com sua vizinhança, seja através de seu momento de dipolo magnético, seja através de seu momento de quadrupolo elétrico (neste caso para $I > 1/2$ obviamente). Tais interações são de fundamental importância num experimento de RMN, pois são responsáveis pela estrutura final do espectro obtido, algumas delas provocando deslocamentos na frequência de ressonância, outras provocando apenas alargamento das linhas observadas. A partir de tais informações, é possível efetuar um estudo detalhado da estrutura e propriedades do material analisado, bem como extrair informações sobre a dinâmica de tal material, através do estudo dos processos de relaxação envolvidos; assim, qualquer trabalho completo de RMN deve levar em conta um estudo pormenorizado de todas essas interações.

De um modo geral, o hamiltoniano que descreve as interações presentes num sistema de núcleos submetido a campos eletromagnéticos externos, tais como os de um experimento de RMN, pode ser escrito na forma ^[1]:

$$(2.1) \quad H = H_Z + H_{RF} + H_{DQ} + H_D + H_Q + H_J$$

Em tal expressão, H_Z representa a interação Zeeman do sistema com o campo magnético externo aplicado e H_{RF} descreve a interação com o campo de RF aplicado externamente. Tais termos são denominados "hamiltonianos externos", pois dependem de parâmetros exteriores ao sistema em consideração, sob controle do experimentador; seus efeitos sobre o sistema de núcleos já foram considerados no Capítulo 1, e representam os efeitos de maior importância no experimento, aos quais as demais interações se somam como perturbações.

Os demais termos são chamados "hamiltonianos internos", os quais descrevem as interações de cada núcleo com sua vizinhança: H_{DQ} representa a interação dos núcleos com os campos magnéticos originados pelo movimento orbital da nuvem eletrônica, induzidos pela presença do campo externo (o que leva ao surgimento dos *deslocamentos químicos*); H_D descreve a interação *dipolar* magnética entre os núcleos do sistema; H_J descreve também a interação entre os momentos de dipolo magnético dos núcleos, mas agora intermediada pela presença da nuvem eletrônica (efeito denominado *acoplamento J*); por fim, H_Q representa a interação *quadrupolar* entre o momento de quadrupolo elétrico

dos núcleos com spin $I > 1/2$ e os gradientes de campo elétrico presentes na amostra.

Passaremos agora a discutir cada um desses termos em detalhe; iniciaremos por H_Q , dedicando atenção destacada a tal interação, devido à sua importância para nossos resultados experimentais; as demais interações são discutidas resumidamente a seguir, sendo que discussões mais detalhadas podem ser encontradas em diversos textos ^[1, 2, 3].

2.2) Hamiltoniano Quadrupolar:

Conforme deduzimos no Capítulo 1, os núcleos com spin ≥ 1 possuem um momento de quadrupolo elétrico que, quando colocado numa região onde existe um gradiente de campo elétrico, produz uma energia de interação dada por 1.16. O operador hamiltoniano associado com tal energia é obtido substituindo-se, naquela expressão, a quantidade Q_{jk} pelo operador tensorial momento de quadrupolo elétrico; paralelamente, V_{jk} é trocado pelo valor esperado do operador associado tomado no estado fundamental do sistema eletrônico em consideração ^[2]. Assim, obtém-se a seguinte expressão:

$$(2.2) \quad H_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}$$

onde:

$$(2.3) \quad Q_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left[\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right]$$

$$(2.4) \quad V_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0$$

(Notar que, em virtude do que foi dito acima, escrevemos o gradiente de campo elétrico como uma quantidade clássica, igual ao valor esperado do operador eletrônico associado).

Somando sobre todos os núcleos na amostra, podemos escrever a expressão geral para H_Q ^[1]:

$$(2.5) \quad H_Q = \sum_i \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i-1)\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 V_{\alpha\beta}^i \left[\frac{3}{2} (I_\alpha^i I_\beta^i + I_\beta^i I_\alpha^i) - \delta_{\alpha\beta} (I^i)^2 \right] =$$

$$= \sum_i \frac{eQ^i}{2I^i(2I^i - 1)\hbar^2} \bar{\mathbf{I}}^i \cdot \tilde{V}^i \cdot \bar{\mathbf{I}}^i$$

sendo $\tilde{V}^i$ o tensor gradiente de campo elétrico no sítio do i -ésimo núcleo; a última igualdade foi obtida considerando que $\tilde{V}^i$ é um tensor simétrico e de traço nulo (ver discussão adiante).

A interação quadrupolar se anula se V é originado por uma distribuição de cargas com simetria esférica, pois neste caso, teremos, por simetria, $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ e $V_{jk} = 0$ para $j \neq k$; assim, a equação 2.2 implica que H_Q se anula, lembrando que $V_{\alpha\beta}$ possui traço nulo. Tal resultado mostra que podemos considerar V como produzido somente por cargas exteriores ao núcleo, pois, como dissemos no Capítulo 1, os elétrons que possuem probabilidade apreciável de serem encontrados no núcleo são elétrons s e, portanto, produzem uma densidade de carga que é esfericamente simétrica em torno do núcleo, a qual não contribui para H_Q . Por outro lado, os elétrons p , que produzem densidade de carga não esférica, têm uma probabilidade de serem encontrados no núcleo que se anula como r^2 , o que acrescenta uma contribuição desprezível para H_Q , da ordem dos termos hexadecapolares desprezados em 1.13 [4]. Assim, interpretamos V como devido somente a cargas externas ao núcleo, de modo que é aplicável a Equação de Laplace ($\nabla^2 V = 0$) e, por conseguinte, $V_{\alpha\beta}$ apresenta traço nulo.

Dessa forma, o tensor gradiente de campo elétrico, sendo simétrico e de traço nulo, possui, em geral, cinco componentes independentes; entretanto, é sempre possível reduzir tal tensor à sua forma diagonal, através da determinação de um sistema de eixos ortogonais (X, Y, Z), chamado de Sistema de Eixos Principais (SEP). Neste novo sistema, apenas as três componentes V_{XX} , V_{YY} e V_{ZZ} são diferentes de zero; entretanto, como elas estão relacionadas por $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ (lembrando que o traço de qualquer tensor é invariante sob rotações dos eixos coordenados), apenas dois parâmetros são suficientes para especificar o gradiente de campo elétrico no seu SEP. Uma escolha conveniente (e convencional) desses dois parâmetros é feita escolhendo os eixos X, Y e Z de modo que satisfaçam (isso pode ser feito sem nenhuma perda de generalidade) [4]:

$$(2.6) \quad |V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$$

Definem-se então os parâmetros q e η dados por:

$$(2.7) \quad eq = V_{ZZ} ; \quad \eta = (V_{XX} - V_{YY}) / V_{ZZ}$$

Através das convenções feitas acima na escolha dos eixos e da anulação do traço de $V_{\alpha\beta}$, conclui-se que V_{xx} e V_{yy} devem ter o mesmo sinal, já que $|V_{zz}| = |V_{xx} + V_{yy}|$; desse modo, 2.7 implica que $0 \leq \eta \leq 1$. No caso de o gradiente de campo elétrico apresentar simetria cilíndrica, teremos $V_{xx} = V_{yy}$ e, portanto, $\eta = 0$. Assim, η mede o desvio do gradiente de campo elétrico em relação a uma simetria cilíndrica, sendo por isso chamado de "parâmetro de assimetria". A anulação do traço de $V_{\alpha\beta}$ implica ainda que, se o gradiente apresentar simetria cúbica ou esférica, teremos $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ e a interação quadrupolar se anulará, o que é coerente com as afirmações feitas anteriormente.

Conseguimos assim expressar o mais geral gradiente de campo elétrico através da especificação da orientação dos eixos principais do tensor considerado e dos parâmetros eq e η . No Exemplo 2.1 ilustramos o caso de um gradiente de campo elétrico simples interagindo com uma distribuição clássica de cargas similar a um núcleo atômico (portanto com simetria cilíndrica).

Exemplo 2.1: Consideremos a distribuição cilíndrica esquematizada na Fig. 2.1.

Fig. 2.1: Interação clássica entre uma distribuição de cargas e um gradiente de campo elétrico produzido por cargas pontuais dispostas simetricamente em torno da origem.

Se fazemos a tradicional expansão multipolar para a distribuição, vemos que o primeiro termo não nulo é o termo de ordem dois, que reflete a interação entre o momento de quadrupolo da distribuição e o gradiente de campo elétrico produzido pelas cargas dispostas simetricamente em torno do centro de massa da distribuição (origem do sistema de coordenadas). Note que o campo elétrico total na origem é nulo, de modo que, mesmo que a distribuição possua momento de dipolo elétrico, não haverá termo de ordem um.

O gradiente de campo elétrico na origem é descrito pelo tensor:

$$(2.8) \quad \tilde{V} = \frac{4q}{d^3} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

conforme pode ser deduzido pelas equações da Eletrostática. Obviamente o sistema de eixos escolhido, passando pelas cargas pontuais, já é o SEP do tensor gradiente de campo elétrico na origem. Os parâmetros eq e η são portanto iguais a $8q/d^3$ e 0 respectivamente. A energia de interação entre o momento de quadrupolo elétrico da distribuição e o gradiente será então dada por:

$$(2.9) \quad W_Q = \frac{1}{6} eq \left(\frac{-Q_{xx} - Q_{yy}}{2} + Q_{zz} \right) = \frac{1}{4} eq Q_{zz}$$

já que o traço do tensor $\tilde{Q}$ é nulo, independente do sistema de coordenadas utilizado.

Consideremos agora o *sistema de eixos principais de $\tilde{Q}$* , chamado de (x', y', z') ; z' é o eixo de simetria da distribuição (o eixo paralelo ao momento angular, se for o caso de uma distribuição em rotação). Logo, neste sistema, temos $Q_{z'z'} = \int (3z'^2 - r'^2) \rho(\vec{r}') d\tau' = eQ$, $Q_{x'x'} = Q_{y'y'} = -(1/2)eQ$, sendo ρ a densidade de carga da distribuição e eQ o seu momento de quadrupolo elétrico. Para obtermos as componentes de $\tilde{Q}$ no sistema (x, y, z) , podemos utilizar as expressões do Apêndice A2 para convertê-lo na sua forma esférica irreduzível e, então, efetuar a rotação que transforma um sistema no outro; a seguir, reescrevemos $\tilde{Q}$ em suas componentes cartesianas em (x, y, z) . O resultado para a componente zz (a única de interesse, segundo 2.9) é:

$$(2.10) \quad Q_{zz} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} eQ$$

sendo θ o ângulo entre o eixo z' e o eixo z . Utilizando essa expressão, a energia de interação fica:

$$(2.11) \quad W_Q = \frac{e^2 q Q}{8} (3\cos^2\theta - 1)$$

(É interessante notar que a energia independe do ângulo azimutal do eixo z' , de modo que a distribuição pode precessionar livremente em torno de z .)

Consideremos inicialmente que a distribuição possua eQ positivo (alongada em relação a z'); a configuração de maior estabilidade será então obtida quando tivermos $\theta=90^\circ$ (basta minimizar a energia de interação). Este resultado é facilmente entendido, notando que tal configuração corresponde a uma posição no plano xy , de modo que a atração entre as cargas externas (em tal plano) e a distribuição de cargas torna-se máxima (estamos sempre considerando q e a densidade de carga da distribuição positivas). Caso a distribuição possua

eQ negativo (achatada no plano transversal a z'), a configuração de maior estabilidade será obtida com $\theta=0^\circ$, resultado cuja interpretação também é imediata.

Este exemplo simples ilustra o que ocorre com o núcleo quando colocado num gradiente de campo elétrico externo; se houver, além da interação quadrupolar, uma interação magnética com um campo magnético externo, devem-se somar ambas as contribuições para a energia total.

Como exemplo de um gradiente de campo elétrico produzido por uma configuração eletrônica, consideremos um elétron colocado em um ponto (x,y,z) ; a componente V_{zz} do gradiente produzido na origem é, então, dada por ^[3]:

$$(2.12) \quad V_{zz} = -e \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} = -e \frac{(3\cos^2 \theta - 1)}{r^3}$$

onde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ e $\cos \theta = z/r$ (coordenadas esféricas). A dependência em $1/r^3$ mostra que as cargas mais próximas ao núcleo produzem efeito de maior importância. Obviamente, na situação real, o elétron não é estático, mas move-se numa de suas órbitas estacionárias; como já vimos, elétrons s não produzem acoplamento quadrupolar com o núcleo; se consideramos um elétron p , entretanto, a densidade de carga associada com a órbita produzirá um gradiente dado pelo valor esperado da Equação 2.12 no estado em questão:

$$(2.13) \quad V_{zz} = -e \int \psi_e^* \frac{(3\cos^2 \theta - 1)}{r^3} \psi_e d\tau_e = -e \frac{4}{15} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}$$

sendo $\psi_e = \psi_f(r)$ a função de onda p considerada e $\overline{(1/r^3)}$ a média de tal quantidade tomada na órbita eletrônica. Como $\overline{(1/r^3)}$ aumenta com o aumento do número atômico, átomos com grandes números atômicos produzirão maiores gradientes de campo elétrico.

2.2.1) Efeitos quadrupolares sobre um espectro de RMN:

Para analisarmos os efeitos da interação quadrupolar acima descrita sobre um espectro de RMN, devemos escrever o hamiltoniano total correspondente à soma das interações Zeeman e quadrupolar e então achar seus autovalores e as correspondentes frequências das transições permitidas; assim, o hamiltoniano total para um núcleo de spin I e fator giromagnético γ , submetido a um campo magnético $\bar{B}_0$ aplicado na direção z fica:

$$(2.14) \quad H = H_Z + H_Q = -\gamma\hbar B_0 I_z + H_Q$$

sendo H_Z o hamiltoniano Zeeman considerado. Se estamos trabalhando com alto campo magnético (o que normalmente é verdade quando se efetua um experimento de RMN), podemos encontrar os autovalores do hamiltoniano em 2.14 tratando H_Q (Eq. 2.2) como um perturbação ao termo Zeeman. A validade dessa aproximação será discutida mais tarde.

Os eixos x , y , z , com z paralelo ao campo externo e x e y arbitrários, definem um sistema de coordenadas (que chamaremos de "sistema de laboratório" - SLAB) onde H_Z é diagonal, tendo como autovalores (o índice superior "0" é colocado para indicar que estes são os níveis não perturbados):

$$(2.15) \quad E_m^{(0)} = -\gamma\hbar B_0 m = -\hbar\omega_L m, \quad m = -I, -I+1, \dots, I$$

onde $\omega_L = \gamma B_0$ é a frequência de Larmor; há portanto $2I+1$ níveis igualmente espaçados separados pela quantidade $\hbar\omega_L$ (o estado fundamental é obviamente aquele com $m=I$); lembrando o que foi dito no Capítulo 1, transições entre esses níveis podem ser induzidas por um campo de rádio-frequência transversal a $\vec{B}_0$. As regras de seleção para tais transições são $\Delta m = \pm 1$, de modo que o espectro de RMN desse sistema "não-perturbado" mostra uma única linha de ressonância em ω_L , resultante de $2I$ componentes superpostas, a intensidade de cada transição $m \leftrightarrow m-1$ sendo proporcional a $I(I+1) - m(m-1)$ ^[4].

Uma pequena interação quadrupolar desloca tais níveis de energia, produzindo um desdobramento no espectro RMN considerado; os níveis de energia do hamiltoniano total passam a ser:

$$(2.16) \quad E_m = \sum_{k \geq 0} E_m^{(k)}$$

onde $E_m^{(k)}$ representa a perturbação de ordem k nos níveis de H_Z ; iremos nos limitar aos efeitos perturbativos até segunda ordem apenas. As expressões que fornecem tais termos são ^[5]:

$$(2.17) \quad E_m^{(1)} = \langle m | H_Q | m \rangle$$

$$(2.18) \quad E_m^{(2)} = \sum_{m' \neq m} \frac{|\langle m' | H_Q | m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}}$$

Necessitamos, assim, calcular os elementos de matriz do operador em 2.2 entre os autoestados de H_Z (ou seja, de I_z); dessa forma, a expressão 2.3 para $Q_{\alpha\beta}$ é conveniente, desde que estejamos nos referindo ao SLAB; entretanto, é interessante expressar as componentes de $V_{\alpha\beta}$ em termos dos parâmetros que definimos anteriormente, eQ e η . Para isso, precisamos efetuar uma rotação que leve o SEP ao SLAB e, a partir das propriedades dos tensores de segunda ordem sob rotação, relacionar as componentes de $V_{\alpha\beta}$ no SLAB aos parâmetros anteriormente definidos. É óbvio que neste caso é mais interessante escrever todos os nossos tensores na sua forma esférica irredutível, ao invés da cartesiana. O hamiltoniano quadrupolar, então, fica escrito na forma:

$$(2.19) \quad H_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} = \sum_{m=-2}^2 (-1)^m Q_{2m} V_{2,-m}$$

conforme está descrito no Apêndice A2; o último termo é o chamado "produto escalar" de dois tensores esféricos de ordem 2 ^[6]; as formas explícitas de Q_{2m} e V_{2m} são obtidas do Apêndice A2:

$$(2.20) \quad \begin{aligned} Q_{2,\pm 2} &= \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2 \\ Q_{2,\pm 1} &= \mp \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \\ Q_{2,0} &= \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \frac{1}{2} (3I_z^2 - I^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_{2,\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) \\
 (2.21) \quad V_{2,\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}}(V_{xz} \pm iV_{yz}) \\
 V_{2,0} &= \frac{1}{2}V_{zz}
 \end{aligned}$$

(Introduzimos um fator global de $1/\sqrt{6}$ em ambas as definições para que a Equação 2.19 seja exata.)

As componentes de V_{2m} no SEP (que denominaremos v_{2m}) são simplesmente dadas por:

$$(2.22) \quad v_{20} = \frac{1}{2}eq \quad ; \quad v_{2,\pm 1} = 0 \quad ; \quad v_{2,\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}e\eta q$$

Passaremos agora a discutir separadamente os casos em que ocorre ou não simetria cilíndrica, devido às complicações matemáticas que surgem no último caso que obscurecem em parte a interpretação física dos resultados.

a) Caso de simetria axial ($\eta = 0$):

Em tal caso, a única componente não nula de v_{2m} é $v_{20} = (1/2)eq$; assim, podemos achar as componentes de V_{2m} no SLAB aplicando a lei de transformação para os tensores esféricos irredutíveis de segunda ordem:

$$(2.23) \quad V_{2m} = \sum_{m'} D_{m'm}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) v_{2m'} = D_{0m}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) v_{20} = \frac{1}{2}eq \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{2m}(\beta, \alpha)$$

onde $D_{m'm}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$ é a matriz de rotação de Wigner de ordem 2 (ver Apêndice A2), cujos elementos $(0, m)$ são proporcionais ao harmônico esférico $Y_{2m}(\beta, \alpha)$ ^[7]; os ângulos (α, β, γ) são os ângulos de Euler que levam o SLAB no SEP, conforme definido em ^[7], os quais estão indicados na Fig. 2.2. É importante notar que, devido à simetria cilíndrica do gradiente de campo elétrico, o sistema é invariante sob rotações em torno do eixo Z (no SEP), o que está refletido na equação acima através da independência em relação ao ângulo γ ; além disso há também uma liberdade na escolha do ângulo α , já que este corresponde a uma rotação em torno do eixo z, e a única direção bem definida SLAB é a direção de

$\bar{B}_0$; assim, sempre podemos redefinir os eixos x e y de modo que α seja igual a zero, por exemplo. (Diz-se, portanto, que o experimento de RMN é invariante sob rotações em torno da direção do campo aplicado ^[1].)

Fig. 2.2: Ilustração da rotação definida pelos ângulos de Euler (α, β, γ): o sistema (x, y, z) é levado em (x_1, y_1, z) por uma rotação de um ângulo α em torno de z ; (x_1, y_1, z) é levado em (x'_1, y'_1, z') por uma rotação de um ângulo β em torno de y_1 ; por fim, (x'_1, y'_1, z') é levado em (x', y', z') por uma rotação de um ângulo γ em torno de z' .

Utilizando os elementos da matriz $D_{0m}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$ listados no Apêndice A2, podemos portanto escrever explicitamente as componentes do tensor gradiente de campo elétrico no SLAB:

$$\begin{aligned}
 V_{20} &= \frac{1}{2}eq \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} \\
 V_{2,\pm 1} &= \mp \frac{1}{2}eq \sqrt{\frac{3}{8}} (\sin 2\beta) e^{\pm i\alpha} \\
 V_{2,\pm 2} &= \frac{1}{2}eq \sqrt{\frac{3}{8}} (\sin^2\beta) e^{\pm 2i\alpha}
 \end{aligned}
 \tag{2.24}$$

Notemos que o ângulo β nada mais é do que o ângulo entre o eixo Z (eixo de simetria do gradiente de campo elétrico) e o eixo z (direção de $\bar{B}_0$), de modo que, a partir de agora, passaremos a chamá-lo de θ (único ângulo relevante no problema), ao mesmo tempo em que faremos a escolha $\alpha=0$ que suprimirá toda a

dependência em tal ângulo nas expressões acima (dependência que se dava através de um mero fator de fase). Assim, nossa expressão final para o hamiltoniano quadrupolar escrito em termos das componentes dos tensores envolvidos no SLAB fica (ver Eq. 2.19):

$$(2.25) \quad H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1)(3I_z^2 - I^2) + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta [I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z] + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right\}$$

Tal expressão é bastante conveniente, pois está escrita em termos dos parâmetros que definem a interação (eq e eQ), do ângulo polar θ e de operadores cuja atuação sobre os os autoestados de H_Z é bem conhecida ^[4]:

$$(2.26) \quad \begin{aligned} I_z |m\rangle &= m\hbar |m\rangle \\ I^2 |m\rangle &= I(I+1)\hbar^2 |m\rangle \\ I_{\pm} |m\rangle &= \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} \hbar |m \pm 1\rangle \end{aligned}$$

-Correção de primeira ordem:

O cálculo de $E_m^{(1)}$ (Eq. 2.17) envolve somente elementos de matriz de H_Q diagonais em m ; assim, só haverá contribuição de primeira ordem devida aos termos proporcionais a I_z e I^2 em 2.25 (aqueles com $m = 0$ em 2.19, chamados termos "seculares"):

$$(2.27) \quad \langle m | H_Q | m \rangle = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)} \frac{1}{4} (3\cos^2 \theta - 1) \left[m^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right]$$

Passaremos a utilizar as seguintes definições:

$$(2.28) \quad \mu = \cos \theta \quad ; \quad \omega_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \quad ; \quad a = I(I+1)$$

(A quantidade ω_Q , com dimensão de frequência, é um parâmetro conveniente para medir a magnitude da interação quadrupolar.)

Assim obtemos, a partir de 2.17:

$$(2.29) \quad E_m^{(1)} = \frac{1}{4} \hbar \omega_Q (3\mu^2 - 1) \left(m^2 - \frac{1}{3}a\right)$$

Analogamente à Eq. 2.16, podemos escrever a expansão correspondente para a frequência da transição $m \leftrightarrow m-1$, que denominaremos ω_m ; desprezaremos as transições de ordem maior ($|\Delta m| > 1$), agora fracamente permitidas devido à presença da perturbação quadrupolar ^[4]; assim, temos:

$$(2.30) \quad \omega_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{\hbar} = \sum_{k \geq 0} \omega_m^{(k)} \quad ; \quad \omega_m^{(k)} = \frac{E_{m-1}^{(k)} - E_m^{(k)}}{\hbar}$$

Obviamente, $\omega_m^{(0)} = \omega_L$; a correção de primeira ordem, a partir de 2.29, fica:

$$(2.31) \quad \omega_m^{(1)} = -\omega_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{3\mu^2 - 1}{2}$$

Notemos que, sempre que I for semi-inteiro, a frequência da transição central ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) não será afetada, em primeira ordem, pela interação quadrupolar; daí o fato de a correção de segunda ordem ser especialmente importante para estudar tal transição.

-Correção de segunda ordem:

O cálculo de $E_m^{(2)}$ (Eq. 2.18) envolve elementos de matriz de H_Q entre estados com diferentes números quânticos m , de modo que devemos considerar os termos em 2.25 proporcionais aos operadores $I_{\pm}$ e $I_{\pm}^2$; assim, os únicos elementos de matriz não nulos serão:

$$(2.32) \quad \langle m \pm 1 | H_Q | m \rangle = \frac{1}{4} \hbar \omega_Q \sin \theta \cos \theta (2m \pm 1) \sqrt{a - m(m \pm 1)}$$

$$(2.33) \quad \langle m \pm 2 | H_Q | m \rangle = \frac{1}{8} \hbar \omega_Q \sin^2 \theta \sqrt{a - m(m \pm 1)} \sqrt{a - (m \pm 1)(m \pm 2)}$$

Utilizando tais expressões e lembrando que $E_m - E_{m \pm 1} = \pm \hbar \omega_L$ e $E_m - E_{m \pm 2} = \pm 2 \hbar \omega_L$, podemos aplicar a Eq. 2.18, somando sobre os quatro níveis indicados, de modo a obter:

$$(2.34) \quad E_m^{(2)} = -\hbar \left(\frac{\omega_Q^2}{12\omega_L} \right) m \left[\frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (8m^2 - 4a + 1) + \right. \\ \left. + \frac{3}{8} (1 - \mu^2) (-2m^2 + 2a - 1) \right]$$

A correção de segunda ordem à frequência fica, portanto:

$$(2.35) \quad \omega_m^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{12\omega_L} \left\{ \frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) [24m(m-1) - 4a + 9] + \right. \\ \left. - \frac{3}{8} (1 - \mu^2) [6m(m-1) - 2a + 3] \right\}$$

É importante notar que, diferentemente do termo de primeira ordem, a correção de segunda ordem é inversamente proporcional ao campo magnético aplicado, de modo que, quanto mais alto o campo, menor a importância de tal termo. Em particular, a correção de segunda ordem para a frequência da transição central (caso de I semi-interio) é dada por:

$$(2.36) \quad \omega_{1/2}^{(2)} = -\frac{\omega_Q^2}{12\omega_L} \left(a - \frac{3}{4} \right) (1 - \mu^2) (9\mu^2 - 1)$$

Na Figura 2.3 ilustramos o efeito da perturbação quadrupolar sobre os níveis Zeeman de um núcleo com $I = 3/2$; em primeira ordem, o resultado é simplesmente o desdobramento da linha, inicialmente única, num tripleto, constituído de uma linha central em ω_L (não afetada pela perturbação) e de um par de linhas satélites dispostas simetricamente em torno da central; a intensidade de cada transição $m \leftrightarrow m-1$ foi escrita proporcional a $I(I+1) - m(m-1)$. A separação entre as linhas satélites é, em um cristal perfeito, com um único valor de θ , igual a $\omega_Q(3\cos^2\theta - 1)$. Em segunda ordem, é mostrado o efeito da perturbação deslocando a frequência da transição central em relação a ω_L ; mais uma vez em um cristal perfeito, temos tal deslocamento igual a $(3\omega_Q^2 / 16\omega_L)(1 - \cos^2\theta)(1 - 9\cos^2\theta)$. Obviamente também as linhas satélites são deslocadas em segunda ordem, mas, como dissemos acima, não nos preocuparemos com tal efeito, já que ele é da ordem de (ω_Q / ω_L) vezes menor

que o efeito de primeira ordem. No caso de líquidos, todos os fatores geométricos apresentam média temporal nula, devido ao rápido movimento isotrópico das moléculas, de modo que o espectro mostra uma única linha em ω_L .

Fig. 2.3: Efeito da perturbação quadrupolar sobre os níveis Zeeman ($I = 3/2$), em primeira ordem (centro) e segunda ordem para a transição central (direita). (À esquerda os níveis Zeeman sem perturbação). São também mostrados (parte inferior) as linhas de ressonância num cristal perfeito (orientação de Z fixa). Note que, em primeira ordem, o efeito é um desdobramento simétrico em relação a ω_L , enquanto que em segunda ordem ocorre um deslocamento da linha central. Os números em cada linha de ressonância indicam a intensidade relativa da transição.

-Espectros de Pó:

Passaremos agora a analisar a situação (mais realística) de um sólido onde todas as orientações θ são possíveis e igualmente prováveis. O espectro resultante (denominado "espectro de pó") será constituído da superposição de linhas como aquelas indicadas na Fig. 2.3 para todos os valores possíveis de θ ; o que se observa na prática, portanto, ao se trabalhar com um sólido, é um espectro totalmente alargado devido à dependência orientacional das linhas de ressonância.

O caminho ^[1] para se obter a forma de linha de um espectro de pó consiste em inicialmente plotar sobre uma esfera todas as orientações possíveis do eixo Z (eixo de simetria do gradiente de campo elétrico) em relação à direção de $\vec{B}_0$ (eixo z). Obviamente, se todas as orientações são igualmente prováveis, conseguimos uma distribuição de pontos constante sobre a esfera, cada ponto

correspondendo a um dado par (θ, φ) - ângulos polar e azimutal de Z no SLAB, respectivamente; a seguir desenhemos as curvas $\omega = \text{constante}$ sobre a esfera, que, no caso de simetria cilíndrica que estamos tratando, são simplesmente curvas com θ constante (ver Fig. 2.4).

A intensidade $I(\omega)$ do espectro, quando integrada entre duas frequências ω_a e ω_b , será proporcional ao número de núcleos cuja linha de ressonância cai em tal intervalo, o que significa, devido à completa aleatoriedade das orientações, que será também proporcional à área sobre a nossa esfera compreendida entre as curvas $\omega = \omega_a$ e $\omega = \omega_b$. Devido à dependência quadrática em $\cos\theta$ e à independência em relação a φ , podemos nos limitar a um octante da esfera para todos os cálculos subsequentes. Assim, podemos escrever:

Fig. 2.4: Projeção estereográfica das curvas $\omega = \text{constante}$ (ou $\vartheta = \theta = \text{constante}$), no caso de simetria cilíndrica ($\eta = 0$). Os valores de ω mostrados estão em unidades de $-\omega_Q(m - 1/2)$ ⁽¹⁾.

$$(2.37) \quad \int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = N \int_{\substack{\omega=\omega_a \\ \omega=\omega_b}} d\Omega$$

sendo N uma constante de proporcionalidade, $d\Omega$ o ângulo sólido correspondente a (θ, φ) e a última integral estendida entre as curvas indicadas. Normalizando a integral de $I(\omega)$ e efetuando a integração em φ sobre o octante, obtemos:

$$(2.38) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega = 1 \Rightarrow N = \frac{2}{\pi} ; \quad \int_0^{\pi/2} d\varphi = \pi/2 \Rightarrow \int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \int_{\omega=\omega_a}^{\omega=\omega_b} d(-\cos\theta)$$

Notemos que a última integral deve ser estendida sobre todos os intervalos de ângulos θ que correspondem às frequências consideradas, no caso de ω não ser uma função unívoca de θ . O que resta fazer para determinar $I(\omega)$ é exprimir θ como função de ω (quando isso for possível) e converter a integral em θ para uma integral em ω ; a seguir, podemos igualar os integrandos, considerando que os limites de integração são arbitrários^[1]. Quando $\omega(\theta)$ não for uma função inversível (há mais de um θ para o mesmo ω) devemos tomar o cuidado de somar todas as contribuições para a integral em θ e utilizar a função inversa correta em cada intervalo; tal procedimento ficará evidente no caso de segunda ordem, discutido adiante.

Primeira ordem:

Consideremos novamente o caso com $I = 3/2$; os resultados obtidos podem ser facilmente generalizados para I qualquer. As três linhas de ressonância terão frequências dadas por:

$$(2.39) \quad \begin{aligned} \omega_{3/2} &= \omega_L - (\omega_Q/2)(3\cos^2\theta - 1) \\ \omega_{1/2} &= \omega_L \\ \omega_{-1/2} &= \omega_L + (\omega_Q/2)(3\cos^2\theta - 1) \end{aligned}$$

Tomemos como exemplo a linha $\omega_{-1/2}$; obviamente os espectros de pó produzidos pelas linhas $\omega_{3/2}$ e $\omega_{-1/2}$ serão simétricos em relação a ω_L . Passaremos a utilizar a notação:

$$(2.40) \quad \omega_{-1/2} - \omega_L = y ; \quad -\cos\theta = x ; \quad A = \omega_Q/2 \Rightarrow y = A(3x^2 - 1)$$

Os valores limites de y são $\omega_{max} = \omega_Q$ ($\theta = 0$) e $\omega_{min} = -\omega_Q/2$ ($\theta = \pi/2$). O gráfico de y em função de x está esboçado na Fig. 2.5; como vemos, a função é biunívoca (sempre dentro do octante) e, portanto, a inversão é imediata, de modo que, usando 2.38 e 2.40, temos:

$$(2.41) \quad \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} I(y) dy = \int_0^{\pi/2} d(-\cos\theta) = \int_{-1}^0 dx$$

$$x = -\frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{y}{A} + 1} \quad ; \quad dx = -\frac{1}{2A\sqrt{3}} \left(\frac{y}{A} + 1 \right)^{-1/2} dy$$

$$\int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} I(y) dy = \int_{y(-1)}^{y(0)} \frac{dx}{dy} dy = \int_{\omega_{max}}^{\omega_{min}} -\frac{1}{2A\sqrt{3}} \left(\frac{y}{A} + 1 \right)^{-1/2} dy$$

Fig. 2.5: Esboço da função dada em 2.40.

Assim, podemos identificar $I(\omega)$ como sendo a função:

$$(2.42) \quad I(\omega) = \frac{1}{\omega_Q \sqrt{3}} \left(1 + \frac{2(\omega - \omega_L)}{\omega_Q} \right)^{-1/2}$$

Tal função está esboçada na Fig. 2.6; fora do intervalo $[\omega_L - \omega_Q/2; \omega_L + \omega_Q]$ temos $I=0$ obviamente; vemos que ocorrem

descontinuidades nos extremos de tal intervalo. Na mesma figura, são mostrados os espectros produzidos por $\omega_{3/2}$ e por $\omega_{1/2}$; o primeiro é, como dissemos, simétrico ao de $\omega_{-1/2}$ em relação a ω_L , enquanto que o segundo, em primeira ordem, é constituído por uma simples linha de ressonância em ω_L . As singularidades em todos esses espectros são removidas num espectro real pelos alargamentos naturais (originados por outras interações diferentes da quadrupolar) que ocorrem em todas as linhas, de modo que o espectro de pó observado na prática tem a forma da Fig. 2.7. No caso de I ser inteiro, não haverá a transição central e, portanto, todas as linhas (com a mesma forma das deduzidas) aparecerão alargadas em primeira ordem. A largura de um espectro de pó quadrupolar de primeira ordem é da ordem de ω_Q , como vemos na Fig. 2.6, de modo que a magnitude de tal fator é decisiva para a possibilidade de observação de um espectro por RMN. É interessante notar que, com I semi-inteiro, praticamente só se observa a transição central, já que seu alargamento é de segunda ordem, enquanto que, com I inteiro é grande a dificuldade de se observar algum sinal.

Fig. 2.6: Espectro de pó de primeira ordem, para $I = 3/2$ (Eq. 2.42).

Fig. 2.7: Espectro de pó real quadrupolar, para $I = 3/2$ (compare com Fig. 2.6); as frequências estão em função de $\chi = 2\omega_Q$ e a frequência zero corresponde a $\omega_L^{[1]}$.

Segunda ordem - transição central:

Procederemos da mesma forma descrita acima:

$$(2.43) \quad \omega_{1/2} = \omega_L - \frac{3\omega_Q^2}{16\omega_L} (1 - \cos^2 \theta)(9 \cos^2 \theta - 1)$$

$$(2.44) \quad B = \frac{3\omega_Q^2}{16\omega_L} ; \quad x = -\cos \theta \quad ; \quad y = \omega_{1/2} - \omega_L = B(1 - x^2)(1 - 9x^2)$$

O esboço de y em função de x está na figura 2.8; como vemos, tal função não é biunívoca, de modo que devemos invertê-la separadamente em cada intervalo; os valores extremos de y são:

$$(2.45) \quad \begin{aligned} x = 0 &\Rightarrow y = \omega_{\max} = B \\ x = -\frac{\sqrt{5}}{3} &\Rightarrow y = \omega_{\min} = -\frac{16B}{9} \\ x = -1 &\Rightarrow y = 0 \end{aligned}$$

Fig. 2.8: Esboço da função dada por 2.44.

Assim, temos as duas funções:

$$(2.46) \quad x_I = -\sqrt{\frac{5 + 2\sqrt{4 + 9y/4B}}{9}} \quad ; \quad -1 \leq x \leq -\frac{\sqrt{5}}{3}$$

$$(2.47) \quad x_{II} = -\sqrt{\frac{5 - 2\sqrt{4 + 9y/4B}}{9}} \quad ; \quad -\frac{\sqrt{5}}{3} \leq x \leq 0$$

Utilizando 2.38, podemos escrever portanto:

$$(2.48) \quad \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} I(y) dy = \int_0^{\pi/2} d(-\cos\theta) = \int_{-1}^0 dx = \int_{-1}^{-\sqrt{5}/3} dx + \int_{-\sqrt{5}/3}^0 dx =$$

$$= \int_{y(-1)}^{y(-\sqrt{5}/3)} \frac{dx_I}{dy} dy + \int_{y(-\sqrt{5}/3)}^{y(0)} \frac{dx_{II}}{dy} dy = \int_0^{\omega_{min}} \frac{dx_I}{dy} dy + \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \frac{dx_{II}}{dy} dy$$

Logo:

$$(2.49) \quad \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} I(y) dy = \int_{\omega_{min}}^0 \left(\frac{dx_{II}}{dy} - \frac{dx_I}{dy} \right) dy + \int_0^{\omega_{max}} \frac{dx_{II}}{dy} dy$$

Podemos, portanto, identificar $I(y)$ com sendo dada por [8]:

$$(2.50) \quad I(y) = \begin{cases} \frac{dx_{II}}{dy} - \frac{dx_I}{dy}; y_{min} \leq y < 0 \\ I(y) = \frac{dx_{II}}{dy}; 0 < y \leq y_{max} \end{cases}$$

Calculando as derivadas de 2.46 e 2.47, temos portanto:

$$(2.51) \quad I(\omega) = \frac{4\omega_L}{\omega_Q^2} \sqrt{1 + \frac{3\omega_L}{\omega_Q^2}(\omega - \omega_L)} \left\{ \left[5 - 4 \sqrt{1 + \frac{3\omega_L}{\omega_Q^2}(\omega - \omega_L)} \right]^{-1/2} + \right. \\ \left. + \left[5 + 4 \sqrt{1 + \frac{3\omega_L}{\omega_Q^2}(\omega - \omega_L)} \right]^{-1/2} \right\} \text{ se } \omega_L - \frac{\omega_Q^2}{3\omega_L} \leq \omega < \omega_L;$$

$$(2.52) \quad I(\omega) = \frac{4\omega_L}{\omega_Q^2} \sqrt{1 + \frac{3\omega_L}{\omega_Q^2}(\omega - \omega_L)} \left[5 - 4 \sqrt{1 + \frac{3\omega_L}{\omega_Q^2}(\omega - \omega_L)} \right]^{-1/2} \\ \text{se } \omega_L < \omega \leq \omega_L + \frac{3\omega_Q^2}{16\omega_L};$$

Esta função está plotada na Fig. 2.9 (fora dos extremos, $I=0$); mais uma vez há descontinuidades nos extremos e em ω_L , removidas num espectro real pelos alargamentos naturais já descritos. A largura de um espectro quadrupolar de segunda ordem é, como vemos, da ordem de ω_Q^2 / ω_L . Assim, se I for semi-inteiro, esta será a mínima largura obtida num espectro de pó, enquanto que, com I inteiro, tal alargamento para as transições presentes é totalmente dominado pelo alargamento de primeira ordem, o qual é maior por um fator ω_L / ω_Q .

Fig. 2.9: Espectro de pó quadrupolar ($I = 3/2$) de segunda ordem para a transição central (Eqs. 2.51 e 2.52)

Antes de passar ao caso assimétrico, é interessante tecer algumas considerações a respeito da validade do tratamento de perturbação dado à interação quadrupolar. Podemos notar através das expressões para $E_m^{(1)}$ e $E_m^{(2)}$ (Eqs. 2.29 e 2.34) que a precisão de tal aproximação é tanto maior quanto menor for a razão ω_Q / ω_L . Em concordância com o que dissemos no Capítulo 1, a magnitude da interação quadrupolar pode ser comparável à da interação Zeeman, sendo que o parâmetro ω_Q (o qual depende tanto do momento de quadrupolo elétrico do núcleo considerado quanto da simetria do sítio em que tal núcleo se encontra) pode variar dentro de uma grande faixa de valores, desde a ordem dos kHz até alguns MHz^[9,10]. Assim, a truncagem da série perturbativa (Eq. 2.16) no termo de mais baixa ordem é um procedimento correto na medida em que, para cada ω_Q considerado, o campo externo seja suficientemente alto e, conseqüentemente, ω_Q / ω_L seja um número pequeno. Na verdade se esta condição não for satisfeita, torna-se praticamente impossível a observação de um espectro por RMN de um núcleo quadrupolar com spin semi-inteiro, pois, como vimos, a largura de tais espectros é proporcional ao mesmo fator. (Para spins inteiros a situação é obviamente ainda mais crítica.)

Como exemplo concreto, consideremos o núcleo de ^{27}Al ($I = 5/2$) em zeólitas (ver Capítulo 4); o parâmetro ω_Q no caso de coordenação tetraédrica é da ordem de 300 kHz para zeólitas Na-Y hidratadas^[10]. Para um campo de 2T (utilizado em nossos experimentos), que é razoavelmente baixo, temos ω_L na

faixa de 20 MHz, de modo que ω_Q / ω_L é de fato uma quantidade pequena (da ordem de 10^{-2}) e a aproximação de segunda ordem é conveniente; nessas condições, a largura do espectro de pó de segunda ordem (transição central) fica em torno de alguns kHz, o que significa um espectro possivelmente observável, com o auxílio de técnicas de alta resolução em sólidos (ver Capítulo 3).

b) Caso assimétrico ($\eta \neq 0$):

Neste caso, temos três componentes não nulas para v_{2m} (Eq. 2.22), de modo que a transformação para o SLAB, que se dá através de:

$$(2.53) \quad V_{2m} = \sum_{m'} D_{m'm}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) v_{2m'}$$

fornece (compare com Eq. 2.24):

$$(2.54) \quad \begin{aligned} V_{20} &= \frac{1}{2}eq \left\{ \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{1}{\sqrt{6}} \eta \sin^2\beta (e^{2i\gamma} + e^{-2i\gamma}) \right\} \\ V_{2,\pm 1} &= \frac{1}{2}eq \left\{ \mp \sqrt{\frac{3}{8}} (\sin 2\beta) e^{\pm i\alpha} + \frac{1}{\sqrt{6}} \eta \left[-\frac{1 \mp \cos\beta}{2} \sin\beta e^{\pm i(\alpha \mp 2\gamma)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1 \pm \cos\beta}{2} \sin\beta e^{i(\pm\alpha + 2\gamma)} \right] \right\} \\ V_{2,\pm 2} &= \frac{1}{2}eq \left\{ \sqrt{\frac{3}{8}} (\sin^2\beta) e^{\pm 2i\alpha} + \frac{1}{\sqrt{6}} \eta \left[\frac{(1 \mp \cos\beta)^2}{4} e^{\pm 2i(\alpha \mp \gamma)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(1 \pm \cos\beta)^2}{4} e^{2i(\pm\alpha + \gamma)} \right] \right\} \end{aligned}$$

Os ângulos (α, β, γ) são iguais, respectivamente, a $(0, \theta, -\varphi)$, como podemos ver a partir da Fig. 2.2, sendo θ e φ os ângulos polar e azimutal de z (ou seja, de $\vec{B}_0$) no SEP. Note que α continua arbitrário (rotações em torno de $\vec{B}_0$ são

irrelevantes), enquanto que o ângulo γ é agora importante, devido à assimetria do gradiente de campo elétrico em torno de Z .

As correções de primeira e segunda ordem são obtidas de maneira completamente análoga ao caso simétrico; o hamiltoniano quadrupolar, em termos de 2.54, é:

$$(2.55) \quad H_Q = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} (3I_z^2 - I^2) V_{20} + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_+ + I_+ I_z) V_{2,-1} - \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_- + I_- I_z) V_{2,+1} + \frac{\sqrt{6}}{4} I_+^2 V_{2,-2} + \frac{\sqrt{6}}{4} I_-^2 V_{2,+2} \right\}$$

A correção de primeira ordem (ver 2.17) só envolve os termos seculares de H_Q , sendo dada por:

$$(2.56) \quad E_m^{(1)} = \frac{1}{4} \hbar \omega_Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi) (m^2 - \frac{1}{3} a)$$

A dependência em m é a mesma que em 2.29, de modo que as correções de primeira ordem nas frequências de transição são análogas a 2.31, apenas com alteração óbvia na parte geométrica; novamente a correção de primeira ordem para a frequência da transição central (I semi-inteiro) é nula, de modo que tal linha só é afetada em segunda ordem.

A correção de segunda ordem (ver 2.18), escrita em termos de 2.54, fica:

$$(2.57) \quad E_m^{(2)} = \left[\frac{eQ}{I(2I-1)} \right]^2 \frac{3}{8\hbar\omega_L} \left\{ |V_{2,-1}|^2 (2m+1)^2 [a - m(m+1)] + \right. \\ \left. - |V_{2,+1}|^2 (2m-1)^2 [a - m(m-1)] + (1/2) |V_{2,-2}|^2 [a - m(m+1)][a - (m+1)(m+2)] + \right. \\ \left. - (1/2) |V_{2,+2}|^2 [a - m(m-1)][a - (m-1)(m-2)] \right\}$$

Novamente tal correção é proporcional a ω_Q^2 / ω_L , sendo portanto inversamente proporcional ao campo aplicado. Tanto $E_m^{(1)}$ quanto $E_m^{(2)}$ dependem da orientação do eixo Z em relação a $\bar{B}_0$, de modo que, num sólido, as linhas aparecem alargadas, originando espectros de pó de primeira e segunda

ordens (esta sendo importante apenas para a transição central, no caso de I semi-inteiro), de modo análogo ao caso de simetria cilíndrica ^[1,8].

2.3) Hamiltoniano de Deslocamento Químico:

A origem física do fenômeno de deslocamento químico ocorrente em substâncias diamagnéticas reside basicamente na interação entre o campo magnético externo e o movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo considerado ^[11]. Na ausência de campos externos, o campo magnético produzido pelos elétrons na posição do núcleo é nulo, uma vez que o estado fundamental do sistema eletrônico é não magnético; entretanto, ao ser aplicado um campo magnético $\vec{B}_0$, ocorre uma modificação no movimento orbital dos elétrons, em virtude da sua precessão em torno de tal campo, levando ao surgimento de "correntes eletrônicas", as quais produzem um campo magnético extra que tende a se opor ao campo aplicado (lei de Lenz). Na verdade, mesmo em substâncias diamagnéticas podem ocorrer desvios paramagnéticos, ou seja, que tendem a reforçar o campo aplicado; a origem desse efeito está na distorção das camadas eletrônicas, polarizadas pelo campo externo, levando à produção de um outro campo magnético na posição do núcleo, o qual se soma ao diamagnético, resultando num campo local que pode enfraquecer ou reforçar o campo aplicado ^[2]. De um modo geral, o campo local sentido pelo núcleo fica sendo dado por:

$$(2.58) \quad \vec{B} = (1 - \tilde{\sigma})\vec{B}_0$$

onde $\tilde{\sigma}$ é um tensor simétrico (em primeira aproximação ^[1]) de segunda ordem, chamado tensor de deslocamento químico, que representa o campo magnético induzido pelos elétrons na posição do núcleo; a natureza tensorial da interação de deslocamento químico indica que a frequência de ressonância (igual a γB) será dependente da orientação da nuvem eletrônica em relação a $\vec{B}_0$ (interação anisotrópica). Os campos locais produzidos por deslocamento químico são em geral de duas a cinco ordens de grandeza menos intensos que o campo externo ^[11], o que possibilita tratarmos tal interação apenas como uma perturbação aos níveis Zeeman.

Baseado no que foi dito acima, podemos escrever H_{DQ} na forma:

$$(2.59) \quad H_{DQ} = \sum_i \gamma_i \vec{I}^i \cdot \tilde{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0$$

onde a soma se estende sobre todos os núcleos presentes na amostra. Utilizando os resultados do Apêndice A2, podemos converter esse produto escalar de tensores cartesianos de segunda ordem ($\tilde{\sigma}^i$ e o diádico $\bar{I}^i \bar{B}_0$) em um produto escalar de tensores esféricos, de ordens 0 e 2; omitindo a soma sobre os núcleos, temos:

$$(2.60) \quad H_{DQ} = \gamma \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^{DQ} T_{l,m}^{DQ}$$

onde $R_{l,m}^{DQ}$ provém de $\tilde{\sigma}$ e do diádico $\bar{I} \bar{B}_0$, segundo as expressões do Apêndice A2. Aqui, analogamente ao que acontece com a interação quadrupolar discutida na seção anterior, é interessante expressar as componentes de todos esses tensores no SLAB (onde H_Z é diagonal), o que fazemos mediante uma rotação de Euler segundo os ângulos (α, β, γ) , que leva o SEP (de $\tilde{\sigma}$, naturalmente) no SLAB.

Antes de prosseguirmos nesse caminho, faremos as seguintes definições para as componentes de $\tilde{\sigma}$ no SEP:

$$(2.61) \quad \begin{aligned} \sigma &= (\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ}) / 3 \\ \delta^{DQ} &= \sigma_{ZZ} - \sigma \\ \eta^{DQ} &= (\sigma_{XX} - \sigma_{YY}) / \delta \end{aligned}$$

Os eixos X , Y e Z são mais uma vez escolhidos de acordo com a convenção $|\sigma_{ZZ} - \sigma| \geq |\sigma_{YY} - \sigma| \geq |\sigma_{XX} - \sigma|$. O parâmetro σ é proporcional ao traço do tensor $\tilde{\sigma}$, sendo portanto independente da orientação da nuvem eletrônica, daí ser chamado "deslocamento químico isotrópico"; δ^{DQ} é o fator de anisotropia do deslocamento químico, sendo nulo para os casos de simetria cúbica ou esférica; o parâmetro η^{DQ} mede o desvio do tensor deslocamento químico em relação a uma simetria cilíndrica.

No SEP, as componentes não nulas de $R_{l,m}^{DQ}$ (que denominaremos ρ_{lm}) estão relacionadas a tais parâmetros por:

$$(2.62) \quad \rho_{00} = \sigma \quad ; \quad \rho_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta^{DQ} \quad ; \quad \rho_{2,\pm 2} = \frac{1}{2} \eta^{DQ} \delta^{DQ}$$

Substituindo tais termos em 2.60 e efetuando a transformação do SEP para o SLAB, teremos:

$$\begin{aligned}
 (2.63) \quad H_{DQ} &= \gamma \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m T_{lm}^{DQ} \sum_{m'=-l}^l D_{m',-m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{lm'} = \\
 &= \gamma T_{00}^{DQ} \rho_{00} + \gamma \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m}^{DQ} \sum_{m'=-2}^2 D_{m',-m}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{2m'}
 \end{aligned}$$

As componentes de $T_{l,m}^{DQ}$ (no SLAB, obviamente) são:

$$(2.64) \quad T_{00}^{DQ} = I_z B_0 \quad ; \quad T_{20}^{DQ} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z B_0 \quad ; \quad T_{2\pm 1}^{DQ} = \mp \frac{1}{2} I_{\pm} B_0 \quad ; \quad T_{2\pm 2}^{DQ} = 0$$

Para avaliar o efeito da interação de deslocamento químico sobre um espectro RMN, devemos, como já salientamos, considerar tal interação como uma perturbação à interação Zeeman dominante; em primeira ordem, só contribuirão os termos diagonais em m , o que nos leva a reter de 2.64 apenas os termos seculares ($m = 0$). Fisicamente, isso corresponde a tomar apenas a componente zz de 2.59, o que significa avaliar apenas o efeito da componente z do campo induzido pela nuvem eletrônica.

Podemos agora escrever a parte secular de 2.63 em termos dos parâmetros σ , δ^{DQ} e η^{DQ} e dos ângulos θ e φ , sendo estes respectivamente os ângulos polar e azimutal de z (ou seja, de $\vec{B}_0$) no SEP (ver seção 2.2 para tratamento análogo no caso quadrupolar):

$$(2.65) \quad H_{DQ}^{(sec)} = \omega_L I_z \left[\sigma + \delta^{DQ} \left(\frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta^{DQ} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) \right]$$

O efeito de tal hamiltoniano é simplesmente deslocar a frequência de ressonância de ω_L para:

$$(2.66) \quad \omega = \omega_L - \omega_L \left[\sigma + \delta^{DQ} \left(\frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta^{DQ} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) \right]$$

Em líquidos, o rápido movimento aleatório leva a uma média nula dos termos anisotrópicos, resultando apenas num deslocamento isotrópico da linha espectral, dado por σ . Numa amostra sólida policristalina ou pulverizada, todas

as orientações (θ, φ) serão igualmente prováveis, e o espectro resultante será um espectro de pó, análogo aos produzidos pela interação quadrupolar ^[1], cuja largura alcança em geral a ordem de uns poucos kHz ^[11]. Na Fig. 2.10 mostramos o resultado para vários tipos de simetria.

Fig. 2.10: Esquema de vários tipos de espectros de pó devidos à anisotropia de deslocamento químico de um local com (a) simetria cúbica; (b) simetria cilíndrica; (c) simetria não-cilíndrica ^[11].

Assim, numa amostra líquida (ou num sólido em que a parte anisotrópica do deslocamento químico tenha sido removida por meio de técnicas especiais), teremos uma linha de ressonância em $\omega = \omega_L(1 - \sigma)$, sendo σ dependente do ambiente químico do núcleo em questão. Costuma-se indicar tais deslocamentos químicos através de comparação com o espectro obtido para o mesmo núcleo em uma substância padrão; assim a expressão "deslocamento químico", encontrada em qualquer espectro de RMN, significa a quantidade dada pela expressão abaixo ^[11]:

$$(2.67) \quad \delta = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \cong \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_L} = \sigma - \sigma_{ref}$$

onde ω_{ref} é a frequência da linha de ressonância na substância escolhida como padrão; foi feita acima a aproximação $\omega_{ref} \cong \omega_L$, válida exceto para núcleos com elevado valor de σ_{ref} . Definido dessa forma, o valor de δ é independente do campo aplicado, embora a real separação entre as linhas espectrais obviamente não o seja. Dada a ordem de grandeza dos termos envolvidos em 2.67, normalmente δ é escrito em partes por milhão (ppm).

2.4) Hamiltoniano Dipolar:

Um núcleo com momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ produz um campo magnético numa posição $\vec{r}$ dado por ^[12]:

$$(2.68) \quad \vec{B}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{\mu}}{r^3}$$

Assim, os campos locais sentidos por um núcleo em decorrência da presença de outros núcleos vizinhos são da ordem de μ/r^3 ; usando $\mu = 1\mu_N$ (magnéton nuclear) e $r = 2\text{\AA}$, encontramos $B_{loc} \sim 1$ Gauss, o que significa campos da ordem de 10^{-4} vezes o campo externo (tipicamente igual a alguns Tesla). Novamente, portanto, trataremos a interação dipolar como uma perturbação à interação Zeeman dominante.

A energia de interação entre dois núcleos devido ao campo dado por 2.68 é descrita classicamente por $-\vec{\mu}_1 \cdot \vec{B}_2$, ou:

$$(2.69) \quad E = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r})}{r^3}$$

sendo um dos núcleos colocado na origem do sistema de coordenadas (ver Fig. 2.11). Para obtermos o hamiltoniano dipolar basta substituir em tal expressão os vetores clássicos $\vec{\mu}$ pelos operadores quânticos associados $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$; somando sobre todos os pares de núcleos presentes na amostra, temos a expressão geral para H_D :

$$(2.70) \quad H_D = \sum_{i < k} \left(-\frac{\gamma_i \gamma_k}{r_{ik}^3} \right) [3(\vec{I}^i \cdot \hat{r}_{ik})(\vec{I}^k \cdot \hat{r}_{ik}) - \vec{I}^i \cdot \vec{I}^k] =$$

$$= \sum_{i < k} (-\gamma_i \gamma_k) (\vec{I}^i \cdot \tilde{D}^{ik} \cdot \vec{I}^k)$$

sendo $\tilde{D}^{ik}$ o chamado tensor de acoplamento dipolar entre os núcleos i e k , dado por:

$$(2.71) \quad \tilde{D}^{ik} = \frac{1}{r_{ik}^5} \begin{bmatrix} r_{ik}^2 - 3x_{ik}^2 & -3x_{ik}y_{ik} & -3x_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}y_{ik} & r_{ik}^2 - 3y_{ik}^2 & -3y_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}z_{ik} & -3y_{ik}z_{ik} & r_{ik}^2 - 3z_{ik}^2 \end{bmatrix}$$

onde x_{ik} , y_{ik} e z_{ik} são as componentes do vetor internuclear $\vec{r}_{ik}$ para cada par de núcleos. Como vemos, $\tilde{D}^{ik}$ é um tensor simétrico e de traço nulo; ele é diagonal num sistema de coordenadas (SEP) cujo eixo Z coincide com o vetor internuclear, sendo suas componentes principais dadas por $D_{XX}^{ik} = D_{YY}^{ik} = 1/r^3$ e $D_{ZZ}^{ik} = -2/r^3$. Assim, podemos fazer definições análogas a 2.61 para os parâmetros que definem a interação dipolar; apenas o fator de anisotropia terá valor não nulo, sendo dado por $\delta^{D,ik} = -2/r^3$. O parâmetro de assimetria $\eta^{D,ik}$ é invariavelmente nulo, refletindo a simetria cilíndrica da interação dipolar em torno do vetor internuclear.

A fim de avaliarmos o efeito da interação dipolar sobre um espectro de RMN, voltamos a considerar apenas a interação entre um par de núcleos, que denominaremos I e S , ambos com spin 1/2 e possuindo fatores giromagnéticos $\gamma_I \neq \gamma_S$, caso que é chamado interação dipolar heteronuclear; para a interação homonuclear o tratamento é análogo. Na situação prática a limitação a um par de núcleos interagentes é em geral uma boa aproximação, já que o campo dipolar cai com o inverso do cubo da distância entre os dois núcleos (ver Eq. 2.68), de modo que só se leva em conta a interação entre vizinhos mais próximos; além disso, quando se trabalha com núcleos raros (tais como ^{13}C , ^{29}Si , etc) o que importa de fato é a interação dipolar entre estes e os núcleos abundantes presentes na amostra (por exemplo ^1H).

Assim, reescrevamos o hamiltoniano dipolar para o sistema de dois núcleos considerado:

$$(2.72) \quad H_D = \left(-\frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \right) \left[3(\vec{I} \cdot \hat{r})(\vec{S} \cdot \hat{r}) - \vec{I} \cdot \vec{S} \right]$$

Podemos obter uma forma mais útil para tal hamiltoniano escrevendo-o em termos dos operadores I_z e $I_{\pm}$ e utilizando coordenadas esféricas r , θ e φ (Fig. 2.11):

$$(2.73) \quad H_D = \frac{\omega_D}{\hbar} (A + B + C + D + E + F)$$

onde:

Fig. 2.11: Interação dipolar entre os núcleos 1 (por exemplo ^{13}C) e 2 (por exemplo ^1H), sendo mostrado o campo local produzido por 2 sobre 1 13 .

$$\begin{aligned}
 A &= I_z S_z (1 - 3 \cos^2 \theta) \\
 B &= -\frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) (1 - 3 \cos^2 \theta) \\
 C &= -\frac{3}{2} (I_+ S_z + I_z S_+) \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\
 D &= -\frac{3}{2} (I_- S_z + I_z S_-) \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\
 E &= -\frac{3}{4} (I_+ S_+) \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \\
 F &= -\frac{3}{4} (I_- S_-) \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\
 \omega_D &= \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar
 \end{aligned}
 \tag{2.74}$$

A constante ω_D (dimensão de frequência) é chamada constante de acoplamento dipolar e sua magnitude mede a intensidade da interação dipolar; a expansão 2.73 é conhecida como "alfabeto dipolar" e sua utilidade reside no fato de mostrar separadamente os tipos de operadores que entram na expressão de H_D , cada um dos quais atua de uma forma particular sobre os auto-estados do sistema de spins I e S [3]. (Na verdade, tal expansão nada mais é do que a forma de H_D quando escrita em termos de OTEI's, analogamente ao que já foi feito para H_Q e H_{DQ} .) Notemos que cada um dos termos $A - F$ contém um fator de spin e um fator geométrico; este último se anula para todos os seis termos num líquido, devido ao movimento isotrópico das moléculas, seja através da anulação em média das exponenciais em φ , seja através da anulação em média do termo $(1 - 3\cos^2 \theta)$ [14]. Assim, a interação dipolar, analogamente ao deslocamento químico anisotrópico e a interação quadrupolar, tem efeito nulo sobre os espectros de RMN de amostras líquidas.

Os auto-estados do sistema $I-S$ sem a perturbação dipolar são simplesmente os estados Zeeman $|m_I, m_S\rangle$, iguais ao produto tensorial dos auto-estados de cada spin isolado, descritos pelos números quânticos magnéticos $m_I, m_S = \pm 1/2$; assim, o subespaço de Hilbert que devemos considerar é o espaço gerado pelos seguintes 'kets', cujos autovalores são também indicados (para simplificar, estamos designando os números quânticos $\pm 1/2$ por $\pm$):

$$\begin{aligned} |++\rangle &; E_{++}^{(0)} = -\frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S) \\ |+-\rangle &; E_{+-}^{(0)} = -\frac{\hbar}{2}(\omega_I - \omega_S) \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$|-+\rangle ; E_{-+}^{(0)} = \frac{\hbar}{2}(\omega_I - \omega_S)$$

$$|--\rangle ; E_{--}^{(0)} = \frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S)$$

Tais níveis são mostrados na Fig. 2.12a: as frequências ω_I e ω_S (iguais a $\gamma_I B_0$ e $\gamma_S B_0$ respectivamente) são as frequências de Larmor para cada núcleo e correspondem às transições permitidas ($\Delta m = \pm 1$) no sistema não perturbado, indicadas na mesma figura. O índice superior "0" na Eq. 2.75 indica que aqueles são os níveis não perturbados no nosso problema. No caso heteronuclear temos $\gamma_I \neq \gamma_S$, de modo que todos esses níveis são não degenerados e a aplicação de

Teoria de Perturbação de primeira ordem fornece ^[4] a correção a tais níveis devido à existência de H_D :

$$(2.76) \quad E_{m_I, m_S}^{(1)} = \langle m_I, m_S | H_D | m_I, m_S \rangle$$

(No caso homonuclear devemos aqui levar em consideração que os níveis correspondentes a $|+-\rangle$ e $| - + \rangle$ são degenerados, o que exige uma diagonalização da matriz de H_Z dentro do subespaço gerado por tais 'kets' ^[14].)

A partir de 2.76 vemos que, em primeira ordem, apenas o termo A de 2.74 irá produzir contribuição não nula; esta é a chamada "parte secular" de H_D . Fisicamente tal aproximação corresponde, da mesma forma que no caso do deslocamento químico, a tomar apenas a componente z do campo local atuante sobre cada núcleo em consideração. Assim, obtemos:

$$(2.77) \quad \begin{aligned} E_{++}^{(1)} &= \frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2\theta) & E_{--}^{(1)} &= \frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2\theta) \\ E_{+-}^{(1)} &= -\frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2\theta) & E_{-+}^{(1)} &= -\frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2\theta) \end{aligned}$$

Fig. 2.12: Níveis de energia para um sistema de dois núcleos com spin 1/2: (a) sem interação dipolar; (b) com interação dipolar. Aqui usamos $\omega_1 = \omega_I$, $\omega_2 = \omega_S$ (com $\gamma_I > \gamma_S$) e $\Omega = (\omega_D / 4)(3\cos^2 \theta - 1)$ [4].

A condição de aplicabilidade da Teoria de Perturbação é que todos os autovalores de H_Z sejam muito maiores que os de H_D [4]; no caso da interação dipolar, tal condição conduz a:

$$(2.78) \quad \omega_D \ll |\omega_I - \omega_S|$$

o que é em geral verdadeiro quando I e S referem-se a espécies nucleares distintas (caso heteronuclear), dada a magnitude da interação dipolar já discutida, que conduz a valores de ω_D na faixa de alguns kHz [11].

Baseado em tais resultados, vemos que as transições permitidas entre os níveis corrigidos em primeira ordem pela interação dipolar (Fig. 2.12b) no sistema I - S tornam-se:

$$(2.79) \quad \omega'_I = \omega_I \pm \frac{\omega_D}{2}(1 - 3\cos^2 \theta) \quad \omega'_S = \omega_S \pm \frac{\omega_D}{2}(1 - 3\cos^2 \theta)$$

Assim, o espectro para cada núcleo se desdobra num dubleto simétrico em relação à frequência original, cuja separação é dada por $\omega_D(1 - 3\cos^2 \theta)$ (relacionada com a distância r entre os núcleos). Numa amostra sólida

policristalina ou pulverizada todos os valores de θ serão possíveis e o resultado (cuja dedução é análoga ao caso quadrupolar) será um espectro de pó como mostrado na Fig. 2.13.

Fig. 2.13: Espectro de pó proveniente da interação dipolar; são indicados valores de θ para um dos subespectros. Aqui usamos $R = \omega_D / 2\pi$ ^[11].

2.4.1) Efeitos quadrupolares no espectro de um núcleo com spin 1/2:

Quando temos a interação dipolar entre um núcleo de spin 1/2 e um de spin ≥ 1 , a situação é um pouco mais complicada do que a descrita anteriormente. A diferença neste caso é a existência da interação quadrupolar para este último núcleo, o que modifica seus auto-estados Zeeman, de modo que os estados "não-perturbados" que ocorreram na descrição anterior serão agora na verdade afetados por tal interação. Devido à grande intensidade da interação quadrupolar, descrita numa seção anterior, os efeitos resultantes sobre o espectro do núcleo de spin 1/2 são notáveis. Exemplos desse tipo de acoplamento são encontrados quando há interação entre ^{13}C e ^{14}N (spins 1/2 e 1, respectivamente), como é o caso de diversas moléculas orgânicas ^[15,16], e entre ^{29}Si e ^{27}Al (spins 1/2 e 5/2, respectivamente), o que ocorre fartamente em zeólitas ^[10].

A fim de fazermos uma análise mais detalhada de tal problema, consideremos a interação dipolar entre um par de núcleos com spins $I = 1/2$ e $S = 1$; se a princípio desprezássemos a interação quadrupolar para este último (o que seria correto, por exemplo, se ele se encontrasse num sítio de simetria cúbica), o efeito da interação dipolar entre ambos seria descrito de maneira inteiramente análoga à já feita anteriormente; os estados não perturbados de S

seriam simplesmente os estados Zeeman $|+1\rangle$, $|0\rangle$ e $|-1\rangle$ e os níveis do sistema acoplado I - S , corrigidos até primeira ordem, seriam dados por (ver Fig. 2.14):

Fig. 2.14: Níveis de energia para o sistema I - S quando as interações Zeeman e dipolar são consideradas. (aqui usamos D = constante de acoplamento dipolar e $v = \omega/2\pi$) ^[15].

$$\begin{aligned}
 E_{-1/2,-1} &= \frac{\hbar\omega_I}{2} + \hbar\omega_S + \frac{\hbar\omega_D}{2}(1-3\cos^2\theta) \quad ; \quad E_{-1/2,0} = \frac{\hbar\omega_I}{2} \\
 E_{-1/2,+1} &= \frac{\hbar\omega_I}{2} - \hbar\omega_S - \frac{\hbar\omega_D}{2}(1-3\cos^2\theta) \\
 E_{+1/2,-1} &= -\frac{\hbar\omega_I}{2} + \hbar\omega_S - \frac{\hbar\omega_D}{2}(1-3\cos^2\theta) \\
 E_{+1/2,+1} &= -\frac{\hbar\omega_I}{2} - \hbar\omega_S + \frac{\hbar\omega_D}{2}(1-3\cos^2\theta) \quad ; \quad E_{+1/2,0} = -\frac{\hbar\omega_I}{2}
 \end{aligned}
 \tag{2.80}$$

Ao levarmos em conta a interação quadrupolar para o núcleo S , seus níveis Zeeman são modificados pela correção de primeira ordem da interação quadrupolar, segundo as equações já obtidas na seção 2.2. A correção de primeira ordem nos auto-estados são dadas pela expressão ^[18]:

$$|m'\rangle = |m\rangle + \sum_{i \neq m} \frac{\langle i | H_Q | m \rangle}{E_m^{(0)} - E_i^{(0)}} |i\rangle
 \tag{2.81}$$

onde usamos o símbolo $|m\rangle$ para representar os estados Zeeman e $|m'\rangle$ para indicar aqueles níveis corrigidos em primeira ordem pela interação quadrupolar; a expressão para H_Q , de acordo com os resultados já obtidos, é:

$$(2.82) \quad H_Q = \frac{e^2 q Q}{4\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) (3S_z^2 - S^2) + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta [S_z (S_+ + S_-) + (S_+ + S_-) S_z] + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (S_+^2 + S_-^2) \right\}$$

Aqui faremos algumas hipóteses adicionais a fim de simplificar o tratamento matemático do problema. Em primeiro lugar, consideraremos que ambas as interações quadrupolar (para S) e dipolar (entre I e S) são muito menores que as respectivas interações Zeeman com o campo magnético externo, de modo que o tratamento por Teoria de Perturbação é válido; além disso, consideraremos que a interação quadrupolar para S é muito mais forte que sua interação dipolar com I ; assim, tomaremos os auto-estados de S corrigidos em primeira ordem por H_Q como os auto-estados de ordem zero para a aplicação da perturbação dada por H_D ; os auto-estados de ordem zero do sistema I - S serão portanto dados pelo produto tensorial dos auto-estados Zeeman para I com os auto-estados dados por 2.81 para S . Podemos resumir tal condição escrevendo:

$$(2.83) \quad \omega_D, \omega_Q \ll \omega_L ; \quad \omega_D \ll \omega_Q$$

Isso pode ser facilmente satisfeito na maioria dos casos, já que, como já dissemos, ω_D é da ordem de kHz, enquanto que ω_Q pode alcançar vários MHz e ω_L está sempre na faixa de dezenas de MHz, em campos da ordem de 2T. De qualquer modo, embora estejamos nos restringindo a um caso particular onde as magnitudes das interações envolvidas satisfazem 2.83, os resultados obtidos sevem muito bem como ilustração do efeito que ocorre no caso geral.

Outra hipótese arbitrária que faremos, também simplificadora mas que se presta bem ao nosso fim ilustrativo, é supor que o eixo Z do SEP do tensor gradiente de campo elétrico no sítio de S coincida com o vetor internuclear $\vec{r}_{IS}$, em torno do qual H_Q tem simetria cilíndrica. Na verdade, tal suposição já foi usada ao escrevermos H_Q na forma 2.82, válida quando ocorre simetria axial para o tensor $\tilde{V}$; assim, o ângulo θ que aparece em tal expressão é o mesmo ângulo de 2.80. Tal hipótese é muitas vezes uma boa aproximação, quando o eixo em questão é um eixo de simetria para o movimento molecular^[16].

Feitas tais considerações, escrevamos as expressões para os auto-estados de S corrigidos em primeira ordem por H_Q , obtidas de 2.81 e 2.82:

$$\begin{aligned}
 |0'\rangle &= |0\rangle + \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin\theta \cos\theta (|-1\rangle + |+1\rangle) \\
 (2.84) \quad |+1'\rangle &= |+1\rangle - \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin\theta \cos\theta |0\rangle - \frac{1}{8} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin^2\theta |-1\rangle \\
 |-1'\rangle &= |-1\rangle - \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin\theta \cos\theta |0\rangle + \frac{1}{8} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin^2\theta |+1\rangle
 \end{aligned}$$

Podemos resumir tais equações na forma:

$$(2.85) \quad |m'\rangle = \alpha |+1\rangle + \beta |-1\rangle + \gamma |0\rangle$$

sendo α , β , e γ reais, como dado por 2.84.

Seguindo o procedimento descrito na primeira parte desta seção, agora devemos determinar a correção introduzida por H_D nos níveis do sistema I - S , o que é feito em primeira ordem através do cálculo dos elementos de matriz de H_D diagonais em $|\pm 1/2, m'\rangle$ (ver 2.76). Anteriormente, tal cálculo nos reduzia apenas ao termo A de 2.74 (termo secular); agora, com a mistura de diferentes auto-estados Zeeman dada por 2.85 para S , novos termos no alfabeto dipolar produzirão contribuições não nulas em primeira ordem. Podemos escrever tais elementos de matriz, utilizando a expansão de H_D no alfabeto dipolar já descrita e a forma geral para $|m'\rangle$ dada acima:

$$\begin{aligned}
(2.86) \quad \langle \pm 1/2, m' | H_D | \pm 1/2, m' \rangle = & \\
& \alpha^2 \frac{\omega_D}{\hbar} \langle \pm 1/2, +1 | A | \pm 1/2, +1 \rangle + \beta^2 \frac{\omega_D}{\hbar} \langle \pm 1/2, -1 | A | \pm 1/2, -1 \rangle + \\
& + \gamma^2 \frac{\omega_D}{\hbar} \langle \pm 1/2, 0 | A | \pm 1/2, 0 \rangle + \\
& + \alpha\gamma \frac{\omega_D}{\hbar} \langle \pm 1/2, +1 | C | \pm 1/2, 0 \rangle + \alpha\gamma \frac{\omega_D}{\hbar} \langle \pm 1/2, 0 | D | \pm 1/2, 1 \rangle + \\
& + \beta\gamma \frac{\omega_D}{\hbar} \langle \pm 1/2, -1 | D | \pm 1/2, 0 \rangle + \beta\gamma \frac{\omega_D}{\hbar} \langle \pm 1/2, 0 | C | \pm 1/2, -1 \rangle
\end{aligned}$$

Assim, a "novidade" que surge quando um dos núcleos é quadrupolar é a ocorrência de contribuições não nulas provenientes dos termos não-seculares C e D . A correção de primeira ordem nos níveis de energia é, portanto:

$$\begin{aligned}
(2.87) \quad E_{\pm 1/2, m'}^{(1)} = & \\
& + \hbar\omega_D (1 - 3\cos^2 \theta) [\alpha^2 (\pm 1/2)(1) + \beta^2 (\pm 1/2)(-1) + \gamma^2 (\pm 1/2)(0)] + \\
& + \hbar\omega_D \left(-\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \right) [2\alpha\gamma (\pm 1/2)(\sqrt{2}) + 2\beta\gamma (\pm 1/2)(\sqrt{2})]
\end{aligned}$$

(Estamos fazendo a escolha $\varphi = 0$ nas expressões para C e D , o que obviamente não modifica nada em termos de resultados finais, já que corresponde apenas a uma rotação em torno do eixo z , definido pelo campo externo; na verdade, tal escolha já havia sido feita ao escrevermos H_Q na forma dada por 2.82, conforme já salientamos na seção 2.2.)

Obviamente, podemos reobter as expressões 2.80 a partir de 2.87, fazendo as escolhas sucessivas de cada um dos três parâmetros (α , β , ou γ) igual a 1, enquanto os outros são iguais a 0. Ainda a partir de 2.87 podemos escrever as expressões explícitas para as correções em cada nível $|m'\rangle$, retendo somente os termos de mais baixa ordem em ω_Q / ω_L :

$$(2.88) \quad | +1' \rangle: \quad \alpha = 1 \quad \beta = -\frac{1}{8} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin^2 \theta \quad \gamma = -\frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin \theta \cos \theta$$

$$E_{\pm 1/2, +1'}^{(1)} = \hbar \omega_D (1 - 3 \cos^2 \theta) (\pm 1/2) + \frac{3}{2} \hbar \frac{\omega_D \omega_Q}{\omega_L} \sin^2 \theta \cos^2 \theta (\pm 1/2)$$

$$(2.89) \quad | 0' \rangle: \quad \alpha = \beta = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin \theta \cos \theta \quad \gamma = 1$$

$$E_{\pm 1/2, 0'}^{(1)} = -3 \hbar \frac{\omega_D \omega_Q}{\omega_L} \sin^2 \theta \cos^2 \theta (\pm 1/2)$$

$$(2.90) \quad | -1' \rangle: \quad \alpha = \frac{1}{8} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin^2 \theta \quad \beta = 1 \quad \gamma = -\frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \sin \theta \cos \theta$$

$$E_{\pm 1/2, -1'}^{(1)} = -\hbar \omega_D (1 - 3 \cos^2 \theta) (\pm 1/2) + \frac{3}{2} \hbar \frac{\omega_D \omega_Q}{\omega_L} \sin^2 \theta \cos^2 \theta (\pm 1/2)$$

Na Fig. 2.15 estão indicados os níveis do sistema I - S com as correções de primeira ordem acima determinadas. Obviamente devem ser consideradas também as correções quadrupolares provenientes de S ; entretanto, como estamos interessados nos efeitos sobre o espectro de RMN de I , basta conhecermos os termos acima escritos, já que nas transições que originalmente se davam em ω_I (ou seja, entre os níveis $\pm 1/2$ das expressões anteriores) os termos quadrupolares de S se cancelam (obviamente eles são importantes para as transições próximas a ω_S , como já foi discutido na seção 2.2).

Fig. 2.15: Níveis de energia para o sistema I - S quando as interações Zeeman, dipolar e quadrupolar são consideradas (compare com a Fig. 2.14) ^[15].

Assim, podemos escrever para as frequências das transições que se dão em torno de ω_I :

$$(2.91) \quad \omega_{m'} = \frac{E_{-1/2, m'} - E_{+1/2, m'}}{\hbar}$$

$$(2.92) \quad \omega_{1'} = \omega_I + \omega_D(3\cos^2\theta - 1) - \frac{3}{2} \frac{\omega_D \omega_Q}{\omega_L} \sin^2\theta \cos^2\theta$$

$$(2.93) \quad \omega_{0'} = \omega_I + 3 \frac{\omega_D \omega_Q}{\omega_L} \sin^2\theta \cos^2\theta$$

$$(2.94) \quad \omega_{-1'} = \omega_I - \omega_D(3\cos^2\theta - 1) - \frac{3}{2} \frac{\omega_D \omega_Q}{\omega_L} \sin^2\theta \cos^2\theta$$

Se comparamos tais expressões com as equações 2.79 e 2.80, vemos que agora surge um novo fator geométrico (proporcional a $\sin^2 2\theta$), inexistente quando só havia termos seculares na interação; num cristal perfeito teremos, para I , um tripleto assimétrico (se não houvesse interação quadrupolar para S , o tripleto seria simétrico em torno de ω_I). Num sólido policristalino, teremos alargamento de tais linhas devido à sua dependência orientacional. É importante notar que neste caso tal alargamento não pode ser totalmente removido com utilização da técnica de Rotação em Torno do Ângulo Mágico (MAS), a ser descrita no próximo Capítulo, a qual só é capaz de eliminar termos seculares das

interações anisotrópicas. Assim, mesmo num experimento com MAS, irá persistir a contribuição não-secular acima determinada, de modo que a linha de ressonância apresentará ainda alargamento e/ou desdobramento devidos à anisotropia das interações envolvidas ^[15,16].

2.5) Hamiltoniano de Acoplamento J :

O acoplamento indireto de spins (ou acoplamento J) tem sua origem nos termos do hamiltoniano de acoplamento magnético elétron-núcleo que são bilineares com respeito aos momentos de dipolo magnético nucleares. fisicamente, pode-se entender tal acoplamento da seguinte forma simplificada: um núcleo com momento magnético $\bar{\mu}_1$ produz um campo magnético que distorce as camadas eletrônicas; tais camadas distorcidas geram um campo magnético extra proporcional à magnitude de $\bar{\mu}_1$ no sítio de outro momento nuclear $\bar{\mu}_2$. Surge assim um acoplamento entre os dois núcleos de origem dipolar, mas diferente da interação dipolar já discutida ("direta"), pois é intermediada pelos elétrons vizinhos ao núcleo em consideração ^[2]. Escreve-se o hamiltoniano de acoplamento J na seguinte forma, similar às anteriormente discutidas ^[1]:

$$(2.95) \quad H_J = \sum_{i < k} \bar{\mathbf{I}}^i \cdot \tilde{J}^{ik} \cdot \bar{\mathbf{I}}^k$$

onde $\tilde{J}^{ik}$ (tensor simétrico de ordem 2) é o chamado "tensor de acoplamento J ". Ao contrário da interação dipolar direta, $\tilde{J}^{ik}$ tem traço não nulo, refletindo a existência de uma parte isotrópica no acoplamento indireto, analogamente ao que ocorre com o deslocamento químico. O efeito de H_J sobre um espectro de RMN pode ser determinado, em primeira ordem, de forma análoga às interações discutidas anteriormente, preservando apenas as interações entre vizinhos mais próximos e restando os termos seculares de 2.95; o resultado, em líquidos, é o desdobramento de cada linha de ressonância num multiplete, cuja separação depende de $J = (1/3)\text{Tr}(\tilde{J})$ ("constante de acoplamento escalar"), a qual é independente do campo aplicado. Num sólido policristalino ou amorfo, ocorre um alargamento devido à parte anisotrópica da interação; entretanto tal alargamento é, em geral, pequeno, sendo obscurecido pelos efeitos dipolares e de deslocamento químico ^[11], além de ser facilmente removido com utilização de técnicas especiais de alta resolução (ver Capítulo seguinte) tais como MAS e Desacoplamento Heteronuclear. Esta última, no caso de núcleos raros, elimina sua interação com os spins abundantes, de modo que tanto a interação dipolar direta quanto o acoplamento J têm seu efeito anulado. Assim, se o acoplamento J

é de grande importância em líquidos devido à existência dos multipletos que ajudam no assinalamento de sinais, em sólidos seus efeitos são, na maioria dos casos, de pouca relevância, em comparação com as outras interações discutidas.

APÊNDICE A2: REPRESENTAÇÃO TENSORIAL IRREDUTÍVEL DAS INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR

Embora os tensores cartesianos proporcionem uma compreensão física mais direta das interações de spin nuclear, é muitas vezes mais conveniente expressar os operadores envolvidos em tais interações na sua forma esférica irredutível, lançando mão do conceito dos OTEI's introduzido no Apêndice A1, devido à facilidade de definir suas propriedades sob rotação quando expressos nesta forma.

Um tensor cartesiano é dito ser "redutível" porque, sob rotações, ele se comporta como uma combinação de vários OTEI's. Por exemplo, um tensor cartesiano $\tilde{T}$ de segunda ordem, com nove componentes T_{ij} , pode ser decomposto em três partes ^[6], que se comportam de maneira distinta sob rotações:

(a) um *escalar*, $T^{(0)} = (1/3)Tr(\tilde{T}) = (1/3)\sum_i T_{ii}$;

(b) um *tensor antissimétrico* de primeira ordem, $T_{ij}^{(1)} = (1/2)(T_{ij} - T_{ji})$, com três componentes;

(c) um *tensor simétrico* de segunda ordem e traço nulo, $T_{ij}^{(2)} = (1/2)(T_{ij} + T_{ji}) - (1/3)Tr(\tilde{T})$, com cinco componentes.

Assim, temos $T_{ij} = T^{(0)} + T_{ij}^{(1)} + T_{ij}^{(2)}$, cada uma das três partes (denominadas "tensores irredutíveis") se comportando, sob rotações, como os harmônicos esféricos de ordem 0, 1 e 2, respectivamente.

A relação entre as componentes de um operador tensorial cartesiano T_{ij} e as componentes dos OTEI's (T_{LM}) correspondentes podem ser obtidas com uso das propriedades de tais tensores sob rotações, através da definição dos "vetores unitários esféricos" e_{LM} em termos dos vetores unitários cartesianos $\bar{e}_x$, $\bar{e}_y$ e $\bar{e}_z$. Apresentaremos aqui apenas os resultados desse procedimento ^[6,17,18], para tensores de ordem 1 (vetor) e 2. (O caso de um tensor de ordem 0, ou seja, um escalar, é trivial.)

No caso de um operador vetorial com componentes cartesianas T_x , T_y e T_z , apenas um OTEI de ordem 1 é obtido a partir das expressões:

$$(A2.1) \quad T_{10} = T_z ; \quad T_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(T_x \pm iT_y)$$

Para um operador tensorial cartesiano de ordem 2, como foi estabelecido anteriormente, há componentes irredutíveis de ordem 0, 1 e 2, dadas por:

$$\begin{aligned}
 T_{00} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) \\
 T_{10} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}) \\
 T_{1\pm 1} &= -\frac{1}{2}[T_{zx} - T_{xz} \pm i(T_{zy} - T_{yz})] \\
 T_{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}}[3T_{zz} - (T_{xx} + T_{yy} + T_{zz})] \\
 T_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2}[T_{xz} + T_{zx} \pm i(T_{yz} + T_{zy})] \\
 T_{2\pm 2} &= \frac{1}{2}[T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})]
 \end{aligned}
 \tag{A2.2}$$

Se o tensor cartesiano T_{ij} for simétrico e de traço nulo, como o tensor momento de quadrupolo elétrico introduzido no Capítulo 2, apenas as componentes com $L = 2$ (denominadas T_{2M}) serão diferentes de zero.

Os hamiltonianos que descrevem as interações de spin nuclear descritos no Capítulo 2 possuem todos a forma de um produto escalar de dois tensores cartesianos de segunda ordem (ver Eqs. 2.5, 2.59, 2.70 e 2.95); omitindo as somas sobre os núcleos na amostra, eles podem ser generalizados na forma ^[9]:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_\alpha R_{\alpha\beta}^\lambda A_\beta^\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^\lambda T_{\beta\alpha}^\lambda
 \tag{A2.3}$$

Aqui o índice λ ($\lambda = Q$ para a interação quadrupolar, $\lambda = DQ$ para o deslocamento químico, $\lambda = D$ para a interação dipolar e $\lambda = J$ para o acoplamento J) distingue cada interação em particular; C^λ é uma constante, portanto invariante sob rotações; o operador $T_{\beta\alpha}^\lambda$ é um produto diádico de dois operadores vetoriais, um dos quais é sempre um operador de spin nuclear I_α e o outro (A_β^λ) pode ser o mesmo operador de spin nuclear ($\lambda = Q$), outro operador de spin nuclear ($\lambda = D$,

J) ou o vetor campo magnético externo ($\lambda = DQ$); o tensor $R_{\alpha\beta}^\lambda$ (de ordem dois) define cada interação em particular, dependendo sempre das configurações do sítio em que o núcleo se encontra.

A partir das expressões A2.2, podemos escrever tal hamiltoniano em termos de OTEI's, efetuando a transformação necessária para cada um dos tensores $R_{\alpha\beta}^\lambda$ e $T_{\beta\alpha}^\lambda$ e utilizando a definição do produto escalar de dois tensores esféricos [6,17]:

$$(A2.4) \quad U_L \cdot V_L = \sum_{M=-L}^{M=L} (-1)^M U_{LM} V_{L,-M} = \sum_{M=-L}^{M=L} (-1)^M U_{L,-M} V_{LM}$$

Assim, a expressão para H_λ em termos de OTEI's fica:

$$(A2.5) \quad H_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{lm}^\lambda$$

onde R_{lm}^λ provém de $R_{\alpha\beta}^\lambda$ e T_{lm}^λ de $T_{\beta\alpha}^\lambda$ através de A2.2. Sendo os tensores $R_{\alpha\beta}^\lambda$ simétricos para todas as interações, apenas os termos com $l = 0$ ou 2 contribuirão para a soma acima, já que os R_{lm}^λ são identicamente nulos. Além disso, para as interações sem contribuição isotrópica ($\lambda = D, Q$), ou seja, quando $R_{\alpha\beta}^\lambda$ apresenta traço nulo, apenas o termo com $l = 2$ sobrevive. No caso de considerarmos os $R_{\alpha\beta}^\lambda$ nos seus SEP's, os únicos termos diferentes de zero serão então aqueles com $m = \pm 2$ (ver Eqs. 2.22 e 2.62, por exemplo).

Com H_λ expresso na forma A2.5, as transformações sob rotações tornam-se imediatas, mediante o uso das matrizes de Wigner $D_{m'm}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma)$ introduzidas no Apêndice A1. Como apenas tensores esféricos de ordens 0 e 2 estão envolvidos e como $D_{00}^{(0)}$ é uma constante igual à unidade (já que os escalares são invariantes sob rotações), apenas as transformações com $l = 2$ são relevantes neste contexto:

$$(A2.6) \quad T'_{2M} = \sum_{m'=-L}^L D_{m'M}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) T_{2m}$$

Encerramos essa breve discussão listando, na Tabela A2.1, os elementos de matriz de $D_{m'm}^{(2)}(\alpha,\beta,\gamma)$, fartamente utilizados no Capítulo 2 e nos subsequentes.

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

Tab. A2.1: Matriz de rotação de Wigner $D_{m'm}^{(2)}(\alpha,\beta,\gamma)$ [1].

REFERÊNCIAS

- [1]Haeberlen, U.; "High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging"; USA, Academic Press, Inc, 1976.
- [2]Abragam, A.; "Principles of Nuclear Magnetism"; England, Oxford University Press, 1986.
- [3]Slichter, C. P.; "Principles of Magnetic Resonance"; Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [4]Cohen, M. H.; Reif, F.; *Solid State Physics*; **5**, 322, (1957).
- [5]Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F.; "Quantum Mechanics", Vol. I e II; USA, John Wiley & Sons, 1977.
- [6]Mehring, M.; "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids"; Germany, Springer-Verlag, 1982.
- [7]Rose, M. E.; "Elementary Theory of Angular Momentum"; USA, John Wiley & Sons, 1957.
- [8]Gernstein, B. C.; Dybowski, C. R.; "Transient Techniques in NMR of Solids"; USA, Academic Press, Inc, 1985.
- [9]Grondona, P.; Olivieri, A. C.; *Concepts in Magnetic Resonance*; **5**, 319, (1993).
- [10]Klinowski, J.; *Progress in NMR Spectroscopy*; **16**, 237, (1984).
- [11]Gil, V.M.S.; Geraldés, C.F.G.C.; "Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos. Métodos e Aplicações", Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [12]Jackson, J. D.; "Classical Electrodynamics"; USA, John Wiley & Sons, 1967.
- [13]Bonagamba, T. J.; "Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear", São Carlos, IFQSC-USP, 1991. (Tese de Doutorado.)

[14]Hennel, J. W.; Klinowski, J. "Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance", USA, Longman Scientific & Technical, 1993.

[15]Grondona, P.; Olivieri, A. C.; *Concepts in Magnetic Resonance*; **5**, 319, (1993).

[16]Stoll, M. E.; Vaughan, R. W.; Slichter, R. B.; Cole, T.; *J. Chem. Phys.*, **61**, 2896, (1974).

[17]Tinkham, M.; "Group Theory and Quantum Mechanics", USA, McGraw-Hill, 1964.

[18]Cook, R. L.; De Lucia, F. C.; *Am. J. Phys.*, **39**, 1433, (1971).

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE ALTA RESOLUÇÃO EM RMN DE SÓLIDOS

3.1) Introdução:

Conforme descrevemos no Capítulo anterior, as interações do núcleo com sua vizinhança apresentam sempre um caráter anisotrópico em sólidos, o que se constitui na principal fonte de alargamento das linhas obtidas num experimento de RMN com esses materiais; ao contrário, em líquidos, o próprio movimento isotrópico das moléculas provê um mecanismo de eliminação da anisotropia dessas interações, de modo que um espectro de RMN de um material no estado líquido já se apresenta, sem problemas, bem resolvido, com os deslocamentos químicos isotrópicos e desdobramentos J facilmente determináveis.

Deste modo, com o fim de se obterem espectros bem resolvidos em materiais no estado sólido, com as linhas apresentando larguras na faixa dos ppm, é necessária a utilização de técnicas especiais, denominadas "Técnicas de Alta Resolução", algumas das quais discutimos neste Capítulo. As duas primeiras de tais técnicas são a Rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS, do inglês "Magic Angle Spinning") e o Desacoplamento (DEC, do inglês Decoupling), as quais visam reduzir (ou eliminar completamente) o alargamento proveniente das interações anisotrópicas, sendo a primeira aplicável em princípio a qualquer das interações discutidas e a segunda aos acoplamentos dipolares heteronucleares direto e indireto.

Um outro problema que dificulta a espectroscopia por RMN em sólidos é o fato de que, quando se trabalha com os núcleos chamados raros (^{13}C , ^{29}Si , etc), cuja abundância natural é baixa e cujo fator giromagnético é, em geral, pequeno, obtém-se pouca intensidade de sinal, o que requer um número de aquisições demasiadamente grande. Entretanto esses núcleos apresentam pouca interação com a rede, o que faz com que o tempo de relaxação longitudinal seja extremamente longo (da ordem de segundos), e, portanto, restringe o número de aquisições num mesmo experimento. A última técnica de alta resolução que descreveremos, denominada Polarização Cruzada (CP, do inglês "Cross Polarization") tem por objetivo "resolver" esse problema de baixa sensibilidade de tais núcleos.

3.2) Técnicas de Alta Resolução em RMN de Sólidos:

3.2.1) Rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS):

O objetivo dessa técnica é produzir, artificialmente, um mecanismo que leve a uma promediação das interações anisotrópicas, explorando o fato de que, como vimos, todas elas dependem, em sua parte secular, do fator $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ representa, em cada caso, o ângulo entre o eixo z do SLAB (que define $\vec{B}_0$) e o eixo Z do SEP correspondente ao tensor que define cada interação em particular, conforme descrito no Capítulo 2. No caso da interação dipolar, por exemplo, θ é o ângulo entre o vetor internuclear para cada par de núcleos e o campo externo; assim, se fosse possível alinhar todos esses vetores num ângulo $\theta_m = 54,74^\circ$ (o chamado *ângulo mágico*, tal que $\cos^2\theta_m = 1/3$), tal interação se anularia completamente; obviamente não é possível fazer tal alinhamento, mas podemos obter um efeito razoável girando macroscopicamente a amostra em torno de um eixo inclinado de $54,74^\circ$ em relação ao campo externo, já que assim orientaremos na média todos os vetores internucleares segundo eixo de rotação (Fig. 3.1a). A rotação rápida (o quão rápida será definido mais adiante) em torno de um eixo inclinado de um ângulo β em relação a $\vec{B}_0$ define para cada vetor internuclear uma função geométrica média dada por (ver Fig. 3.1b) ^[1]:

$$(3.1) \quad \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1)$$

o que pode ser deduzido analiticamente a partir das propriedades de transformação dos OTEI's sob rotações (ver Apêndice A3).

Fig. 3.1: Rotação em torno do ângulo mágico (MAS). (a) Todos os vetores internucleares aparecem, em média, alinhados com a direção definida pelo ângulo mágico (θ_m). (b) Ângulos medidos no sistema fixo e no sistema girante em torno do eixo definido por θ_m ^[1].

Num sólido, o parâmetro χ é fixo, embora possa tomar todos os valores possíveis se o material for um pó. Assim o termo $(3\cos^2\beta - 1)$ atua como um fator de escala sobre o espectro de pó dipolar, sendo o ângulo β um parâmetro externo a ser ajustado pelo operador; quando β for igual ao ângulo mágico, teremos o efeito desejado de anular em média a interação dipolar.

No caso das demais interações discutidas o mesmo raciocínio se aplicará, sendo que, se o efeito da rotação for completo, teremos a anulação, em média, das contribuições anisotrópicas de cada uma, obtendo-se, assim, uma resolução espectral muito superior e recuperando-se a informação do deslocamento químico isotrópico. A condição geral que deve ser satisfeita para que tenhamos uma efetiva anulação dos tais efeitos anisotrópicos é que a frequência de rotação da amostra seja comparável à largura da banda estática, o que é facilmente conseguido com relação à anisotropia de deslocamento químico (3 a 4kHz) e mais dificilmente para os acoplamentos dipolares heteronucleares (9 a 10kHz). No caso das interações dipolares homonucleares e interações quadrupolares, tal condição não é aplicável, uma vez que a largura dessas bandas pode ir desde algumas dezenas de kHz até à faixa dos MHz ^[1]. Quando a frequência de rotação não é suficientemente alta, o sinal isotrópico aparece ladeado de bandas laterais ^[2] separadas por uma distância igual à frequência de rotação; as intensidades dessas linhas acompanham o "envelope" definido pelo espectro de pó da amostra estática (ver Fig. 3.2). À medida que a frequência aumenta, as bandas laterais se afastam da linha central e suas intensidades diminuem, até desaparecerem completamente quando a frequência de rotação torna-se maior que a meia-largura do sinal da amostra estática.

A técnica de rotação em torno do ângulo mágico é bem sucedida especialmente na análise de núcleos raros, onde predomina a interação dipolar heteronuclear entre aqueles e os núcleos abundantes presentes na amostra; nesse caso, a técnica de desacoplamento (ver item seguinte) produz um estreitamento suplementar da linha, possibilitando o uso de uma frequência de rotação mais baixa.

Fig. 3.2: Espectro de RMN de ^{31}P de uma molécula orgânica, mostrando a ocorrência de bandas laterais: (a) amostra estacionária; (b) MAS lento (1,5 kHz); (c) MAS rápido (3 kHz) ^[1].

3.2.2) Desacoplamento (DEC):

Ao se trabalhar com núcleos raros, o principal motivo de alargamento da linha de ressonância é a interação dipolar com núcleos abundantes; em sólidos orgânicos, por exemplo, o espectro do ^{13}C (abundância natural de aproximadamente 1%) aparece bastante alargado devido à interação deste com os abundantes prótons na amostra. Assim, se fosse possível eliminar a interação dipolar heteronuclear, poder-se-ia obter um espectro de ^{13}C de alta resolução, embora com uma relação sinal/ruído pobre, devido ao pequeno número de tais núcleos existentes na amostra.

A "solução" desse problema tem um significado físico relativamente simples, e se baseia na idéia de "desacoplar" os prótons dos ^{13}C , através de um experimento de ressonância dupla ^[3]. Ao se irradiar os prótons com um campo de rádio-frequência intenso, na direção transversal, os momentos de dipolo magnético dos mesmos estarão, de um ponto de vista semi-clássico, em alta rotação, como foi discutido no Capítulo 1; assim, a componente z do campo magnético local produzido por eles sobre os núcleos de ^{13}C terá, em média um valor nulo (ver Fig. 3.3). Como vimos no Capítulo 2, é essa a componente que, em primeira ordem, determina a interação dipolar entre os dois núcleos, de modo que, nessas condições, os núcleos de ^{13}C não "sentirão" a presença dos prótons, e a linha de ressonância daqueles se tornará estreita.

Fig. 3.3: Efeito do campo de desacoplamento (DEC) sobre o campo local produzido pelo próton sobre o núcleo de ^{13}C [4].

O raciocínio quântico é similar: o campo de rádio-frequência transversal com frequência igual à frequência de ressonância dos prótons induz rápidas transições de spin nesses núcleos, enquanto se registra a ressonância dos ^{13}C ; então [1], se a intensidade do campo for suficientemente alta para que o tempo médio de permanência do próton em qualquer estado de spin seja bastante inferior ao inverso da separação das linhas do ^{13}C , este núcleo experimentará apenas o efeito "médio" dos estados de spin do próton: os núcleos distintos estarão efetivamente desacoplados. Dessa forma, o dubleto anteriormente descrito (ver Capítulo 2) coalesce numa única linha na posição central correspondente à frequência de ressonância do ^{13}C . Uma estimativa da intensidade do campo de rádio-frequência, $\bar{B}_2$, suficiente para ter um efeito ótimo sobre o alargamento de linha do espectro de ^{13}C , é obtida impondo-se que $\bar{B}_2$ satisfaça a condição [4]:

$$(3.2) \quad \gamma_H B_2 \gg \omega_D |1 - 3\cos^2 \theta|$$

sendo γ_H o fator giromagnético do próton, e ω_D e θ , como definidos no Capítulo 2, a constante de acoplamento dipolar e o ângulo entre o vetor internuclear e o eixo z, respectivamente. Essa condição só é satisfeita para campos bastante intensos (daí o nome "desacoplamento de alta potência", muitas vezes utilizado), já que o alargamento devido à interação dipolar é razoavelmente grande; isso se torna uma limitação prática importante, principalmente porque esse campo deve ficar ligado durante toda a aquisição. Uma outra limitação óbvia da técnica de desacoplamento é que ela não se aplica à interação dipolar homonuclear, mas no

caso de núcleos raros isso não se torna um problema grave, já que o que predomina é a interação dipolar heteronuclear, a qual é satisfatoriamente eliminada com o uso combinado das técnicas DEC/MAS.

3.2.3) Polarização Cruzada (CP):

Esta técnica tem por objetivo solucionar os problemas que a pouca abundância natural e o longo tempo de relaxação longitudinal trazem a uma análise envolvendo núcleos raros; continuaremos aqui com nosso exemplo de um sólido orgânico, com prótons em abundância e raros ^{13}C . O efeito da polarização cruzada é aumentar a magnetização de tais núcleos às custas da magnetização dos prótons, bem como "facilitar" a relaxação spin-rede dos ^{13}C .

A interpretação desta técnica ^[1,4] é convenientemente feita através de argumentos de natureza termodinâmica, considerando os sistemas de núcleos interagentes como dois reservatórios praticamente isolados da rede (os tempos de relaxação longitudinal em sólidos são suficientemente longos para que tal situação seja realística), caracterizados por temperaturas de spin ^[3] θ_H e θ_C . Pode-se dizer que tais sistemas estão isolados termicamente um do outro, a interação dipolar heteronuclear não permitindo, em geral, a troca de energia Zeeman, já que esta se dá mediante a atuação de campos de rádio-frequência com as frequências de ressonância correspondentes a cada núcleo; na presença do campo $\vec{B}_0$, as magnetizações de cada sistema são dadas pela lei de Curie:

$$(3.3) \quad M_{H,C} = C_{H,C} B_0 / \theta_{H,C}$$

onde $C_{H,C}$ é a constante de Curie, proporcional ao quadrado do fator giromagnético correspondente e ao número de núcleos da espécie considerada presentes na amostra. Inicialmente, ambos os sistemas estão à temperatura θ_R referente à rede; ao se aplicar um pulso de $\pi/2$ no sistema de prótons, sua magnetização (produzida na presença de $\vec{B}_0$) será transferida para o plano transversal, e, após a aplicação de um segundo pulso de RF defasado de 90° em relação ao primeiro, teremos tal magnetização alinhada com o campo de rádio-frequência $\vec{B}_{1H}$ (processo de "spin-locking"), e o resultado final de tal operação será o de se obter um sistema com uma alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético, o que corresponde a uma baixa temperatura de spin:

$$(3.4) \quad C_H B_0 / \theta_R = C_H B_{1H} / \theta_H \Rightarrow \theta_H = (B_{1H} / B_0) \theta_R$$

sendo θ_H tipicamente da ordem de 0,3K ^[1].

Paralelamente, temos um sistema de núcleos ^{13}C com uma baixa magnetização, à temperatura $\theta_R \gg \theta_H$; o que resta fazer é colocar tais sistemas em contato "térmico", o que significa, em se tratando de sistemas nucleares, possibilitar a troca de energia Zeeman entre ambos. Devemos portanto "preparar" os núcleos de ^{13}C para receber um quantum específico de energia, efetuando uma transição de spin enquanto o próton efetua a transição oposta. Isso é conseguido irradiando-se o sistema de ^{13}C com um campo de rádio-frequência $\bar{B}_{1C}$, de forma que seja satisfeita a chamada "condição de Hartmann-Hann":

$$(3.5) \quad \gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$$

Consideremos a situação como descrita nos sistemas girantes de coordenadas do próton e do ^{13}C , cada um girando em torno do eixo z com a respectiva frequência de Larmor ($\omega_C = \gamma_C B_0$ para o ^{13}C e $\omega_H = \gamma_H B_0$ para o ^1H). Nesses referenciais, as magnetizações $\bar{M}_C$ e $\bar{M}_H$ precessionarão em torno de $\bar{B}_{1C}$ e $\bar{B}_{1H}$ com frequências dadas por $\gamma_C B_{1C}$ e $\gamma_H B_{1H}$, respectivamente (ver Fig. 3.4); assim, suas componentes z induzirão campos magnéticos oscilantes com essas frequências.

Quando a condição de Hartmann-Hahn (Eq. 3.5) é satisfeita, teremos portanto as duas magnetizações precessionando à mesma frequência nos respectivos referenciais rotativos, o que significa que nesses referenciais os desdobramentos Zeeman são idênticos (ver Fig. 3.5), e é possível que aconteça troca de energia entre os dois sistemas, induzida pelas componentes flutuantes dos campos magnéticos segundo a direção z . Assim, os núcleos de ^{13}C absorvem energia, abaixando sua temperatura de spin e, portanto, aumentando sua polarização; considerando que $\theta_C = \theta_R \gg \theta_H$, a temperatura de equilíbrio será aproximadamente igual a θ_H , e a magnetização do sistema de ^{13}C irá para o valor:

$$(3.6) \quad M_C \equiv C_C B_{1C} / \theta_H = C_C (\gamma_H / \gamma_C) B_0 / \theta_R$$

o que corresponde a um aumento por um fator $\gamma_H / \gamma_C \equiv 4$ em relação ao valor normal em equilíbrio no referencial de laboratório (Eq 3.3).

Fig. 3.4: Transferência de magnetização do sistema de ^1H para o sistema de ^{13}C ^[4].

Fig. 3.5: Níveis de energia: (a) referencial de laboratório; (b) referencial girante ^[4].

Assim que o campo $\bar{B}_{1C}$ é removido, a magnetização de ^{13}C decai a zero na presença de $\bar{B}_0$ com seu tempo de relaxação transversal característico, observando-se o respectivo FID (ver sequência de eventos na página 5.21). Enquanto a magnetização dos prótons permanecer razoável, podem-se repetir os contatos entre os dois sistemas através do restabelecimento da condição de Hartmann-Hahn; quando ocorrer uma atenuação apreciável em tal magnetização, recomeça-se o ciclo, com a aplicação de um novo pulso de $\pi/2$ aos prótons, notando-se, contudo, que o tempo de repetição do experimento é ditado pela relaxação longitudinal dos prótons, e não dos ^{13}C .

Conseguimos, dessa forma, "resolver" os problemas de baixa sensibilidade dos núcleos raros, tais como o ^{13}C ; o efeito da técnica CP, bem como das outras duas descritas (MAS, DEC) pode ser visto na Fig. 3.6, onde se mostra o espectro do adamantano ^[4], obtido com diversas combinações de tais técnicas. Devemos ressaltar, por fim, que os espectros obtidos com CP não são quantitativos, uma vez que são polarizados mais eficientemente aqueles núcleos que interagem mais fortemente com os prótons, como por exemplo aqueles de átomos que estabelecem ligações químicas com os átomos de hidrogênio. Assim, examinando-se um espectro de RMN de ^{13}C (ou qualquer outro núcleo) com CP, pode-se distinguir quais são os sinais correspondentes aos núcleos mais fortemente interagentes com os prótons, já que as intensidades de tais sinais aparecem aumentadas em relação ao espectro obtido sem CP (isso depende obviamente do tempo de duração do contato "térmico" ^[4]).

Fig. 3.6: Espectros de RMN de ^{13}C do adamantano, mostrando os efeitos das diversas técnicas apresentadas. (a) Espectro simples; (b) com DEC; (c) com MAS; (d) com DEC/MAS; (e) com CP/DEC/MAS ^[13].

APÊNDICE A3:

TRATAMENTO ANALÍTICO DA TÉCNICA MAS

No que segue procuraremos apresentar brevemente um tratamento matemático para a técnica de Rotação em torno do Ângulo Mágico. Para maiores detalhes sobre o assunto indicamos as referências [2, 5, 6].

Os hamiltonianos que descrevem as interações de spin nuclear foram generalizados no Apêndice A2 na forma:

$$(A3.1) \quad H_{\lambda} = C^{\lambda} \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^{\lambda} T_{lm}^{\lambda}$$

onde $l = 0$ ou 2 . Conforme foi mostrado no Capítulo 2, os termos com $m = 0$ (termos seculares) são os que produzem contribuições de primeira ordem para os espectros de RMN; os termos não seculares são importantes no caso da interação quadrupolar (para núcleos com spin $> 1/2$), onde a frequência da transição central $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ (caso em que l é semi-inteiro) não é afetada pela correção de primeira ordem.

O procedimento tradicional para abordar o problema é considerar H_{λ} como uma perturbação ao hamiltoniano predominante H_Z . Entretanto, devido à dependência geométrica dos R_{lm}^{λ} (que dependem da orientação do SEP correspondente em relação a z), H_{λ} é dependente (periodicamente) do tempo num experimento com MAS. Então o que se faz é tratar o problema na "representação de interação" [7,8], onde o hamiltoniano predominante (H_Z) é removido e o sistema passa a ser governado pelo hamiltoniano perturbador (H_{λ}); isso no caso que estamos considerando corresponde à já bem conhecida transformação para o sistema girante de coordenadas, onde tudo se passa como se não existisse o campo $\bar{B}_0$. Neste sistema surge outra fonte de dependência temporal (novamente periódica) para H_{λ} , através dos operadores de spin envolvidos em T_{lm}^{λ} . Todas essas dependências temporais periódicas podem ser removidas, num processo de aproximações sucessivas, pela teoria do "hamiltoniano médio" [2], através da qual calculam-se "médias" de H_{λ} sobre o período de Larmor (rotação em torno de $\bar{B}_0$) e sobre o período de rotação em torno do ângulo mágico. Considerando que a frequência de Larmor é muito maior que a frequência de rotação da amostra, calcula-se primeiro a média sobre o período de Larmor (em ordem zero para os termos seculares e em primeira ordem para os não seculares) e, num último passo, a média sobre o período de rotação da amostra (sempre em ordem zero) [2]. Dessa forma são obtidos hamiltonianos "efetivos" independentes do tempo e os seus efeitos podem ser calculados por teoria de perturbação usual.

O procedimento que utilizaremos para tratar o efeito da rotação da amostra sobre o espectro de RMN será um pouco mais simplificado e, conseqüentemente, menos exato. Consideraremos o caso em que a interação Zeeman é suficientemente mais intensa que as interações internas, de modo que continuaremos a utilizar os resultados obtidos com a teoria de perturbação independente do tempo (ver Capítulo 2) e só avaliaremos o efeito da rotação num último passo, calculando as médias das frequências obtidas sobre o período de rotação da amostra. Os resultados de tal procedimento concordam exatamente com os obtidos pela teoria do hamiltoniano médio no caso dos termos seculares, e se aproximam bastante daqueles no caso dos termos não seculares, mas deixam de ser válidos no caso de uma interação que não seja muito mais fraca (menos de 10 vezes) que a interação Zeeman [2, 5, 9].

Consideremos portanto as frequências calculadas no Capítulo 2, as quais generalizaremos na forma:

$$(A3.2) \quad \omega = \omega_{iso} + \omega_{aniso}^{(1)} + \omega_{aniso}^{(2)}$$

onde ω_{iso} representa a parte isotrópica da frequência (relacionada a um OTEI com $l = 0$), que inclui o deslocamento químico isotrópico; $\omega_{aniso}^{(1)}$ representa a parte anisotrópica da frequência em primeira ordem, dependente de OTEI's com $l = 2$ e $m = 0$; e $\omega_{aniso}^{(2)}$ representa a parte anisotrópica da frequência em segunda ordem, dependente de OTEI's com $l = 2$ e $m = \pm 1$ e ± 2 . Como já dissemos, esta última contribuição é importante no caso da correção quadrupolar para a frequência da transição central de núcleos com $spin > 1/2$ e semi-inteiro, e só a consideraremos neste caso.

A expressão geral para $\omega_{aniso}^{(1)}$ apresenta a forma:

$$(A3.3) \quad \omega_{aniso}^{(1)} = A^\lambda \delta^\lambda \left(\frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta^\lambda \sin^2 \theta \cos 2\phi \right)$$

onde A^λ é uma constante específica para cada interação e as demais constantes e os ângulos (medidos em relação ao SLAB) têm o significado usual (ver Capítulo 2, Eqs. 2.56, 2.66 e 2.79, por exemplo). Podemos reescrever tal expressão explicitando os OTEI's aí presentes; para tanto utilizaremos a Eq. 2.54, originalmente escrita para o tensor V_{2m}^λ da interação quadrupolar, mas que obviamente se aplica para qualquer dos R_{lm}^λ , feitas as devidas reinterpretações das constantes e ângulos envolvidos. Assim, temos:

$$(A3.4) \quad R_{20}^{\lambda} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\delta^{\lambda}}{2} [(3\cos^2 \theta - 1) + \eta^{\lambda} \sin^2 \theta \cos 2\varphi]$$

$$(A3.5) \quad \omega_{aniso}^{(1)} = \sqrt{3/2} A^{\lambda} R_{20}^{\lambda}$$

(Na verdade, modificamos um pouco as constantes envolvidas na Eq. 2.54, definindo $(\sqrt{3/2})\delta^{\lambda} = (1/2)eq$, de modo a manter uma notação comum às demais interações.)

Podemos agora transformar esta expressão, escrita no SLAB, para um referencial fixo no rotor, denotado SROT; o eixo z' deste sistema coincide com o eixo de rotação da amostra, e os eixos x' e y' precessionam em torno dele com uma frequência ω_r . Denominando β o ângulo entre z' e z , temos portanto os seguintes ângulos de Euler que levam o SLAB no SROT: $(0, \beta, \omega_r t)$. (O primeiro ângulo, como já salientamos diversas vezes, é arbitrário por se tratar de uma rotação em torno da direção de $\vec{B}_0$.) Assim, a transformação de R_{20}^{λ} para o SROT, baseado no que foi estabelecido nos Apêndices A1 e A2, é dada por:

$$(A3.6) \quad R_{20}^{\lambda} = \sum_{m'=-2}^2 D_{m'0}^{(2)}(0, \beta, \omega_r t) r_{2m'}^{\lambda} = \frac{1}{2}(3\cos^2 \beta - 1)r_{20}^{\lambda} + \\ + \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta (r_{21}^{\lambda} e^{i\omega_r t} - r_{2,-1}^{\lambda} e^{-i\omega_r t}) + \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta (r_{22}^{\lambda} e^{2i\omega_r t} - r_{2,-2}^{\lambda} e^{-2i\omega_r t})$$

onde r_{2m}^{λ} representa as componentes de R_{2m}^{λ} no SROT. Quando a frequência de rotação é suficientemente alta, todos os termos dependentes do tempo em A3.6 podem ser substituídos pela sua média sobre um período de rotação, que é nula; o quão alta deve ser a frequência é determinado, como discutido no Capítulo 3, pela largura do sinal obtido com a amostra estática. Se a frequência não for alta o bastante, pode-se demonstrar, a partir dos termos periódicos em A3.6, o surgimento das bandas laterais no espectro com MAS ^[2, 4].

Restringindo-nos ao caso de alta frequência de rotação temos, portanto para a média de R_{20}^{λ} :

$$(A3.7) \quad \langle R_{20}^{\lambda} \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2 \beta - 1)r_{20}^{\lambda}$$

Resta agora expressar r_{20}^{λ} em termos dos parâmetros δ^{λ} e η^{λ} que definem a interação no SEP; para tanto basta realizar uma rotação que leve o SROT no SEP, mediante os ângulos de Euler $(0, \chi, \xi)$. (O primeiro ângulo é novamente

irrelevante, agora devido a se tratar de uma rotação em torno do eixo de rotação da amostra, z' , de modo que ele sempre pode ser escolhido como sendo igual a zero mediante uma escolha conveniente da origem temporal.) Assim temos:

$$(A3.8) \quad r_{20}^{\lambda} = \sum_{m'=-2}^2 D_{m'0}^{(2)}(0, \chi, \xi) \rho_{2m'}^{\lambda}$$

sendo ρ_{2m}^{λ} as componentes de R_{2m}^{λ} no SEP, as quais são dadas, conforme o discutido no Capítulo 2, por $\rho_{20}^{\lambda} = (\sqrt{3/2})\delta^{\lambda}$, $\rho_{2,\pm 1}^{\lambda} = 0$ e $\rho_{2,\pm 2}^{\lambda} = (1/2)\eta^{\lambda}\delta^{\lambda}$. (No caso da interação quadrupolar usamos uma definição um pouco diferente para as constantes de proporcionalidade, mas isso obviamente não interfere em nada.) Substituindo esses valores em A3.8, temos:

$$(A3.9) \quad r_{20}^{\lambda} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\delta^{\lambda}}{2} [(3\cos^2 \chi - 1) + \eta^{\lambda} \sin^2 \chi \cos 2\xi]$$

Substituindo em A3.7, finalmente temos:

$$(A3.10) \quad \langle R_{20}^{\lambda} \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta^{\lambda} \left(\frac{3\cos^2 \beta - 1}{2} \right) \left[\left(\frac{3\cos^2 \chi - 1}{2} \right) + \frac{\eta^{\lambda}}{2} \sin^2 \chi \cos 2\xi \right]$$

Se substituirmos R_{20}^{λ} de A3.4 e considerarmos o caso da interação dipolar, em que η^D é sempre nulo, reobteremos a Eq. 3.1, válida para o movimento dos vetores internucleares sob rápido MAS:

$$(A3.11) \quad \langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2 \beta - 1) (3\cos^2 \chi - 1)$$

No caso geral, vemos a partir de A3.10 e A3.5 que, quando $\beta = \theta_m$, a contribuição de $\omega_{aniso}^{(1)}$ é totalmente removida. Para outros valores de β temos sempre a atuação de $(3\cos^2 \beta - 1)/2$ como um fator de escala sobre o espectro de pó produzido pela parte de A3.10 dependente de χ e ξ , ângulos que são fixos na rotação mas podem assumir quaisquer valores num sólido.

Com relação a $\omega_{aniso}^{(2)}$, tomaremos a expressão dada em 2.36 para $\omega_{1/2}^{(2)}$, no caso de simétrica cilíndrica ($\eta^Q = 0$):

$$(A3.12) \quad \omega_{aniso}^{(2)} = -\frac{\omega_Q^2}{12\omega_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] (1 - \cos^2 \theta) (9\cos^2 \theta - 1)$$

Seguindo o procedimento descrito anteriormente, podemos reescrever tal expressão em termos dos V_{2m} dados em 2.24:

$$(A3.13) \quad \omega_{aniso}^{(2)} = A_1 |V_{21}|^2 + A_2 |V_{22}|^2$$

sendo as constantes acima dadas por:

$$(A3.14) \quad \frac{1}{2}eqA_1 = -\frac{4\omega_Q^2}{3\omega_L} [I(I+1) - \frac{3}{4}] \quad ; \quad \frac{1}{2}eqA_2 = \frac{2\omega_Q^2}{3\omega_L} [I(I+1) - \frac{3}{4}]$$

A passagem de V_{2m} para o SROT é feita por:

$$(A3.15) \quad V_{21} = \sum_{m'=-2}^2 D_{m'1}^{(2)}(0, \beta, \omega, t) V'_{2m'} \quad ; \quad V_{22} = \sum_{m'=-2}^2 D_{m'2}^{(2)}(0, \beta, \omega, t) V'_{2m'}$$

sendo V'_{2m} as suas componentes neste referencial. Aqui, mais uma vez, iremos considerar que a frequência de rotação é suficientemente alta para que possamos desprezar os termos que de A3.13 que dependem periodicamente do tempo. Entretanto, ao contrário do que foi feito anteriormente, isso não corresponde simplesmente a reter apenas os termos de A3.15 com $m' = 0$, pois o que deve ser considerado no cálculo de $\omega_{aniso}^{(2)}$ são os quadrados dos módulos de V_{21} e V_{22} , de modo que é nas expressões para estes que devemos fazer a truncagem.

Feitas essas ressalvas, o restante segue o mesmo procedimento usado para o cálculo de $\omega_{aniso}^{(1)}$; devemos inicialmente expressar V'_{2m} em termos das componentes v_{2m} no SEP:

$$(A3.16) \quad V'_{2m} = \sum_{m'=-2}^2 D_{m'm}^{(2)}(0, \chi, \xi) v_{2m'}$$

sendo os termos v_{2m} dados por (ver Eq. 2.22):

$$(A3.17) \quad v_{20} = \frac{1}{2}eq \quad ; \quad v_{2,\pm 1} = v_{2,\pm 2} = 0$$

Os resultados finais para $\langle \omega_{aniso}^{(2)} \rangle$, sob condições de alta rotação em torno de $\beta = \theta_m$, podem então ser dados por [5, 9, 10]:

$$(A3.18) \quad \langle \omega_{aniso}^{(2)} \rangle = A \left(\frac{7}{2} \cos^4 \chi - 3 \cos^2 \chi + \frac{5}{6} \right)$$

sendo:

$$(A3.19) \quad A = -\frac{\omega_Q^2}{16\omega_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right]$$

Conforme podemos notar, a Rotação em torno do Ângulo Mágico não elimina totalmente a contribuição quadrupolar de segunda ordem (bem como nenhuma outra contribuição não secular). O espectro de pó resultante de A3.18 tem a forma esboçada na Fig. A3.1. Efetivamente há um estreitamento em relação ao espectro da amostra estática por um fator de aproximadamente 1/4; contudo, efeitos melhores são obtidos com técnicas alternativas de rotação, tais como Rotação em torno de Ângulo Variável (VASS, do inglês "Variable Angle Sample Spinning")^[11], análoga ao MAS, porém com outros ângulos de inclinação do eixo do rotor, e Rotação Dupla (DOR, do inglês Double Rotation)^[12], técnica esta que envolve rotação simultânea em torno de dois eixos com inclinações diferentes.

Fig. A3.1: Espectro de pó quadrupolar de segunda ordem para a transição central (I semi-inteiro) no caso de rápido MAS. Aqui usamos $a = (\omega_Q^2 / 12\omega_L)(2I + 3)(2I - 1)$ e $b = 3$ ^[9].

REFERÊNCIAS

- [1] Gil, V.M.S.; Gerald, C.F.G.C.; "Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos. Métodos e Aplicações"; Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [2] Maricq, M. M.; Waugh, J. S.; *J. Chem. Phys.*; **70**, 3300, (1979).
- [3] Slichter, C. P.; "Principles of Magnetic Resonance"; Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [4] Bonagamba, T. J.; "Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear"; São Carlos, IFQSC-USP, 1991. (Tese de Doutorado.)
- [5] Samoson, A.; Kundla, E.; Lippmaa, E.; *Journal of Magnetic Resonance*; **49**, 350, (1982).
- [6] Mehring, M.; "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids"; Germany, Springer-Verlag, 1982.
- [7] Sakurai, J. J.; "Modern Quantum Mechanics"; USA, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1985.
- [8] Haeberlen, U.; Waugh, J. S.; *Phys. Rev.*; **175**, 453, (1968).
- [9] Kundla, E.; Samoson, A.; Lippmaa, E.; *Chem. Phys. Letters*; **83**, 229, (1981).
- [10] Kentgens, A. P. M.; Scholle, K. F. M. G. J.; Veeman, W. S.; *J. Phys. Chem.*; **87**, 4357, (1983).
- [11] Ganapathy, S.; Schramm, S.; Oldfield, E.; *J. Chem. Phys.*; **77**, 4360, (1982).
- [12] Samoson, A.; Kundla, E.; Lippmaa, E.; *Journal of Magnetic Resonance*; **84**, 410, (1989).
- [13] "CXP Application Note: High Resolution NMR in Solids by Magic Angle Spinning"; West Germany, Bruker Instruments.

CAPÍTULO 4

ZEÓLITAS

4.1) Generalidades sobre Zeólitas:

O nome "zeólita" (do grego zeo = ferver e lito = rocha) tem sido usado para descrever uma ampla classe de materiais de elevado interesse acadêmico e industrial, cuja principal característica é possuir uma geometria bem definida envolvendo sistemas regulares de canais e cavidades intracristalinos de dimensões moleculares, com alta área superficial e elevado volume livre. A presença de água dentro de tal estrutura explica a propriedade que deu o nome a tais materiais, ou seja, a rápida perda de vapor de água quando aquecidos ^[1]. Do ponto de vista estrutural, as zeólitas são alumino-silicatos construídos a partir de tetraedros adjacentes de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} , cujo arranjo tridimensional leva à estrutura de canais e cavidades acima citados. A carga negativa líquida da estrutura, igual ao número de átomos de alumínio existentes, é balanceada pela presença de cátions M^{n+} , denominados cátions de compensação, tipicamente sódio, localizados nos canais que normalmente contêm também água. A fórmula geral da célula unitária de uma zeólita pode ser escrita da seguinte forma:

Encontra-se invariavelmente que $y \geq x$, ou seja, que a razão Si/Al (número de átomos de silício / número de átomos de alumínio em cada célula unitária) é sempre maior ou igual a 1. A explicação fornecida para tal propriedade reside na chamada "regra de Loewenstein", a qual estabelece que cada tetraedro de silício ou alumínio é ligado, via pontes de oxigênio, a quatro outros tetraedros, mas com a condição de que tetraedros de alumínio não podem ser vizinhos na estrutura zeolítica, ou seja, que ligações Al – O – Al são proibidas. Esta regra, de natureza empírica, tem sido amplamente comprovada por diversos resultados experimentais ^[1,2].

Existem atualmente cerca de 40 espécies identificadas de zeólitas naturais (com razão Si/Al de 1 a 5, dependendo da estrutura) e pelo menos 120 zeólitas sintéticas, com uma grande variedade de teores de Al. Tais zeólitas são preparadas em meios fortemente básicos e sob condições hidrotérmicas brandas (60-400°C); o tipo e a concentração da base utilizada são fatores importantes para a determinação da estrutura final obtida e várias bases orgânicas têm sido utilizadas na síntese de tipos especiais de zeólitas, como a zeólita β descrita adiante.

As zeólitas apresentam uma ampla gama de propriedades de interesse físico e químico. As três classes de fenômenos de maior importância prática são sua capacidade de adsorver substância orgânicas ou inorgânicas, de atuar como

trocadores catiônicos e de catalisar uma larga variedade de reações de interesse industrial. Descreveremos sucintamente tais propriedades, sendo que maiores detalhes podem ser encontrados, por exemplo, em [3].

Os sistemas de canais zeolíticos, os quais podem ser uni, bi ou tridimensionais e podem ocupar cerca de 50% do volume do material, encontram-se normalmente preenchidos com água; quando a água é removida (o que pode ser feito reversivelmente) outras espécies tais como elementos gasosos, CO_2 , CS_2 , amônia, vapores de metais alcalinos hidrocarbonetos e muitas outras espécies orgânicas e inorgânicas podem ser acomodadas no espaço intracristalino. Dependendo do diâmetro do poro da zeólita e das dimensões moleculares, este processo pode ser altamente seletivo, o que dá origem a um nome alternativo para as zeólitas: "peneiras moleculares". Assim, as zeólitas são utilizadas como um poderoso agente na separação de misturas, devido a tal seletividade geométrica e também a uma seletividade química proveniente do fato de que as moléculas polares são em geral mais facilmente adsorvidas do que as não-polares, uma vez que o ambiente intracristalino da zeólita é ele próprio altamente polar [1]. As aplicações comerciais de tal propriedade são várias, podendo ser destacadas a separação de hidrocarbonetos, de N_2 e O_2 no ar e a remoção de CS_2 e amônia de gases industriais.

Os cátions de compensação presentes originalmente na estrutura zeolítica podem ser trocados com outros cátions provenientes de soluções; as zeólitas possuem muitas vezes alta seletividade para troca iônica com alguns tipos de cátions e tal propriedade pode ser usada para isolar e concentrar tais cátions. Como exemplo, o cátion amônio é eficientemente removido de soluções com a zeólita clinoptilolita, largamente encontrada em depósitos sedimentares. Outras aplicações são o armazenamento de produtos nocivos de fissões nucleares (^{137}Cs , ^{90}Sr , etc), "amolecimento" de água, tratamento de água salgada, recuperação de elementos preciosos, etc.

De todas as aplicações práticas de zeólitas, entretanto, a que mais se destaca é sem dúvida a sua capacidade de catalisar uma grande variedade de reações de interesse industrial, tais como craqueamento, hidrocrackeamento, oxidação e isomerização de hidrocarbonetos. As formas ácida (obtida indiretamente a partir da decomposição térmica da forma amoniacal) e trocada com cátions de elementos terras-raras de algumas zeólitas (em particular as sintéticas) possuem uma atividade catalítica que supera em algumas ordens de grandeza a atividade de catalisadores convencionais à base de sílica e alumina. Algumas das zeólitas que mais se destacam nesse ramo são a zeólita Y, a ZSM-5 e a zeólita β .

A seguir passamos a descrever de modo um pouco mais detalhado as propriedades e estruturas das zeólitas Y e β , as quais constituíram o ponto de principal interesse deste trabalho.

4.2) Zeólita Y:

A zeólita Y é uma zeólita sintética com relação Si/Al maior que 1,5 com a mesma estrutura cristalina da zeólita natural faujasita (se a relação Si/Al estiver entre 1 e 1,5 denomina-se a zeólita com tal estrutura de X). Pode-se visualizar a estrutura de tal zeólita a partir das chamadas "unidades de construção" primárias, secundárias e terciárias, segundo a classificação de Meier ^[3]. A primeira dessas unidades é um tetraedro constituído de um átomo central que pode ser de Si ou Al e quatro átomos de O posicionados nos vértices do tetraedro. A partir de tais tetraedros, unidos pelos vértices, formam-se unidades de construção secundárias e terciárias, tais como os, prismas hexagonais, octaedros truncados e outros poliedros, como descrito em ^[3], onde se usa a convenção de representar cada átomo central do tetraedro original (Si ou Al) como um vértice do poliedro resultante, estando os átomos de O (não desenhados explicitamente) situados a meia distância entre tais vértices. Tal processo está esquematizado na Fig. 4.1 para a zeólita Y, onde os tetraedros primários se unem para formar os poliedros indicados: um prisma hexagonal e um cuboctaedro denominado "caixa sodalita"; as união de tais caixas sodalitas através da sua face hexagonal via os prismas hexagonais leva à formação da estrutura básica da zeólita Y, a "super-caixa α ".

Do ponto de vista cristalográfico, a estrutura da zeólita Y pertence ao sistema cúbico, com um parâmetro de cela unitária variando entre 24,18 e 25,0 Å, dependendo da razão Si/Al reticular ^[3], sendo cada cela unitária composta de 192 tetraedros formando 8 caixas sodalitas. A super-caixa α apresenta um diâmetro interno de aproximadamente 12,5 Å e uma abertura delimitada por anéis de 12 átomos de O de diâmetro em torno de 7,8 Å. A combinação de super-caixas α entre si e com as caixas sodalitas origina a estrutura final da zeólita, a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados, um formado pela união direta das super-caixas α (portanto com abertura de 7,8 Å) e outro formado pela conexão alternada de caixas sodalitas e super-caixas α , cuja abertura é determinada por anéis de 6 átomos de O, com diâmetro de 2,2 Å.

Enquanto este último sistema é inacessível para moléculas orgânicas ou inorgânicas (devido ao seu pequeno tamanho), o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas utilizadas como reagentes, o que explica a grande utilização industrial da zeólita Y como catalisador em processos de refinação e petroquímica, especialmente no craqueamento catalítico.

A zeólita Y é normalmente sintetizada na sua forma sódica (ou seja, tendo o cátion Na^+ como cátion de compensação) e com baixa razão Si/Al, em geral inferior a 3,0. Entretanto, para ser utilizada como fins comerciais, tal zeólita deve apresentar condições de alta estabilidade (térmica, hidrotérmica e química) e alta atividade catalítica. A atividade catalítica ácida da zeólita Y pode ser conseguida

Fig. 4.1: Unidades de construção da Zeólita Y ^[4].

através da obtenção de sua forma protônica (cátion de compensação = H^+); normalmente este processo é efetuado indiretamente, ou seja, com uma troca iônica preliminar com cátions amônio (NH_4^+) e sua posterior decomposição térmica (entre 300 e 600°C), sendo eliminada a amônia (NH_3) e permanecendo na estrutura o cátion H^+ . Este processo indireto é preferido em relação à troca direta com uma solução ácida porque esta última levaria a uma desaluminação da estrutura e consequente perda de cristalinidade^[4]. Obtém-se assim a forma protônica da zeólita Y (HY) a partir da NaY original, a qual possui elevada força ácida e, portanto, alto interesse do ponto de vista catalítico.

Com relação à estabilidade, é invariavelmente encontrado que a estrutura zeolítica é tanto mais estável (a tratamentos térmicos, hidrotérmicos ou em meios ácidos) quanto mais alta for a sua razão Si/Al. Como esta é uma característica essencial do ponto de vista industrial, a zeólita Y, originalmente sintetizada com uma razão Si/Al baixa, deve ser submetida a tratamentos que removam alumínio da rede zeolítica sem incorrer em destruição da sua estrutura cristalina.

O processo mais utilizado na desaluminação da zeólita Y consiste na "desaluminação por tratamento hidrotérmico"^[4], método que envolve a calcinação da sua forma amoniacal (NH_4Y) em altas temperaturas (superiores a 500°C) na presença de vapor de água. O processo consiste na hidrólise das ligações Al—O—Si presentes na estrutura zeolítica em temperaturas elevadas, levando à formação de espécies catiônicas ou neutras de alumínio extra-reticular que permanecem nos canais e cavidades da zeólita desaluminada. Os vazios deixados por tais átomos são preenchidos por átomos de silício, estabilizando a estrutura, ou então caracterizam defeitos conhecidos como "ninhos de hidroxilas". Um dos esquemas propostos para tal processo^[1] é ilustrado na Fig. 4.2. Nesta figura as espécies extra-reticulares de alumínio foram designadas de um modo geral por $Al(OH)_3$, embora possam existir diversas formas para tais espécies^[4].

A zeólita obtida por tal tratamento hidrotérmico é uma zeólita Y protônica de alta estabilidade, denominada "ultra-estável" (USY); entretanto, a retirada dos alumínios extra-estruturais por tratamento ácido permite que o processo de desaluminação seja ainda mais eficiente, uma vez que a presença de tais espécies torna-se um fator limitante para posterior desaluminação hidrotérmica. Assim, o processo de "desaluminação cíclica por tratamentos combinados", que envolve uma série de tratamentos hidrotérmicos seguidos por lixiviações em meio ácido, constitui um poderoso método de obtenção de zeólitas Y com alto teor de Si, sendo mantida a cristalinidade da estrutura zeolítica e sua estabilidade térmica^[4].

Fig. 4.2: Esquema de desaluminação hidrotérmica da zeólita Y ^[1].

4.3) Zeólita β :

A zeólita β é uma zeólita sintética com alto teor de silício (razão Si/Al de 7 a 100, dependendo das condições de síntese), cuja principal característica é possuir um sistema tridimensional de canais de poro grande interconectados. Tal zeólita é particularmente interessante do ponto de vista prático por apresentar elevada estabilidade térmica, hidrotérmica e ácida, alta acidez e atividade catalítica, o que, aliado com a peculiaridade de seu sistema de canais com grandes aberturas (capacidade de adsorção comparável à da zeólita Y), faz da zeólita β um importante catalisador para diversas reações de interesse industrial, tais como hidrocraqueamento, hidroisomerização, transalquilação, desproporcionamento de aromáticos, etc ^[5,6,7].

Do ponto de vista estrutural, a zeólita β é constituída pelo intercrescimento de três formas cristalinas diferentes, denominadas polimorfos A, B e C, sendo a primeira com simetria tetragonal e as duas últimas com simetria monoclinica ^[7]. A estrutura da zeólita β mostra-se desordenada na direção cristalográfica [001], estando entretanto relacionada às três formas ordenadas dos polimorfos por deslocamentos ao longo dos planos 001, de modo que se fala numa "falha de empilhamento" ao longo de tal direção. Sistemas de três canais interconectados com aberturas formadas por anéis de 12 átomos de O são característicos de todas as três estruturas; dois canais lineares mutuamente ortogonais são perpendiculares à direção [001] na estrutura, e permanecem inalterados por qualquer mudança da ordem de empilhamento das camadas. O terceiro canal é paralelo ao eixo cristalográfico c e é não-linear, sendo formado pelas intersecções dos canais lineares e tendo uma forma tortuosa que depende da sequência de empilhamento das camadas ao longo da direção [001].

As figuras seguintes mostram detalhes da estrutura da zeólita β ^[7,8]. Na Fig. 4.3 são mostradas as unidades sucessivas de construção da estrutura do polimorfo A, partindo de uma unidade formada por um anel duplo de 6 átomos de O ligados por dois anéis de 4 O e por quatro anéis de 5 O (Fig. 4.3a); estas unidades são conectadas para formar cadeias ao longo da direção [001] (Fig. 4.3b), as quais são interconectadas através de anéis de 4 O para completar as "lâminas" da estrutura do polimorfo (Fig. 4.3c). Note-se nesta última figura a presença do poro com abertura formada por 12 O que dá origem aos canais lineares e ao tortuoso da zeólita β .

Na Fig. 4.4 são mostradas as dimensões dos canais lineares (Fig. 4.4a) e do tortuoso (Fig. 4.4c), bem como a porção da estrutura tetraédrica que define o canal linear (Fig. 4.4b). É importante aqui notar que as dimensões de tais canais (todos com aberturas formadas por 12 O) classificam a zeólita β como uma zeólita de poro grande ^[3], a qual não possui, ao contrário da zeólita Y, quaisquer cavidades, mas apenas um sistema tridimensional de canais interconectados, o que lhe confere particulares propriedades de adsorção ^[7].

Fig. 4.3: Unidades sucessivas de construção da zeólita β (ver texto) ^[7].

A Fig. 4.5, por fim, mostra um modelo de "baixa resolução" para o arranjo interpenetrante de canais da zeólita β ^[8], ilustrando a disposição tridimensional dos poros de 12 O e indicando como a falha de empilhamento das diversas camadas pode ser compatível como uma grande facilidade difusional nos canais e, portanto, com uma alta capacidade de adsorção.

É interessante aqui comparar as dimensões dos poros das zeólitas descritas (Y e β) com os tamanhos típicos de algumas moléculas importantes do ponto de vista prático; entre os hidrocarbonetos, por exemplo, o metano, o ciclo-hexano e o benzeno apresentam diâmetros cinéticos iguais a 3,8 Å, 6,0 Å e 5,7 Å, respectivamente; o cátion Na^+ , por sua vez, apresenta um raio iônico inferior a 2 Å. Dessa forma, dimensões de poro zeolítico da ordem de 7 Å, como é o caso das zeólitas Y e β , são de fato suficientemente grandes para permitir a difusão de larga variedade de substâncias ^[3].

Fig. 4.4: Sistema de canais da zeólita β . (a) Abertura no canal linear; (b) porção da estrutura tetraédrica que define o canal linear; (c) abertura no canal tortuoso ^[7].

A zeólita β , analogamente a outras zeólitas com alto teor de silício ^[3], é normalmente sintetizada na presença de uma base orgânica cujo cátion é o Tetra-Etil-Amônio (TEA), denominado "direcionador" da zeólita; a fórmula estrutural plana dessa molécula está esquematizada na Fig. 4.6. O papel de tal substância é, como o nome indica, atuar como um "molde", controlando a geometria das unidades tetraédricas que servirão para construir o particular tipo de estrutura desejado. Um problema prático que surge para a zeólita β é o alto preço do direcionador TEA, o que se torna um fator limitante para a utilização comercial de tal zeólita como catalisador.

Fig. 4.5: Esquema do arranjo interpenetrante de canais para a estrutura da zeólita β ^[8].

Fig. 4.6: Fórmula estrutural plana do TEA.

Normalmente a zeólita β é sintetizada na forma sódica, analogamente à zeólita Y, e é necessário realizar um processo de troca indireta para obtê-la na sua forma ácida ($\text{H}\beta$). Entretanto, devido à presença do TEA nos canais da zeólita, realiza-se anteriormente à troca iônica uma calcinação prévia (em torno de 500°C) que visa remover o direcionador da estrutura zeolítica e facilitar o processo de troca do íon Na^+ pelo cátion amônio. Assim o procedimento tradicional de obtenção da $\text{H}\beta$ consiste nos seguintes passos: (1) calcinação para remoção do TEA; (2) troca iônica (ou uma série de trocas sucessivas) com uma solução de sal de amônio (por exemplo acetato de amônio) para substituir o Na^+ pelo NH_4^+ na estrutura zeolítica; (3) calcinação para eliminar a amônia, obtendo-se finalmente a forma protônica da zeólita β . Tais passos estão esquematizados na Fig. 4.7.

Fig. 4.7: Esquema do processo de conversão da Na β em sua forma protônica.

4.4) Caracterização por RMN:

São muitas as técnicas de caracterização de zeólitas, indo desde medidas de propriedades químicas como atividade catalítica e capacidade de adsorção até os mais sofisticados tipos de espectroscopia, tais como difração de raios X, espectroscopia IV e espectroscopia RMN. De todos esses métodos, enquanto a difração de raios X mostra-se decisiva da determinação da formação da estrutura cristalina da zeólita, a espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN se constitui numa poderosa técnica de investigação detalhada da estrutura zeolítica, sendo capaz de acompanhar quaisquer processos de modificação que ocorram em virtude dos tratamentos efetuados com a zeólita. Para isso, utiliza-se não só RMN de ^{29}Si e ^{27}Al (os dois principais constituintes da rede) mas também RMN de outros núcleos presentes na zeólita, tais como ^1H , ^{13}C e cátions de compensação.

4.4.1) RMN de ^{29}Si :

O ^{29}Si é um núcleo com spin 1/2 e abundância natural de 4,67%, largamente utilizado na caracterização de alumino-silicatos e zeólitas. Nestes materiais o ^{29}Si apresenta um longo tempo de relaxação longitudinal, devido à sua fraca interação dipolar com outros núcleos presentes ^[1], de modo que os experimentos de espectroscopia de alta resolução por RMN tornam-se extremamente longos, com o fim de se obter uma boa relação Sinal/Ruído.

Os espectros de RMN de ^{29}Si obtidos apenas com MAS (Rotação em torno do Ângulo Mágico) identificam facilmente os átomos de silício em deslocamentos químicos que dependem da sua segunda esfera de coordenação (a primeira esfera é igual para todos os átomos, ou seja, constituída de 4 átomos de O). Utilizando a notação Si($n\text{Al}$), n variando de 0 a 4, para representar um átomo de silício que é ligado via pontes de O a n átomos de Al (e conseqüentemente a (4- n) átomos de silício), temos as seguintes faixas aproximadas de variação dos deslocamentos químicos para cada uma dessas espécies, sendo os desvios medidos em ppm em relação ao Tetra-Metil-Silano (TMS) ^[1]:

Si(0Al): -100 ↔ -115	Si(1Al): -95 ↔ -105
Si(2Al): -90 ↔ -100	Si(3Al): -85 ↔ -95
Si(4Al): -80 ↔ -90	

Assim, um espectro de RMN de ^{29}Si tem o aspecto mostrado na Fig. 4.8, onde podem ser identificadas facilmente as linhas de $\text{Si}(n\text{Al})$, a despeito de alguma superposição entre elas. Eventualmente, em zeólitas com alto teor de silício, a linha $\text{Si}(0\text{Al})$ aparece desdobrada em multipletos, evidenciando a presença de sítios cristalográficos não equivalentes na estrutura ^[1]. No caso de um espectro bem resolvido, podemos fazer a deconvolução das linhas e obter as intensidades (áreas) de cada uma delas separadamente; como a intensidade de cada linha é proporcional ao número de núcleos com o correspondente deslocamento químico, podemos inferir a quantidade de átomos de silício ligados a n átomos de alumínio. Entretanto, se a regra de Loewenstein é válida, as ligações Al—O—Al são proibidas, de modo que a segunda esfera de coordenação de qualquer átomo de Al é sempre do tipo $\text{Al}(4\text{Si})$. Assim, cada ligação Si—O—Al numa unidade $\text{Si}(n\text{Al})$ incorpora $1/4$ de um átomo de Al e a unidade inteira $n/4$, de modo que a relação Si/Al na rede zeolítica pode ser calculada pela expressão ^[1]:

$$(4.1) \quad \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 (n/4) I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

onde o numerador corresponde ao número total de átomos de Si e o denominador à soma das quantidades de átomos de Al calculadas para cada unidade $\text{Si}(n\text{Al})$. Dessa forma, os espectros de RMN de ^{29}Si com MAS se constituem num método interessante para o acompanhamento de processos de desaluminação de zeólitas, mostrando a eficiência do processo de retirada de Al da rede zeolítica. Além disso o valor fornecido por 4.1, que corresponde à razão Si/Al reticular, pode ser comparado com a razão Si/Al global, determinada por análise química, mostrando a quantidade de Al extra-reticular presente na zeólita ^[4].

Fig. 4.8: Espectro típico de RMN de ^{29}Si , mostrando as posições das linhas de $\text{Si}(n\text{Al})$.

A utilização da técnica de Polarização Cruzada via núcleos de ^1H (CP), aliada à técnica MAS, permite a obtenção de espectros de RMN de alta resolução de ^{29}Si onde são evidenciados os átomos de Si ligados mais proximamente a átomos de H. Este procedimento é útil para a determinação da ocorrência de defeitos na rede zeolítica ao longo do processo de desaluminação, onde os vazios deixados pelos átomos de Al não são totalmente preenchidos por átomos de Si, e ocorre a formação dos chamados "ninhos de hidroxilas" [4]; na linguagem da Fig. 4.2 isso corresponde à interrupção do processo no seu primeiro estágio. Em virtude desses defeitos surgem átomos de silício com ligações do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_2(\text{SiOH})_2$, os quais, num espectro de RMN, aparecem em deslocamentos químicos que podem coincidir com $\text{Si}(1\text{Al})$ e $\text{Si}(2\text{Al})$, respectivamente [4,9]. Assim, a comparação das intensidades de tais linhas medidas num espectro com MAS e com CP/MAS revela a existência desse tipo de defeitos, e permite que se conclua em quais etapas o processo de incorporação de átomos de Si nos vazios deixados por átomos de Al é mais deficiente, embora deva ser notado que os espectros obtidos com CP não são por si próprios quantitativos, já que o fator de aumento de intensidade de cada linha, que depende da magnitude da interação dipolar entre o ^{29}Si e o ^1H , não é conhecido.

4.4.2) RMN de ^{27}Al :

O núcleo de ^{27}Al é um núcleo com spin 5/2 (portanto quadrupolar) e abundância natural de 100%. Por ser quadrupolar, apresenta um tempo de relaxação longitudinal curto, o que permite a realização de experimentos com grande número de aquisições em pouco tempo; entretanto, como foi discutido em Capítulos anteriores, os espectros de RMN aparecem alargados devido à existência da interação quadrupolar, cujos termos de segunda ordem não são eliminados por MAS. Tais efeitos são inversamente proporcionais ao campo aplicado, de modo que, para se obterem bons espectros de RMN de ^{27}Al , deve-se trabalhar em altos campos magnéticos. No caso de baixos campos (por exemplo, da ordem de 2T), as linhas apresentam-se extremamente largas, com larguras estáticas da ordem de alguns kHz, as quais são reduzidas a aproximadamente 1/4 do seu valor original por MAS em alta frequência [1]; assim, nestes casos é muito difícil a obtenção de espectros bem resolvidos para o ^{27}Al .

Em zeólitas, são esperadas duas linhas de RMN de ^{27}Al , uma correspondendo à coordenação tetraédrica dos átomos de Al na rede zeolítica e a outra correspondendo aos átomos de Al extra-reticulares, os quais normalmente aparecem ligados a moléculas de água, formando complexos com coordenação octaédrica [1]. Os processos utilizados para melhor observação dessas linhas consistem em hidratar a zeólita e/ou tratá-la com Acetil-Acetona (ACAC); o primeiro processo aumenta a simetria dos sítios tetraédricos, enquanto que o segundo aumenta a simetria dos sítios octaédricos, através da complexação dos Al extra-estruturais com a ACAC, reduzindo portanto a interação quadrupolar com os gradientes de campo elétrico externos e permitindo a observação das linhas correspondentes [1,9]. Nos casos de campo baixo, os processos de hidratação e impregnação com ACAC são decisivos para a observação de algum sinal de RMN, em especial no que diz respeito aos sítios octaédricos, os quais, por corresponderem a átomos de Al fora da rede, se constituem em ambientes de baixa ou nenhuma simetria.

A Fig. 4.9 indica um espectro típico de RMN de ^{27}Al em campo alto, mostrando as linhas tetraédrica e octaédrica nos seus deslocamentos químicos esperados, em torno de 60 e 0 ppm, respectivamente, em relação ao complexo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Espectros desse tipo também são úteis no acompanhamento dos processos de desaluminação, uma vez que revelam, em cada fase do processo, a quantidade de alumínio estruturais e extra-estruturais presentes na zeólita.

Fig. 4.9: Espectro típico de RMN de ^{27}Al , mostrando as linhas tetraédrica e octaédrica.

4.4.3) RMN de outros núcleos:

Dois outros núcleos que são usados como "sondas" de RMN em zeólitas são o ^{13}C (spin 1/2, abundância natural de 1,1%) e o ^{23}Na (spin 3/2, abundância natural de 100%). A partir dos espectros de RMN obtidos com tais núcleos pode-se, por exemplo, acompanhar os processos envolvidos na obtenção da forma protônica da zeólita β a partir da sua forma sódica (ver Fig. 4.7). Os espectros de RMN de ^{13}C (obtidos com MAS e DEC com ^1H) permitem que se acompanhe a eficiência da remoção do direcionador da estrutura zeolítica, bem como a verificação do surgimento de novas fases carbonosas dentro da zeólita, resíduos da calcinação, às quais dá-se o nome genérico de "coque". Por sua vez, os

espectros obtidos com ^{23}Na (com MAS) permitem a avaliação da eficiência da troca iônica, que tem por objetivo remover os íons Na^+ da rede da zeólita; para tais espectros valem as mesmas observações feitas anteriormente para o ^{27}Al a respeito da baixa resolução obtida, uma vez que o ^{23}Na é também um núcleo quadrupolar.

REFERÊNCIAS

- [1]Klinowski, J.; *Progress in NMR Spectroscopy*; **16**, 237, (1984).
- [2]Fyfe, C. A.; "Solid State NMR for Chemists"; Canada, C.F.C Press, 1983.
- [3]Gianneto, G. P.; "Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales"; Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- [4]Sobrinho, E. V.; "Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício obtida por Desaluminação em Série", PPGEQ-UFSCar, São Carlos, 1993. (Dissertação de Mestrado.)
- [5]Perez-Pariente, J.; Sanz, J.; Fornés, V.; Corma, A.; *Journal of Catalysis*; **124**, 217, (1990).
- [6]Kiricsi, I.; Pazzuconi, G.; Parker, W. O.; Jr, R. Millini; Perego, C.; Bellussi, G.; *J. Phys. Chem.*; **98**, 4627, (1994).
- [7]Higgins, J. B.; La Pierre, R. B.; Sehlenker, J. R.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J.; *Zeolites*; **8**, 446, (1988).
- [8]Newsan, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; Gruyter, C. B.; *Proc. R. Soc. Lond.*; **420**, 375, (1988).
- [9]Engelhardt, G.; Michel, D.; "High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites"; Londres, John Wiley & Sons, 1987.

CAPÍTULO 5

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1) Amostras analisadas:

Todas as zeólitas por nós utilizadas neste estudo foram obtidas junto ao Grupo de Zeólitas do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, constituindo diversas etapas de trabalho dos integrantes de tal grupo de pesquisa. Lá foram feitas as sínteses (exceto das amostras comerciais), os processos de modificação (tratamentos hidrotérmicos, trocas iônicas, calcinações, etc) e as caracterizações preliminares, tudo integralmente desenvolvido por seus membros. Detalhes sobre tais trabalhos podem ser encontrados nas publicações do Grupo, algumas já divulgadas ^[1], outras em processo de conclusão (principalmente no que se refere à zeólita β) ^[13].

5.1.1) Zeólita Y:

Para o estudo do processo de desaluminação da zeólita Y utilizamos as amostras citadas no esquema da Fig. 5.1 ("desaluminação cíclica por tratamentos combinados", como discutido no Capítulo anterior); os detalhes de tais tratamentos são descritos em ^[1]. Aqui vamos nos limitar a descrever sucintamente as suas características gerais.

-Troca Iônica:

A amostra a partir da qual foram executados todos os tratamentos foi uma zeólita Y comercial na forma sódica, denominada NaY. O primeiro passo no processo de desaluminação cíclica foi submeter tal zeólita a uma troca iônica com o cátion amônio, a fim de posteriormente obter a zeólita na forma ácida. O processo de troca iônica foi feito com adição contínua de uma solução de NH_4Cl (a 60°C) sobre uma torta de NaY, sendo a razão $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ mantida igual a 10. Após todos os tratamentos descritos a seguir, as amostras foram mais uma vez submetidas a trocas iônicas com NH_4Cl , a fim de manter o teor de sódio num nível mínimo.

-Tratamento Hidrotérmico:

Os tratamentos hidrotérmicos foram realizados com o fim de se obterem as zeólitas na sua forma ultra-estável. Assim, as amostras denominadas USY1, USY2 e USY3 ("Ultra Stábil Y") são aquelas cujo último tratamento foi o hidrotérmico, cada uma tomando parte de um ciclo, como indicado na Fig. 5.1. Foi utilizado vapor de água super-aquecido (temperatura de 200°C) e os

tratamentos foram realizados à temperatura de 650°C e sob pressão atmosférica, com duração de 90 minutos.

Fig. 5.1: Esquema de tratamentos no processo de desaluminação cíclica da zeólita Y.

-Lixiviação Ácida:

As lixiviações ácidas constituíram o último passo do tratamento combinado, tendo por objetivo a remoção dos átomos de alumínio extra-estruturais produzidos em decorrência da desaluminação hidrotérmica. Foram realizadas através do tratamento de uma suspensão contendo a zeólita com solução de ácido sulfúrico a 70°C por 30 min. A concentração da solução ácida foi controlada de modo a se obterem os pH's desejados em cada etapa, os quais foram escolhidos de forma que não houvesse ataque à rede cristalina. As amostras cujo último tratamento foi uma lixiviação ácida foram denominadas ADZ1, ADZ2 e ADZ3 ("Acidic Dealuminated Zeolite"), cada uma referente a um ciclo. Os pH's utilizados em cada etapa foram 2,5 (ADZ1), 2,0 (ADZ2) e 1,5 (ADZ3).

Recebemos portanto amostras representativas de cada uma das fases de tais tratamentos e executamos os experimentos de obtenção dos espectros de alta resolução por RMN a fim de caracterizá-las. Os espectros de ^{29}Si foram obtidos sem qualquer tratamento subsequente, enquanto que para a obtenção dos espectros de ^{27}Al efetuamos hidratação e impregnação com ACAC adicionais com o fim de obter espectros melhor resolvidos; tais tratamentos foram feitos por imersão de aproximadamente 0,5 g de zeólita num volume de 5 ml de líquido (água destilada ou ACAC pura).

5.1.2) Zeólita β :

Com relação à zeólita β , nosso objetivo foi acompanhar as trocas iônicas e calcinações, avaliando os efeitos de tais tratamentos sobre os teores de sódio e de TEA (direcionador) da amostra original. Mais uma vez a amostra "mãe" foi uma zeólita comercial na forma sódica (à qual demos o nome genérico de BETA); paralelamente efetuamos algumas medidas, para efeito de comparação, com uma zeólita sintetizada em laboratório (denominada ZB50-02). As amostras obtidas a partir de BETA unicamente após trocas iônicas foram denominadas ZBP3 e ZBP4, cada uma referente a uma etapa do processo (1 e 2 trocas, respectivamente). Por sua vez, a amostra obtida a partir de BETA após a calcinação foi denominada ZBP5, enquanto que as obtidas a partir dessa última após duas trocas iônicas sucessivas foram denominadas ZBP1 e ZBP2 respectivamente. Na Fig. 5.2 estão indicadas esquematicamente as etapas dos tratamentos realizados. A seguir fornecemos as características gerais de tais tratamentos.

-Troca Iônica:

Foi efetuada a troca iônica da amostra na forma sódica (BETA ou ZBP5) com uma solução de Acetato de Amônio de concentração 2N à temperatura de 80°C, com o fim de se obter uma zeólita na forma amoniacal, a qual, após calcinação, fornece a zeólita na forma ácida. Foi utilizada a razão de 20 ml de solução para cada grama de zeólita e o tempo de tratamento foi de 4h.

-Calcinação:

A amostra BETA foi calcinada em uma temperatura final de 500°C, segundo uma taxa de aquecimento de 5 °C/min; o tempo total de tratamento foi de 13h, sendo 4h em atmosfera de N₂ e 9h em atmosfera de ar sintético, com uma vazão em ambos os casos de 50ml de gás por minuto e por grama de zeólita. O objetivo dessa calcinação, a partir da qual foram obtidas as amostras ZBP5, ZBP1 e ZBP2, foi remover o direcionador (TEA) da amostra BETA; após as trocas iônicas outra calcinação deve ser feita para obter a zeólita na sua forma ácida (eliminação de amônia) ^[2].

As amostras analisadas por RMN de alta resolução em sólidos constituíram portanto os resultados de cada etapa dos tratamentos acima descritos. Tanto os espectros de ¹³C quanto os de ²³Na foram obtidos sem nenhum tratamento subsequente com as amostras adquiridas.

Fig. 5.2: Esquema de tratamentos para obtenção da forma protônica da zeólita β a partir de sua forma sódica.

5.2) Espectrômetro de RMN de Alta Resolução em Sólidos:

Para a obtenção dos espectros de RMN de alta resolução em sólidos, com utilização das técnicas de MAS, DEC e CP, utilizamos um espectrômetro totalmente montado em nosso laboratório, o qual passamos a descrever de forma sucinta e geral, sem nos ater aos detalhes técnicos de cada componente. Uma descrição detalhada de tal espectrômetro pode ser encontrada em ^[3,4] e discussões gerais sobre instrumentação para experimentos de RMN são encontradas em ^[5,6].

5.2.1) Principais Componentes:

O espectrômetro utilizado realiza experimentos de RMN pulsado (com controle de amplitude, duração e fase dos pulsos) e de dupla ressonância (DEC e CP), acoplado com um sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico; outras potencialidades de tal espectrômetro (não utilizadas neste trabalho e portanto não discutidas) são as medidas de tempos de relaxação transversal e longitudinal, com possibilidade de variação da temperatura da amostra de -120°C a 160°C.

Na Fig. 5.3 está apresentado o diagrama de blocos do espectrômetro, mostrando os seus principais componentes, os quais passamos agora a descrever separadamente.

Fig. 5.3: Diagrama de blocos do espectrômetro ^[3].

O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor de 1,99T da Oxford Instruments, modelo 85/310HR; com tal campo a frequência de ressonância do núcleo de ^1H (a maior possível) fica em torno de 85MHz, enquanto que as frequências de ressonância dos núcleos de ^{13}C e ^{29}Si , por exemplo, ficam em torno de 21MHz e 16,8MHz, respectivamente. Esse magneto possui uma estabilidade de campo de 0,1 ppm/hora e uma homogeneidade de campo de 0,25 ppm numa esfera de 20mm de diâmetro. A homogeneização do campo é garantida por intermédio de 7 bobinas supercondutoras e 15 bobinas à temperatura ambiente, propiciando as diversas ordens de correção necessárias.

Todo o funcionamento do espectrômetro é controlado por um software denominado MacNMR, executado por um computador Macintosh IIfx; a interface entre tal o computador e os outros equipamentos é feita por um sistema denominado LIBRA, da TecMag. Basicamente, o LIBRA é constituído de um Gerador de Eventos, que promove o controle de toda a sequência de pulsos

(inclusive controle da duração e fase de tais pulsos) e intervalos de tempo envolvidos no experimento, e de uma unidade denominada SAKIT (digitalizador e "averager"), que é responsável pela amostragem, digitalização e soma dos sinais provenientes do sistema de recepção.

Os sintetizadores que geram as rádio-frequências (RF) para o experimento de RMN são: um Wavetek, modelo 5120A, para baixa frequência (LF), responsável pela excitação dos núcleos que se deseja observar (^{13}C , ^{29}Si , etc); e um PTS 300, para alta frequência (HF), responsável pela excitação do sistema de núcleos abundantes (no nosso caso ^1H) para a execução de experimentos de Dupla Ressonância (DEC e CP).

O transmissor utilizado para HF foi desenvolvido em nosso laboratório [3]; tal transmissor está acoplado a um sistema da TecMag que realiza o controle da duração, fase e amplitude dos pulsos de HF. Além disso, este sistema permite a utilização de sequências especiais de pulsos para a execução de experimentos com Desacoplamento em Banda Larga, a fim de otimizar o desacoplamento nos casos em que a faixa de frequências de ressonância dos núcleos de ^1H é muito grande [4].

O transmissor para LF é um da TecMag, modelo NMRkit. É um transmissor heterodino, que trabalha numa frequência intermediária (IF) fixa, igual a 11,25MHz; seu diagrama de blocos está esquematizado na Fig. 5.4. Ele produz pulsos de RF na frequência de excitação desejada através da "mixagem" da frequência produzida pelo sintetizador com a IF própria; possui, além disso, um "gate control" que produz, a partir de pulsos enviados pelo Gerador de Eventos, sinais de controle que selecionam a fase da IF (0° , 90° , 180° e 270°), controlam a duração dos pulsos de RF e controlam o "on/off" do receptor (ver descrição abaixo). Tanto o transmissor de HF quanto o de LF possuem um conjunto de atenuadores a partir dos quais é feito o controle da amplitude da RF de saída, podendo-se atenuar tais amplitudes em até 80dB em passos de 1dB; tal controle é utilizado para ajustar a intensidade dos pulsos $\pi/2$, da RF de Desacoplamento e dos campos que proverão a Condição de Hartmann-Hahn no caso de experimentos com Polarização Cruzada.

Fig. 5.4: Diagrama de blocos do Transmissor ^[3]. FI = frequência intermediária; FS = frequência do sintetizador; FR = frequência de ressonância desejada.

O receptor e o filtro de áudio também fazem parte do NMRkit, da TecMag; ambos aparecem no esquema da Fig. 5.5, onde estão mostrados os principais componentes do sistema de recepção. O receptor tem seu funcionamento controlado pelo "gate control" do transmissor, o qual sempre o mantém desligado durante a aplicação dos pulsos de alta potência, com um tempo de espera anterior ao pulso fixo em 10 μ s e um posterior que é escolhido pelo experimentador conforme a conveniência; tais intervalos têm por objetivo proteger o sistema de recepção contra saturação e eventuais danos causados pela alta potência da transmissão. O sinal proveniente da sonda é amplificado e é feito então um batimento com a frequência do sintetizador de LF com o objetivo de deslocar a informação recebida para a faixa de IF (trata-se, como se vê, de um receptor heterodino); a seguir, após nova amplificação nessa faixa, é feito o batimento com o sinal de referência de 11,25MHz (emitido pelo transmissor) em fase e quadratura, ocorrendo então uma demodulação para a faixa de áudio (AF). Tal sinal é então submetido a uma filtragem num filtro de áudio da Wavetek, modelo 442, cuja banda de passagem fica a critério do experimentador. Isto feito, temos dois sinais em canais distintos (fase e quadratura) na faixa de áudio, dentro de uma banda pré-determinada, os quais são então enviados ao SAKit para a amostragem, digitalização e soma e, após este, para o MacNMR, onde é feito todo o processamento matemático; um pouco adiante descreveremos brevemente como são feitos os processamentos de sinais (FID's) dentro do MacNMR.

Por fim, restam os amplificadores de potência e pré-amplificadores, os quais são utilizados nas etapas de transmissão e recepção, respectivamente. Na transmissão utilizam-se dois amplificadores, um DOTY para HF e um ENI, modelo 3100L, para LF, ambos de 50W, colocados imediatamente antes da sonda. Na recepção é utilizado um pré-amplificador DOTY, colocado imediatamente após a sonda, o qual possui baixa figura de ruído (1dB) e um ganho nominal de 31dB.

Fig. 5.5: Diagrama de blocos do Reptor ^[3].

5.2.2) Sonda de Dupla Ressonância:

Basicamente, o circuito de RF utilizado para os experimentos de dupla ressonância consistem da associação de dois circuitos de RMN simples. Um circuito deste último tipo está esquematizado na Fig. 5.6; trata-se, como se vê, de um circuito ressonante, o qual deve estar sintonizado na frequência de excitação e com uma impedância casada com a dos demais equipamentos de RF utilizados (normalmente 50Ω), de modo a evitar potência refletida e maximizar a absorção de potência por parte de seus componentes. A bobina, indicada por L , é o componente destinado a absorver a potência da RF de excitação, no interior da qual é colocada a amostra a ser analisada. Os capacitores indicados por C_S e C_P são colocados respectivamente em série e em paralelo com L , e têm por função básica controlar a impedância (predominantemente C_S) e a frequência de ressonância (predominantemente C_P) do circuito. Sendo conhecidas a indutância L e o fator de qualidade Q da bobina (determinados experimentalmente), a impedância de entrada ($R_0 = 50\Omega$) e a frequência de ressonância desejada ω , pode-se determinar os valores das capacitâncias a serem utilizadas pelas expressões ^[3]:

$$(5.1) \quad C_S = [(Q\omega L - R_0)R_0\omega^2]^{-1/2}$$

$$(5.2) \quad C_P = \frac{QR_0\omega C_S - 1}{QR_0\omega^3 C_S L}$$

Fig. 5.6: Circuito de RF básico ^[3].

No caso de um experimento de RMN dupla, é necessária a utilização de um circuito que possua dois ramos independentes, de modo que permita a excitação da amostra em duas frequências distintas, no nosso caso sempre bem diferentes, uma na região de altas frequências (HF, em torno de 85MHz para o ^1H) e a outra na região de baixas frequências (LF, entre 15 e 40MHz para os núcleos mais comuns). Tal circuito deve possuir as propriedades de não produzir onda refletida, não permitir a passagem de RF de um ramo para o outro (para evitar o envio de potência de RF na entrada do receptor ou do amplificador de potência) e permitir a sintonia das duas frequências independentemente.

Uma das formas de se conseguir um circuito com uma única bobina com os dois ramos desacoplados é utilizando a propriedade de transformação de impedância das linhas de quarto de onda ^[5] (cabos coaxiais com comprimento igual a $\lambda/4$, sendo λ o comprimento de onda da RF em consideração):

$$(5.3) \quad Z_0^2 = Z_E \cdot Z_S$$

onde Z_0 é a impedância característica da linha (tipicamente 50Ω), Z_E a impedância de entrada da linha e Z_S a impedância de saída. Assim, com $Z_0 = 50\Omega$ e $Z_E = 10\Omega$, por exemplo, teremos um transformador de impedância na razão de 1:25.

Consideremos portanto o circuito esquematizado na Fig. 5.7, onde os cabos $\lambda/4$ são sintonizados para HF (o que significa uma montagem mais compacta). Para HF, o cabo curto-circuitado ao terra apresenta uma alta impedância na sua entrada (ponto B), enquanto que o aberto apresenta uma baixa impedância no ponto A, o qual se comporta como se estivesse curto-circuitado ao terra. Assim, o ramo de HF comporta-se como o circuito de RF simples descrito anteriormente (Fig. 5.6), uma vez que a HF não "enxerga" o ramo de LF. Simultaneamente, no ramo de LF ocorre um efeito contrário, já que as linhas $\lambda/4$ não estão sintonizadas para LF; em tal caso o ponto A representa um ponto de alta impedância e o ponto B um curto-circuito ao terra, de modo que a LF

também não "enxerga" o ramo de HF, e o ramo de LF também torna-se análogo ao circuito da Fig. 5.6.

Fig. 5.7: Circuito de RF para experimentos de Dupla Ressonância, com apenas uma bobina^[3].

Obviamente na prática não ocorre um desacoplamento completo entre os dois ramos, e outras alternativas podem ser tentadas em substituição aos cabos $\lambda/4$, como a utilização de filtros de rejeição para LF no ponto B e para HF no ponto A, construídos com circuitos LC devidamente sintonizados. Entretanto a idéia fundamental de todas as montagens utilizadas é a do circuito descrito na Fig. 5.7, ou seja, com a presença de dois ramos cujas frequências e impedâncias podem ser sintonizadas através dos capacitores em série e paralelo com L e cuja independência deve ser conseguida a partir de elementos colocados nos pontos A e B que se comportem fundamentalmente como isoladores dos dois ramos; tais elementos podem ser constituídos de parâmetros discretos (capacitores, indutores) ou de parâmetros distribuídos (cabos $\lambda/4$). A sonda que utilizamos em nossos experimentos é uma sonda de dupla ressonância da DOTY, cuja descrição detalhada pode ser encontrada em ^[7]; ela possui um circuito de RF com dois ramos como o descrito anteriormente, mas o isolamento entre os canais de HF e LF é conseguido com uma combinação de circuito de parâmetros discretos para LF e de parâmetros distribuídos para HF. Tal sonda faz parte de um "Cabeçote de RMN Dupla e MAS", construído pela DOTY, o qual permite a realização de experimentos de RMN de alta resolução para uma enorme variedade de núcleos atômicos, com CP, DEC e MAS (o sistema de rotação da amostra será descrito posteriormente).

A sintonia da sonda nas duas frequências de trabalho é feita através do processo chamado "sintonia por reflexão", esquematizado na Fig. 5.8; é utilizado um divisor de potência da Minicircuits, modelo PSC2-1, o qual possui a propriedade de isolar as portas A e B ($\sim 30\text{dB}$) quando se introduz uma

impedância de 50Ω em sua porta S. Assim, injeta-se na porta A o sinal da RF de interesse (LF ou HF), proveniente do sintetizador, e na porta S conecta-se o circuito a ser sintonizado (ramo de LF ou de HF); a porta B é conectada a um osciloscópio devidamente terminado em 50Ω , medindo-se o nível de RF que chega em tal ponto. A seguir variam-se as capacitâncias C_S e C_P (correspondentes a LF ou HF) até que o nível na tela do osciloscópio seja mínimo, o que significa que a sonda apresenta uma impedância de 50Ω na frequência do sinal desejado. Dessa forma são sintonizados independentemente os canais de LF e de HF e pode ser verificado o desacoplamento entre ambos, pois se estivermos sintonizando o canal de LF os capacitores de sintonia de HF não deverão exercer qualquer influência no processo e vice-versa.

Fig. 5.8: Esquema do processo de sintonia da sonda de dupla ressonância ^[3].

O cabeçote de dupla ressonância é conectado ao espectrômetro segundo o esquema da Fig. 5.9. Nas conexões são utilizados cabos coaxiais blindados, linhas de quarto de onda e sistemas de n pares de diodos cruzados conectados em série. Este último elemento possui a propriedade de só permitir a passagem de corrente elétrica em qualquer sentido quando a voltagem apresenta magnitude superior a um valor definido (por exemplo $0,7V$ para diodos de silício); assim, tal sistema atua como um interruptor, ligado para sinais elevados de qualquer polaridade e desligado para sinais pequenos de qualquer polaridade ^[5].

O ramo de HF é constituído do transmissor e amplificador de potência já descritos, dois filtros passa-alta, um sistema de n pares de diodos cruzados em série no circuito e um cabo $\lambda/4$ para LF aberto. Todos esses elementos são conectados em série à entrada do canal de HF do cabeçote.

Fig. 5.9: Diagrama de blocos da conexão do cabeçote ao espectrômetro [12].

O ramo de excitação em LF consiste do transmissor e amplificador de alta potência já descritos, um filtro passa-baixa e um sistema de n pares de diodos cruzados, todos conectados em série à entrada do canal de LF do cabeçote segundo a linha 1 da figura.

O ramo de detecção em LF (representado pela linha 2 da Fig. 5.9) apresenta em primeiro lugar um cabo $\lambda/4$ para LF terminando em um sistema de n pares de diodos cruzados ligados ao terra; tal elemento tem por função desacoplar os ramos de excitação e detecção em LF, utilizando o fato de que o sinal de excitação apresenta intensidade muito maior do que o fraco sinal induzido na bobina pelo sistema de núcleos excitados; assim, o sinal proveniente do amplificador de potência vê na linha 2 um ponto de alta impedância, o que não ocorre para o sinal proveniente da sonda. Após tal cabo, seguem-se um filtro passa-baixa para LF e de rejeição para HF, um pré-amplificador banda larga da DOTY (já citado anteriormente), outro filtro passa-baixa para LF e de rejeição para HF, um amplificador sintonizado (passa-banda centrado em LF e de rejeição para HF), mais um filtro idêntico ao anterior e por fim o receptor.

A utilização de todos esses elementos de filtragem para HF é necessária devido ao fato de que, quando se trabalha em dupla ressonância com alta potência, como é o caso do DEC, não ocorre um efetivo isolamento entre os canais de HF e LF da sonda, de modo que a passagem de sinais de alta potência de HF pelo ramo de detecção, com consequente saturação ou deterioração do receptor, torna-se possível. Mesmo com todos esses elementos de proteção, entretanto, não se pode utilizar potências de DEC superiores a aproximadamente 50W sem introduzir ruído no canal de detecção, o que se deve não só ao limitado isolamento entre os canais mas também à figura de ruído do amplificador de potência utilizado para HF.

Outras montagens podem ser utilizadas para a instalação do cabeçote no espectrômetro, com a utilização de outros componentes para aperfeiçoar os processos de excitação e detecção; entretanto a topologia básica usada em nossos experimentos foi esta apresentada acima. Em particular, nos experimentos de RMN simples (sem DEC e CP) os filtros de rejeição para HF, juntamente com o amplificador sintonizado, podem ser removidos sem ocorrer prejuízo nos resultados obtidos.

5.2.3) Sistema de Rotação da Amostra:

O sistema de rotação utilizado em nossos experimentos para a obtenção de espectros de alta resolução com MAS faz parte do Cabeçote de RMN Dupla e MAS, adquirido junto à DOTY; uma descrição detalhada de tal sistema pode ser encontrada em ^[7].

O princípio básico de funcionamento do rotor está esquematizado na Fig. 5.10; trata-se de um rotor propulsionado por gás (N_2 ou ar comprimido) e sustentado por um mancal aerostático. As aletas são impulsionadas pela obstrução do jato de gás produzido em alta velocidade por bocais alimentados por gás a alta pressão; a sustentação do rotor é conseguida também através de jatos de ar, os quais formam um colchão de ar em torno dele, que serve de lubrificante entre o rotor e a estrutura que contém os bocais bocais, chamada de "stator". Além disso, esses jatos de ar servem para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior.

A alimentação de tal sistema (no caso de ser usado ar comprimido) é feita através de compressores de ar que não usam óleo; o circuito de alimentação possui componentes capazes de secar a água e filtrar as partículas contidas no ar, já que tais impurezas podem afetar perigosamente o funcionamento do rotor. Além disso, há um regulador de pressão que é utilizado para o controle manual da velocidade de rotação, através de uma válvula giratória. A leitura da frequência de rotação é feita por meio de um frequencímetro conectado a um sistema de medida triboelétrica ou óptica ^[3]; por meio de tal sistema pode-se fazer o rotor chegar até frequências da ordem de 3kHz, com grande estabilidade. (Um fator

fundamental para se conseguir uma alta rotação é o empacotamento da amostra dentro do rotor, o qual deve ser o mais simétrico e compacto possível.) Além de prover o ar comprimido necessário para a rotação da amostra, o sistema de alimentação fornece também uma saída de ar comprimido para a ventilação da sonda, o que é fundamental quando se trabalha com altas potências de DEC, já que ocorre um aquecimento prejudicial ao sistema.

Fig. 5.10: Princípio de propulsão do rotor ^[3].

Os rotores por nós utilizados foram adquiridos também junto à DOTY; eles apresentam um volume de 250 ou 350 μl e podem ser constituídos de safira ou zircônia. No caso de medidas que envolvem ^{27}Al optamos pelos rotores de zircônia uma vez que a safira é um composto que contém alumínio em sua estrutura, o que introduziria sinais indesejados no sistema de detecção; nas medidas envolvendo outros núcleos utilizamos indistintamente os rotores de safira ou de zircônia. As tampas dos rotores (onde ficam instaladas as aletas) são feitas de Vespel (material constituído basicamente por H, C e O) ou de Kel-f (constituído por F, C e Cl) ^[7].

O ajuste do ângulo mágico é feito através de um sistema de engrenagens que permite que se varie a inclinação do eixo do rotor em relação à direção do campo externo, definida pelo eixo do solenóide supercondutor. O ângulo mágico pode ser ajustado com uma precisão de 5% e o processo de calibração envolve a obtenção do espectro de RMN do núcleo quadrupolar ^{79}Br , no composto KBr, através da observação da intensificação dos ecos rotacionais (ou equivalentemente das bandas laterais) quando a orientação da amostra em relação ao campo externo se aproxima do ângulo mágico.

5.2.4) Manipulações Computacionais dos FID's e Espectros:

Conforme já foi descrito anteriormente, o sinal que é observado na tela do computador Macintosh tem forma de um FID ("Free Induction Decay"); para a

obtenção do espectro de RMN é necessária a determinação da Transformada de Fourier (TF) de tal sinal. Antes de se realizar tal transformação, entretanto, procede-se a uma série de manipulações, todas executadas pelo software MacNMR, com o fim de se obter uma melhor resolução espectral e/ou uma melhor relação sinal/ruído (S/R) no espectro final. Passaremos a descrever brevemente cada uma dessas manipulações; detalhes sobre elas podem ser encontrados em ^[9] e uma discussão profunda a respeito do processo de TF discreta pode ser encontrada em ^[10].

-Aquisição do FID e obtenção da TF:

O sinal que chega ao computador proveniente do sistema de amostragem e digitalização do LIBRA é constituído de um conjunto de pontos discretos, cujo tempo de amostragem (δt) é um parâmetro sob controle do experimentador. O número de pontos adquiridos N deve ser escolhido como uma potência de 2, devido ao algoritmo de Transformada Rápida de Fourier (TRF) utilizado pelo MacNMR na obtenção do espectro ^[10]; normalmente fazemos a aquisição com 2048 pontos, mas tal número pode ser aumentado se se tratar de um sinal muito longo no tempo. O produto de N por δt fornece o tempo de aquisição, t_a , do experimento. Para determinar a largura máxima da banda a ser processada pelo computador (ou seja, estabelecendo um filtro digital) no processo de TF, utilizamos o "critério de Nyquist" ^[10], segundo o qual o tempo de amostragem deve ser igual à metade do menor período da onda que se quer representar; assim, dada a máxima frequência que se quer obter no espectro, F , escolhemos $\delta t = 1/2F$, garantindo que todas as ondas terão sua representação correta no domínio das frequências. Outro parâmetro temporal a controle do experimentador é o tempo morto, t_m , que determina o tempo ao fim do qual a amostragem começa após o final do pulso de RF do transmissor; tal intervalo de tempo tem influência direta na informação presente no início do sinal de RMN, a qual é a mais importante, principalmente para os sinais curtos no tempo. Ainda com a presença de t_m , entretanto, o início do sinal sempre fica prejudicado por causa da forte potência utilizada no pulso de excitação.

-Correção da Linha de Base (CLB):

O processo de CLB envolve o cálculo do valor médio dos pontos do final do FID (portanto aqueles com menor variação em amplitude) e sua subtração do FID inteiro. O objetivo de tal processo é eliminar ruído de caráter DC introduzido pelo sistema de amplificação, o qual produziria uma linha estreita de frequência nula no espectro por TF.

-Deslocamento para a Esquerda (DE):

Como dissemos acima, apesar da introdução de um tempo morto t_m no princípio da aquisição, a informação inicial do FID é sempre perdida em virtude

da presença de uma forte saturação proveniente da transmissão que mascara o fraco sinal induzido pelos núcleos. Assim, o espectro obtido por TF apresenta uma violenta deformação na sua linha de base em virtude da presença de tal saturação. Para resolver tal problema, faz-se um deslocamento do início do FID "para a esquerda", de modo que só seja calculada a TF da parte do sinal que é de fato proveniente do sistema de núcleos excitados. A utilização de DE's prejudica obviamente a informação quantitativa dos espectros obtidos, principalmente quando se trata de sinais de alta frequência e rápido amortecimento (linhas largas no espectro), uma vez que as áreas das linhas obtidas por TF são proporcionais ao valor do FID no primeiro ponto considerado, o qual é modificado por DE. Pelo mesmo motivo, são introduzidas diferenças de fase dependentes da frequência entre os diversos sinais de absorção com frequências diferentes. Tal efeito está ilustrado na Fig. 5.11.

Fig. 5.11: Efeito de DE's sobre os erros de fase na detecção do FID: (a) sinais de baixa frequência têm pequena mudança de fase; (b) sinais de alta frequência têm grandes mudanças de fase ^[5].

-Apodização com Função Exponencial Decrescente (AE):

Este procedimento leva em consideração o fato de que a principal parte da informação espectral está contida no começo do FID, enquanto que o ruído da linha de base está uniformemente distribuído ao longo de todo o FID; assim, a razão S/R é muito pior no seu final do que no seu início, de modo que uma diminuição na importância da parte final do FID leva a um aumento da S/R do espectro obtido por TF. Essa "filtragem" artificial é feita multiplicando-se o FID inteiro (processo denominado de apodização) por uma função exponencial decrescente da forma $\exp[-C(\text{Hz})t]$, onde o coeficiente C , medido em Hz, mede o alargamento lorentziano introduzido por tal processo no espectro final. Assim a AE leva a uma melhora na S/R, porém acompanhada de uma perda de resolução que pode ser ou não importante dependendo da largura original da linha em consideração. A multiplicação por uma função do tipo descrito acima será por nós denominada "AE de C Hz".

-Preenchimento com Zeros (PZ):

Este processo corresponde a introduzir, num FID adquirido com N pontos, N pontos suplementares no seu final, todos com amplitude zero. O objetivo do

PZ é calcular a TF com um maior número de pontos sem a necessidade de aumentar o tempo de aquisição, o que certamente levaria a uma aquisição unicamente de ruído, uma vez que toda a informação do FID já estava contida nos N pontos originais. Tal processo não leva a um aumento de resolução do espectro final obtido, mas a uma maior suavidade das linhas, já que ocorre a interpolação de um ponto adicional entre cada par de pontos consecutivos do espectro original [6].

-Correção de Fase:

Podem ocorrer problemas de fase de duas espécies distintas para os diversos sinais de um espectro obtido por TF [5]. A primeira espécie engloba os erros de fase que são independentes da frequência do sinal, e têm sua origem na defasagem sempre existente entre o sinal de referência do sintetizador e o sinal detectado a partir da amostra excitada. A segunda espécie engloba os erros de fase dependentes das frequências dos diversos sinais em consideração, e que podem ter sua origem tanto em desvios temporais ocorridos no começo do FID (por causa de t_m ou dos DE's) quanto na atenuação introduzida pelo filtro de áudio, a qual introduz uma variação de fase nos sinais próximos da sua frequência de corte. O software MacNMR dispõe de recursos para corrigir visualmente qualquer dessas espécies de erros de fase, de modo que o espectro final obtido apareça com linhas puramente de absorção para a parte real e de dispersão para a parte imaginária.

-Deconvolução dos espectros:

Os espectros obtidos por TF podem apresentar suas linhas superpostas, de modo que se torna difícil a identificação de cada uma delas em particular, com determinação de sua largura, posição, amplitude e intensidade; este problema se torna tanto mais grave quanto menor é o campo aplicado, já que os deslocamentos químicos são diretamente proporcionais ao campo. Também para resolver esse problema, utilizamos uma facilidade proporcionada pelo MacNMR, através da execução de simulações (no nosso caso sempre lorentzianas) que permitiram a obtenção dos parâmetros relativos a cada linha dos espectros.

5.3)Obtenção dos Espectros para as Amostras Estudadas:

Nesta seção descrevemos os parâmetros utilizados na obtenção dos espectros de RMN de alta resolução em sólidos para as amostras descritas na primeira parte deste capítulo. Começamos por definir alguns parâmetros ainda não citados:

ν_L e ν_H : frequências de excitação para LF (frequência do núcleo a ser observado) e HF (frequência do núcleo a sofrer DEC ou utilizado para efetuar CP), respectivamente; em todos os experimentos de dupla ressonância utilizamos

$\nu_H = 84,884000$ MHz e ν_L foi escolhida de acordo com a substância usada como referência, sempre procurando manter os sinais observados nas zeólitas na região central da banda espectral, de modo a otimizar o efeito do filtro de áudio.

- f_r : frequência de rotação do rotor; utilizamos $f_r = 3,0$ kHz em todos os experimentos (limite natural do sistema de rotação).

-FA: largura da faixa (banda passante) de saída do filtro de áudio Wavetek; escolhida em cada caso de acordo com a distância entre os sinais observados e a frequência central. Deve ser mantida no menor valor que não prejudique a amplitude nem a fase dos sinais, pois quanto mais aberto o filtro, maior o nível de ruído introduzido.

- t_p : duração do pulso $\pi/2$ de excitação para LF (excitação direta) ou HF (experimentos com CP). Ajustado visualmente, verificando para qual duração do pulso a amplitude inicial do FID é máxima.

- t_r : tempo de repetição do experimento, ou seja, intervalo de tempo decorrido entre as aplicações de dois pulsos $\pi/2$ consecutivos. Deve-se escolher $t_r > 5T_1$, sendo T_1 o tempo de relaxação longitudinal do núcleo considerado, para evitar saturação, ou seja, permitir que a magnetização recupere completamente o seu valor inicial antes da aplicação do próximo pulso $\pi/2$. As escolhas de t_r foram feitas dentro da faixa de valores esperados segundo a literatura, após testes com valores mais altos e/ou mais baixos, para verificar se ocorria modificação na intensidade de alguma das linhas observadas.

- t_c : tempo de contato nos experimentos de polarização cruzada, ou seja, tempo durante o qual é mantido o "spin-locking" para os núcleos abundantes e é satisfeita a condição de Hartmann-Hahn, com transferência de magnetização para os núcleos raros. Escolhido de maneira análoga a t_r .

-NS: número de aquisições ("scans") feitas para a obtenção do espectro final. Este é um parâmetro importante pois determina a duração total do experimento e as intensidades finais dos sinais obtidos. É um fato bem conhecido ^[5] que a relação S/R aumenta com a raiz quadrada de NS, de modo que quanto maior este valor, melhor a natureza do espectro final. As escolhas de NS para os nossos experimentos foram feitas tendo em vista um compromisso entre este fato e a dificuldade prática de se realizar experimentos demasiadamente longos, principalmente devido a uma questão de preservação dos compressores de ar comprimido utilizados. Assim escolhemos NS de forma que o espectro final apresentasse uma relação S/R razoável que permitisse a extração das informações por nós desejadas. Ainda assim a maioria dos experimentos apresentou um tempo total de aproximadamente 24h.

Todos os FID's foram obtidos com $N = 2048$ pontos e com um tempo morto $t_m = 50\mu s$; além disso foram efetuadas manipulações prévias com os FID's, segundo o que foi descrito na seção anterior. Para todos eles efetuamos a Correção da Linha de Base e um Preenchimento com Zeros, de modo que todos os espectros finais foram obtidos com 4096 pontos.

-Espectros de RMN de ^{29}Si com MAS:

A substância utilizada como referência para a determinação dos deslocamentos químicos foi o caulim, cujo espectro apresenta uma linha bem definida posicionada em -91,5 ppm em relação ao Tetra-metil-silano (TMS). O ajuste da duração do pulso $\pi/2$ foi feito com o auxílio do adamantano, substância que fornece um intenso sinal de RMN de ^{13}C com a realização de poucas aquisições. Assim, determinamos a duração do pulso $\pi/2$ para o ^{13}C e então calculamos qual deveria ser a duração correspondente para o ^{29}Si , levando em conta a razão entre o fator giromagnético de tais núcleos, segundo a expressão:

$$(5.4) \quad \gamma_{\text{C}} t_{\text{pC}} = \gamma_{\text{Si}} t_{\text{pSi}}$$

onde utilizamos o fato de que os campos de excitação ($\vec{B}_1$) são os mesmos em ambos os casos, uma vez que foi mantida potência máxima no transmissor de LF.

Os parâmetros utilizados estão listados a seguir e o esquema da sequência de eventos num experimento com MAS está indicado na Fig. 5.12. Para a obtenção dos espectros por TF efetuamos 15 DE's e uma AE de 5Hz.

$$\nu_L = 16,861480 \text{ MHz}$$

$$t_p = 8,23\mu\text{s} \quad \delta t = 83,3\mu\text{s} \quad t_a = 171\text{ms} \quad t_r = 3,0\text{s} + t_a$$

$$\text{FA} = 500\text{Hz}$$

$$\text{NS} = 25000 \text{ aquisições}$$

(Estamos desprezando, no cálculo de t_r , os tempos t_p , t_m e os demais intervalos existentes da ordem de μs , dada a grande diferença entre as suas magnitudes.)

Fig. 5.12: Sequência de eventos num experimento com MAS.

-Espectros de RMN de ^{29}Si com CP/MAS:

A referência para deslocamentos químicos foi feita da mesma forma descrita acima para o caso MAS. O pulso de $\pi/2$ para ^1H foi ajustado a partir do sinal obtido (via CP) com o adamantano. Também com a utilização de tal sinal obtivemos o ajuste da condição de Hartmann-Hahn. Inicialmente determinamos as atenuações nos transmissores de LF e HF para que tal condição fosse satisfeita para o par de núcleos ^1H e ^{13}C , observando o FID obtido com o adamantano e procurando o ponto onde era obtido melhor sinal; encontramos os valores 13dB para HF e 2dB para LF. A seguir, já com o caulim, diminuimos a atenuação no canal de LF até que fosse obtido o melhor sinal na tela do Macintosh, encontrando os valores 13dB e 0dB para o par ^1H e ^{29}Si . Fomos guiados mais uma vez pela razão entre os fatores giromagnéticos do ^{13}C e do ^{29}Si , uma vez que a condição de Hartmann-Hahn:

$$(5.5) \quad \gamma_{\text{C,Si}} B_{\text{1C,Si}} = \gamma_{\text{H}} B_{\text{1H}}$$

implica que $B_{\text{1Si}} \cong (5/4) B_{\text{1C}}$, o que de fato corresponde a uma diferença de aproximadamente 2dB nas atenuações para ^{29}Si e ^{13}C . (Lembremos que uma atenuação de $x\text{dB}$ corresponde a uma campo igual a $10^{-x/20}$ vezes o campo máximo, obtido com atenuação de 0dB.)

Os demais parâmetros utilizados nos experimentos estão listados a seguir e o esquema da sequência de eventos num experimento com CP/MAS está indicado na Fig. 5.13. Note-se que t_r apresenta um valor menor do que nos experimento com MAS, pois agora está envolvida a relaxação longitudinal do ^1H , o qual apresenta um valor de T_1 bem mais curto que o ^{29}Si , devido principalmente à sua grande abundância natural. Para a obtenção dos espectros por TF efetuamos novamente 15 DE's e uma AE de 5Hz.

$$\nu_L = 16,861480 \text{ MHz} \quad \nu_H = 84,884000 \text{ MHz}$$

$$t_p(^1\text{H}) = 4,0\mu\text{s} \quad \delta t = 83,3\mu\text{s} \quad t_a = 171\text{ms}$$

$$t_c = 2,5\text{ms} \quad t_r = 1,0\text{s} + t_a + t_c$$

$$\text{FA} = 600\text{Hz}$$

$$\text{NS} = 25000 \text{ aquisições}$$

Fig. 5.13: Sequência de eventos num experimento com CP/MAS. Os índices x e y nos eventos para HF referem-se à fase dos campos de excitação e "spin-locking", respectivamente.

-Espectros de RMN de ^{27}Al com MAS:

Utilizamos uma solução de sulfato de alumínio como padrão para deslocamentos químicos, uma vez que o espectro de RMN de tal substância é constituído de uma única linha no deslocamento químico correspondente à coordenação octaédrica $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; com a mesma substância foi determinada a duração do pulso $\pi/2$, obtido com potência máxima no canal de LF. Todos os parâmetros utilizados estão listados a seguir e a sequência de eventos é a mesma

da Fig. 5.12. É importante notar que o tempo de repetição agora escolhido é muito menor do que nos experimentos com ^{29}Si , o que decorre do fato de que o ^{27}Al é um núcleo quadrupolar e, portanto, como foi discutido no Capítulo 1, apresenta um mecanismo de relaxação muito mais eficiente e, conseqüentemente um tempo de relaxação longitudinal muito mais curto. Algumas medidas de T_1 para o ^{27}Al no sulfato de alumínio e em zeólitas foram feitas em nosso laboratório e os resultados podem ser encontrados em ^[11]. O filtro de áudio foi mantido bem mais aberto do que nos outros experimentos já descritos, pois agora estamos trabalhando com sinais curtos no tempo (portanto com linhas largas no domínio de frequências, da ordem de centenas de Hz) e uma banda estreita da filtragem pode prejudicar os FID's curtos. Na obtenção dos espectros por TF efetuamos 15 DE's e uma AE de 75Hz.

$$\nu_L = 22,117630 \text{ MHz}$$

$$t_p = 7,25\mu\text{s} \quad \delta t = 5\mu\text{s} \quad t_a = 10,2\text{ms} \quad t_r = 0,2\text{s} + t_a$$

$$\text{FA} = 40\text{kHz}$$

$$\text{NS} = 6000 \text{ aquisições}$$

-Espectros de RMN de ^{13}C com DEC/MAS:

Utilizamos mais uma vez o adamantano para ajuste da duração do pulso $\pi/2$, como referência para deslocamentos químicos e para ajuste da potência de DEC. O espectro de RMN do adamantano apresenta duas linhas bem definidas, a mais intensa na posição de 39 ppm(TMS); assim, todos os espectros obtidos tiveram as posições de suas linhas definidas a partir de tal valor. A potência de DEC foi ajustada a partir da escolha de uma atenuação para o canal de HF capaz de efetuar satisfatoriamente o desacoplamento sem introduzir grande ruído no canal de LF; tal ajuste foi feito com o adamantano, e o valor da potência foi mantido nos demais experimentos. A potência no transmissor de LF foi sempre mantida no seu valor máximo (atenuação zero) e o DEC foi mantido durante todo o tempo de aquisição do FID.

Os parâmetros utilizados em tais experimentos estão listados a seguir e sequência de eventos num experimento com DEC/MAS é indicada na Fig. 5.14. Na obtenção dos espectros por TF efetuamos 5 DE's e AE de 3 a 6Hz para os espectros que originalmente apresentavam uma boa S/R e de 9 a 12Hz para aqueles cuja relação S/R era naturalmente pobre.

$$\nu_L = 21,343727 \text{ MHz} \quad \nu_H = 84,884000 \text{ MHz}$$

$$t_p = 7,4\mu\text{s} \quad \delta t = 167\mu\text{s} \quad t_a = 341\text{ms} \quad t_r = 3,0\text{s} + t_a$$

$$\text{FA} = 3\text{kHz}$$

$$\text{NS} = 25000 \text{ aquisições}$$

Fig. 5.14: Sequência de eventos num experimento com DEC/MAS.

-Espectros de RMN de ^{23}Na com MAS:

A amostra utilizada como referência para deslocamentos químicos foi uma solução aquosa concentrada de NaCl, cujo espectro de RMN apresenta uma única linha, à qual foi atribuído o deslocamento químico de 0 ppm; o mesmo sinal foi utilizado na determinação da duração do pulso $\pi/2$. Abaixo encontram-se listados os parâmetros utilizados nas medidas; as mesmas observações feitas a respeito de t_r e FA para o ^{27}Al são também válidas aqui, uma vez que o ^{23}Na também é um núcleo quadrupolar. Efetuamos 4 DE's e uma AE de 80Hz na obtenção dos espectros por TF. A sequência de eventos envolvida é a mesma descrita na Fig. 5.12.

$$\nu_L = 22,452052 \text{ MHz}$$

$$t_p = 9,9\mu\text{s} \quad \delta t = 12,5\mu\text{s} \quad t_a = 25,6\text{ms} \quad t_r = 0,2\text{s} + t_a$$

$$\text{FA} = 40\text{kHz}$$

$$\text{NS} = 10000 \text{ aquisições}$$

REFERÊNCIAS

- [1]Sobrinho, E. V.; "Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício obtida por Desaluminização em Série", PPGEQ-UFSCar, São Carlos, 1993. (Dissertação de Mestrado.)
- [2]Gianneto, G. P.; "Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales"; Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- [3]Bonagamba, T. J.; "Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear"; São Carlos, IFQSC-USP, 1991. (Tese de Doutorado.)
- [4]Silva, E. G.; *Primeiro Relatório de Atividades - FAPESP*; São Carlos, IFQSC-USP, 1994.
- [5]Gil, V.M.S.; Geraldés, C.F.G.C.; "Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicações"; Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [6]Fukushima, E.; Roeder, S.B.W. ; "Experimental Pulse NMR: a nuts and bolts approach"; USA, Addison-Wesley, 1981.
- [7]"User's Manuals for Magic Angle Spinning Solid Probes"; USA, Doty Scientific, Inc.
- [8]Frye, J. S.; Maciel, G. E.; *Journal of Magnetic Resonance*; **48**, 125, (1982).
- [9]"User's Manuals TecMag"; USA, TecMag, Inc.
- [10]Brigham, E. O.; "The Fast Fourier Transform"; USA, Prentice-Hall, 1974.
- [11]Mello, N. C.; "Caracterização de Zeólitas utilizando Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear"; São Carlos, IFQSC-USP, 1993. (Dissertação de Mestrado.)
- [12]Giotto, M. V.; "Caracterização do PolyParaphenylene (PPP) dopado com FeCl₃, utilizando Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear"; São Carlos, IFQSC-USP, 1993. (Dissertação de Mestrado.)
- [13]Carvalho, M. W. N. C.; *Tese de Doutorado* (em preparação); PPGEQ-UFSCar, São Carlos.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1) Espectros de RMN de ^{29}Si para a Zeólita Y:

Na Fig. 6.1 são mostrados os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de zeólita Y descritas no esquema da Fig. 5.1; são apresentados na mesma figura os espectros reais obtidos apenas com MAS (lado esquerdo) e as simulações feitas com curvas lorentzianas (lado direito); a partir das intensidades de tais linhas simuladas foram calculadas as relações Si/Al, através da utilização da expressão 4.1.

As Tabelas. 6.1 e 6.2 mostram, respectivamente, as intensidades e larguras das linhas dos espectros simulados, com as quais foram montados os gráficos das Figuras. 6.3 e 6.5; na Fig. 6.4, mostramos a evolução da relação Si/Al (calculada com as intensidades indicadas na Tab. 6.1) ao longo do processo de desaluminação.

Na Fig 6.2 mostramos novamente os espectros com MAS, agora comparados com os espectros de RMN de ^{29}Si obtidos com CP/MAS (lado direito), com o objetivo de indicar o aumento (notável visualmente) da intensidade de algumas linhas. Tais intensidades são relacionadas na Tab. 6.3.

Os espectros com MAS mostram nitidamente a evolução do processo de desaluminação da zeólita Y, através do aumento das intensidades da linha Si(0Al) em detrimento das outras (ver Figuras. 6.3 e 6.4); os outros dois últimos espectros (USY3 e ADZ3) já indicam a existência de praticamente apenas duas linhas, correspondentes a Si(0Al) e Si(1Al), daí o brusco aumento observado na relação Si/Al calculada para essas duas amostras. Tais valores não são muito precisos, uma vez que resquícios da linha Si(2Al) ainda podem ser observados nesses espectros, embora a relação S/R para tal linha seja péssima.

Pode-se ainda observar nos espectros com MAS como as larguras das linhas de ressonância variam tanto em função da quantidade de átomos de alumínio na segunda esfera de coordenação quanto em função do teor de alumínio estrutural na zeólita (ver Fig 6.5). Isto é decorrência de um efeito já discutido anteriormente (no Capítulo 2), que é a interação dipolar entre um núcleo de spin 1/2 (^{29}Si) e um núcleo quadrupolar (^{27}Al), a qual possui termos que não são removidos por MAS e, portanto, introduzem alargamentos nas linhas de ressonância observadas. Assim, num mesmo espectro, as linhas correspondentes a menores quantidades de átomos de alumínio na segunda esfera de coordenação (especialmente Si(0Al)) apresentam-se mais estreitas que as com maior número de Al. Além disso, ao longo do processo de desaluminação, verificamos o estreitamento sucessivo da linha Si(0Al), em decorrência da diminuição da

quantidade de átomos de alumínio e, conseqüentemente, da interação dipolar entre os dois núcleos citados.

Os espectros com CP/MAS revelam (ver Fig. 6.2 e Tab. 6.3), para todas as amostras, que houve de fato um aumento na intensidade das linhas Si(1Al) e Si(2Al), o que é devido à ocorrência de defeitos (ver Capítulo 4) dos tipos $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_2(\text{SiOH})_2$, que produzem sinais em deslocamentos químicos equivalentes àquelas linhas citadas, respectivamente. Note-se que tais aumentos são mais pronunciados nas sucessivas etapas da desaluminação, já que o número de defeitos aumenta gradativamente à medida que se retira Si da rede zeolítica.

Os resultados obtidos com os espectros de RMN de ^{29}Si apresentam uma precisão limitada, devido à baixa resolução conseguida especialmente para as amostras mais desaluminadas, onde as linhas Si(1Al) e Si(2Al) aparecem bastante superpostas e com uma relação S/R ruim. Tais resultados apresentam boa concordância com as relações Si/Al globais medidas por outros processos de análise quantitativa e com as relações Si/Al reticulares calculadas com espectros melhor resolvidos (com campos mais altos), como descrito em [1].

Fig. 6.1: Espectros de RMN de ^{29}Si para as zeólitas Y: do lado esquerdo, os espectros reais, do lado direito, os espectros obtidos com simulações lorentzianas. Os números do lados direito indicam as relações Si/Al calculadas com essas simulações.

RMN de ²⁹ Si - MAS: Intensidades Relativas						
Amostra	Si(0Al)	Si(1Al)	Si(2Al)	Si(3Al)	Si(4Al)	Si/Al
NaY	11	46	34	9	–	2,9
USY1	51	33	16	–	–	6,1
ADZ1	48	37	15	–	–	5,9
USY2	75	16	9	–	–	12
ADZ2	70	23	7	–	–	11
USY3	86	14	–	–	–	29
ADZ3	88	12	–	–	–	35

Tabela 6.1: Intensidades relativas (total = 100) das linhas de Si(*n*Al) nos espectros de RMN de ²⁹Si com MAS, juntamente com as relações Si/Al calculadas a partir da Eq. 4.1.

RMN de ²⁹ Si - MAS: Largura de Linha (Hz)					
Amostra	Si(0Al)	Si(1Al)	Si(2Al)	Si(3Al)	Si(4Al)
NaY	35	40	30	35	–
USY1	33	32	54	–	–
ADZ1	28	33	58	–	–
USY2	21	31	44	–	–
ADZ2	17	31	48	–	–
USY3	12	32	–	–	–
ADZ3	12	26	–	–	–

Tabela 6.2: Larguras (em Hz) das linhas de Si(*n*Al) nos espectros de RMN de ²⁹Si com MAS.

Fig. 6.2: Espectros de RMN de ^{29}Si para as zeólitas Y, obtidos com MAS (esquerda) e com CP/MAS (direita).

RMN de ²⁹ Si - CP/MAS: Intensidades Relativas					
Amostra	Si(0Al)	Si(1Al)	Si(2Al)	Si(3Al)	Si(4Al)
NaY	7	45	33	15	—
USY1	24	55	21	—	—
ADZ1	26	57	17	—	—
USY2	50	35	15	—	—
ADZ2	38	47	15	—	—
USY3	41	34	25	—	—
ADZ3	40	31	29	—	—

Tabela 6.3: Intensidades relativas (total = 100) das linhas de Si(*n*Al) nos espectros de RMN de ²⁹Si com CP/MAS.

Fig. 6.3: Evolução das intensidades relativas das linhas Si(*n*Al) ao longo do processo de desaluminação.

Fig. 6.4: Evolução da relação Si/Al ao longo do processo de desaluminação.

Fig. 6.5: Evolução das larguras das linhas Si(n Al) ao longo do processo de desaluminação.

6.2) Espectros de RMN de ^{27}Al para a Zeólita Y:

Os espectros de RMN de ^{27}Al são mostrados na Fig. 6.6, para a amostra NaY hidratada e tratada com ACAC e para as demais amostras tratadas com ACAC. (Para estas o processo de hidratação não produziu qualquer efeito, tornando-se impossível a observação de qualquer sinal; isso é provavelmente devido ao fato de que, à medida que se reduz o teor de alumínio estrutural, torna-se mais difícil para a zeólita reter água na sua estrutura.) Todas as linhas aparecem bastante alargadas (larguras da ordem de centenas de Hz), mesmo com a realização de MAS, o que já era previsto pelo fato de se estar trabalhando com um núcleo quadrupolar em baixo campo magnético (ver Capítulos 2 e 3).

Os espectros para a NaY mostram a presença das linhas tetraédrica e octaédrica, esta última só visível após o tratamento com ACAC. A presença de Al octaédrico já nesta amostra revela a existência de átomos de Al extra-estruturais na zeólita "mãe", ou seja, sem sofrer qualquer tratamento de desaluminação. Isto poderia indicar que o próprio tratamento com ACAC causou alguma desaluminação inesperada, mas foi medida novamente a relação Si/Al estrutural para amostra impregnada com ACAC, através do espectro de RMN de ^{29}Si , e o valor encontrado conferiu com o da amostra não-impregnada, dentro do erro experimental. Assim, a presença de Al octaédrico na amostra NaY pode significar um resquício de material amorfo proveniente do processo de síntese, que teve o sinal violentamente realçado pelo tratamento com ACAC. Na verdade, o aumento introduzido por tal tratamento é tão grande que pode de fato ter ocorrido uma pequena desaluminação, não detectável em nossas condições experimentais pelo cálculo de Si/Al, mas suficiente para produzir um sinal visível de RMN de ^{27}Al , após a complexação dos átomos de Al numa estrutura altamente simétrica.

Os espectros para as demais amostras são todos muito semelhantes, mostrando a linha octaédrica bastante intensa e um resquício de uma linha tetraédrica visível em alguns espectros. Novamente devemos notar o brutal aumento da intensidade da linha octaédrica, o que torna praticamente impossível a determinação da linha tetraédrica. Podemos, por fim, observar visualmente que a quantidade de Al extra-estrutural aumenta no decorrer do processo de desaluminação, como era de se esperar, e diminui após cada lixiviação ácida, que tem por objetivo justamente remover tais espécies da zeólita.

Os resultados relatados nestas duas seções ilustram como a espectroscopia de alta resolução por RMN de ^{29}Si e de ^{27}Al permite um acompanhamento detalhado do processo de desaluminação das zeólitas Y, tanto através da determinação das relações Si/Al reticulares e da ocorrência de defeitos na estrutura zeolítica (caso do ^{29}Si) quanto através da observação das quantidades de alumínio estruturais e extra-estruturais (caso do ^{27}Al). Neste último caso a resolução obtida não foi boa, devido ao baixo campo em que trabalhamos, mas,

mesmo assim, qualitativamente pudemos chegar a boas conclusões. De qualquer modo, os resultados obtidos revelam a eficiência do processo de desaluminação por tratamento combinado na transformação da zeólita Y original numa zeólita com alto teor de silício.

Fig. 6.6: Espectros de RMN de ^{27}Al para as zeólitas Y.

6.3) Espectros de RMN de ^{13}C para a Zeólita β :

Mostramos inicialmente, na Fig. 6.7, os espectros de RMN de ^{13}C para a duas amostras de zeólita β , uma comercial e outra sintetizada em laboratório, juntamente com o espectro obtido com uma solução de um sal de TEA. O objetivo de tais espectros é confirmar a natureza do direcionador das amostras citadas, através da comparação de tais espectros. Notemos que a linha correspondente ao átomo de C do TEA ligado ao N aparece bastante alargada (em torno de três vezes mais que a outra), novamente devido à interação dipolar entre um núcleo de spin $1/2$ (^{13}C) e um quadrupolar (^{14}N), a qual não é totalmente removida em sólidos por MAS. Na mesma Figura, é mostrado um espectro de RMN de ^{29}Si para a zeólita BETA, a partir do qual foi estimada sua relação Si/Al (em torno de 15); identificamos as linhas em -112 ppm e -116,5 ppm como referentes a Si(0Al) (desdobramento devido à existência de sítios cristalográficos distintos na estrutura) e as linhas em -105,5 ppm e -102 ppm como referentes a Si(1Al) e Si(2Al), respectivamente.

Nas Figuras. 6.8 e 6.9 são mostrados respectivamente os espectros de RMN de ^{13}C para as amostras de zeólita β calcinadas e não-calcinadas. Notamos imediatamente que a calcinação é totalmente eficiente na retirada do TEA da estrutura zeolítica, enquanto que nas amostras não calcinadas as trocas iônicas praticamente não alteram a quantidade de tal direcionador. Observamos, para as amostras calcinadas, o surgimento de linhas correspondentes ao coque na estrutura zeolítica (ver espectro de ZBP5), enquanto que as trocas iônicas introduzem linhas, tanto para as amostras calcinadas quanto para as não-calcinadas, correspondentes ao acetato, o que foi comprovado por obtenção de um espectro com uma solução de acetato de amônio e de outro com a amostra ZBP1 após lixiviação, onde se observa o desaparecimento de tais linhas (ver detalhes na Fig. 6.8).

Todos esses espectros de RMN de ^{13}C apresentam uma linha de base deformada, porque evitamos a realização de muitos DE's (que corrigiriam a saturação no início do FID, como discutido no Capítulo 5) para evitar a ocorrência de erros de fase e de intensidade para as linhas obtidas.

Fig. 6.7: *Acima*: Espectro de RMN de ^{29}Si para a amostra BETA. *Abaixo*: Espectros de RMN de ^{13}C para as zeólitas β e para uma solução de sal de TEA.

Fig. 6.8: Espectros de RMN de ^{13}C para as zeólitas β calcinadas; no detalhe, espectros correspondentes à ZBP1 lixiviada e a uma solução de Acetato de Amônio.

Fig. 6.9: Espectros de RMN de ¹³C para as zeólitas β não-calcinadas.

6.4) Espectros de RMN de ^{23}Na para a Zeólita β :

As Figuras. 6.10 e 6.11 mostram os espectros de RMN de ^{23}Na para as amostras de zeólita β calcinadas e não-calcinadas, respectivamente; note-se mais uma vez a largura das linhas obtidas, acima de 500Hz, o que é devido ao fato de o ^{23}Na ser também um núcleo quadrupolar.

Para as amostras calcinadas, portanto sem o TEA nos canais zeolíticos, verificamos que o processo de troca iônica foi eficiente, havendo grande redução da quantidade de sódio presente na zeólita, mas ainda restando um sinal visível para as amostras ZBP1 (linha com intensidade em torno de 33% menor que para BETA) e ZBP2 (intensidade em torno de 22% menor que BETA). No caso das amostras não calcinadas, ao contrário, embora ainda haja grande quantidade de direcionador na zeólita (ver Fig. 6.9), o processo de troca iônica foi completo, não restando, dentro das nossas limitações experimentais, qualquer sinal de sódio nas amostras após as trocas, ZBP3 e ZBP4. Uma explicação possível para este fato é que, devido ao grande tamanho dos canais da zeólita β , a presença do direcionador não prejudica em nada o processo de saída dos cátions Na^+ ; entretanto, se para as amostras calcinadas o processo é menos eficiente, significa que a presença do coque disperso dentro dos canais zeolíticos, revelada pelo espectros de ^{13}C (Fig. 6.8), pode estar prejudicando de alguma forma a saída daqueles cátions, de modo que a troca agora é incompleta.

A conclusão que podemos destacar dessa análise para a zeólita β é, portanto, que a primeira calcinação normalmente efetuada para a remoção do direcionador antes da troca iônica, é não só desnecessária, mas também prejudicial à eficiência da troca, de modo que deve-se proceder à calcinação somente após a realização do processo de troca iônica, quando finalmente ocorre a eliminação da amônia e do direcionador da zeólita.

Fig. 6.10: Espectros de RMN de ^{23}Na para as zeólitas β calcinadas.

Fig. 6.11: Espectros de RMN de ^{23}Na para as zeólitas β não-calcinadas.

REFERÊNCIAS

[1]Sobrinho, E. V.; "Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício obtida por Desaluminização em Série", PPGEQ-UFSCar, São Carlos, 1993. (Dissertação de Mestrado.)

CONCLUSÃO

Concluimos portanto este texto, acreditando ter sido atingida nossa meta inicial de elaborar um material amplo do ponto de vista teórico, com vistas a ser útil aos usuários da técnica de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN; é importante notar que existem poucos textos que tratam da interação quadrupolar com profundidade e de maneira ampla e acessível, de modo que este nosso texto pode vir a se tornar uma ferramenta de fato útil.

No que diz respeito às zeólitas, nosso trabalho mostrou algumas potencialidades da RMN de sólidos no estudo desses materiais, e, mesmo com as limitações do nosso equipamento (principalmente o baixo campo magnético, que prejudica a observação de núcleos quadrupolares), pudemos alcançar resultados valiosos. Para a zeólita Y conseguimos caracterizar com sucesso as etapas do processo de desaluminação, utilizando RMN de ^{29}Si e ^{27}Al ; medimos as relações Si/Al reticulares (importante fator do ponto de vista prático) e verificamos o surgimento de defeitos na rede zeolítica e de espécies de alumínio extra-estruturais, ao longo da sequência da desaluminação. No que se refere à zeólita β , utilizamos RMN de ^{13}C e ^{23}Na para caracterizar a evolução dos processos de remoção do direcionador da zeólita e das trocas iônicas; através dos resultados obtidos, pudemos alcançar conclusões muito interessantes relativas à eficiência das trocas iônicas na presença do direcionador.

Com relação às perspectivas, é importante notar que este trabalho marca a consolidação das pesquisas desenvolvidas em nosso Laboratório no que diz respeito à caracterização de zeólitas; com toda a variedade de núcleos estudados e com o embasamento teórico adquirido, as pesquisas nessa área tornam-se um objeto viável e de grande interesse prático (haja vista a grande demanda de amostras que ainda restam ser analisadas, diferentes das estudadas neste trabalho).

No campo teórico, pretendemos dar prosseguimento aos estudos relativos aos efeitos da interação quadrupolar, explorando com mais profundidade as técnicas de rotação da amostra que visam eliminar tais efeitos, como VASS e DOR; simultaneamente, há outros fatos interessantes para serem estudados e que merecem igualmente um tratamento didático, como é o caso da excitação de núcleos quadrupolares utilizando pulsos com ângulos de nutação menores que $\pi/2$.