UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Uilson Barbosa da Silva

Um método de RMN no domínio do tempo
para caracterização e identificação de
relaxações moleculares em sistemas
orgânicos

São Carlos
2015

Uilson Barbosa da Silva

**Um método de RMN no domínio do tempo para
caracterização e identificação de relaxações
moleculares em sistemas orgânicos**

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

Área de concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo

Versão Corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2015

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

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

Barbosa da Silva, Uilson

Um método de RMN no domínio do tempo para caracterização e identificação de relaxações moleculares em sistemas orgânicos / Uilson Barbosa da Silva; orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo -- versão corrigida -- São Carlos, 2015.
83 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. TD-NMR. 2. Filtro dipolar. 3. Teoria de Anderson-Weiss. I. Ribeiro de Azevedo, Eduardo, orient. II. Título.

Dedico aos meus pais e amigos

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Sirene e Uilson, por proverem principalmente amor, incentivo, esperança e a possibilidade de instrução desde a tenra infância, a minha irmã, Kelly, ao meu saudoso e amado irmão leandro, e também a minha cachorrinha, lili, por serem o apoio e amor incondicional com que sempre poderei contar, além do restante da minha família como tios, tias, sobrinhos, primos, saudosos avós que me acompanharam e acompanham desde meu desembarque em gaia.

Também gostaria de agradecer aos amigos fininho, Diogo, Zé, Samir, buda, maguila, pezão pelos momentos maravilhosos quando ficávamos na casa do zé jogando conversa fora antes e após bandeirão. Aos queridos tontos, Bem, Iberê, Cadu, Lucas, calango, isler, Haddad, tesla sobretudo pela amizade mas também pelas risadas em aulas, nas salinhas da biblioteca com cadu e iberê com flatulências, e na "padoca" tomando um cafezinho, e que permitiram conduzir com leveza e alegria metade da minha graduação. Um agradecimento ao amigo tazib (que delícia cara!!), Giovanni, Marcio, Isabela, Oigres, Fabiana, e uma consideração especial para Millena pelos momentos descontraídos, divertidos e também de desentendimento ao seu lado em 2014, que serão inefáveis e dos quais sou absolutamente grato por ter vivenciado. Um abraço também aos amigos de graduação Chico, Velma, Epson, Mindu, e para todos dos quais não lembro o nome no momento. E um salve aos amigos da sala do tito "somente" pelos cafezinhos (brincadeira gente!): Caveira, Rodrigo, Elton e o restante do pessoal.

Agradeço ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) pelo saber transmitido ao longo da graduação e pós-graduação, e por fornecerem o capital humano, o meio material e técnico para que chegasse até aqui. Agradeço à coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro que me suportou ao longo do mestrado, permitindo a compra de algumas "long neck" para me embriagar.

Também faço um agradecimento especial ao meu orientador Eduardo, pelo incentivo e pegação de pé (só um pouquinho) que foram essenciais para que eu chegasse até esse ponto instrutivo da minha vida. Creio que não poderia ter feito melhor escolha de chefe, pois sua atenção aos seus orientandos e incentivo à pesquisa são absolutamente dignos de aplausos. Por último, agradeço pela oportunidade ou sorte de estar vivo e poder realizar este trabalho.

"Quando a fome aperta, a vergonha afrouxa..." Seu Madruga

Resumo

SILVA, U. B. *Um método de RMN no domínio do tempo para caracterização e identificação de relaxações moleculares em sistemas orgânicos*. 2015. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Nesta dissertação, apresentamos uma aplicação simples de RMN de ^1H no domínio do tempo (TD-NMR) de baixo campo para caracterização de dinâmica molecular variando do regime intermediário ao rápido. O método se baseia no filtro dipolar seguido da aplicação do "Mixed Magic Sandwich Echo" (MSE), o qual denominamos DF-MSE. O filtro dipolar suprime os sinais oriundo de segmentos com mobilidade abaixo de kHz, de modo que somente segmentos móveis sejam detectados. Assim, a dependência com a temperatura da intensidade do sinal mostra diretamente a temperatura em que movimentos moleculares ocorrem ao atingirem taxas maiores que kHz. Para que não ocorra variação da intensidade com a temperatura, mas somente pelos movimentos moleculares, os sinais são normalizados por uma intensidade de referência obtida pela aquisição de DF-MSE sem aplicação do filtro dipolar.

A intensidade normalizada DF-MSE pode ser descrita adequadamente por uma expressão analítica baseada na aproximação de Anderson-Weiss, de forma a permitir que parâmetros de ativação de movimentos sejam avaliados. Ademais, também propomos um método baseado na diferença entre sinais DF-MSE normalizados adquiridos com tempos de filtro distintos, permitindo assim quantificar a largura da distribuição de tempos de correlação de uma forma independente.

A aplicação geral foi testada de forma bem sucedida em polímeros monofásicos e multifásicos. De fato, o método apresentado é um prosseguimento da análise feita pelo MSE já presente na literatura, porém sondando movimentos mais rápidos e com uma forma aprimorada para avaliação de heterogeneidades de movimento.

Palavras-chaves: TD-NMR. Filtro dipolar . Aproximação de Anderson-Weiss.

Abstract

SILVA, U. B. *A method on the time domain NMR for characterization and identification of molecular relaxations in organic systems*. 2015. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

In this dissertation, we present a simple NMR approach for characterizing intermediate to fast regime molecular dynamics using ^1H time-domain NMR (TD-NMR) at low magnetic field. The method is based on a dipolar filter followed by a Mixed Magic Sandwich Echo and FID acquisition, which is symbolized DF-MSE. The dipolar filter suppresses the signals of segments presenting sub kHz mobility, so only signals from mobile segments are detected. Thus, the temperature dependence of the signal intensities directly evidences the onset of molecular motions with rates higher than kHz. In order to avoid temperature variation of the signal intensities other than that due to motions, the signals are normalized by a reference intensity obtained in a DF-MSE acquisition without the dipolar filter.

The normalized DF-MSE intensity can be well described by an analytical function based on the Anderson-Weiss approach, so the activation parameters of the motion can be evaluated. Furthermore, we also propose a method based on the difference between normalized DF-MSE signals acquired with different dipolar filter times, which provide evaluation of the width of the distribution of correlation times in an independent fashion.

The general approach was successfully tested in single and multiphase polymer systems. Indeed, the presented method is a follow up of the MSE analysis previously reported, but probing faster motions and with an improved way of evaluating the motion heterogeneities.

Key-words: TD-NMR. Dipolar filter. Anderson and Weiss's approach.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura isotática	22
Figura 2 – Estrutura sindiotática	22
Figura 3 – Estrutura atática	22
Figura 4 – Precessão do momento magnético	23
Figura 5 – Magnetização resultante	26
Figura 6 – Referenciais em RMN	31
Figura 7 – Dipolos magnéticos	34
Figura 8 – Desdobramento energético da interação dipolar	36
Figura 9 – Efeito da interação dipolar multi-spin	36
Figura 10 – FID (Free induction decay)	40
Figura 11 – Limites do FID	41
Figura 12 – Sequência de pulsos MSE	42
Figura 13 – Limites do FID em diferentes regimes de movimento	47
Figura 14 – MSE para tempos de sequência distintos	48
Figura 15 – Função ativação de Arrhenius e VFTH	50
Figura 16 – MSE com variação em E_a de Arrhenius.	50
Figura 17 – MSE com variação em E_v de VFTH.	51
Figura 18 – Em (a) o efeito da variação da largura da distribuição σ em I_{MSE} usando $t_{MSE} = 0.05$ ms, $M_2 = 8350$ MHz ² , $E_a = 60$ kJ/mol e $\tau_o = 10^{-15}$ s. (b) representa o efeito da variação da energia de ativação E_a sobre I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms, $M_2 = 8350$ MHz ² , $\sigma = 1.5$ decadas e $\tau_o = 10^{-15}$ s. Em (c) o efeito da variação do prefator τ_o sobre a intensidade I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms, $M_2 = 8350$ MHz ² , $\sigma = 1.5$ decadas além de $E_a = 60$ kJ/mol.	53
Figura 19 – Com $t_{MSE} = 0.05$ ms e $M_2 = 8350$ MHz ² em toda simulação temos: (a) mostra o efeito da variação da largura da distribuição σ sobre o sinal I_{MSE}^D usando $E_v = 6$ kJ/mol, $T_v = 230$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s; (b) o efeito da variação de E_v sobre I_{MSE} com $T_v = 230$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s; (c) o efeito da variação da temperatura de Vogel T_v em I_{MSE}^D usando $E_v = 6$ kJ/mol e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s; em (d), o efeito da variação do prefator τ_∞ com $E_v = 6$ kJ/mol e $T_v = 230$ K.	54
Figura 20 – Sequência de pulsos do experimento de Goldman-Shen	56
Figura 21 – Experimento DF-MSE : Filtro dipolar de Goldman-Shen seguido da sequência de pulsos MSE.	56

Figura 22 – a) I_{DF-MSE}^N como função do tempo de correlação τ_c . As curvas tracejadas representam o filtro dipolar I_{DF-MSE}^N para diferentes tempos de filtro t_f , enquanto a curva contínua o sinal I_{MSE} para $t_{MSE} = 0.15 \mu s$. Em (b) I_{DF-MSE}^{ND} como função do tempo de correlação médio $\langle \tau_c \rangle$ para alguns valores de σ distintos comparativamente a I_{DF-MSE}^N 59

Figura 23 – Figura representativa da detecção da intensidade I_{DF-MSE}^N ao usar-se de diferentes distribuições de tempos de correlações dos movimentos moleculares. 60

Figura 24 – a) I_{DF-MSE}^N (curvas tracejadas) como função da temperatura para E_a diferentes. Os valores usados para gerar tal simulação são $\tau_o = 10^{-15}$ s e $t_f = 40 \mu s$. Em b) I_{DF-MSE}^N (curvas tracejadas) como função da temperatura para vários prefatores τ_o diferentes. I_{MSE} é representado pelas curvas contínuas em (a) e (b) usando $t_{MSE} = 0.005 ms$ 60

Figura 25 – (a) I_{DF-MSE}^N (curva tracejada) como função da temperatura para vários E_v diferentes. Simulação efetuada utilizando $T_v = 236$ K , $t_\infty = 10^{-12}$ s e $t_f = 40 \mu s$. As curvas contínuas que representam I_{MSE} usam $t_{MSE} = 0.05$ ms de (a) até (c). Em (b), I_{DF-MSE}^N (curva tracejada) como função da temperatura para vários prefatores τ_∞ , diferentes. Tal simulação foi realizada usando os seguintes valores paramétricos $T_v = 236$ K , $E_v = 7$ kJ/mol e $t_f = 40 \mu s$. Em c) I_{DF-MSE}^N (curva tracejada) como função da temperatura para várias temperaturas de Vogel diferentes. 62

Figura 26 – I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários tempos de filtros t_f distintos usando $E_a = 60$ kJ/mol, $\tau_o = 10^{-15}$ s e $\sigma = 1.5$ décadas . A curva contínua é o sinal de I_{MSE}^D usando $\sigma = 1.5$ décadas. 63

Figura 27 – a) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para várias energias de ativação E_a , diferentes usando $\tau_o = 10^{-15}$ e $\sigma = 1.5$ décadas. Em b) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários prefatores τ_o diferentes usando $E_a = 55 kJ/mol$ e $\sigma = 1.5$ décadas. As curvas contínuas são I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $\sigma = 1.5$ décadas 63

Figura 28 – I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários tempos de filtros distintos t_f , usando $E_v = 6$ kJ/mol, $T_v = 230$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s, bem como $\sigma = 1.5$ décadas. A curva contínua é de I_{MSE}^D usando $\sigma = 1.5$ décadas e $t_{MSE} = 0.15$ ms. 64

Figura 29 – a) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para várias energias de Vogel, E_v , diferentes. As curvas contínuas são I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $\sigma = 1.5$ décadas de (a) até (c). Em b) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários prefatores, τ_∞ , diferentes. Em c), I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para várias temperaturas de Vogel diferentes, T_v	65
Figura 30 – Curva diferença para dois tempos de filtro distintos	66
Figura 31 – Curvas de I_{DF-MSE}^N vs. T com variação dos parâmetros de ativação de Arrhenius a) E_a e τ_o . OS tempos de filtro $t_f = 40\mu s$ e $t_f = 200\mu s$ foram utilizados para produzir essas curvas.	67
Figura 32 – Curvas de $I_{diferenca}$ vs. T com variação da largura da distribuição lognormal σ . Estas simulações foram efetuadas usando $\tau_o = 10^{-13}$ s e $E_a = 35$ kJ/mol.	67
Figura 33 – Conjunto de curvas diferenças de parâmetros diferentes	68
Figura 34 – Curvas diferenças	69
Figura 35 – Curvas experimentais I_{MSE}^{Exp} de aPP, iPP e sPP	73
Figura 36 – Curvas experimentais de I_{DF-MSE}^{Exp} do polímero amorfo aPP, e dos semicristalinos sPP e iPP. Por meio da análise direta das curvas podemos obter as temperaturas de transição tanto de regiões amorfas como de cristalinas.	74
Figura 37 – Curvas diferenças e teste do χ^2 para o PIB	75
Figura 38 – Curvas diferenças e teste do χ^2 para o aPP	75
Figura 39 – Parâmetros de Arrhenius PIB	76
Figura 40 – Parâmetros de Arrhenius e VFTH para aPP	77
Figura 41 – Teste do χ^2 do PS padrão e PS comercial	78

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	CARACTERÍSTICAS DE SISTEMAS POLIMÉRICOS E PRINCÍ- PIOS DE RMN	21
2.1	Sistemas poliméricos	21
2.2	Elementos básicos da descrição semi-clássica de RMN	23
2.3	Relaxações de Spin e a Equação de Bloch	24
2.3.1	Magnetização macroscópica	25
2.3.2	Equação de Bloch	26
2.4	Interações em RMN	30
2.4.1	H_z : interação Zeeman	32
2.4.2	H_{RF} : interação de radiofrequência	32
2.4.3	H_D : acoplamento dipolar magnético	33
2.5	Considerações gerais	37
3	EFEITO DO MOVIMENTO MOLECULAR NO SINAL DE RMN NA PRESENÇA DE ACOPLAMENTO DIPOLAR	39
3.1	Formalismo de Anderson & Weiss (AW)	43
3.2	Efeitos da dinâmica molecular nos sinais de RMN	46
3.2.1	Efeito sobre o sinal FID	46
3.2.2	Efeito sobre o sinal I_{MSE}	48
3.3	Considerações gerais	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	Experimento de Goldman-Shen	55
4.2	Filtro dipolar seguido da aplicação da técnica MSE	56
4.3	Simulações computacionais de I_{DF-MSE}^N e I_{DF-MSE}^{ND}	57
4.3.1	Simulações: I_{DF-MSE}^N e I_{DF-MSE}^{ND} como função de τ_c	58
4.3.2	Simulações: I_{DF-MSE}^N como função da temperatura	59
4.4	Método das curvas diferenças	64
4.5	Aspectos experimentais da técnica DF-MSE e vantagens frente a MSE	70
4.6	Resultados experimentais da técnica DF-MSE	71
4.6.1	Amostras e parâmetros experimentais	72
4.6.2	Determinação das temperaturas de relaxações moleculares em polímeros	72
4.6.3	Determinação dos parâmetros dinâmicos dos sistemas poliméricos	74

4.7	Considerações gerais	77
5	CONCLUSÃO	79
	Referências	81

1 Introdução

Um importante objetivo do estudo de materiais poliméricos é estabelecer correlações entre a estrutura microscópica e a dinâmica molecular, e as propriedades macroscópicas dos materiais. Sólidos orgânicos, como sistemas poliméricos, exibem uma variedade de movimentos moleculares que influenciam nas propriedades mecânicas¹, de transporte, ópticas e dielétricas. Via técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido, pode-se investigar movimentos segmentais e/ou mudanças conformacionais ocorrendo em um extenso intervalo de frequências (de Hz a MHz). Isso pode ser feito para cada tipo de grupo molecular, permitindo identificar e caracterizar processos locais com grande precisão. Contudo, devido à aquisição de núcleos pouco abundantes, por exemplo ^{13}C , uma desvantagem de espectroscopia de RMN de sólidos para aplicações em polímeros e biopolímeros é o longo tempo de medida, limitando assim muitas das aplicações.

Neste sentido, o uso de RMN de ^1H no domínio do tempo em baixo campo (TD-NMR) tem sido cada vez mais comum, pois, apesar da falta de seletividade em relação a grupos químicos, pode ser realizado com rápida aquisição, bem como em ampla faixa de temperatura e com boa sensibilidade. Ademais, o fato da interação dipolar magnética entre os núcleos ser drasticamente afetada pela presença de movimentos moleculares com frequências na faixa de dezenas de kHz, faz com que o sinal de RMN também o seja. Devido a esse potencial, trabalhos recentes focam na proposição de novos métodos de TD-NMR que permitam extrair o máximo de informação desses sistemas.

A ideia principal do presente trabalho é o uso de RMN no domínio do tempo para caracterização de dinâmica molecular em sistemas orgânicos. Isto é conseguido mediante aplicação de uma sequência de pulsos de filtro dipolar (DF)² antes da aquisição de um eco tipo Magic Sandwich Echo (MSE).³ O DF suprime o sinal de segmentos com mobilidade com taxas inferiores a KHz, mantendo só o sinal proveniente de segmentos mais móveis. Assim, em baixas temperaturas, quando todos os segmentos são rígidos, todo sinal é suprimido. Conforme aumenta-se a temperatura, alguns segmentos ganham mobilidade e os respectivos sinais voltam a aparecer, pois não são mais suprimidos pelo filtro dipolar. Como resultado, a intensidade correspondente ao eco MSE aumenta até chegar a um estado em que todos os segmentos começam a se mover mais rápido do que uma taxa específica (na faixa de KHz) definida pela duração do filtro dipolar.

Também, para suprimir possíveis imperfeições experimentais e corrigir o decaimento do sinal como função da distância devido a Lei de Curie⁴, o sinal adquirido é normalizado pela intensidade do eco MSE sem aplicação do filtro dipolar. Utilizando esse procedimento e a teoria de Anderson-Weiss⁵, mostramos que o filtro DF simples, conhecido como filtro de

Goldmann-Shen², pode ser usado para obter as funções de ativação de movimentos moleculares além das distribuições de taxas associadas a heterogeneidades desses movimentos. A proposta foi testada na caracterização das relaxações moleculares de sistemas poliméricos amorfos e semicristalinos, permitindo obter com boa precisão tanto os parâmetros de ativação dessas relaxações como estimar o grau de heterogeneidade dinâmica nesses processos.

O capítulo 2 deste trabalho dará uma descrição sobre características dos sistemas poliméricos que utilizaremos para comprovação da técnica de RMN que propomos. Além disso, forneceremos conceitos fundamentais sobre ressonância magnética nuclear (RMN). No capítulo 3, descreveremos analiticamente tanto o sinal fundamental de RMN, "Free induction decay"(FID), como a técnica "Magic Sandwich Echo"(MSE), e como eles são afetados por variações de parâmetros dinâmicos e movimentos moleculares. Por último, no capítulo 4, apresentaremos o filtro dipolar de Goldmann-Shen seguido da aplicação do MSE, e sua aplicação para quantificação de parâmetros dinâmicos como, por exemplo, temperatura de relaxações moleculares, parâmetros de ativação e largura da distribuição dos tempos de correlações, o que será feito em alguns sistemas poliméricos modelo.

2 Características de sistemas poliméricos e princípios de RMN

Neste capítulo, inicialmente apresentaremos de forma breve algumas características de sistemas poliméricos relevantes para o presente trabalho já que os utilizaremos como prova da eficácia da aplicação de uma técnica de RMN que propomos nos próximos capítulos para caracterização de tais sistemas. Em seguida, trataremos da ressonância magnética nuclear (RMN) que representa técnica espectroscópica de alta relevância para o estudo estrutural e dinâmico da matéria. Além disso, abordaremos os elementos básicos do fenômeno de RMN, e a forma como os spins nucleares interagem com sua vizinhança de modo a alterar os espectros de RMN obtidos.

2.1 Sistemas poliméricos

Polímeros são macromoléculas de origem natural ou sintética com elevada massa molar formados pela repetição de um grande número de unidades químicas. Quando constituídos por cadeias de moléculas constituídas por átomos de carbono na cadeia principal são classificados em orgânicos, enquanto ao serem formados predominantemente por outros tipos de átomos como silício são classificados como inorgânicos.

Unidades que se repetem ao longo das cadeias poliméricas são conhecidas como meros ou unidades repetitivas. Estas podem variar quanto à forma de repetição ao longo da cadeia formando cadeias lineares, reticuladas ou ramificadas, poliméricas são conhecidas como meros ou unidades repetitivas. Estas podem variar quanto à forma de repetição ao longo da cadeia formando cadeias lineares, reticuladas ou ramificadas, as quais influenciam fortemente nas propriedades físicas do polímero ⁶. A configuração dos substituintes dos meros, que possuem grupos pendentes em relação ao plano formado pela cadeia principal em um polímero supostamente linear, é denominada taticidade e pode configurar-se em três diferentes formas:

- **Polímeros isotáticos** são aqueles em que os grupos R estão todos voltados para o mesmo lado do plano, como representado pela figura (1)
- **Polímeros sindiotáticos** são aqueles em que os grupos R têm alternância de orientação em relação ao plano, como representado pela figura (2)

Figura 1 – Estrutura representativa da estrutura de um polímero isotático

Fonte: Adaptada de BEZERRA⁷

Figura 2 – Estrutura representativa da estrutura de um polímero sindiotático

Fonte: Adaptada de BEZERRA⁷

Figura 3 – Estrutura representativa da estrutura de um polímero atático

Fonte: Adaptada de BEZERRA⁷

- **Polímeros atáticos** são aqueles em que os grupos R não têm regularidade de orientação em relação ao plano, como representado pela figura (3)

O grau de polimerização, número médio de meros, além de relação direta com a resistência mecânica também determina o comprimento médio linear de uma cadeia polimérica e a massa molar média de um polímero. Quando um polímero é constituído por duas ou mais unidades químicas repetitivas diferentes ele é denominado copolímero e há várias formas como essas unidades diferentes podem se arranjar: com alternâncias aleatórias das espécies ao longo da cadeia (aleatório, A-A-B-A-B-A-B-B-A-A-B-B-A-B-A-B-A), variando sistematicamente de uma espécie para outra ao longo da cadeia (alternado, A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A) e com um conjunto de uma espécie alternado por outro conjunto (segmentados, ...A-A-A-A-A//B-B-B-B-B-B//.../A-A-A-A-A//B-B-B-B-B...). E para cada forma teremos propriedades físicas diferentes para um mesmo copolímero.

Outro fator que também afeta as propriedades físicas de um dado polímero é a conformação que se originam de rotações presentes em torno das ligações covalentes, as diferentes conformações e intensidade de forças de coesão presentes em um polímero dão origem a estados amorfos (enovelamento ao acaso, sem regularidade espacial) e cristalinos (regularidade espacial). A cristalização é dificultada pelo alto grau de polimerização e somente em condições especiais é alcançada, mas a cristalização total é inatingível (exceto em condições especiais em líquidos/solução). Na maioria dos casos encontramos um sistema na forma semicristalina (polímero parte amorfo e cristalino) e o grau de cristalinidade é dependente do fator estrutural e sua história térmica.

2.2 Elementos básicos da descrição semi-clássica de RMN

Todos os núcleos atômicos que apresentam um momentum angular $\vec{I}$ diferente de zero possuem um momento magnético $\vec{\mu}$ expresso por

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

O momentum angular é uma grandeza vetorial, deste modo, além da sua magnitude, deve-se definir sua orientação em relação a uma dada direção z , por exemplo. Dos postulados da mecânica quântica, a grandeza física $\vec{I}$ designa um operador relacionado ao número quântico I , sendo assim, sua orientação ao longo do eixo z caracteriza-se pelo número quântico direcional m_z , cujos valores permitidos são $-I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I$. Portanto, $\vec{\mu}_z$ é dado por

$$\vec{\mu}_z = \gamma \hbar m_z \quad (2.2)$$

Núcleos atômicos com $I=0$ (e.g, ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S) não possuem momentum angular, logo, não possuem momento magnético, e experimentos de RMN não podem ser realizados com tais núcleos. Exemplos de núcleos ativos para RMN com $I=1/2$ são ^{19}F , e ^{31}P e o ^1H . A partir desse ponto, consideraremos somente o caso de núcleos com $I = 1/2$ como o ^1H , já que é um núcleo comum para o estudo de polímeros em RMN de baixo campo.

Quando um momento magnético $\vec{\mu}$ interage com um campo magnético estático e homogêneo exterior paralelo ao eixo z , $\vec{B}_o$, sua componente $\vec{\mu}_z$ se orientará ao longo da direção do campo. Classicamente, o momento magnético nuclear realiza um movimento de precessão em torno de $\vec{B}_o$ (figura 4), uma vez que fica sujeito a um torque devido à presença do campo externo. Tal descrição do movimento dos spins livres imersos em um campo externo assemelha-se ao movimento de um pião tendo momentum angular na presença de um campo gravitacional. A frequência de precessão ω_o (também chamada

Figura 4 – Movimento do momento magnético dentro de um campo manético externo: ele executa um movimento precessional no qual o vetor percorre a superfície de um cone com ângulo polar constante.

Fonte: Adaptada de BEZERRA⁷

de frequência de larmor) é proporcional ao fator giromagnético da espécie química γ e à magnitude do campo magnético estático $\vec{B}_o$

$$\omega_o = \gamma B_o \quad (2.3)$$

A equação de movimento que descreve o movimento de precessão de $\vec{\mu}$ em torno de $\vec{B}_o$ é representada por

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.4)$$

mostrando que a taxa de mudança do vetor momento magnético caracterizada por γ é proporcional tanto ao momento magnético como ao campo externo aplicado, e cuja direção orienta-se perpendicularmente ao plano formado pelo momento magnético e o campo externo. Essa equação fundamental apresenta-se como uma versão simplificada da equação de Bloch ao desconsiderarmos as interações da vizinhança com um spin específico.

Do ponto de vista quântico, o campo externo aplicado introduz uma diferença energética entre os estados com $m_z = +1/2$ e $m_z = -1/2$, como consequência do alinhamento dessas componentes paralela e antiparalelamente ao $\vec{B}_o$, respectivamente. As energias dos estados de spin na presença de um $\vec{B}_o = B_o \hat{z}$, são denominadas energias de Zeeman, e são proporcionais ao campo magnético externo aplicado anterior:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o = -\gamma m_z \hbar B_o \quad (2.5)$$

Para $I = 1/2$, obtemos a diferença de energia entre os dois estados acessíveis, dado por :

$$\Delta E = -h\nu = E_{-1/2} - E_{1/2} = \gamma \hbar B_o \quad (2.6)$$

Logo, a diferença de energia entre os dois estados de spin é função da frequência da radiação eletromagnética ν capaz ocasionar a transição entre eles, da magnitude do campo magnético aplicado B_o , e do fator giromagnético γ do núcleo considerado.

2.3 Relaxações de Spin e a Equação de Bloch

O termo "relaxação"⁸ refere-se aos spins ativos do sistema em análise durante um experimento de RMN. A dinâmica de moléculas em tais sistemas pode ser investigada indiretamente fazendo uso desses spins. O pré-requisito para a detecção do sinal de RMN é um estado de não-equilíbrio do sistema de spins ao serem excitados. Após um sistema de spins magnetizado ser perturbado do seu estado de equilíbrio térmico, haverá o retorno natural ao estado de equilíbrio após o agente de perturbação ser retirado e tempo suficiente fornecido. Esse processo é usualmente caracterizado pela precessão livre da magnetização $\vec{M}_o$ em torno de $\vec{B}_o$ e pela relaxação do sistema. A relaxação denota a perda da magnetização transversal representada pelo tempo T_2 , e a reconstituição da

magnetização longitudinal de tempo T_1 . A origem desses tempos e suas descrições serão apresentadas abaixo.

2.3.1 Magnetização macroscópica

Numa amostra de um experimento de RMN, o número de núcleos presentes é da ordem 10^{23} . Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos individuais $\vec{\mu}$ apontam randomicamente para todas as direções, o que implica no anulamento da soma das componentes no plano xy (incoerência de fase) e ao longo do eixo z, de maneira que não haverá um efeito macroscópico dos momentos magnéticos. Entretanto, na presença de um campo magnético externo $\vec{B}_o$, surgirá uma componente resultante dos momentos magnéticos dado pela expressão (2.7), paralela ao campo externo como na figura (5), fazendo com que haja um efeito coletivo denominado magnetização, $\vec{M}_o$. O aparecimento de uma magnetização não-nula $\vec{M}_o$ exposta a um campo magnético $\vec{B}_o$ paralelo ao eixo z, só é possível caso haja uma diferença entre as populações dos dois níveis energéticos acessíveis para núcleos com $I = 1/2$ ($m_z = 1/2$ ou $-1/2$) já que as componentes m_z desses dois estados são de mesma magnitude, mas de sinal contrário.

$$\vec{M}_o = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.7)$$

Com base nessa expressão, a equação (2.4) da precessão da magnetização em torno do campo $\vec{B}_o$ é representada por :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (2.8)$$

O valor da magnetização de equilíbrio é fornecido pela lei de Curie ^{4, 9} (eq. 2.9) como função de $\vec{B}_o$, da temperatura T do sistema, do número de spins N, do número quântico de spin I e do fator giromagnético γ . É a precessão do vetor magnetização que realmente é detectado em um experimento de RMN.

$$\vec{M}_o = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)\vec{B}_o}{3k_B T} \quad (2.9)$$

A distribuição dos núcleos entre os dois estados existentes de energia segue uma distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(\Delta E/kT) \approx 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.10)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. O fato de truncarmos a exponencial baseia-se no fato de que ΔE , cujo valor é $\gamma\hbar/(2\pi) B_o$, é muito menor que a

Figura 5 – A figura mostra a mesma situação em duas e três dimensões (acima e abaixo, respectivamente). As duas figuras à esquerda representam os vetores momentos magnéticos sem a presença de um campo magnético externo $\vec{B}_0$, enquanto as da direita, exibem o aparecimento da magnetização resultante $\vec{B}_0$ ao ligarmos um $\vec{B}_0$ externo.

Fonte: HANSON¹⁰

energia térmica kT a temperaturas próximas da temperatura ambiente. A diferença entre as duas populações é portanto dada por

$$N_+ - N_- = N \frac{\Delta E}{2kT} \quad (2.11)$$

onde $N = N_+ + N_-$. Essa diferença é muito pequena ao compará-la com as que ocorrem em outras técnicas espectroscópicas, o que explica a relativa baixa sensibilidade da técnica.

A absorção energética por um sistema de spins tende a equiparar as populações dos níveis por ocasionar transições de estado de spins, enquanto a relaxação do sistema de spins para o meio circundante (rede) permite a reposição da diferença de população entre os dois níveis de energia.

2.3.2 Equação de Bloch

A equação de Bloch¹¹ é uma equação diferencial que fornece a evolução temporal do vetor magnetização ao ser perturbado de seu estado de equilíbrio térmico. A variação da magnetização originada pela aplicação do campo magnético $\vec{B}_0$ ou pela relaxação em direção ao estado de equilíbrio, $\vec{M}_0$, não está prevista na equação (2.8). A variação da componente longitudinal $\vec{M}_z$ implica transferência de energia do sistema de spins para a rede, ao passo que a variação das componentes transversais (M_x e M_y) de $\vec{M}$ podem

ter origem em fenômenos diferentes, sem que ocorra transferência energética para a rede. Bloch assumiu uma variação uniexponencial para as componentes de $\vec{M}$, porém com duas constantes de tempo distintas: T_1 , a constante de relaxação spin-rede ou longitudinal, para $\vec{M}_z$, e T_2 , a constante de relaxação spin-spin ou transversal, para M_x e M_y . As equações fenomenológicas de Bloch contêm, portanto, a precessão de Larmor bem como os termos correspondentes à relaxação :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \underbrace{\gamma \vec{M}_o \times \vec{B}_o}_{\text{precessão}} - \underbrace{\frac{M_x}{T_2} \hat{x} - \frac{M_y}{T_2} \hat{y} - \frac{M_z - M_o}{T_1} \hat{z}}_{\text{relaxação}} \quad (2.12)$$

$$= \begin{pmatrix} M_y B_{oz} - M_z B_{oy} \\ M_z B_{ox} - M_x B_{oz} \\ M_x B_{oy} - M_y B_{ox} \end{pmatrix} - \frac{1}{T_2} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{T_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_z - M_o \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

onde $\hat{x}, \hat{y}$ e $\hat{z}$ são versores ao longo dos eixos cartesianos relativamente ao referencial de laboratório. A equação de Bloch contêm dois parâmetros, i.e, o termo da relaxação longitudinal T_1 e o termo da relaxação transversal T_2 . Estas são as constantes de tempo através das quais as relaxações spin-rede e spin-spin se realizam para que retornem ao estado de equilíbrio. Assim, T_1 refere-se à componente z da magnetização que relaxa em direção ao valor de equilíbrio dado pela lei de Curie (eq. 2.9), enquanto T_2 , que diz respeito à magnetização transversal, relaxa ao valor de equilíbrio nulo. Os tempos de relaxações podem ser definidos como os tempos de vida da população inicial de spins ao estar fora do equilíbrio.

As transições conservando a energia Zeeman num sistema de spins acoplados contribuem para a relaxação transversal, mas não para a longitudinal. Isso ocorre devido às diferentes transições relevantes para o equilíbrio das componentes longitudinais e transversais da magnetização.

Em experimentos de RMN, pulsos de radiofrequência (RF) são aplicados perpendicularmente ao campo externo $\vec{B}_o$ de modo a retirar a magnetização do equilíbrio. O pulso de RF pode ser representado pela campo magnético da radiação eletromagnética proveniente da bobina do equipamento de RMN, ou seja,

$$\vec{B}_{RF} = 2\vec{B}_1 \cos(\omega_c t) \quad (2.14)$$

onde ω_c representa a frequência angular oriunda do espectrômetro. Ela é normalmente ajustada a fim de que sua magnitude seja próxima da frequência de Larmor ou frequência de ressonância dos spins do sistema em investigação:

$$\omega_c = \omega_L = \omega_o = \gamma B_o \quad (2.15)$$

O fator 2 do lado direito da eq. (2.14) é introduzido por razões formais que serão explicadas logo abaixo. O campo magnético total atuando sobre a amostra considerada durante um pulso de RF é dado pela soma

$$\vec{B}(t) = \vec{B}_o + \vec{B}_{RF}(t) \quad (2.16)$$

assumindo que $\vec{B}_{RF}$ oscila ao longo do eixo $\hat{x}$ no referencial de laboratório, e que inicialmente está ao longo da parte positiva do eixo $\hat{x}$, o vetor $\vec{B}$ pode ser reescrito e analisado por cada componente, i.e,

$$\vec{B}(t) = \underbrace{\begin{pmatrix} 2B_1 \cos(\omega_o t) \\ 0 \\ B_o \end{pmatrix}}_{\text{oscilação linear}} \equiv \underbrace{\begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_o t) \\ B_1 \sin(\omega_o t) \\ B_o/2 \end{pmatrix}}_{\text{rotação anti-horária no plano xy visto de cima}} + \underbrace{\begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_o t) \\ -B_1 \sin(\omega_o t) \\ B_o/2 \end{pmatrix}}_{\text{rotação horária em xy visto de cima}} \quad (2.17)$$

De acordo com esta expressão, o campo de RF linearmente polarizado é composto de dois campos circularmente polarizados como está representado pelos dois termos do lado direito da eq. (2.17). Obviamente, essas componentes se movem no plano xy do referencial de laboratório, i.e, em torno do campo magnético estático $\vec{B}_o$.

A equação (2.17) é válida no referencial de laboratório. Contudo, na prática, é mais conveniente tratarmos as equações de movimento no referencial girante $\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}'$, rotacionando com a mesma frequência e no mesmo sentido que a frequência de Larmor em volta do eixo $\hat{z}$. Em forma vetorial, a frequência de Larmor é dada por

$$\omega_L = -\gamma \vec{B}_o \quad (2.18)$$

Para valores positivos do fator giromagnéticos γ , que é o caso da maioria dos núcleos, e particularmente para os prótons, o vetor ω_L aponta na direção oposta do campo magnético aplicado $\vec{B}_o$. Isto é, a precessão de Larmor nesse caso roda no sentido horário ao ser visualizada de cima num plano transversal.

A consequência é que a componente do campo RF (segundo termo do lado direito da eq. (2.17)) ficará estacionário relativamente ao referencial girante, enquanto a componente anti-horária (primeiro termo do lado direito da eq. (2.17)) se moverá com o dobro da frequência de Larmor. Após as transformações relativas ao referencial girante, o campo magnético total atuante nesse referencial será :

$$\vec{B}'(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(2\omega_L t) \\ B_1 \sin(2\omega_L t) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Notemos que o campo magnético principal $\vec{B}_o$ desaparece ao mudarmos de referencial, já que não há precessão de Larmor em torno desse campo no referencial girante. Spins sujeitos

ao campo magnético dado pela eq. (2.19) 'veem' a parte estacionária ou secular (segundo termo à direita), e uma parte que oscila rapidamente ou parte não-secular (primeiro termo à direita). Em média, o efeito da parte não-secular cancela-se, já que spins não podem ser inclinados perceptivelmente de suas orientações originais por oscilações tão rápidas. Assim, o campo magnético total atuante efetivo n referencial girante pode ser aproximado pelo vetor estacionário

$$\vec{B}'(t) \approx \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Esta forma simplificada do campo é a justificativa para a introdução do fator 2 na eq.(2.14). De forma geral, o *campo magnético efetivo* no referencial girante com frequência arbitrária ω_c em torno de $\vec{B}_o$ é dado por

$$\vec{B}' = \vec{B}_1 + \vec{B}_o + \frac{\vec{\omega}_c}{\gamma} \quad (2.21)$$

onde $\vec{B}_1$ é a componente do campo RF rodando em sincronia com o referencial girante.

Se $\vec{\omega}_c$ alinha-se a $\vec{B}_o$, a magnitude será dada por

$$B' = \sqrt{\left(B_o - \frac{\omega_c}{\gamma}\right)^2 + B_1^2} \quad (2.22)$$

Em condições de ressonância, ou seja, caso $\omega_c = \omega_L = -\gamma B_o$, eqs. (2.21) e (2.22) se reduzem a (2.20).

Nesse referencial girante dentro da condição ressonante, obtemos a equação de Bloch como

$$\begin{pmatrix} \frac{dM_{x'}}{dt} \\ \frac{dM_{y'}}{dt} \\ \frac{dM_{z'}}{dt} \end{pmatrix} = \underbrace{\gamma \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_1 \\ 0 & -B_1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} M_{x'} \\ M_{y'} \\ M_{z'} \end{pmatrix}}_{\text{precessão em torno de } \vec{B}'_1} + \underbrace{\begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} M_{x'} \\ M_{y'} \\ M_{z'} - M_o \end{pmatrix}}_{\text{relaxação}} \quad (2.23)$$

Nesta expressão, o sentido do campo RF no referencial girante do, isto é, $\vec{B}'_1$, é assumido ser ao longo do eixo $\hat{x}'$. Como resultado, as componentes da magnetização obedecem as equações de movimento no referencial girante dadas a seguir

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x'}}{dt} &= -\frac{M_{x'}}{T_2} \\ \frac{dM_{y'}}{dt} &= \gamma B_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \\ \frac{dM_{z'}}{dt} &= -\gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_{z'} - M_o}{T_1} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Em intervalos de livre evolução da magnetização, isto é, quando não há o campo RF, o conjunto de equações acima pode ser reescrito para termos a equação de Bloch na forma vetorial relativo ao referencial girante

$$\frac{d\vec{M}'}{dt} = -R \cdot (\vec{M}' - \vec{M}_o) \quad (2.25)$$

com a matriz de relaxação dada por

$$R = \begin{pmatrix} T_2^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_1^{-1} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Soluções da equação (2.25) acima podem ser analisadas através do tratamento de vários tipos de sequência de pulsos RF. Isso significa que soluções parciais se estabelecem para cada intervalo de pulso, isto é, o efeito do pulso sobre a magnetização no final do intervalo é usado como condição inicial. Por exemplo, $\vec{B}_1$ tem uma duração finita durante uma sequência de pulsos, enquanto taxas de relaxações são normalmente desprezíveis nesses intervalos. Contudo, ao fim do intervalo, o pulso de RF inexiste ($\vec{B}_1 = 0$), de modo que a relaxação passa a ser relevante devido a evolução livre, e as soluções das equações (2.24) são dadas por

$$M_{z'} = M_o \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (2.27)$$

$$\vec{M}_\perp = \vec{M}_\perp(0) e^{-\frac{t}{T_2}}$$

onde $\vec{M}_\perp$ representa $M_{x'}\hat{x}' + M_{y'}\hat{y}'$ do plano transversal. Então, do referencial girante, após um pulso de $\pi/2$, a magnetização precessiona em torno do eixo de aplicação do campo RF tanto no seu retorno ao valor de equilíbrio térmico ao longo do eixo z , como quando é deslocada para o plano transversal durante a aplicação do pulso (figura6).

2.4 Interações em RMN

Em ressonância magnética nuclear, normalmente, os sistemas de spin estão acoplados a um campo magnético externo estático, $\vec{B}_o$. Esse acoplamento como mencionado na secção (2.1) denomina-se interação Zeeman e, em primeira aproximação, determina os estados de energia do sistema. Contudo, a presença de interações locais perturbam o sistema de forma a modificar tais energias. De fato, são nessas interações locais que estão a aplicabilidade de RMN, uma vez que modificam tanto a forma de linha do espectro como induzem relaxações. A descrição semi-clássica apresentada na secção anterior para

Figura 6 – Representação dos referenciais em RMN.

Fonte: Adaptada de BLUEMICH¹²

relaxação de sistemas não considera as interações locais existentes, de modo que um tratamento mais fundamental e completo pode ser efetuado através da mecânica quântica.

Quanticamente, o operador hamiltoniano total, designado por H_{Total} , é a representação quântica do sistema de spins nucleares. Tal operador descreve as interações que definem a posição e a forma de linha espectral, que indiretamente fornecem propriedades físicas e químicas dos sistemas estudados. Tal operador pode ser decomposto em uma soma de várias interações relevantes para RMN de estado sólido como representado a seguir

$$H_{Total} = H_z + H_Q + H_{RF} + H_D + H_{CS} + H_J \quad (2.28)$$

$$\gg 100MHz \gg 10MHz \gg 100KHz \gg 50KHz \gg 10KHz \gg 5Hz$$

Como mostrado acima, o hamiltoniano total H_{Total} (dado em unidades de frequência s^{-1}) é a soma de várias interações individuais onde abaixo delas apresentamos suas ordens de magnitude. Os operadores H_z e H_{RF} , respectivamente, são as interações Zeeman e de radiofrequência, chamadas de interações externas, uma vez que estão em parte sob o controle dos operadores dos equipamento de RMN. Os demais termos são denominados interações internas, pois incluem as interações dos spins com os elétrons locais (H_{CS} , interação de deslocamento químico), as interações entre os próprios spins (H_D e H_J , interação dipolar e escalar) e a interação com gradientes de campos elétricos locais (H_Q , interação quadrupolar).

Em RMN de baixo campo ($B_o \approx 0.5T$), o espectrômetro usa o núcleo de 1H ($I = 1/2$) para investigações e possui inomogeneidade de campo da ordem de ~ 1 a 2 kHz, sendo bem maior que a dispersão de deslocamento químico^{13, 14} da ordem Hz nesse campo magnético. Deste modo, os termos de H_{Total} que são realmente relevantes para a investigação de sistemas nesse cenário são as interações externas H_z , e H_{RF} , além da interna H_D entre 1H - 1H , que desempenha o papel principal na investigação de dinâmica dos sistemas.

2.4.1 H_z : interação Zeeman

A interação zeemann^{15, 16} surge quando os momentos magnéticos de spin $\vec{\mu}$ interagem com um campo magnético externo $\vec{B}_o$. Tal interação faz com que surja abertura dos níveis de energia dos spins, além de definir a frequência de ressonância ω_o . Ela é usualmente a interação mais importante em experimentos de RMN, já que as outras interações, em aproximação de alto campo, são pelo menos três ordem de magnitude menor, fazendo com que sejam tratadas como perturbações associadas às características microscópicas da amostra. A expressão para o Hamiltoniano de Zeeman é dado como

$$H_z = - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_o = - \sum_i \hbar \underbrace{(\gamma_i B_o)}_{\omega_o^i} I_z^i \quad (2.29)$$

onde ω_o^i é a frequência de precessão o i -ésimo núcleo na amostra sujeito à interação Zeeman. Essa é a equação mais fundamental em RMN, uma vez que sem o efeito Zeeman não podemos realizar espectroscopia de RMN.

Adotando $\vec{B}_o$ para o campo magnético externo aplicado, as energias permitidas para spins de $I = 1/2$ só podem ter 2 valores, já que o número quântico magnético só pode assumir os valores $m_z = 1/2$ ou $-1/2$. Logo, os autovalores (ou energias) do operador da (2.29) serão

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_o \quad \text{ou} \quad E_{-1/2} = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_o \quad (2.30)$$

A diferença de energia entre os dois estados é $\Delta E = 1/2 \gamma \hbar B_o$. Como comentado na secção (2.1), numa amostra típica há em torno de 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno do campo magnético, assim a população de cada nível energético segue a distribuição estatística de Boltzmann.

2.4.2 H_{RF} : interação de radiofrequência

Transições entre níveis energéticos em um sistema de spins podem ser executados através da excitação dos núcleos por meio da aplicação de um campo magnético oscilante

com frequência adequada, a fim de provocar transições entre os níveis de energia de Zeeman. Sendo ω_1 a frequência de oscilação do campo magnético $\vec{B}_1$, representa-se H_{RF} por

$$H_z = - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_{RF} \quad (2.31)$$

O efeito do hamiltoniano de radiofrequência é induzir transições entre os spins no estado de energia $E_{1/2}$ para os de $E_{-1/2}$, com taxa de probabilidade, dp/dt , dada pela regra de ouro de Fermi :

$$\frac{dp}{dt}_{E_{1/2} \rightarrow E_{-1/2}} \approx \gamma^2 B_1^2 \left| \left\langle \frac{1}{2} \middle| I_x \middle| -\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_L) \quad (2.32)$$

Essa taxa é tanto maior quanto maiores forem o fator giromagnético do núcleo e a magnitude do campo de radiofrequência aplicado. A função δ , centrada na frequência de Larmor, garante que o campo $\vec{B}_1$ oscile exatamente na mesma frequência que a diferença energética ΔE entre os níveis de Zeeman, de modo a ocorrer a transição entre os níveis.

2.4.3 H_D : acoplamento dipolar magnético

Um momento de dipólo magnético $\vec{\mu}$ possui uma manifestação dual : em primeiro lugar, diante de um campo magnético externo $\vec{B}_o$, ele exprimenta um torque que causa a precessão de Larmor ; em segundo lugar, e mais importante, um dipólo magnético é uma fonte de campo magnético. Esses campos magnéticos dipolares são vistos pelos outros dipólos do sistema. O campo magnético produzido por um dipólo magnético $\vec{\mu}_1$ a uma distância $\mathbf{r}$ dele é dado por

$$\vec{B}_1 = \frac{\mu_o}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_1}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right] \quad (2.33)$$

Fazendo uso desta expressão e da (2.5), obtém-se a energia de interação entre o spin de momento magnético $\vec{\mu}_1$, e de um outro momento magnético $\vec{\mu}_2$, dado pelo produto escalar do campo de dipólo de um dos momentos magnéticos com o momento magnético de um spin vizinho. Assim, a expressão da energia é dada por

$$E = \frac{\mu_o}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.34)$$

e como os momentos magnéticos estão relacionados aos spins nucleares por

$$\vec{\mu}_1 = \gamma_1 \hbar \vec{I}_1 \quad \vec{\mu}_2 = \gamma_2 \hbar \vec{I}_2 \quad (2.35)$$

então, pelo princípio da correspondência, o operador hamiltoniano para a interação dipolar entre os spins 1 e 2 tem a forma

$$\hat{H}_{12} = \frac{\mu_o \gamma_1 \gamma_2}{4\pi} \left[\frac{\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.36)$$

que pode ser convertida , via expansão dos produtos escalares e usando coordenadas esféricas , para a forma

$$\hat{H}_{12} = -\frac{\mu_o\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{4\pi r^3} [A + B + C + D + E + F] \quad (2.37)$$

no qual as letras (operadores) do hamiltoniano são chamadas de alfabeto dipolar, e são dadas respectivamente a seguir :

$$A = \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}(3\cos^2\theta - 1) \quad (2.38)$$

$$B = -\frac{1}{4} \left[\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+} \right] (3\cos^2\theta - 1)$$

$$C = -\frac{3}{2} \left[\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1+}\hat{I}_{2z} \right] (\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi})$$

$$D = -\frac{3}{2} \left[\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2z} \right] (\sin\theta\cos\theta e^{i\phi})$$

$$E = -\frac{3}{4} \left[\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+} \right] \sin^2\theta e^{-2i\phi}$$

$$F = -\frac{3}{4} \left[\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-} \right] \sin^2\theta e^{2i\phi}$$

onde $\hat{I}_{1+}$, $\hat{I}_{1-}$, $\hat{I}_{2+}$ e $\hat{I}_{2-}$ são os operadores de levantamento e abaixamento dos spins 1 e 2, respectivamente, bem como θ e ϕ realacionam-se à orientação do vetor internuclear $\vec{r}$ relativamente ao campo principal $\vec{B}_o$ como mostrado na figura (7).

Figura 7 – Definição dos ângulos θ e ϕ que especificam a orientação do vetor internuclear I_1-I_2 relativamente ao campo magnético estático $\vec{B}_o$ ao aplicá-lo completamente ao longo do eixo z no referencial de laboratório.

O hamiltoniano dipolar total não comuta com o hamiltoniano Zeeman, contudo, partes do hamiltoniano dipolar comutam (estes termos são chamados 'seculares'), além de terem a média temporal não nula. Deste modo, são esses termos seculares os observados no espectro de RMN de sólidos. Para spins heteronucleares, só o termo A comuta com o $\hat{H}_{zeeman}$ e, assim, os mesmos autoestados do hamiltoniano de Zeemann se aplicam. Para o caso de spins homonucleares, além do termo A, também haverá o termo B comutando. Os termos C,D,E e F, uma vez que contém os operadores escadas, os quais possuem componentes x e y do operador momentum, nunca comutam com $\hat{H}_{zeeman}$. Logo, a eq. (2.37) para o caso homonuclear e heteronuclear é dada respectivamente por

$$\hat{H}_{12}^{homo} = \omega_D \left[3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 \right] \quad (2.39)$$

$$\hat{H}_{12}^{hetero} = \omega_D \left[3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \right] \quad (2.40)$$

onde $\omega_D = -\frac{\mu_o\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{4\pi r^3}(3\cos^2\theta - 1)$ é a chamada constante de acoplamento dipolar (em unidades de rad/s^{-1}) em que r é a distância internuclear.

O termo $\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2$ do caso homonuclear pode ser convertido em termos dos operadores levantamento e abaixamento dos spins 1 e 2. Deste modo, este termo pode causar "flips" no conjunto de spins de modo a alterar o estado do sistema. Tais alterações de estado só podem ocorrer no momento em que a frequência de precessão do spin 1 em torno do campo magnético $\vec{B}_o$ for próxima à do spin 2, isto é, $\omega_1 \approx \omega_2$. Sendo assim, posto que o hamiltoniano do caso heteronuclear não possui este termo, a interação dipolar entre spins distintos possui caráter bem local já que o campo magnético de dipolo cai com $1/r^3$. Para o caso homonuclear, embora também haja a queda com $1/r^3$, o cenário é mais complicado, uma vez que há o termo de "flip-flop" que é de grande importância, bem como o surgimento do efeito de multi-spin.

No caso de muitos spins acoplados, o termo **B** no caso homonuclear gera o fenômeno da difusão de spins, que representa a transferência de magnetização entre os vários spins, fazendo com que a interação dipolar homonuclear tenha um grande alcance, dando um caráter não-local a interação dipolar homonuclear. No caso de núcleos de 1H , o alcance pode atingir centenas de nanômetros. A figura (8) representa o desdobramento energético num sistema de N spins acoplados pela ação da interação dipolar.

Tanto em um sistema de multi-spins como em um de somente dois spins, o efeito do termo **A** é causar um deslocamento em primeira ordem de todos os níveis de energia. Já o termo **B**, do caso homonuclear, mistura todos os termos degenerados do hamiltoniano Zeeman, resultando em autoestados que são combinações lineares dos níveis degenerados de Zeeman. A consequência de tais combinações é a quebra da degenerescência em muitas energias distintas. Portanto, mesmo que não haja dependência na orientação do vetor internuclear nas energias, haverá uma banda de energias para um cenário de muitos spins,

Figura 8 – Sistema de N-spins. A interação dipolar gera desdobramento energético do sistema.

Fonte: Adaptada de DUER¹⁵

fazendo com que os espectros de RMN sejam alargados¹⁸ e se aproximem de um formato gaussiano como mostrado na figura (9).

Figura 9 – O efeito do acoplamento dipolar homonuclear num cenário multi-spin é alargar a linha espectral com a mesma tendendo a uma gaussiana de largura da ordem de kHz para o caso de sólidos orgânicos.

Fonte: Adaptada de DUER¹⁵

Uma descrição bem mais detalhada da interação dipolar pode ser encontrada na literatura^{19, 15, 20}.

2.5 Considerações gerais

Com base nos princípios de ressonância magnética nuclear , experimentos de RMN podem ser realizados, de maneira que propriedades físicas sejam obtidas por meio do sinal adquirido através da interação da radiação eletromagnética com sistemas acoplados a um campo magnético estático. Em outras palavras, experimentos específicos de RMN em baixo campo são projetados para investigação de sistemas poliméricos inclusive, uma vez que o sinal gerado carrega informações únicas sobre a dinâmica molecular. Portanto, no próximo capítulo, descreveremos alguns experimentos para obtenção do sinal de RMN para sólidos orgânicos em baixo campo , além de deduzirmos uma expressão analítica para modelar o sinal gerado, e o efeito da mobilidade molecular sobre o mesmo.

3 Efeito do movimento molecular no sinal de RMN na presença de acoplamento dipolar

Nos experimento de RMN de baixo campo no domínio do tempo (TD-NMR), a análise e quantificação do sinal é de fundamental importância para que possamos quantificar os parâmetros físicos. Por meio de experimentos simples (FID) ,ou mais complexos (MSE),aplicados sobre os sistemas de interesse , adquirimos o sinal correspondente que apresenta comportamento distinto na ausência ou presença de movimentos moleculares. Dessa forma, nesse capítulo, descrevemos não só alguns experimentos baseados em sequências de pulsos de onde se origina o sinal de RMN , como uma teoria analítica (Anderson-Weiss) para o sinal, permitindo assim a previsão da existência de mobilidade molecular nas sequências que serão apresentadas, além do efeito da dinâmica presente sobre os sinais.

Experimento do "Free induction decay" (FID)

O tratamento matemático inicialmente proposto para a previsão do sinal *FID* quando se desconsideram as interações estáticas entre os spins é dado essencialmente pela equação de bloch (2.12), cujo tratamento e solução são encontrados na subsecção (2.3.2), no qual mostra-se o decaimento exponencial do sinal com tempo de relaxação T_2 (fig. 10). Entretanto, ao considerarmos sistemas de spins acoplados pela interação dipolar, a equação de bloch falha na descrição da magnetização como função do tempo de aquisição. Nesse cenário , o conhecimento da distribuição dos campos dipolares locais ao longo da amostra torna-se necessário a fim de prever o sinal *FID* adquirido.

Uma expressão exata para o *FID* é dada através de sua expansão em termos dos momentos ^{21, 22, 23} da forma de linha espectral $f(\omega)$ da distribuição de campos locais ^{4, 24} , como mostrado a seguir

$$\begin{aligned} G(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) \exp(-it\Delta) d\Delta \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) \Delta^n d\Delta}_{M_n} \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde $G(t)$ representa o *FID* , $\Delta = \omega - \omega_o$ representa o desvio da frequência de larmor , $f(\Delta)$ a forma de linha , e M_n os referidos momentos. Uma aproximação alternativa para o *FID*

Figura 10 – Sinal *FID* como função do tempo de aquisição t do referencial girante (sinal tracejado preto), e do referencial de laboratório (sinal contínuo azul). O sinal usualmente utilizado é o do referencial girante.

Fonte: Elaborada pelo autor

também dada em termos dos momentos é representada pela função de Abragam^{25, 21, 26, 27}

$$G(t) = \exp\left(-a^2 t^2 / 2\right) \frac{\sin bt}{bt} \quad (3.2)$$

$$= 1 - (a^2 + b^2/3) \frac{t^2}{2!} + (3a^4 + 2a^2 b^2 + b^4/5) \frac{t^4}{4!} + \dots$$

onde os primeiros termos são representados por $M_2 = a^2 + \frac{1}{3}b^2$ e $M_4 = 3a^4 + 2a^2 b^2 + \frac{1}{5}b^4$. Assim, como demonstrado por Van Vleck, num sistema em rede rígida dominado pela interação dipolar homonuclear entre múltiplos spins acoplados (subsecção 2.4.3), a distribuição de campos dipolares em função da frequência assumem a forma de linha gaussiana, sendo o *FID* calculado pela transformada de Fourier (3.1) da sua forma de linha. Logo, o sinal *FID* nesse cenário é dado por

$$G(t) = \exp\left(-\frac{1}{2}M_2 t^2\right) \quad (3.3)$$

onde M_2 (também simbolizado por $\langle \Omega_{rl}^2 \rangle$ mais adiante) é o segundo momento em rede rígida fornecendo informação sobre a intensidade média²⁸ dos acoplamentos dipolares locais que um próton "sente". Portanto, nesse caso, o *FID* apresenta decaimento gaussiano (fig. 11), em contraste com o caso de spins isolados, onde obtém-se o decaimento exponencial de acordo com as equações de Bloch. Devido à uma inconveniência experimental associada ao equipamento de RMN, o *FID* de formato gaussiano descrito acaba tendo seu perfil inicial suprimido devido à forte decoerência causada pelos acoplamentos dipolares entre os spins do sistema. Para contornar tal perda de sinal, usa-se uma sequência de pulsos

Figura 11 – A figura à esquerda representa o espectro gaussiano no cenário de interação dipolar homonuclear de múltiplos spins que após transformada de fourier (TF) dada pela equação (3.1) resulta no sinal *FID* com rápido decaimento gaussiano.

Fonte: Elaborada pelo autor

extremamente robusta chamada de "Magic sandwich Echo" para refocalização do sinal oriundo das interações dipolares.

Experimento de "Magic Sandwich Echo" (MSE)

A sequência de pulsos denominada Magic Sandwich Echo (*MSE*)^{29, 3, 30, 31, 32} representa uma técnica de RMN capaz de contornar a rápida perda de coerência do sinal **FID** após um pulso RF de $\pi/2$ em virtude da presença de intensas interações dipolares homonucleares entre os ^1H dos sistemas. Devido à uma característica instrumental denominada "tempo morto" do receptor, a qual representa um tempo de espera para o início da aquisição do sinal **FID**, em torno de $12 \mu\text{s}$, parte do sinal proveniente de regiões rígidas de sólidos orgânicos dominadas pela interação dipolar acaba não sendo adquirida, uma vez que o segundo momento em rede rígida dos sistemas, da ordem de MHz^2 , acarreta um tempo de decaimento do sinal em torno de $20 \mu\text{s}$. Desta maneira, a sequência de pulsos *MSE* mostra-se conveniente para refocalização das contribuições oriundas de sinais de regiões rígidas perdidas parcialmente no início da aquisição do sinal.

A sequência de pulsos referente ao *MSE* é mostrada na figura (12). Ela é composta

Figura 12 – a) Esquema do FID junto do tempo morto. b) Sequência de pulsos MSE. O tempo τ depende do tempo de troca de fase τ_ϕ , do tempo τ_{90° , e do número de ciclos n_{MSE} : $\tau = (2\tau_{p90} + 4\tau_\phi)$. O tempo de sequência é $t_{MSE} = 6\tau$. c) Ciclo de fase do MSE.

Fonte: Adaptada de SCHALER¹⁹

inicialmente por um pulso de $\pi/2$, seguido de um tempo entre pulsos de τ antes da parte "sandwich" de duração 4τ localizada entre 2 pulsos de $\pi/2$ de mesma fase. A parte "sandwich" é composta de dois blocos de 4 pulsos de $\pi/2$ cada, onde a fase do primeiro bloco é invertida relativamente a do segundo. Por fim, após um tempo de espera τ , o eco surge. Caso o tempo de espera τ seja ajustado para um valor $\tau \geq \tau_{receptor}$, recuperamos virtualmente a parte do sinal do **FID** como função do tempo no intervalo de "tempo morto".

Duas alterações foram efetuadas na sequência mostrada na figura (12) em relação à sequência *MSE* original^{29, 30}. A primeira foi o acoplamento de um eco de Hahn para que perdas de sinal devido a inomogeneidades de campo fossem refocalizadas através da inversão de fase do último pulso. A segunda foi a inclusão dos blocos de pulsos de $\pi/2$ relativamente aos longos pulsos sugeridos a fim de que os tempos de mudança de fase entre pulsos próximos fossem considerados. Baseada nessas alterações, a versão³⁰ da sequência *MSE* utilizada chama-se "Mixed MSE".

O experimento de *MSE* fundamenta-se na promediação das interações dipolares no intervalo 6τ de duração da sequência, de forma que o eco obtido após tal intervalo esteja livre da descoerência causada pelas interações dipolares. Tal fenômeno pode ser compreendido pela teoria do hamiltoniano médio tal como descrito na referência¹⁵. Para que refocalização do sinal do *MSE* seja realmente bem sucedida, duas condições^{31, 3} devem ser cumpridas:

1. H_D = hamiltoniano dipolar constante durante toda a sequência
2. $\omega_D \ll 1/(6\tau)$, i.e, movimento molecular substancialmente menor do que o inverso da duração da sequência^{3, 31, 33, 32}

Quando aplicações do *MSE* ocorrerem numa faixa de temperatura em que movimentos moleculares atinjam frequências características próximas a ω_D , a reconstrução inicial do **FID** pelo *MSE* começa a perder eficiência devido à dependência temporal de H_D e, como resultado, observa-se a diminuição do eco. Isso ocorre por causa do não-anulamento da promediação das interações dipolares devido à presença de mobilidade molecular. Tal efeito pode ser aplicado para a sondagem de movimentos moleculares como discutido mais adiante.

3.1 Formalismo de Anderson & Weiss (AW)

Os campos locais oriundos das interações dipolares entre os spins causam deslocamentos locais da frequência de larmor, i.e, $\Omega = \omega - \omega_o = \gamma B_{loc}$, relativamente à frequência de ressonância. Numa amostra padrão, dizemos que há uma distribuição de campos locais que resulta em uma distribuição de frequências. O **FID** normalizado do sinal de RMN proveniente da superposição de tais deslocamentos é dado por um valor médio das fases do "ensemble" de spins do sistema como

$$G(t) = \frac{m(t)}{m(0)} = \langle e^{i\Omega t} \rangle = \langle e^{i\phi(t)} \rangle \quad (3.4)$$

onde $m(t) = M_{x'} + iM_{y'}$ é a magnetização transversal complexa no referencial girante. A relação $\phi = \Omega t$ entre a fase resultante na presença de campos locais e a fase quando somente há o campo externo aplicado B_o é a aproximação utilizadas para sólidos. O cenário é distinto quando há a presença de movimentos moleculares os quais modulam a intensidade das interações e ocasionam os deslocamentos de frequências. O ângulo de fase de precessão acumulado durante em um intervalo $[0, t]$ é dado por

$$\phi(t) = \int_0^t \Omega(t') dt' \quad (3.5)$$

onde a frequência deslocada, $\Omega = \Omega(t)$, flutua estocasticamente devido à dinâmica molecular. Logo, a expressão para avaliarmos é dada por

$$G(t) = \left\langle \exp \left\{ i \int_0^t \Omega(t') dt' \right\} \right\rangle \quad (3.6)$$

A média sobre o "ensemble" de spins dada na eq. (3.6) pode ser reescrita, fazendo uso da função distribuição $P(\phi, t)$ de fases ϕ acumuladas num instante t , i.e,

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, t) e^{i\phi} d\phi \quad (3.7)$$

Expandindo a função exponencial e tomando a média dada acima para cada termo da expansão, obtemos uma série de momentos dados por

$$\begin{aligned} G(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, t) \left(1 + i \frac{\phi}{1!} - \frac{\phi^2}{2!} - i \frac{\phi^3}{3!} + \frac{\phi^4}{4!} \pm \dots \right) d\phi \\ &= 1 + \left\langle i \frac{\phi}{1!} \right\rangle - \left\langle \frac{\phi^2}{2!} \right\rangle - \left\langle i \frac{\phi^3}{3!} \right\rangle + \left\langle \frac{\phi^4}{4!} \right\rangle \pm \dots \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde todos os momentos ímpares são nulos já que assumimos que a função distribuição seja par. Sob condições normais, o campo local sentido por um certo núcleo é dado pela soma vetorial de campos dipolares de inúmeros núcleos vizinhos. Portanto, o **teorema central do limite** se aplica. Desta maneira, devido às interações de múltiplos spins, a distribuição de fases é representada por uma **função gaussiana**

$$P(\phi, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\phi^2\rangle}} \exp\left\{-\frac{\phi^2}{2\langle\phi^2\rangle}\right\} \quad (3.9)$$

onde assumimos que a média de ϕ é nula. Portanto, usando a função (3.9) na expressão do FID (3.7), obtemos

$$G(t) = \exp\left\{-\frac{1}{2}\langle\phi^2\rangle\right\} \quad (3.10)$$

restando agora o estudo do quadrado da largura da função distribuição, i.e, $\sqrt{\langle\phi^2(t)\rangle}$. Particularmente, devemos investigar como ela varia temporalmente. A evolução da fase acumulada por um spin é aquela dada pela equação (3.5), e $\phi^2(t)$ é simplesmente seu valor ao quadrado. Assim, é conveniente escrevermos esse valor ao quadrado como

$$\phi^2(t) = \left[\int_0^t \Omega(t') dt' \right] \left[\int_0^t \Omega(t') dt' \right] \quad (3.11)$$

e então removendo os colchetes juntamente com a renomeação das variáveis t' de integração do primeiro colchete por, τ_1 , e do segundo por, τ_2 , teremos

$$\phi^2(t) = \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \Omega(\tau_1) \Omega(\tau_2) \quad (3.12)$$

cujo valor médio pode ser agora adquirido, e dado pela expressão abaixo

$$\langle \phi^2(t) \rangle = \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \underbrace{\langle \Omega(\tau_1) \Omega(\tau_2) \rangle}_{G_\Omega} \quad (3.13)$$

onde introduzimos a função de correlação $G_\Omega = \langle \Omega(\tau_1) \Omega(\tau_2) \rangle$ que é função da variável randômica $\Omega(\tau)$, e que caracteriza as flutuações moleculares presentes no sistema. No modelo de Anderson-Weiss, a função de correlação deve assumir a propriedade da **estacionariedade**. Ou seja, a função de correlação depende em τ somente através da diferença $\tau_2 - \tau_1$ e, assim, é independente do tempo absoluto t . Tal função estocástica é chamada de função estocástica estacionária.

Desta forma, escrevemos G_Ω como

$$\langle \Omega(\tau_1) \Omega(\tau_2) \rangle = G_\Omega(\tau_2 - \tau_1) \quad (3.14)$$

e então obtemos a seguinte relação

$$\langle \phi^2(t) \rangle = \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 G_\Omega(\tau_2 - \tau_1) \quad (3.15)$$

onde uma das integrais pode ser calculada através de mudança de variáveis dadas pelas seguintes relações

$$\tau = \tau_2 - \tau_1 \quad (3.16)$$

$$T = \tau_2 + \tau_1$$

Logo, já que G_Ω depende somente de τ , integramos ao longo de T para obtermos

$$\langle \phi^2(t) \rangle = 2 \int_0^t (t - \tau) G_\Omega(\tau) d\tau \quad (3.17)$$

e colocando essa expressão na equação (3.10), obtemos a fórmula de Anderson/Weiss para o sinal **FID**

$$G(t) = \exp \left\{ - \langle \Omega_{rl}^2 \rangle \int_0^t (t - \tau) K(\tau) d\tau \right\} \quad (3.18)$$

onde a função de correlação normalizada das frequências locais deslocadas, também chamada de função memória, é definida por $K(\tau) = G_\Omega(\tau) / \langle \Omega^2(t) \rangle$, i.e, $K(0) = 1$. O fator $\langle \Omega_{rl}^2 \rangle$ é o segundo momento, M_2 , da linha de ressonância na ausência de movimento molecular, isto é, para campos locais estacionários quando a rede se encontra no limite rígido. O valor médio quadrático das frequências deslocadas $\sqrt{M_2}$ caracteriza a largura de linha nesse limite.

Como consideramos sistemas de spins influenciados majoritariamente pela interação dipolar homonuclear, cujo desdobramento energético conduz a frequências deslocadas proporcionais ao termo $3\cos^2\theta - 1$, então, nesse caso, e com base na suposição de difusão

rotacional isotrópica^{34, 35, 36} das moléculas nesses sistemas, utilizamos a seguinte função memória

$$K(\tau) = \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (3.19)$$

onde τ_c , denominado "tempo de correlação", é um tempo característico do movimento molecular. Deste forma, logramos a seguinte expressão para o sinal **FID**

$$G(t) = \exp\left[-M_2\tau_c^2\{\exp(-t/\tau_c) + t/\tau_c - 1\}\right] \quad (3.20)$$

onde mais detalhes sobre o formalismo podem ser encontrados nas referências^{9, 35}.

3.2 Efeitos da dinâmica molecular nos sinais de RMN

A energia térmica ao ser introduzida em sólidos orgânicos pode produzir diversos tipos de movimentos, como vibrações, movimentos de translações em sólidos, rotações moleculares, etc. Tais processos dinâmicos causam, por exemplo, flutuações das interações dipolares nos sistemas dominados por tais interações, fazendo com que a promediação delas se reduza significativamente, ou até mesmo se anule em dinâmica isotrópica no momento em que movimentos moleculares atingirem frequências características comparáveis ou superiores à largura espectral de tais interações e, conseqüentemente, afetando a forma do **FID** com o qual trabalhamos para investigação em "soft matter". Dessa forma, a partir de agora analisamos o efeito do movimento molecular sobre o sinal *FID* dado pela equação (3.20) nos limites de dinâmica lenta, $M_2\tau_c^2 \gg 1$, e dinâmica intermediária-rápida, $M_2\tau_c^2 \ll 1$, além da análise do efeito da dinâmica molecular no sinal I_{MSE} .

3.2.1 Efeito sobre o sinal FID

Baseado na equação (3.20), analisamos a condição no limite de rede rígida $\tau_c \gg t$, onde t representa o tempo de aquisição do sinal *FID*. No domínio do tempo, a condição que expressa o limite de rede rígida noo sinal é dado por

$$M_2\tau_c^2 \gg 1 \quad (3.21)$$

que permite que a função memória (3.19) se reduza a $K(\tau) \approx 1$, de modo que a equação (3.20) se torne uma gaussiana, i.e.,

$$G(t) \approx \exp\left(-\frac{1}{2}\langle\Omega_{rl}^2\rangle t^2\right) \quad (3.22)$$

O limite oposto ocorre quando há a promediação média das interações na presença de mobilidade molecular. A condição para tal limite representa-se por $\tau_c \ll t$, ou por

$$M_2\tau_c^2 \ll 1 \quad (3.23)$$

Figura 13 – Simulações dos limites dinâmicos descritos, usando $\langle \Omega_{rl}^2 \rangle = 5000 \text{ MHz}^2$ para diferentes valores de tempos de correlação. As curvas azul, verde e vermelha representam o limite $t \gg \tau_c$, enquanto as demais, $t \ll \tau_c$.

Fonte: Elaborada pelo autor

de modo que o expoente na equação (3.18) pode ser aproximado por

$$\int_0^t (t - \tau) G(\tau) d\tau \approx t \int_0^\infty G(\tau) d\tau = t\tau_c \quad (3.24)$$

em que desconsideramos a parte do integrando para $\tau \gg \tau_c$, e aproximamos o limite de integração superior por $t \approx \infty$. Dessa maneira, a equação (3.18) pode ser considerada uma função de decaimento exponencial nesse limite, i.e.,

$$G(t) \approx \exp\left(-\frac{1}{2} \langle \Omega_{rl}^2 \rangle \tau_c t\right) \quad (3.25)$$

A partir do valor de segundo momento dado por $\langle \Omega_{rl}^2 \rangle = 5000 \text{ kHz}^2$, cuja ordem de grandeza é a encontrada em alguns polímeros, simulamos logo abaixo curvas da equação (3.20) para os limites dinâmicos discutidos.

O gráfico acima exibe o comportamento da expressão deduzida para o sinal *FID* para diferentes tempos de correlação τ_c . O decaimento toma forma gaussiana para valores de τ_c abaixo de 5us, enquanto para valores acima de 5us, típico de movimentos rápidos, adquire forma exponencial.

3.2.2 Efeito sobre o sinal I_{MSE}

Uma expressão analítica para a intensidade do eco MSE ³, designado por I_{MSE} , foi desenvolvida ao considerarem tempos característicos, τ_c , das moléculas de sistemas poliméricos. Na ausência de dinâmica molecular, I_{MSE} como função do tempo de sequência (t_{MSE}) permanece constante, pois o H_D não muda com o tempo e, consequentemente, $I_{MSE}(t_{MSE}) \approx 1$. Quando há presença de dinâmica no sistema, i.e, H_D variando estocasticamente no tempo, a expressão de I_{MSE} tem a seguinte forma³:

$$I_{MSE}(t_{MSE}, M_2, \tau_c) = \exp[-M_2 \tau_c^2 (e^{-t_{MSE}/\tau_c} - 3e^{-5t_{MSE}/6\tau_c} + \frac{9}{4}e^{-2t_{MSE}/3\tau_c} + 3e^{-t_{MSE}/6\tau_c} + \frac{t_{MSE}}{2\tau_c} - \frac{13}{4})] \quad (3.26)$$

onde $t_{MSE} = n_{mse} 6\tau$, com n_{mse} sendo o número de ciclos aplicados. Abaixo mostramos o sinal I_{MSE} simulado como função do tempo de correlação τ_c para diferentes tempos de sequência do MSE , i.e, t_{MSE} .

Figura 14 – I_{MSE} usando $\langle \Omega_{rl}^2 \rangle = 8350 MHz^2$ para diferentes valores de tempos de sequência t_{MSE} .

Fonte: Elaborada pelo autor

A perda de sinal de I_{MSE} devido ao movimento molecular (figura 14) se torna extremamente relevante para a investigação de movimentos moleculares como função da temperatura, pois o surgimento de mobilidade na faixa de frequência dada pelo inverso

da duração da sequência MSE acarreta uma diminuição adicional da intensidade do I_{MSE} , além da já existente diminuição dada pela lei de Curie representada pela equação (2.9). Uma vez que lidamos experimentalmente com a temperatura precisamos tratar das funções de ativação que correlacionam tempo de correlação do movimento molecular com a temperatura.

Dentre as diversas formas de estabelecer-se relação entre os tempos de correlação dos movimentos moleculares τ_c e a temperatura, estão as funções de ativação de Arrhenius, e de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH). Em substâncias de dinâmica razoavelmente homogênea, como processos que ocorrem em cristais moleculares onde há um arranjo sistemático, todas as moléculas essencialmente possuem movimentos similares, de modo que as barreiras energéticas que precisam superar para que ocorra uma certa rotação molecular e assim obedecendo uma função linear (na escala logarítmica) com respeito à energia de ativação E_a , i.e, seguem a função ativação de Arrhenius³⁷ expressa por

$$\langle \tau_c \rangle = \tau_o \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.27)$$

onde τ_o , chamado de prefator de Arrhenius, tem no seu inverso, τ_o^{-1} , a representação do número de tentativas para superar a barreira energética.

Para processos moleculares onde as barreiras energéticas são distintas, por exemplo, em um polímero complexo no qual as cadeias moleculares possuem tamanhos desiguais, acaba-se tendo uma distribuição de barreiras energéticas, de modo que o sistema exibe um comportamento não-linear. De maneira geral, a expressão de VFTH³⁸ é utilizada em sistemas poliméricos amorfos. Sua expressão é fornecida a seguir

$$\langle \tau_c \rangle = \tau_\infty \exp \left(\frac{E_v}{R(T - T_v)} \right) \quad (3.28)$$

onde T_v é a temperatura de Vogel, e E_v , a energia de Vogel.

A partir de agora, como temos em mãos a expressão para o sinal MSE na presença de dinâmica molecular (eq. 2.25) além das funções ativação, podemos prever e analisar o comportamento do sinal I_{MSE} como função da temperatura. Através do uso da **função ativação de Arrhenius** parametrizada pelos parâmetros E_A e τ_o , podemos adquirir seus valores, por exemplo, através da comparação das curvas simuladas e medidas experimentalmente. Expomos abaixo I_{MSE} variando cada um dos parâmetros anteriores usando um t_{MSE} constante.

Inicialmente, exibimos a simulação de I_{MSE} ao alterarmos a energia de ativação E_a como mostrado na figura (16.a). Energias diferentes deslocam a janela de sensibilidade dinâmica de I_{MSE} , além de acarretar um alargamento moderado das janelas conforme o valor energético se intensifica. Similarmente, na figura (16.b), temos a variação dos prefatores de Arrhenius que desloca o sinal conforme aumentamos τ_o . Contudo, há um

Figura 15 – a) Função ativação de Arrhenius possui comportamento linear em escala logarítmica com inverso da temperatura, enquanto em b), a função ativação *VFTH* que apresenta comportamento não-linear.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 16 – Em a) o efeito da variação da energia de ativação E_a em I_{MSE} usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $M_2 = 8350$ MHz 2 . A simulação foi realizada usando $\tau_o = 10^{-15}$ s. Em b) o efeito da variação do prefator τ_o sobre I_{MSE} usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $M_2 = 8350$ MHz 2 também. A simulação foi realizada usando $E_a = 60$ kJ/mol.

Fonte: Elaborada pelo autor

efeito adicional dado pelo alargamento considerável da janela de sensibilidade dinâmica das curvas com o aumento de τ_o .

Também, utilizando a **função ativação VFTH** parametrizada não por dois, mas por três parâmetros (E_v, T_v e τ_∞) apresentamos I_{MSE} de acordo com as variações desses parâmetros mantendo t_{MSE} constante. O efeito do aumento do parâmetro τ_∞ como exibido na figura (17.b) sobre I_{MSE} , por exemplo, é similar a figura (16.b), já que desloca a janela dinâmica para temperaturas relacionadas a tempos de correlação maiores. No entanto, a sensibilidade da janela dinâmica é maior ao utilizarmos *VFTH* por causa da própria forma da função ativação *VFTH* relativamente a de *Arrhenius*.

Na figura (17.a), temos a variação da energia de Vogel, mostrando um comportamento das curvas similar ao gráfico na figura (16.a), ou seja, E_v tem uma sensibilidade

Figura 17 – Em (a) o efeito da variação da energia E_v em I_{MSE} usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $M_2 = 8350$ MHz^2 usando $T_v = 236$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s. Enquanto em (b) o efeito da variação do prefator τ_∞ sobre I_{MSE} usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $M_2 = 8350$ MHz^2 além de $E_v = 7$ kJ/mol e $T_v = 236$ K. Em (c), o efeito da variação da temperatura de Vogel T_v usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $M_2 = 8350$ MHz^2 . A simulação foi realizada usando $E_v = 14$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s.

Fonte: Elaborada pelo autor

semelhante a de E_a ao causar o deslocamento e alargamento das curvas. Por fim, ao variarmos a temperatura de Vogel (figura 17.c), a sensibilidade da janela dinâmica está tanto na posição quanto no moderado alargamento dela ao alterarmos E_v .

De maneira geral, ao alterarmos o valor dos parâmetros tanto da função ativação de Arrhenius como as de $VFTH$, haverá tanto mudanças nas posições das curvas de I_{MSE} quanto alargamento das curvas, i.e, há o deslocamento e alargamento da janela de sensibilidade dinâmica de I_{MSE} com menor ou maior grau dependendo do parâmetro de qual função ativação utilizamos. Sendo assim, a técnica de MSE mostra-se sensível a variações de parâmetros dinâmicos de modo que podemos prever regiões de mobilidade molecular experimentais ocorrendo dentro de certa faixa de movimentos moleculares detectáveis pela sequência MSE .

A expressão (3.26) diz respeito a casos raros de processos de relaxações ocorrendo com um único tempo de correlação τ_c . Como a maioria dos sistemas poliméricos exibe dinâmica heterogênea, consideraremos uma distribuição de τ_c representada por uma função distribuição de probabilidade, $g(\ln\tau_c)$. Uma forma relativamente simples de $g(\ln\tau_c)$ normalmente empregada é a função distribuição lognormal dada por

$$g(\ln\tau_c, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(\ln\tau_c - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.29)$$

onde σ representa a largura da distribuição, e o valor médio do tempo de correlação é dado por

$$\langle \tau_c \rangle = \exp \{ \langle \ln\tau_c \rangle \} = \exp \{ \mu \} \quad \text{onde } \mu = \langle \ln\tau_c \rangle \quad (3.30)$$

Dessa forma, a expressão referente ao I_{MSE} da equação (3.26) é pesada pela distribuição

de probabilidade, $g(\ln\tau_c, \mu, \sigma)$, e assim dada pela seguinte forma

$$I_{MSE}^D(t_{seq}, M_2, \sigma, \mu) = \int_0^\infty I_{MSE}(t_{seq}, M_2, \tau_c) g(\ln\tau_c, \mu, \sigma) d\ln\tau_c \quad (3.31)$$

Com base na equação (3.31) usando a distribuição lognormal acima, expomos logo adiante o efeito da distribuição de tempos de correlação σ sobre a intensidade I_{MSE} ao usarmos a **função ativação de Arrhenius**, além do efeito sobre I_{MSE}^D pela variação dos parâmetros E_a e τ_o mantendo sempre t_{MSE} constante. Uma vez que experimentalmente obtemos I_{DF-MSE} como função da temperatura, a correlação entre distribuição de τ_c e a temperatura deve ser estabelecida. Nas simulações que seguem, a função ativação de Arrhenius, dada pela equação (3.27), foi empregada para efetuarmos a conversão de $\langle\tau_c\rangle$ para temperatura. Uma vez que o valor médio de τ_c é $\langle\tau_c\rangle = \exp\{\mu\}$, igualamos-a à função ativação de Arrhenius para obter a fórmula de conversão para temperatura expressa por :

$$T = \frac{E_a}{R(\mu - \ln\tau_o)} \quad (3.32)$$

Na figura (18.a), conforme aumenta-se a largura σ , a largura das curvas quanto a amplitude são afetadas pelo aumento do valor da largura da distribuição lognormal, mostrando assim a sensibilidade de I_{MSE}^D à variação de σ . Em (b) temos a variação das curvas I_{MSE}^D versus temperatura com o parâmetro E_a ocorrendo de maneira similar a quando não há distribuição, mostrando assim que a sensibilidade da técnica a energia de ativação é preservada. Por fim, em (18.c), mostra-se a variação dos prefatores quando há distribuição, mostrando que a posição das janelas dinâmicas tanto se deslocam como se alargam devido ao aumento de τ_o .

No que segue, analisamos o comportamento de I_{MSE}^D ao empregarmos diferentes σ usando a função ativação $VFTH$. Nesse caso, também há de se estabelecer correlação entre distribuição de τ_c e a temperatura. De forma semelhante ao discutido anteriormente, usamos a distribuição lognormal juntamente com a função ativação $VFTH$ dada pela equação (3.28). Já que o valor médio de τ_c é $\langle\tau_c\rangle = \exp\{\mu\}$, igualamos-a à função ativação $VFTH$ para obter a fórmula de conversão para temperatura expressa por :

$$T = \frac{E_v}{R(\mu - \ln\tau_\infty)} + T_v \quad (3.33)$$

O efeito principal no caso da variação de σ está no alargamento da curva e alteração da amplitudes. Algo a se mencionar é que as curvas são mais estreitas em relação ao uso da função ativação de Arrhenius devido à variação mais acentuada do tempo de correlação com a temperatura na função $VFTH$ comparativamente a de Arrhenius. De forma semelhante, ao variarmos a energia de Vogel (19.b), as curvas mostram que a variação de tal parâmetro resulta tanto no deslocamento quanto no alargamento da janela de sensibilidade dinâmica de I_{MSE} .

Figura 18 – Em (a) o efeito da variação da largura da distribuição σ em I_{MSE} usando $t_{MSE} = 0.05$ ms, $M_2 = 8350$ MHz², $E_a = 60$ kJ/mol e $\tau_o = 10^{-15}$ s. (b) representa o efeito da variação da energia de ativação E_a sobre I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms, $M_2 = 8350$ MHz², $\sigma = 1.5$ décadas e $\tau_o = 10^{-15}$ s. Em (c) o efeito da variação do prefator τ_o sobre a intensidade I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms, $M_2 = 8350$ MHz², $\sigma = 1.5$ décadas além de $E_a = 60$ kJ/mol.

Fonte: Elaborada pelo autor

Quanto à variação da temperatura de Vogel (figura 19.c), a sensibilidade de I_{MSE} nesse parâmetro está somente no deslocamento das curvas com aumento de T_v . Por fim, na figura (19.d), mostra-se o efeito da variação de τ_∞ que também desloca a janela dinâmica, contudo alarga as curvas conforme aumentamos o valor do prefator, exatamente como a variação de τ_o .

3.3 Considerações gerais

Como observamos, a ressonância magnética nuclear disponibiliza técnicas robustas para a análise e quantificação de regimes de mobilidade molecular. Por meio de um experimento simples de *FID*, podemos obter informações relevantes sobre dinâmica polimérica através de um simples contraste de sinais, a despeito da característica instrumental que inviabiliza a aquisição do sinal inicial oriundo de segmentos rígidos dominados pelo acoplamento dipolar. Dessa maneira, o experimento *MSE* pode ser usado para contornar

Figura 19 – Com $t_{MSE} = 0.05$ ms e $M_2 = 8350$ MHz² em toda simulação temos: (a) mostra o efeito da variação da largura da distribuição σ sobre o sinal I_{MSE}^D usando $E_v = 6$ kJ/mol, $T_v = 230$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s; (b) o efeito da variação de E_v sobre I_{MSE} com $T_v = 230$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s; (c) o efeito da variação da temperatura de Vogel T_v em I_{MSE}^D usando $E_v = 6$ kJ/mol e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s; em (d), o efeito da variação do prefator τ_∞ com $E_v = 6$ kJ/mol e $T_v = 230$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor

tal inconveniente experimental, permitindo não só uma aquisição bastante completa e eficiente do sinal *FID*, como um método bem elaborado para sondagem de movimentos moleculares em regime intermediário de frequências de movimento. A expressão analítica da equação (3.20) será de absoluta relevância no próximo capítulo, já que abordaremos um novo método para detecção de frequências de movimentos moleculares fazendo uso do experimento de Goldman-Shenn².

4 Resultados e discussões

Nesse capítulo, será proposto um método de detecção de movimentos moleculares utilizando filtro dipolar em regime intermediário-rápido de frequências nos sistemas influenciados pelos acoplamentos dipolares, fazendo uso do experimento de Goldman-Shen. Com efeito, a expressão deduzida na equação (3.18) juntamente com a expressão do eco MSE (3.26) servirão de base para o filtro dipolar apresentado nesse capítulo. Apresentamos as simulações computacionais da intensidade do filtro dipolar construídas como função dos tempos de correlação, e como função da temperatura utilizando as funções de ativação apresentadas no capítulo anterior, como os resultados experimentais da sequência DF-MSE em alguns sistemas poliméricos e suas concordâncias com as simulações.

4.1 Experimento de Goldman-Shen

A aplicação fundamental do experimento de Goldman-Shen é para a caracterização estrutural de domínios nanométricos em sistemas heterôgeneos como polímeros semicristalinos, copolímeros e blendas poliméricas. Por exemplo, em domínios cristalinos, as cadeias moleculares se apresentam bem ordenadas, de modo que a reorientação molecular é lenta, enquanto em domínios não-cristalinos com temperatura acima da temperatura de transição vítrea, as cadeias possuem mais mobilidade. Baseado nessas regiões de mobilidades desiguais, a técnica de RMN denominada "Goldman-Shen" tem sido por muito tempo empregada para obter informação estrutural de domínios poliméricos mediante a difusão de spins de ^1H nos diferentes domínios da amostra .

O experimento consiste basicamente de três pulsos como mostrado na figura (20), e faz uso dos distintos graus de mobilidade de regiões que possuem tempos de relaxações spin-spin T_2 distintos , i.e , $T_2^{rigido} \ll T_2^{movel}$. Inicialmente, o pulso de $\pi/2$ leva a magnetização para o plano xy . Durante um tempo t_f , tal que $T_2^{rigido} \ll t_f \ll T_2^{movel}$, a magnetização de partes rígidas desaparecerá devido à rápida defasagem causada pelas fortes interações dipolares , enquanto aquela de partes móveis é armazenada para o próximo pulso de $\pi/2$ anterior ao tempo de mistura t_m , que representa o tempo para difusão de spins. O terceiro pulso monitora a magnetização resultante antes da aquisição do sinal FID .

A descrição das etapas do experimento de Goldman-Shen desde o primeiro até o terceiro pulso (figura 20) foi realizada para que tenhamos uma noção mais geral do experimento que representa um método de sondagem molecular baseado nos acoplamentos dipolares existentes nos sistemas investigados.

Figura 20 – Sequência de pulsos do experimento de Goldman-Shen

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 Filtro dipolar seguido da aplicação da técnica MSE

Figura 21 – Experimento DF-MSE : Filtro dipolar de Goldman-Shen seguido da sequência de pulsos *MSE*.

Fonte: Elaborada pelo autor

A sequência de pulsos de Goldmann-Shen descrita pode ser adaptada a fim de que sirva como um seletor razoavelmente simples de frequências características dentro da faixa intermediária-rápida de frequências para sistemas poliméricos. No experimento, o primeiro pulso de $\pi/2$ e o tempo de filtro t_f são de vital relevância para a filtragem dipolar, pois conforme ajustamos o tempo t_f , podemos fazer com que o sinal oriundo de spins de ^1H fortemente acoplados pela interação dipolar homonuclear e, conseqüentemente, de rápida defasagem e de forma gaussiana, seja suprimido, enquanto o sinal proveniente de segmentos onde a mobilidade molecular já alcançou tempos de correlações que promediam as interações dipolares, seja armazenado para a etapa seguinte, a aplicação da sequência de pulsos do *MSE* (figura 21). O uso do filtro dipolar de Goldman-Shen seguido da aplicação

da sequência de pulsos MSE será sempre simbolizado por **DF-MSE**. O modelo para o *FID* oriundo do filtro dipolar na presença de um único tempo de correlação τ_c é dado pela expressão (3.20) deduzida no capítulo anterior, enquanto o eco gerado pela aplicação do *MSE* sobre o sinal armazenado é dado pela equação (3.26). Dessa forma, o sinal proveniente do filtro dipolar seguido da aplicação do *MSE*, designado por I_{DF-MSE} , é dado por

$$I_{DF-MSE} = G(t_f)I_{MSE}(t_{MSE}). \quad (4.1)$$

Por necessidade experimental, trabalhamos com I_{DF-MSE} normalizado pelo I_{DF-MSE} sem aplicação do filtro dipolar, i.e, normalizado por I_{DF-MSE} com $t_f = 0 \mu s$. Então, representaremos o I_{DF-MSE} normalizado por I_{DF-MSE}^N , e expresso por

$$\begin{aligned} I_{DF-MSE}^N &= \frac{G(t_f)I_{MSE}(t_{MSE})}{G(0)I_{MSE}(t_{MSE})} = \frac{G(t_f)}{G(0)} \\ &= \exp \left[-M_2\tau_c^2 \{ \exp(-t_f/\tau_c) + t_f/\tau_c - 1 \} \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

onde $G(0)$ é obtido fazendo t_f próximo a $t_f = 0 \mu s$ no experimento mostrado na figura (21). A expressão acima representa o caso em que o movimento molecular ocorre com um único τ_c . Entretanto, vários sistemas apresentam movimentos com distribuição de tempos de correlações, de maneira que devemos pesquisar a expressão (4.2) por uma função distribuição de probabilidades, $g(\ln\tau_c)$, dada por (3.29). Por conseguinte, a equação (4.2), designada agora por I_{DF-MSE}^{ND} , é representada por

$$I_{DF-MSE}^{ND}(t_f, M_2, \mu, \sigma) = \int_0^\infty I_{DF-MSE}^N(t_f, M_2, \tau_c) g(\ln\tau_c, \mu, \sigma) d\ln\tau_c. \quad (4.3)$$

A distribuição de tempos de correlações assumida nesse trabalho é a log-gaussiana apresentada no capítulo anterior na equação (3.29). A expressão (4.2) mostra-se realmente especial para a representação do filtro dipolar, já que além de ser um modelo de sinal razoavelmente simples, a normalização faz com que ela seja completamente independente da parte referente ao *MSE*. Na secção (4.3), trataremos de apresentar os resultados das simulações computacionais de I_{DF-MSE}^N , I_{DF-MSE}^{ND} , e como os valores paramétricos que definem a distribuição log-gaussiana usada, μ e σ , afetam I_{DF-MSE}^N . Embora os filtros apresentados sejam dados como função do tempo de correlação, na próxima secção, trataremos de usar a conversão para temperatura como feito no capítulo anterior, já que é o que se mede experimentalmente.

4.3 Simulações computacionais de I_{DF-MSE}^N e I_{DF-MSE}^{ND}

Nesta secção iremos discutir o comportamento das intensidades normalizadas I_{DF-MSE} e I_{DF-MSE}^N como função dos parâmetros característicos dos movimentos moleculares. Inicialmente, expomos o comportamento das intensidades normalizadas como

função do tempo de correlação τ_c , para em seguida introduzirmos a dependência com a temperatura, utilizando as funções de ativação de Arrhenius e de *VFTH*. Dessa forma, exporemos como tais intensidades se comportam diante da variação com a energia de ativação e o prefator de Arrhenius, assim como diante da variação da largura da distribuição lognormal e do tempo de filtro t_f .

4.3.1 Simulações: I_{DF-MSE}^N e I_{DF-MSE}^{ND} como função de τ_c

Os gráficos da figura (22.a) mostram a intensidades normalizada I_{DF-MSE}^N como função de τ_c considerando vários valores de tempo de filtro t_f . As intensidades I_{DF-MSE}^N apresentados na figura (22.a) não levam em conta distribuição de tempos de correlação. A dependência das intensidades normalizadas I_{DF-MSE}^N calculada como função de τ_c indica claramente a possibilidade de detecção da transição de regime de movimento lento para rápido utilizando o experimentos DF-MSE. De fato, ela representa exatamente o comportamento esperado para intensidade do eco adquirido após a aplicação da sequência *DF – MSE* da Figura (21).

Especificamente para tempos de correlação mais longos, a forte interação dipolar faz com que intensidade RMN decaia rapidamente durante o tempo de filtragem t_f , sendo por isso suprimido pela ação de *DF – MSE*, e fazendo com que a amplitude I_{DF-MSE}^N seja nula. À medida que os tempos de correlação diminuem, começa a ocorrer a promediação das interações dipolares, e o decaimento da intensidade durante t_f torna-se mais lento, de modo que o filtro dipolar torna-se menos efetivo, o que acarreta no aparecimento do eco de MSE. Assim, amplitude I_{DF-MSE}^N aumenta de 0 até a unidade quando o tempo de correlação é suficiente lento para que a interação dipolar seja totalmente promediada (regime de movimento rápido), e o filtro dipolar não tenha mais efeito sobre o sinal durante t_f .

Adicionalmente, para entendermos o efeito de uma distribuição de tempos de correlação sobre I_{DF-MSE}^N , também simulamos I_{DF-MSE}^{ND} para alguns valores de σ diferentes usando a distribuição lognormal. Ao aumentarmos o valor de σ , a janela de sensibilidade dinâmica se altera. Na figura (22.b), a dependência das intensidades normalizadas I_{DF-MSE}^{ND} calculada como função de τ_c mostra como experimento de *DF – MSE* é pouco sensível à presença de distribuição de tempos de correlação. Como ilustrado na Figura (23), o comportamento observado pode ser entendido considerando a janela de sensibilidade dinâmica do experimento. Também, como pode ser compreendido pela figura (23), para distribuições de tempos de correlação maiores, o número de entidades se movendo com tempos de correlação dentro da janela dinâmica aumenta inicialmente à medida que o tempo de correlação médio da distribuição $\langle\tau_c\rangle$ diminui, tornando-se constante quando

Figura 22 – a) I_{DF-MSE}^N como função do tempo de correlação τ_c . As curvas tracejadas representam o filtro dipolar I_{DF-MSE}^N para diferentes tempos de filtro t_f , enquanto a curva contínua o sinal I_{MSE} para $t_{MSE} = 0.15 \mu s$. Em (b) I_{DF-MSE}^{ND} como função do tempo de correlação médio $\langle \tau_c \rangle$ para alguns valores de σ distintos comparativamente a I_{DF-MSE}^N .

Fonte: Elaborada pelo autor

$\langle \tau_c \rangle$ for tal que o número de entidades executando o movimento rápido não mais varie. Como I_{DF-MSE}^{ND} é normalizado pelo sinal total detectado, fica evidente que a largura da distribuição de tempos de correlação deve afetar somente a taxa de crescimento de I_{DF-MSE}^{ND} como função de $\langle \tau_c \rangle$, e que a pouca sensibilidade em relação a variação de $\langle \tau_c \rangle$ se deva essencialmente a estreita janela dinâmica.

4.3.2 Simulações: I_{DF-MSE}^N como função da temperatura

Aqui apresentamos I_{DF-MSE}^N versus temperatura utilizando a função ativação de Arrhenius para que conheçamos como a intensidade I_{DF-MSE}^N se comporta ao variarmos os parâmetros E_a e τ_o . As simulações com variação da energia de ativação (figura 24.a) foram realizadas usando $\tau_o = 10^{-15} s$ e $t_f = 40 \mu s$. O valor de $t_f = 40 \mu s$ foi escolhido por ser o menor valor em que o sinal oriundo de segmentos rígidos é totalmente suprimido nos experimentos DF-MSE. As curvas contínuas representam I_{MSE} utilizando o valor $t_{MSE} = 0.05 ms$. O efeito da variação de E_a sobre a curva I_{DF-MSE}^N versus temperatura é sobretudo deslocar a temperatura no qual os movimentos moleculares começam a ocorrer com tempos de correlações menores, e que acabam promediando a interação dipolar, bem como levam ao surgimento do sinal DF-MSE.

De forma semelhante, na figura (24.b), a variação do prefator de Arrhenius foi realizada usando $E = 65 \text{ kJ/mol}$ e $t_f = 40 \mu s$. As curvas contínuas representam I_{MSE} utilizando $t_{MSE} = 0.05 \text{ ms}$. Ao variarmos o prefator de Arrhenius, ele ocasiona não só o deslocamento da faixa de temperatura como aumenta a inclinação da curva para prefatores maiores.

Figura 23 – Figura representativa da detecção da intensidade I_{DF-MSE}^N ao usar-se de diferentes distribuições de tempos de correlações dos movimentos moleculares.

Fonte: Elaborada pelo autor

Deste maneira, observa-se que a sensibilidade da técnica $DF - MSE$ relativamente a variações dos parâmetros de ativação é semelhante àquela apresentada pela técnica MSE . Sendo assim, fica claro que o método $DF - MSE$ pode ser empregado como alternativa à técnica MSE , com vantagens diferentes que serão apresentadas e discutidas mais adiante.

Figura 24 – a) I_{DF-MSE}^N (curvas tracejadas) como função da temperatura para E_a diferentes. Os valores usados para gerar tal simulação são $\tau_o = 10^{-15}$ s e $t_f = 40$ μ s. Em b) I_{DF-MSE}^N (curvas tracejadas) como função da temperatura para vários prefatores τ_o diferentes. I_{MSE} é representado pelas curvas contínuas em (a) e (b) usando $t_{MSE} = 0.005$ ms

Fonte: Elaborada pelo autor

Também apresentamos o comportamento de I_{DF-MSE}^N versus temperatura ao variarmos os parâmetros da função ativação $VFTH$: E_v , T_v e τ_∞ . Na figura (25.a) estão as simulações de I_{DF-MSE}^N com variação da energia de Vogel realizadas usando $T_v = 236$ K, $t_\infty = 10^{-12}$ s e $t_f = 40$ μ s. As curvas tracejadas expressam I_{MSE} para $t_{MSE} = 0.05$ ms. O efeito da variação da energia de Vogel para valores mais altos sobre I_{DF-MSE}^N é ocasionar a mudança de posição para temperaturas onde as barreiras energéticas a serem vencidas são maiores para se tornarem sensíveis a $DF - MSE$, além de um pequeno efeito sobre a inclinação da curva.

Quando alteramos o prefator τ_∞ , fazendo uso dos valores paramétricos $T_v = 236$ K, $E_v = 7$ kJ/mol e $t_f = 40$ μ s, I_{DF-MSE}^N , há não só o deslocamento da janela de sensibilidade dinâmica do filtro para τ_∞ maior como também há alteração da inclinação da curva. As simulações estão mostradas na figura (25.b). Há de se destacar a similaridade entre o efeito da variação de τ_∞ como aquele apresentado na figura (24.b) ao variarmos o prefator de Arrhenius τ_o . Por fim, as simulações de I_{DF-MSE}^N com variação da temperatura de Vogel T_v , mostrada na figura (25.c), foram realizadas usando $E_v = 14$ kJ/mol, $\tau_\infty = 10^{-12}$ s e $t_f = 40$ μ s. O efeito majoritário da variação da temperatura de vogel é causar o deslocamento da janela dinâmica de I_{DF-MSE}^N sem ocasionar alteração ou outro efeito no formato das curvas.

Como podemos notar, ao compararmos os efeitos da variação dos parâmetros de $VFTH$ com aqueles usando a função ativação de Arrhenius, podemos observar algumas semelhanças entre os efeitos causados por parâmetros equivalentes sobre I_{DF-MSE}^N . Ou seja, o uso de $VFTH$ também fornece informações relevantes sobre como a sensibilidade dinâmica da técnica $DF - MSE$ se comporta diante das variações dos parâmetros de ativação que definem a função ativação $VFTH$.

A partir deste ponto, consideramos o efeito das distribuições dos tempos de correlações dos movimentos moleculares sobre I_{DF-MSE}^N . Analisaremos I_{DF-MSE}^{ND} versus temperatura usando a expressão de conversão (3.32) para que conheçamos como I_{DF-MSE}^N se comporta ao mudarmos os parâmetros E_a e τ_o , além de t_f . Na figura (26), estão as simulações com variação do tempo de filtro que foram realizadas usando $E_a = 60$ kJ/mol, $\tau_o = 10^{-15}$ s, além de $\sigma = 1.5$ décadas para a distribuição lognormal usada em I_{DF-MSE}^{ND} . Da mesma forma que ocorre nas simulações de I_{DF-MSE}^N para a variação do tempo de filtro, a mudança de t_f altera a posição da janela de sensibilidade dinâmica.

Na figura (27.a) estão as simulações com variação de E_a , as quais foram realizadas fazendo uso dos seguintes valores: $\tau_o = 10^{-15}$ s e $\sigma = 1.5$ décadas. Também de forma semelhante ao efeito gerado sobre I_{DF-MSE}^N , a variação de E_a também resulta no deslocamento das curvas, e por conseguinte, da janela de sensibilidade dinâmica.

Por último, são apresentadas as simulações com variação do prefator de Arrhenius efetuadas fazendo uso dos valores $E_a = 55$ kJ/mol e $\sigma = 1.5$ décadas (figura 27.b). A

Figura 25 – (a) I_{DF-MSE}^N (curva tracejada) como função da temperatura para vários E_v diferentes. Simulação efetuada utilizando $T_v = 236$ K, $t_\infty = 10^{-12}$ s e $t_f = 40$ μ s. As curvas contínuas que representam I_{MSE} usam $t_{MSE} = 0.05$ ms de (a) até (c). Em (b), I_{DF-MSE}^N (curva tracejada) como função da temperatura para vários prefatores τ_∞ , diferentes. Tal simulação foi realizada usando os seguintes valores paramétricos $T_v = 236$ K, $E_v = 7$ kJ/mol e $t_f = 40$ μ s. Em c) I_{DF-MSE}^N (curva tracejada) como função da temperatura para várias temperaturas de Vogel diferentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

variação dos prefatores acaba tanto deslocando a janela dinâmica como alterando as inclinações das curvas I_{DF-MSE}^{ND} de forma similar ao observado nas simulações sem a presença de distribuição de τ_c .

Semelhantemente ao apresentado anteriormente sem uso de distribuição de tempos de correlação usando $VFTH$, agora consideramos a distribuição sobre I_{DF-MSE}^N , variando os parâmetros de $VFTH$ utilizando a conversão para temperatura dada pela equação (3.33). As simulações para I_{DF-MSE}^{ND} com variação de tempo de filtro (figura 28) foram realizadas usando os seguintes valores: $E_v = 6$ kJ/mol, $T_v = 230$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s, bem como $\sigma = 1.5$ décadas para a largura da distribuição. O principal efeito da variação de t_f sobre I_{DF-MSE}^{ND} é deslocar a janela de sensibilidade dinâmica.

Também expomos as simulações de I_{DF-MSE}^{ND} com variação de E_v utilizando os seguintes valores $T_v = 230$ K, $\tau_\infty = 10^{-12}$ s e $t_f = 40$ μ s. A largura da distribuição lognormal utilizada foi $\sigma = 1.5$ décadas. A variação da energia de Vogel (figura 29.a) quando distribuição é levada em conta também resulta no deslocamento da janela de sensibilidade dinâmica da mesma forma como quando não há distribuição.

No caso da variação do prefator τ_∞ (figura 29.b) usando os valores $T_v = 230$ K, $E_v = 6$ kJ/mol, $t_f = 40$ μ s, e $\sigma = 1.5$ décadas, há não só o deslocamento de I_{DF-MSE}^{ND} como também alteração da inclinação de I_{DF-MSE}^{ND} em semelhança ao que ocorre quando não há distribuição, e semelhante às simulações usando o prefator de Arrhenius. Por último, o efeito da variação da temperatura de Vogel sobre I_{DF-MSE}^{ND} (29.c) foi efetuado usando $E_v = 6$ kJ/mol, $\tau_\infty = 10^{-12}$ s, $t_f = 40$ μ s e $\sigma = 1.5$ décadas. O efeito ocasionado sobre

Figura 26 – I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários tempos de filtros t_f distintos usando $E_a = 60$ kJ/mol, $\tau_o = 10^{-15}$ s e $\sigma = 1.5$ décadas. A curva contínua é o sinal de I_{MSE}^D usando $\sigma = 1.5$ décadas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 27 – a) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para várias energias de ativação, E_a , diferentes usando $\tau_o = 10^{-15}$ s e $\sigma = 1.5$ décadas. Em b) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários prefatores τ_o diferentes usando $E_a = 55$ kJ/mol e $\sigma = 1.5$ décadas. As curvas contínuas são I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $\sigma = 1.5$ décadas.

Fonte: Elaborada pelo autor

I_{DF-MSE}^{ND} na variação de T_v simplesmente resulta no deslocamento das curvas, em outras palavras, à medida que T_v aumenta, a sensibilidade da janela dinâmica se desloca para temperaturas mais elevadas como ocorre na ausência de distribuição (figura 29.c).

Como podemos notar, a sensibilidade da técnica $DF - MSE$, ao variarmos os parâmetros de ativação de movimentos moleculares de $VFTH$, se preserva em relação a quando não utilizamos distribuição de maneira semelhante ao que vimos anteriormente para I_{DF-MSE}^N e I_{DF-MSE}^{ND} quando consideramos a função ativação Arrhenius. Portanto, a sensibilidade da técnica $DF - MSE$ a variações dos parâmetros de ativações de movimentos moleculares é preservada mesmo quando se considera distribuição de tempos de correlação.

Figura 28 – I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários tempos de filtros distintos, t_f , usando $E_v = 6$ kJ/mol, $T_v = 230$ K e $\tau_\infty = 10^{-12}$ s, bem como $\sigma = 1.5$ décadas. A curva contínua é de I_{MSE}^D usando $\sigma = 1.5$ décadas e $t_{MSE} = 0.15$ ms.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.4 Método das curvas diferenças

Nas seções anteriores, mostramos que o método baseado na técnica de DF-MSE pode ser usado de forma eficaz na estimativa dos parâmetro de ativação dos movimentos moleculares. Também mostramos que, embora de forma limitada, o método é sensível à presença de distribuições de tempos de correlação. Assim, torna-se importante explorar formas de quantificação que permitam enfatizar a sensibilidade da técnica aos parâmetros

Figura 29 – a) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para várias energias de Vogel, E_v , diferentes. As curvas contínuas são I_{MSE}^D usando $t_{MSE} = 0.05$ ms e $\sigma = 1.5$ décadas de (a) até (c). Em b) I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para vários prefatores, τ_∞ , diferentes. Em c), I_{DF-MSE}^{ND} (curva tracejada) como função da temperatura para várias temperaturas de Vogel diferentes, T_v .

Fonte: Elaborada pelo autor

dinâmicos. Um forma de conseguir isso seria obter uma curva como função da temperatura que exiba um máximo bem definido quando o movimento molecular ocorra com tempos de correlação na janela de sensibilidade dinâmica do experimento de DF-MSE. Para conseguir isso, podemos observar que nas curvas de I_{DF-MSE}^N vs. τ_c da figura (30) a região de transição de intensidade 0 para 1 é deslocada como função do tempo de filtro. Assim, tomando a diferença entre duas curvas I_{DF-MSE}^N vs. τ_c com tempos de filtro distintos, observamos que esta deve ser nula para tempos de correlação em que as duas curvas coincidam e exibam um máximo bem definido, explicitando uma janela de sensibilidade dinâmica muito bem definida. Com esse procedimento, obtém-se então o que chamaremos intensidade diferença $I_{diferenca}$. Particularmente, o tempo de filtro de $40\mu s$ é o menor tempo de filtro que utilizaremos, já que este é o menor valor de t_f em que o sinal de hidrogênios em

segmentos rígidos não contribuirá para o eco DF-MSE. Sendo assim, definimos intensidade diferença como:

$$I_{diferenca}(t_f) = I_{DF-MSE}^N(t_f) - I_{DF-MSE}^N(t_f = 40\mu s) \quad (4.4)$$

Figura 30 – Curvas de I_{DF-MSE}^N vs. T para os dois tempos de filtro distintos indicados e subtração das mesmas produzindo a curva $I_{diferenca}$ vs. T . Estas simulações foram efetuadas usando $\tau_o = 10^{-15}$ s e $E_a = 60$ kJ/mol.

Fonte: Elaborada pelo autor

Note que as intensidades diferenças mantêm a dependência com o tempo de correlação do movimento molecular e, portanto, as curvas $I_{diferenca}$ vs. τ_C podem ser utilizadas para sondar processos dinâmicos da mesma forma que as curvas I_{DF-MSE}^N vs. τ_C ou, equivalentemente, I_{DF-MSE}^N vs. T . O procedimento de subtração descrito acima está ilustrado na figura (30). Na figura (31) estão mostradas curvas $I_{diferenca}$ vs. T onde a conversão de τ_C para T foi realizada usando a função de ativação de Arrhenius. Como pode ser observado, a dependência com E_a e τ_0 é preservada, significando que essas curvas também podem ser utilizadas para obtenção desses parâmetros. Da mesma forma, como será visto adiante, utilizando a função de ativação de VFTH as curvas são sensíveis aos parâmetros de ativação da mesma maneira que as curvas I_{DF-MSE}^N vs. T ou I_{MSE}^N vs. T .

A despeito da dependência com E_a e τ_o , a característica mais interessante das curvas $I_{diferenca}$ vs. T surge quando consideramos sua dependência como a distribuição de tempos de correlação $g(\tau_C)$. Isto está ilustrado na figura (32) que mostra curvas $I_{diferenca}$ vs. T considerando diferentes valores para a largura da distribuição de tempos de correlação σ . Nas curvas apresentadas, o tempo de correlação médio foi mantido constante e a conversão τ_C para T foi feita usando ativação de Arrhenius com os parâmetros indicados. Também da figura (32), vemos uma clara variação da amplitude com a largura σ utilizada, e que pode ser explorada.

Figura 31 – Curvas de I_{DF-MSE}^N vs. T com variação dos parâmetros de ativação de Arrhenius a) E_a e τ_o . OS tempos de filtro $t_f = 40\mu s$ e $t_f = 200\mu s$ foram utilizados para produzir essas curvas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 32 – Curvas de $I_{diferenca}$ vs. T com variação da largura da distribuição lognormal σ . Estas simulações foram efetuadas usando $\tau_o = 10^{-13}$ s e $E_a = 35$ kJ/mol.

Fonte: Elaborada pelo autor

Analisando as características da expressão (3.30), podemos perceber que se fixarmos a temperatura e, portanto, o tempo de correlação médio do movimento, a intensidade I_{MSE}^D só dependerá do tempo de filtro e da largura da distribuição de tempos de correlação, σ . Obviamente, pode-se dizer o mesmo tanto para as intensidades normalizadas I_{MSE}^{ND} , quanto para as intensidades I_{DF-MSE}^{ND} e $I_{diferenca}$. Em outras palavras, podemos realizar um experimento DF-MSE com temperatura fixa como função do tempo de filtro t_f e extrair uma curva que dependa só de σ . Em princípio, qualquer temperatura na faixa em que $I_{diferenca}$ é diferente de zero seria adequada, mas por razões de sensibilidade, a região em torno do máximo da curva de $I_{diferenca}$ vs. T é preferida. Isso está ilustrado na figura (33.a), que apresenta curvas $I_{diferenca}$ vs. T para diversos tempos de filtro considerando três conjuntos distintos de parâmetros de ativação, e largura da distribuição de tempos de correlação de $\sigma = 1.5$ décadas. As linhas verticais indicam as temperaturas onde ocorrem os máximos das curvas para o maior valor de t_f utilizado.

Figura 33 – Curvas diferenças $I_{diferenca}$ vs. T obtidas mediante subtração das intensidades (I_{DF-MSE}^{ND}) com $t_f = 40\mu s$ e $t_f = 40\mu s \dots 350\mu s$. Os conjuntos de curvas (a), (b) e (c) possuem parâmetros de Arrhenius, E_a e τ_o , distintos com os valores indicados. Todas as curvas foram simuladas usando $\sigma = 1.5$ décadas.

Fonte: Elaborada pelo autor

A primeira característica que pode ser observada na figura (33a) é a independência da dependência de $I_{diferenca}$ com t_f para T fixo. Isso era de fato esperado, já que pela expressão (3.29), onde os parâmetros t_f e $\langle \tau_C \rangle$, que define T , são independentes. Essa é uma característica muito interessante, pois mostra que as curvas de $I_{diferenca}$ vs. t_f , cujo exemplo está mostrado na figura (33b), são independentes dos parâmetros de ativação, mas varia com σ como já argumentado. Isto está ilustrado na figura (34), que apresenta curvas $I_{diferenca}$ vs. t_f considerando diferentes valores de σ . Como pode ser observado, existe uma clara dependência dessas curvas com a largura da distribuição de tempos de correlação que, portanto, podem ser utilizadas na estimativa desse parâmetro dinâmico,

independentemente dos parâmetros de ativação do movimento.

Figura 34 – As curvas representam a intersecção da reta no máximo de diversos conjunto de curvas geradas com distintos σ usando $M_2 = 7500 MHz^2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A dependência das curvas de $I_{diferenca}$ vs. T com os parâmetros de ativação e de $I_{diferenca}$ vs. t_f com σ leva-nos a propor uma maneira de quantificar esses parâmetros dinâmicos usando somente $I_{diferenca}$. A seguir explicitamos tal procedimento:

1. Adquirir o sinal do eco MSE em baixa temperatura de modo que se garanta que o sistema está no regime rígido. Esse eco é então utilizado para estimar o valor de M_2 usando a função de Abragam, sendo esse o valor a ser utilizado em todas as simulações.
2. Utilizando a técnica DF-MSE, adquire-se os sinal dos ecos como função da temperatura para três tempos de filtro distintos de $1\mu s$, $40\mu s$ e $t_{f_{max}}\mu s$, onde $t_{f_{max}} > 40\mu s$. A princípio, quanto maior o valor de $t_{f_{max}}\mu s$ maior será a sensibilidade do método a σ , mas em nossos experimentos $t_{f_{max}}$ foi limitado a $200\mu s$ baseado na observação que, em nosso equipamento, para $t_f > 200\mu s$ a inhomogeneidade do campo magnético compromete o desempenho da sequencia DF-MSE. Porém, esse limite deve depender do equipamento utilizado.
3. Com os ecos adquiridos, produzir as intensidades diferença $I_{diferenca}$ normalizadas

como função de T baseadas na intensidades dos ecos I_{DF-MSE} :

$$I_{diferenca} = \frac{I_{DF-MSE}(t_f = 40\mu s) - I_{DF-MSE}(t_f = t_{f_{max}})}{I_{DF-MSE}(t_f = 1\mu s)} \quad (4.5)$$

4. Determinar a temperatura onde $I_{diferenca}$ vs. T atinge seu valor máximo T_{max} e realizar os mesmos experimentos, porém, agora fixando a temperatura em T_{max} e variando o valor de t_f entre $40\mu s$ e $t_{f_{max}}$. A partir desses dados, produzir a curva experimental de $I_{diferenca}$ vs. t_f e comparar com aquelas simuladas (figura 34). Essa comparação provará o valor de σ independente dos parâmetros de ativação.
5. Utilizando o valor de σ , simular as curvas de $I_{diferenca}$ vs. T utilizando a expressão para I_{DF-MSE}^{ND} e os parâmetros de ativação pertinentes, e usá-las para ajustar as curvas experimentais, obtendo assim os valores dos parâmetros de ativação do movimento.

Esse procedimento foi adotado em todos os experimentos apresentados mais adiante.

4.5 Aspectos experimentais da técnica DF-MSE e vantagens frente a MSE

Com exceção do uso do método da curvas diferenças na avaliação da distribuição de tempos de correlação de movimentos moleculares, pode ter parecido que os métodos baseados nas técnicas de DF-MSE, que é uma proposta deste trabalho, e MSE, já apresentado na literatura, são equivalentes no que diz respeito a quantificação dos parâmetros de ativação. No entanto, do ponto de vista experimental, há vantagens evidentes em utilizar-se DF-MSE, as quais serão objeto de discussão desta seção.

Como mencionado nos capítulos anteriores, independente da presença de movimentos moleculares, a magnitude da magnetização nuclear varia com a temperatura através da lei de Curie. Isso faz com que as intensidades dos ecos, tanto no experimento MSE como DF-MSE, decaiam com o inverso da temperatura. Além disso, durante um experimento como função da temperatura, há também fatores experimentais que influenciam na amplitude do eco, por exemplo, o desempenho dos pulsos de RF pode variar por possíveis efeitos na eletrônica de detecção ou a amplitude do sinal pode ser favorecida pelo aumento de eficiência da bobina de detecção em baixas temperaturas. Neste sentido, há também de considerar-se um fator experimental $\alpha_{expt}(T)$ que modula a amplitude dos ecos adquiridos. Assim, podemos escrever a amplitude do eco de MSE adquirido experimentalmente como:

$$I_{MSE}^{expt} = \frac{I_{MSE} \times \alpha_{expt}(T)}{T} \quad (4.6)$$

Neste sentido, na proposta original de quantificação de dinâmica molecular apresentado em ³⁹, a amplitude do eco MSE é multiplicada pela temperatura de modo a compensar o decaimento devido a lei de Curie e a sintonia fina do equipamento deve ser feita para cada temperatura. No entanto, é muito difícil prever como as variações experimentais afetarão o sinal como função da temperatura e por isso é difícil obter curvas confiáveis de I_{MSE} vs. T em uma ampla faixa de temperatura.

Tomando agora o caso do experimento de DF-MSE, temos que para cada temperatura a amplitude dos ecos é normalizada pela amplitude do eco adquirido com a mesma sequência usando $t_f = 1\mu s$ (sinal de normalização). Esse sinal de normalização, obviamente, também obedece a lei de Curie. Ademais, como é adquirido com mesma sequência de pulsos nas mesmas condições experimentais e de temperatura, é de se esperar que o parâmetro α_{expt} seja o mesmo no sinal de referência. Deste modo, a intensidade experimental normalizada no experimento DF-MSE, I_{DF-MSE}^{expt-N} , fica:

$$I_{MSE}^{expt-N} = \frac{\frac{I_{DF-MSE} \times \alpha_{expt}(T)}{T}}{\frac{I_{DF-MSE}(t_f=1\mu s) \times \alpha_{expt}(T)}{T}} = \frac{I_{DF-MSE}}{I_{DF-MSE}(t_f=1\mu s)} = \frac{G(t_f)}{G(0)}, \quad (4.7)$$

onde $G(t_f)$ é dado pela expressão (3.20). Portanto, em princípio, o processo de normalização envolvido no método apresentado para a técnica DF-MSE remove tanto a dependência com a Lei de Curie como o fator experimental, mas preserva a dependência com os parâmetros relacionados ao movimento molecular.

Como já discutido, uma possível desvantagem da técnica DF-MSE frente a MSE é a janela de sensibilidade dinâmica mais estreita. Embora isso possa ser a princípio compensado utilizando tempos de filtro mais longos, a limitação dos tempos de filtro a $200\mu s$ impede que se expanda essa janela. No entanto, em todos os testes que realizamos, isso não pareceu ser um fato muito limitante. Além disso, o experimento de DF-MSE com $t_f = 1\mu s$ é de fato um experimento MSE e, portanto, sempre que realizarmos os experimentos necessários para quantificação do movimento usando DF-MSE, teremos automaticamente os dados de MSE, que poderão também ser analisados para estender os resultados obtidos para uma janela de sensibilidade dinâmica maior.

4.6 Resultados experimentais da técnica DF-MSE

Nesta seção, iremos expor inicialmente a possibilidade de determinar as temperaturas das relaxações moleculares, como transição vítrea e a temperatura de fusão de fases cristalinas, simplesmente através da análise direta das medidas experimentais de $DF - MSE$ em sistemas poliméricos. Posteriormente, apresentaremos os resultados de como o método das curvas diferenças pode ser utilizado para estimar quantitativamente

informações a respeito dos parâmetros de ativação moleculares, além de heterogeneidade dos movimentos moleculares dos sistemas utilizados.

4.6.1 Amostras e parâmetros experimentais

As amostras modelos utilizadas para o emprego da técnica DF-MSE foram alguns polímeros de morfologia amorfa e semicristalina de modo que DF-MSE fosse aplicado para caracterização de tais amostras. Usamos como recebido os polímeros amorfos poli(isobutileno) (PIB), $[-CH_2 - C(CH_3)_2-]_n$, $M_w = 2.4 \times 10^6 \text{ g/mol}$, $T_g = -68^\circ\text{C}$, o poli(propileno) atático (aPP), $[-CH_2 - CH(CH_3)-]_n$, $M_w = 1.18 \times 10^5 \text{ g/mol}$, $T_g = -22^\circ\text{C}$, o poli(estireno) padrão (PS), $[-CH_2 - CH_2-]_n$, $M_w = 3.16 \times 10^4 \text{ g/mol}$, o poli(estireno) comercial sem especificações, e os polímeros semicristalinos poli(propileno) isotático (iPP), $[-CH(CH_3) - CH_2-]_n$, $M_w = 2.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$, $T_g = 10^\circ\text{C}$, $T_m = 165^\circ\text{C}$, e o poli(propileno) sindiotático (sPP), $[-CH(CH_3) - CH_2-]_n$, $T_g = -5^\circ\text{C}$ e $T_m = 125^\circ\text{C}$.

As medidas experimentais das amostras foram adquiridas num espectrômetro bruker minispec mq20 de campo magnético estático de 0.5 T com frequência de Larmor de ^1H de 20 MHz. Os parâmetros definidos no minispec foram os seguintes: 2.2 μs de duração do pulso de 90° ; 4.36 μs de duração do pulso de 180° ; tempo morto do receptor de 11.5 μs ; tempo de aquisição de 2 ms; número de ciclos $n_{MSE}=1$; e tempo de eco de 0.1 ms. Os tempos de filtro utilizados foram variados de $t_f=40 \mu\text{s}$ até $t_f=200 \mu\text{s}$, onde o limite superior foi estimado analisando o efeito da homogeneidade de campo no desempenho da sequência. Também usamos o controlador de temperatura BVT3000 com resolução de 1 K na amostra, com calibração realizada num termopar, e funcionando com gás de nitrogênio ao trabalharmos em baixa temperatura. Ademais, a sequência de pulsos do experimento *DF - MSE* foi programada em linguagem de programação do espectrômetro chamada XPELL.

4.6.2 Determinação das temperaturas de relaxações moleculares em polímeros

Nesta subsecção, demonstraremos a possibilidade de se obter as distintas temperaturas das relaxações moleculares¹³. Para isso, os experimentos de DF-MSE foram realizados em três amostras de propilenos, ou seja, no propileno atático (aPP), sindiotático (sPP), e no isotático (iPP). A justificativa para a utilização desses sistemas está em suas semelhantes composições químicas para efeito de comparação, porém, com comportamento dinâmico e morfologia diferentes resultando em número de temperaturas de transição distintas. Nas figuras abaixo, as curvas I_{MSE} versus temperatura estão apresentadas na figura (35) para efeito de comparação com as curvas de I_{DF-MSE}^{Exp} mostradas na figura (36). Como se nota, a técnica DF-MSE permite a aquisição das temperaturas de relaxações de forma mais bem definida do que no experimento *MSE*.

Assim através da figura (36), aPP que é um polímero amorfo exibe somente a temperatura de transição vítrea, e também tem sua intensidade final próxima a unidade, evidenciando que todos os segmentos moleculares tem a interação dipolar promediada, indicando que todos os segmentos participam da transição. Definindo a temperatura de transição no ponto de inflexão da curva I_{DF-MSE}^{Exp} chega-se $T_g = 265$ K. Comparando-se a temperatura de transição do aPP com a técnica DSC, cuja temperatura de transição é 251 K, observamos que a temperatura de transição de DF-MSE é mais alta, refletindo o fato de que os experimentos DF-MSE sondam movimentos moleculares da ordem de kHz, enquanto a técnica DSC é sensível a movimentos lentos na faixa de Hz.

Figura 35 – Curvas experimentais de I_{MSE}^{Exp} dos polímeros aPP, iPP e sPP.

Fonte: Elaborada pelo autor

No sPP que tem morfologia semicristalina, notamos a existência de duas temperaturas de transição, uma referente a parte amorfa com $T_g = 284$ K, e outra associada à fase cristalina do polímero com $T_m = 393$ K. Similarmente, no iPP que também é um polímero semicristalino, observamos duas temperaturas de transição, i.e, $T_g = 279$ K e $T_m = 398$ K. Nota-se que $T_m^{IPP} > T_m^{SPP}$. Isso ocorre porque a fase cristalina do IPP é mais estável devido ao maior empacotamento devido à regularidade orientacional (taticidade) do polímero.

Também, como podemos observar de (36), o platô da T_g do sPP chega ao valor de intensidade de 0.5, significando que metade dos segmentos participam da transição vítrea,

Figura 36 – Curvas experimentais de I_{DF-MSE}^{Exp} do polímero amorfo aPP, e dos semicristalinos sPP e iPP. Por meio da análise direta das curvas podemos obter as temperaturas de transição tanto de regiões amorfas como de cristalinas.

Fonte: Elaborada pelo autor

enquanto no IPP, em torno de 30% participam do seu platô de T_g , indicando um maior grau de cristalinidade em relação ao SPP. Dessa maneira, notamos que a técnica DF-MSE é sensível para análise direta das temperaturas de relaxações moleculares globais, além de identificar diferentes processos moleculares em sistemas poliméricos.

4.6.3 Determinação dos parâmetros dinâmicos dos sistemas poliméricos

Nessa secção, apresentamos os resultados da aplicação do método das curvas diferenças para determinação da largura σ das distribuições dos tempos de correlação dos movimentos moleculares em temperaturas acima da transição vítrea, para posteriormente quantificarmos os parâmetros de Arrhenius e VFTH usando o procedimento de subtrairmos as curvas I_{DF-MSE} com tempo de filtro $t_f = 40 \mu s$ daquela com valor de tempo de filtro $t_f = 200 \mu s$. Os sistemas usados foram os polímeros amorfos poliisobutileno (PIB) e o polipropileno atático (aPP), que se diferenciam somente por um grupo metil na unidade de repetição além de exibirem diferentes larguras de distribuições de tempos de correlações acima da temperatura de transição vítrea T_g . Abaixo apresentamos os gráficos das retas intersecções do método apresentado anteriormente usando o M_2 de cada uma das amostras obtido através do fitting não-linear das intensidades de $I_{DF-MSE}^{experimental}$ como função do tempo usando a função de abragan (3.2), e fazendo $t_f = 1 \mu s$ no experimento DF-MSE na temperatura de 173 K.

Figura 37 – Os pontos vermelhos são oriundos do experimento DF-MSE fazendo uso também das curvas diferenças baseadas no experimento. Com base nas curvas simuladas (curvas contínuas) e experimental, podemos quantificar o σ do PIB. Em b) a largura dada pelo teste do χ^2 é de 0.01 décadas para o PIB, onde $\chi^2 = 0.051$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 38 – a) Os pontos vermelhos provêm do experimento DF-MSE usando as curvas diferenças baseadas no experimento. Com base nas curvas simuladas (curvas contínuas) e experimental, podemos quantificar o σ do APP. Em b) a largura dada pelo teste do χ^2 é de 1.5 décadas para o aPP, onde $\chi^2 = 0.021$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como podemos observar da figura (37), podemos extrair os valores de σ com boa aproximação daqueles obtidos por meio de outras técnicas ⁴⁰. O polímero PIB possui um valor de σ praticamente desprezível de 0.01 décadas (figura 37.b) revelando que tal polímero essencialmente possui dinâmica homogênea, i.e., composta de essencialmente um único tempo de correlação t_c . Em contraste, na figura (figura 38), notamos que o aPP possui dinâmica razoavelmente heterôgenea com largura da distribuição em torno de $\sigma = 1.5$ décadas (figura 38.b).

Mediante os valores das distribuições σ anteriores, utilizamos a curva subtração $I_{diferenca}^{Experimento}$ dada pela diferença entre I_{MSE}^{Exp} com $t_f = 40 \mu s$ e I_{MSE}^{Exp} com $t_f = 200 \mu s$. Através do uso de diversas simulações de $I_{diferenca}$ para o PIB com parâmetros de Arrhenius distintos em (a) da figura (39), aplicamos o teste estatístico do χ^2 entre as várias curvas simuladas $I_{diferenca}$ e a curva $I_{diferenca}^{Experimento}$, de forma que o teste determine qual das curvas simuladas $I_{diferenca}$ possui maior concordância com $I_{diferenca}^{Experimento}$. Como mostrado nos gráficos abaixo, os valores determinados para os parâmetros de Arrhenius no PIB foram $E_a = 38.3 \text{ kJ/mol}$ e $\tau_o = 10^{-13} \text{ s}$ (figura 39.b) com χ^2 entre as curvas simuladas e experimental de 0.16. Para o aPP, os valores dos parâmetros utilizando Arrhenius (figura 40.(1)) foram $E_a = 93.9 \text{ kJ/mol}$ e $\tau_o = 10^{-23} \text{ s}$, com $\chi^2 = 0.20$. Contudo, usando a função *VFTH* (figura 40.(2)), obtemos os valores dos parâmetros de *VFTH* para o aPP, i.e., $E_v = 7.2 \text{ kJ/mol}$ e $T_v = 210.5 \text{ K}$, com $\chi^2 = 0.29$.

Figura 39 – (a) Os pontos pretos representam a curva diferença experimental do PIB. As curvas contínuas são as curvas diferenças simuladas do PIB. Em (b), o teste do χ^2 seleciona a simulação de maior concordância com o experimento mostrada na figura.

Fonte: Elaborada pelo autor

Abaixo, figura (41), também apresentamos, aplicando o método das curvas diferenças, a largura σ da distribuição de tempos de correlações dos movimentos moleculares do polímero poliestireno (PS) utilizado em aplicações industriais na sua forma padrão de polidispersão 1.09 na figura (41.a), além do de forma comercial (41.b) conhecido por possuir

Figura 40 – (1.a) Os pontos representam a curva diferença experimental do aPP. As curvas contínuas são as curvas diferenças simuladas do aPP. Em (1.b), temos o teste do χ^2 que seleciona a simulação de maior concordância com o experimento. Em (2.a) pontos representam a curva diferença experimental do aPP. As curvas contínuas são as curvas diferenças simuladas do aPP. Em (2.b), temos o teste do χ^2 que seleciona a simulação de maior concordância com o experimento.

Fonte: Elaborada pelo autor

uma polidispersão mais elevada. Quanto mais o tamanho das cadeias do polímero são próximas, mais a polidispersividade se aproxima do valor unitário. Isso pode ser analisado através da largura da distribuição dos tempos de correlações, já que substâncias de cadeias de tamanhos diferentes podem possuir σ bem diferente.

4.7 Considerações gerais

Por meio do uso do filtro dipolar de Goldmann-Shen e da sequência de pulsos *MSE*, temos em mãos uma forma de obter informação sobre a dinâmica de algumas substâncias num certo intervalo de frequências de movimentos moleculares (intermediário-rápido). Ademais, a modelagem do sinal do filtro dipolar é de relativa simplicidade em virtude de não depender da expressão analítica do *MSE* devido ao processo de normalização. Por fim, o método das curvas diferenças ($I_{diferenca}$) para obtenção da largura da distribuição dos tempos de correlações é uma forma independente dos parâmetros de ativação para adquirirmos σ , e que pode ser aplicado em alguns sistemas poliméricos em concordância com valores dados na literatura por meio de outras técnicas nas substâncias onde foi realizada a aplicação.

Figura 41 – a) Teste do χ^2 indica uma distribuição em torno 0.01 decadas para o PS padrão, onde $\chi^2 = 0.0058$. Em b) o teste do χ^2 indica uma distribuição em torno 0.7 decadas para o PS comercial, onde $\chi^2 = 0.0015$.

Fonte: Elaborada pelo autor

5 Conclusão

O presente trabalho teve como foco o desenvolvimento de uma técnica de sondagem de movimentos moleculares (DF-MSE) usando a filtragem dipolar, além da análise entre DF-MSE e a técnica já existente na literatura, *MSE*. Por meio de um conjunto minucioso de simulações, pudemos verificar e analisar a sensibilidade tanto de DF-MSE quanto do MSE ao variarmos parâmetros dinâmicos específicos. O MSE mostra grande sensibilidade a variação de parâmetros, mas possui a dificuldade de caracterização dos processos dinâmicos e de heterogeneidades de movimentos como a largura da distribuição dos movimentos. Além disso, a falta de normalização do sinal *MSE* gera imperfeições experimentais as quais podem limitar o uso da técnica. Com base nisso, propomos uma maneira nova de investigação de movimentos moleculares ocorrendo na faixa de movimentos da ordem de KHz através do experimento DF-MSE.

O DF-MSE utiliza filtragem dipolar para investigação molecular, além de ser um experimento no qual usamos o processo de normalização do sinal para que imperfeições experimentais possam ser corrigidas. A técnica DF-MSE foi desenvolvida usando a famosa técnica do filtro dipolar de Golmann-Shen acoplado à sequência de pulsos *MSE*. Tal técnica proposta também mostra sensibilidade ao variarmos parâmetros dinâmicos comparativamente ao *MSE*, porém, possui maior robustez a imperfeições experimentais, o que foi comprovado através de demonstrações em amostras modelos que exibem mais de um processo de relaxação.

Por meio de três sinais DF-MSE com tempo de filtro distintos, expomos o método para obtenção da largura da distribuição dos tempos de correlações dos movimentos, o qual se mostra sensível a largura σ e independente dos parâmetros de ativação. Para demonstrá-lo utilizamos sistemas modelos (aPP, PIB) com maior ou menor heterogeneidade dinâmica, obtendo valores próximos aos encontrados por meio de outras técnicas⁴⁰. Portanto, o método é bem robusto e pode ser aplicado a sistemas mais complexos como, por exemplo, sistemas com múltiplas relaxações, multifásicos, ou biológicos. No entanto, estudos mais específicos ainda devem ser usados no sentido de tentar aumentar a faixa de sensibilidade dinâmica através do uso de outros filtros dipolares reportados na literatura^{41, 42}, e que permitirão aumentar a faixa de investigação deste método.

Referências

- 1 VALENTIN, J. et al. Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems†. *Macromolecules*, v. 43, n. 9, p. 4210–4222, 2010.
- 2 GOLDMAN, M.; SHEN, L. Spin-spin relaxation in la f 3. *Physical Review*, v. 144, n. 1, p. 321, 1966.
- 3 FECHETE, R.; DEMCO, D.; BLÜMICH, B. Chain orientation and slow dynamics in elastomers by mixed magic-hahn echo decays. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 5, p. 2411–2421, 2003.
- 4 COWAN, B. *Nuclear magnetic resonance and relaxation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- 5 ANDERSON, P.-W.; WEISS, P. Exchange narrowing in paramagnetic resonance. *Reviews of Modern Physics*, v. 25, n. 1, p. 269, 1953.
- 6 AKCELRUD, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Barueri: Editora Manole Ltda, 2007.
- 7 BEZERRA, W. d. S. *Dinâmica molecular e formação de domínios em copolímeros em bloco estudados por RMN de alta e baixa resolução*. 2012.133 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 8 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, v. 73, n. 7, p. 679, 1948.
- 9 CALLAGHAN, P. T. *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Oxford: Clarendon Press Oxford, 1991.
- 10 HANSON, L. G. Is quantum mechanics necessary for understanding magnetic resonance? *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, v. 32, n. 5, p. 329–340, 2008.
- 11 BLOCH, F. Nuclear induction. *Physical review*, v. 70, n. 7-8, p. 460, 1946.
- 12 BLÜMICH, B. *Essential NMR*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- 13 SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. London: Elsevier, 1994.
- 14 MASSIOT, D. et al. Modelling one-and two-dimensional solid-state nmr spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 40, n. 1, p. 70–76, 2002.
- 15 DUER, M. J. *Solid state NMR spectroscopy: principles and applications*. Malden, MA: John Wiley & Sons, 2008.
- 16 SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. Berlin: Springer, 1996.(Springer series in solid state science, v.1).
- 17 BECKMANN, P. A. Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids. *Physics Reports*, v. 171, n. 3, p. 85–128, 1988.

- 18 SPIESS, H. W. Polymer dynamics and order from multidimensional solid state nmr. *eMagRes*, 1996. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm0402.
- 19 SCHÄLER, K. *Low-Field Nmr studies of structure and dynamics in semicrystalline polymers*. Tese (Ph.D. thesis) — Halle (Saale), Universitaets- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, 2013.
- 20 WASYLISHEN, R. E. Dipolar and indirect coupling tensors in solids. *eMagRes*, 2008. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm0125.
- 21 VLECK, J. V. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. *Physical Review*, v. 74, n. 9, p. 1168, 1948.
- 22 BROER, L. On the theory of paramagnetic relaxation. *Physica*, v. 10, n. 10, p. 801–816, 1943.
- 23 PAKE, G. Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structure of the proton line. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, n. 4, p. 327–336, 1948.
- 24 LOWE, I.; NORBERG, R. Free-induction decays in solids. *Physical Review*, v. 107, n. 1, p. 46, 1957.
- 25 GOLDMAN, M. *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids*. Oxford: Clarendon Press Oxford, 1970.
- 26 WILSON, C.; PAKE, G. Nuclear magnetic resonance determination of degree of crystallinity in two polymers. *Journal of Polymer Science*, v. 10, n. 5, p. 503–505, 1953.
- 27 FUSCHILLO, N.; RHIAN, E.; SAUER, J. Nuclear magnetic resonance and crystallinity in polyethylene. *Journal of Polymer Science*, v. 25, n. 110, p. 381–384, 1957.
- 28 FEDOTOV, V. D.; SCHNEIDER, H. *Structure and dynamics of bulk polymers by NMR-methods*. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- 29 RHIM, W.; PINES, A.; WAUGH, J. Time-reversal experiments in dipolar-coupled spin systems. *Physical Review B*, v. 3, n. 3, p. 684, 1971.
- 30 MAUS, A.; HERTLEIN, C.; SAALWÄCHTER, K. A robust proton nmr method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 207, n. 13, p. 1150–1158, 2006.
- 31 HAFNER, S.; DEMCO, D.; KIMMICH, R. Magic echoes and nmr imaging of solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 6, n. 4, p. 275–293, 1996.
- 32 MATSUI, S. Solid-state nmr imaging by magic sandwich echoes. *Chemical Physics Letters*, v. 179, n. 1, p. 187–190, 1991.
- 33 SCHNEIDER, H.; SCHMIEDEL, H. Negative time development of a nuclear spin system. *Physics Letters A*, v. 30, n. 5, p. 298–299, 1969.
- 34 KIMMICH, R. *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*. Berlin: Springer, 1997.
- 35 KIMMICH, R. *Principles of soft-matter dynamics*. Berlin: Springer, 2012.

-
- 36 REICHERT, D.; SAALWÄCHTER, K. Dipolar coupling: Molecular-level mobility. *eMagRes*, 2007. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm1020.
- 37 ATKINS, P. W.; PAULA, J. D. *Physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- 38 RAULT, J. Origin of the vogel–fulcher–tammann law in glass-forming materials: the α – β bifurcation. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 271, n. 3, p. 177–217, 2000.
- 39 BAERENWALD, R. et al. Determination of chain flip rates in poly (ethylene) crystallites by solid-state low-field 1h nmr for two different sample morphologies. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 116, n. 43, p. 13089–13097, 2012.
- 40 TOZONI, J. et al. Analysis of one-dimensional pure-exchange nmr experiments for studying dynamics with broad distributions of correlation times. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 15, p. 154506, 2005.
- 41 KRETSCHMER, A. et al. Quantification of composition and domain sizes of industrial poly (phthalamide)/poly (dimethylsiloxane) block copolymers using different 1 h solid state nmr methods. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 22, n. 2, p. 204–217, 2002.
- 42 MAURI, M. et al. Spin-diffusion nmr at low field for the study of multiphase solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 34, n. 1, p. 125–141, 2008.