UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Giovanni Paro da Cunha

Estudo da microestrutura e dinâmica molecular do
Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene) via ressonância
magnética nuclear

São Carlos

2016

Giovanni Paro da Cunha

Estudo da microestrutura e dinâmica molecular do
Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene) via ressonância magnética
nuclear

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 Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo

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

2016

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

Paro Cunha, Giovanni
Estudo da microestrutura e dinâmica molecular do
Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene) via ressonância
magnética nuclear / Giovanni Paro Cunha; orientador
Eduardo Ribeiro Azevedo - versão corrigida -- São
Carlos, 2016.
99 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2016.

1. Ressonância magnética nuclear. 2. Polímeros
conjugados. 3. Dinâmica molecular. 4. Microestrutura.
I. Ribeiro Azevedo, Eduardo, orient. II. Título.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, eu gostaria de agradecer enormemente aos meus pais Helder e Cássia por acreditarem em mim e me darem os meios de chegar até aqui. Nenhuma quantidade de agradecimentos jamais será suficiente para justificar o carinho e o amor incondicional que vocês mostram para comigo e o meu irmão ao longo dos anos. Vocês sempre nos mostrando que o caminho do estudo e do trabalho deve ser trilhado com a cabeça erguida e que o mais importante na vida é ter força de vontade para continuar seguindo em frente. Um agradecimento especial também deve ser feito para a minha família, que tornou estes dois anos de mestrado mais aturáveis: o meu irmão Victor, meus primos, meus tios e especialmente para os meus avós, Santo Paro e Lenil Vendramini, por sempre terem mantido a porta da sua casa aberta para mim, obrigado pelos finais de semana de descanso.

Para aquela sem a qual nada disso teria a menor importância, Amanda Arêa Leão. Este trabalho não teria visto a luz do dia se você não estivesse ao meu lado, você sempre esteve lá quando eu precisei e me deu força quando eu já achava que não teria mais condições. Eu sei que já disse isso centenas de vezes, mas eu lhe amo e muito obrigado. *"What are we fighting for, Sam?"*.

Aos colegas e amigos de laboratório: Isabela, Esther, Oigres, Uilson, Gabriela e Márcio pela ajuda constante e pelos momentos de descontração. Um agradecimento também vai para os técnicos do grupo de RMN e de polímeros e para os professores do departamento que sempre se mostraram extremamente solícitos para me ajudar com os experimentos.

Ao meu orientador e chefe Eduardo de Azevedo pelo seu constante empenho (e paciência) com a minha formação e com o trabalho. O seu carinho pela ciência e comprometimento com a pesquisa são dignos de louvor e foram, sem sombra de dúvida, grandes motivadores para mim. Além disso, preciso agradecer enormemente a sua disposição para ler (e reler mais de uma vez) esta dissertação e apontar as minhas besteiras.

Aos colaboradores Gregório Faria e Duc Duong do grupo de Ciências dos Materiais da Universidade de Stanford pela disponibilização das amostras utilizadas e valiosas discussões por skype. Ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) por fornecer um ambiente propício para a minha formação e realização deste trabalho, seja no quesito de infraestrutura ou de pessoal. Também preciso agradecer a Embrapa Instrumentação Agropecuária e toda a sua equipe pela disponibilização do espectrômetro no qual foram realizadas algumas medidas apresentadas aqui e de ajuda na hora da realização das mesmas.

Ao CNPq pela ajuda financeira durante este período.

*"It's a dangerous business, Frodo, going out your door.
You step onto the road, and if you don't keep your feet,
there's no knowing where you might be swept off to."*

J.R.R. Tolkien, The Lord of the Rings

Resumo

CUNHA, G.P. **Estudo da microestrutura e dinâmica molecular do Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene) via Ressonância Magnética Nuclear**. 2016. 99p. Dissertação (Mestrado em ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2016.

O estudo da microestrutura e dinâmica molecular de polímeros conjugados é de grande importância para o entendimento das propriedades físicas desta classe de materiais. No presente trabalho utilizou-se técnicas de ressonância magnética nuclear em baixo e alto campo para elucidar os processos de dinâmica molecular e cristalização do polímero Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene) - P3EHT. O P3EHT é um polímero modelo para tal estudo, pois apresenta temperatura de fusão bem inferior a sua temperatura de degradação. Esta característica permite acompanhar os processos de cristalização *in situ* utilizando RMN. Além disso, sua similaridade ao já popular P3HT o torna um importante candidato a camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos. O completo assinalamento do espectro de ^{13}C para o P3EHT foi realizado utilizando as técnicas de defasamento dipolar e HETCOR. Os processos de dinâmica molecular, por sua vez, foram sondados utilizando DIPSHIFT. Observou-se um gradiente de mobilidade na cadeia lateral do polímero. Além disso, os baixos valores de parâmetros de ordem obtidos em comparação a experimentos similares realizados no P3HT na literatura indicam um aparente aumento no volume livre entre cadeias consecutivas na fase cristalina. Isso indica que a presença do grupo etil adicional no P3EHT causa um completo rearranjo das moléculas e dificulta seu empacotamento. Constatou-se ainda pouca variação das curvas de DIPSHIFT para os carbonos da cadeia lateral como função do método de excitação utilizado, o que aponta para um polímero que apresenta cadeia lateral móvel mesmo em sua fase cristalina. Os dados de dinâmica molecular foram corroborados por medidas de T_1 , $T_{1\rho}$ e T_{CH} . Utilizando filtros dipolares em baixo campo observou-se três temperaturas de transição para o P3EHT: 250 K, 325 K e 350 K. A cristalização desse material é um processo lento. Verificou-se que o mesmo pode se estender por até 24h a temperatura ambiente. Mudanças no espectro de ^{13}C utilizando CPMAS em alto campo indicam um ordenamento dos anéis tiofeno (empacotamento $\pi - \pi$) como o principal processo de cristalização para o P3EHT.

Palavras-chave: Polímeros conjugados. Dinâmica molecular. Ressonância magnética nuclear.

Abstract

CUNHA, G.P. **Study of the microstructure and molecular dynamics of Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene) by nuclear magnetic resonance**. 2016. 99p. Dissertação (Mestrado em ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2016.

The study of the microstructure and molecular mobility of conjugated polymers is of the utmost importance for the understanding of the physical properties of this class of materials. In the current work we employed nuclear magnetic resonance techniques to shed light into the processes of molecular dynamics and crystallization of the polymer Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene) - P3EHT. The P3EHT is a model polymer for such a study since it displays a melting temperature well below its degradation temperature, this allowed us to probe the crystallization process *in situ* using NMR. Furthermore its similarity to the already popular P3HT makes it a good candidate to active layer in organic electronic devices. A complete assignment of the ^{13}C spectrum was achieved for the P3EHT, using the dipolar dephasing and HETCOR techniques. The molecular movements were probed by DIPSHIFT. We observed a mobility gradient along the side-chain of the material. The low values obtained for the order parameter in comparison to similar experiments done on the P3HT on the literature indicate a apparent increase in the free volume between consecutive chains in the crystalline phase, this is a strong indicative that the addition of the ethyl group to the repetitive unit strongly rearranges the molecules, difficulting packing. Moreover the depth of the DIPSHIFT curves for the side-chain carbons at half the rotor period don't seem to be a function of the excitation method employed, this points to a polymer that is throughout mobile, i.e. that has carbons with a high degree of mobility even in its crystalline phase. This results were corroborated by measurements of T_1 , $T_{1\rho}$ e T_{CH} . Employing dipolar filters at low field three transition temperatures were observed: 250 K, 325 K and 350K. The crystallization of the P3EHT is a slow process. We found that it took up to 24h for the material to fully recrystallize from the melting at room temperature. Changes in the ^{13}C CPMAS spectra at high fields indicate a ordering of the thiophene rings ($\pi - \pi$ stacking) as the primary method for the crystallization in the P3EHT.

Key-words: Conjugated polymers. Molecular dynamics. Nuclear magnetic ressonance.

Lista de Figuras

Figura 1 – Modelo de material polimérico, os vértices representam carbonos. . . .	17
Figura 2 – Modelo para a microestrutura de polímero conjugados. As linhas representam as moléculas do polímero. As regiões nas quais as moléculas estão bem organizadas (regiões hachuradas em (a)) serão denominadas de fração cristalina. Em (b) vemos um exemplo de um polímero completamente amorfo.	18
Figura 3 – a) Unidade repetitiva do poly(3-hexylthiophene)(P3HT). b) Conformação das cadeias no P3HT, assim como determinado por raios-X.	19
Figura 4 – Relação entre o sistema de eixos do laboratório (linhas sólidas pretas), onde definimos $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ e o sistema de eixos principais - PAS (linhas pontilhadas azuis). Podemos relacionar os dois eixos através dos ângulos θ e φ	30
Figura 5 – a) Espectro apenas com a parte isotrópica da interação de deslocamento químico. b) Levando em conta a parte anisotrópica com $\eta = 0$ c) Levando em conta a parte anisotrópica - Padrão de pó.	31
Figura 6 – Esquema gráfico para a interação dipolar magnética entre dois spins nucleares. $\mathbf{B}_{S-I}$ é o campo magnético gerado pelo momento magnético $\boldsymbol{\mu}_S$ na posição de $\boldsymbol{\mu}_I$	32
Figura 7 – a) Diagrama de energia, E_{m_I, m_S} e possíveis transições para o sistema de dois spins 1/2: com e sem interação dipolar heteronuclear entre os spins. $\delta = -\frac{d}{4}(3\cos^2(\theta) - 1)$, com θ fixo. b) Padrão de pó considerando interação dipolar heteronuclear entre dois spins 1/2.	34
Figura 8 – Rotação da amostra em torno do ângulo θ_R . β é o ângulo entre o eixo z do PAS e o eixo de rotação.	39
Figura 9 – Exemplo de efeito da conformação no espectro de CPMAS para o polímero i-P4MP. Os espectros de ^{13}C utilizando CPMAS em (b) são referentes as duas conformações apresentadas em (a).	46
Figura 10 – Sequência de pulsos com excitação via polarização cruzada. Os pulsos descritos como CP são os responsáveis pela polarização cruzada. DD se refere à aplicação de desacoplamento dipolar heteronuclear durante a aquisição do sinal.	46
Figura 11 – Intensidade do sinal em curvas de CPMAS como função do tempo de contato. a) Polímero rígido. b) Polímero móvel.	47
Figura 12 – Representação gráfica da equação (2.12).	49

Figura 13 – Sequência de pulsos referente a técnica HETCOR. LG é aplicado para o desacoplamento homonuclear durante o tempo de evolução t_1 e desacoplamento heteronuclear durante a aquisição.	50
Figura 14 – Exemplo de espectro de HETCOR para a l-tirosina. Utilizando 13kHz de frequência de rotação, os picos foram assinalados de acordo com a numeração da Figura.	51
Figura 15 – a) Sequência de pulsos referente a técnica DIPSHIFT. Utilizando CP para excitação. FSLG para o desacoplamento homonuclear durante t_1 . O pulso π nos carbonos é realizado em concordância com o período de rotação da amostra (t_r). b) Curvas de DIPSHIFT características para diferentes acoplamentos dipolares. ν_r é a frequência de rotação da amostra.	52
Figura 16 – Modelo de FID para um sistema que apresenta dois tempos de relaxação transversal distintos.	54
Figura 17 – Sequência de pulsos para o eco via MSE.	56
Figura 18 – Sequência de pulsos referente a técnica DFMSE.	56
Figura 19 – Curva modelo para a intensidade do sinal normalizada de DFMSE (I_{DFMSE}^N) como função da temperatura da amostra.	57
Figura 20 – Intensidade simulada do eco após o filtro dipolar como função da temperatura para diferentes valores de a) Energia de ativação e b) Largura da distribuição de tempos de correlação. Em ambos os casos manteve-se $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}$	60
Figura 21 – a) Estrutura química da unidade repetitiva do P3EHT referenciado para o assinalamento. O esquema de cores referencia as linhas no espectro ao posicionamento das mesmas na cadeia polimérica de acordo com o que é usualmente encontrado na literatura. b) Espectro de ^{13}C para o P3EHT utilizando CPMAS ($\nu=14$ kHz e $T_C=1$ ms). As linhas observáveis no espectro estão indicadas assim como a posição das mesmas na escala de deslocamento químico (ppm).	63
Figura 22 – Comparação entre os espectros utilizando CPMAS com 100 μs e 1 ms de tempos de contato e o espectro utilizando a técnica de defasamento dipolar. Os picos marcados com "*" são bandas laterais devido a rotação da amostra.	64
Figura 23 – a) Espectro de HETCOR 2D utilizando CP, com 14kHz de frequência de rotação e 1ms de tempo de contato. b) HETCOR 2D aplicando o desacoplamento homonuclear LG durante o tempo de contato, observa-se a ausência das correlações secundárias.	66

Figura 24 – a) Espectro de HETCOR 2D para a região da cadeia lateral do P3EHT utilizando LG-CP, as linhas pontilhadas indicam os diferentes valores de deslocamento químico observáveis. Vermelho: Grupos CH ₃ ; Azul: Grupos CH ₂ ; Verde: Grupo CH. b) Espectro de CPMAS para o P3EHT com o assinalamento espectral completo. Os picos estão assinalados de acordo com a Figura 21b.	67
Figura 25 – a)Variação da intensidade de alguns picos selecionados no espectro de ¹³ C como função do log do tempo de mistura (t_m), as linhas sólidas mostram os ajustes exponenciais das curvas. b)Curvas de <i>Build-Up</i> como função do tempo de contanto em experimentos de CPMAS.	70
Figura 26 – a) Estrutura química da unidade repetitiva do P3EHT referenciado. b) Curvas de DIPSHIFT para diferentes carbonos do P3EHT; $T_C=1$ ms e $\nu=6$ kHz.	71
Figura 27 – Curvas de DIPSHIFT para diferentes carbonos do P3EHT; $T_C=1$ ms e $\nu=6$ kHz. Empregando dois métodos de excitação diferentes SPE (Azul) e CP (Preto)	73
Figura 28 – a)Comparação entre os parametros de ordem obtidos para os diferentes carbonos do P3EHT utilizando dois métodos de excitação (CP e SPE) e parametros de ordem obtidos por DIPSHIFT na literatura para o P3HT. b)Proposta de empacotamento da fase cristalina como encontrado na literatura para ambos os polímeros.	75
Figura 29 – a) MSE-FID como função da temperatura da amostra, as curvas contínuas foram obtidas fitando os pontos com a equação 3.31. b) Frações rígida e móvel obtidas através dos ajustes em (a).	76
Figura 30 – Razão entre a intensidade do DFMSE($t_f = 30\mu s$) e a intensidade do MSE como função da temperatura da amostra em intervalos de 5K. O encontro das linhas pontilhadas marcam as transições observáveis no gráfico.	77
Figura 31 – Curva diferença para $t_f = 300\mu s$ como função da temperatura da amostra. Dois máximos podem ser observados no gráfico. Os parametros mostrados são os que melhor ajustam as simulações aos resultados experimentais.	78
Figura 32 – a) MSE-FID como função do tempo de cristalização medido a partir da fusão ($T_{crist}=313K$). b) Intensidade do sinal no máximo após o filtro dipolar como função do tempo a partir do <i>quenching</i> da amostra. . . .	79
Figura 33 – Espectros de ¹³ C utilizando CPMAS ($T_C=1$ ms e $\nu_r=6$ kHz) para diferentes tempos a partir da fusão.	80

Figura 34 – Comparação entre a intensidade do pico em 131 ppm e a intensidade normalizada do sinal de DFMSE como função do tempo de cristalização ($T_{crist}=303K$). Obteve-se 6.5h para a constante de decaimento exponencial através do ajuste dos pontos (linha sólida). 81

Sumário

1	INTRODUÇÃO: POLÍMEROS SEMICONDUTORES	17
2	PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	23
2.1	Interações Magnéticas	23
2.1.1	Interação com Campos Externos	24
2.1.2	Deslocamento Químico	29
2.1.3	Acoplamento Dipolar Magnético	32
2.1.3.1	Acoplamento Dipolar Heteronuclear	33
2.1.3.2	Acoplamento Dipolar Homonuclear	34
2.2	Dinâmica Molecular via RMN	36
3	MÉTODOS E SEQUÊNCIAS DE PULSO	37
3.1	Técnicas em Alta Resolução	38
3.1.1	Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico - MAS	38
3.1.2	Cross Polarization Magic Angle Spinning - CPMAS	41
3.1.3	Desacoplamento Dipolar	48
3.1.4	Heteronuclear Correlation - HETCOR	50
3.1.5	Dipolar Chemical Shift Correlation - DIPSHIFT	52
3.1.6	Defasamento Dipolar	53
3.2	Técnicas de Baixa Resolução	54
3.3	FID e Magic Sandwich Echo - MSE	54
3.4	Dipolar Filtered MSE - DFMSE	55
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	61
4.1	Parâmetros Experimentais	61
4.2	Assinalamento Espectral	62
4.3	Dinâmica Molecular	69
4.3.1	Medidas de T_1 , $T_{1\rho}$ e T_{CH}	69
4.3.2	DIPSHIFT	71
4.3.3	Técnicas em baixo campo - MSE e DFMSE	75
4.4	Processos de Cristalização	78
4.5	Resumo dos Principais Resultados	81
5	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS	87

APÊNDICES	93
APÊNDICE A – SIMULAÇÃO I_{DFMSE}	95
APÊNDICE B – SIMULAÇÃO DIPSHIFT	97

1 Introdução: Polímeros Semicondutores

Materiais polímeros são de extrema importância para a sociedade contemporânea devido a vasta gama de funções que podem exercer. Materiais como o polietileno, o poliestireno, o politetrafluoroetileno, dentre outros, têm propriedades mecânicas únicas. Propriedades essas que os conferem papel singular entre todos os materiais. O que torna os polímeros tão versáteis são suas únicas e interessantes propriedades físicas.

Polímeros são compostos orgânicos formados a partir da repetição de unidades base chamadas de unidades repetitivas. Usualmente trabalha-se com macromoléculas, podendo conter dezenas de milhares de unidades repetitivas. Na Figura 1 é apresentado um modelo para a cadeia de um polímero simples. A unidade repetitiva pode ser resumida à unidade entre colchetes, pois a mesma é repetida por toda a molécula. Cada vértice nessa representação é entendido como um carbono fazendo, dessa forma, quatro ligações químicas. A parte da molécula em vermelho é normalmente denominada *cadeia principal* ou *backbone*. Os retângulos azuis representam radicais orgânicos, podendo ser alifáticos (metil, butil, propil, etc.) ou aromáticos (benzil, etc) e são conhecidos como *grupo lateral*.

Figura 1 – Modelo de material polimérico, os vértices representam carbonos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Essas macromoléculas tendem a formar materiais amorfos, isto é, com baixo grau organizacional. Essa falta de ordenamento os torna isolantes elétricos e térmicos, além de conferir propriedades mecânicas interessantes.¹ Em geral essas são as aplicações mais comuns para materiais poliméricos. Existem, no entanto, polímeros capazes de conduzir eletricidade. Este foi o resultado do famoso trabalho dos pesquisadores Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan J. Heeger com o poliacetileno.²

O poliacetileno é o polímero condutor mais simples. O que confere a esse material a capacidade de conduzir eletricidade é a presença das ligações duplas e simples alternadas ou conjugadas. Esses materiais são semicondutores, apresentando propriedades de condução semelhantes ao silício ou germânio.

Tal característica criou a possibilidade de se realizar eletrônica orgânica. A aplicação de materiais poliméricos como camada ativa em dispositivos eletrônicos, como transistores

e fotovoltaicos, é de extremo interesse industrial, uma vez que a síntese desses materiais é usualmente rápida, barata e controlável. Outro ponto interessante é a possibilidade de realização de *blendas* poliméricas (misturas químicas), através das quais podemos criar materiais que aliem as propriedades físicas de seus constituintes.³

A procura por polímeros semicondutores que apresentem propriedades favoráveis a confecção de tais dispositivos é, portanto, uma grande área de pesquisa. De fato, as propriedades de condução são reflexo do ambiente microestrutural desses materiais. Pictoricamente é possível entender a microestrutura de polímeros semicondutores por meio da Figura 2. A existência de *regiões ordenadas* imersas em uma *matriz amorfa* é uma característica destes materiais. Tais regiões ordenadas podem ser bidimensionais (agregados) ou tridimensionais (cristalitos).

Além disso, o entendimento moderno de microestrutura de polímeros abrange mais do que apenas a conformação das cadeias principais. A presença de isômeros, de dinâmica molecular, de interconectividade entre cristalitos, de emaranhamento das cadeias, de *cross-links*, entre outros, também influenciam fortemente as propriedades destes materiais.^{4,5}

Figura 2 – Modelo para a microestrutura de polímero conjugados. As linhas representam as moléculas do polímero. As regiões nas quais as moléculas estão bem organizadas (regiões hachuradas em (a)) serão denominadas de fração cristalina. Em (b) vemos um exemplo de um polímero completamente amorfo.

Fonte: NORIEGA ⁶

A existência de grupos aromáticos ajudam no empacotamento das moléculas através de forças $\pi - \pi$.⁷ Dessa forma, polímeros que apresentem tais grupos tendem a formar cristalitos maiores e mais bem organizados. Nesta classe de materiais destacam-se os politiofenos, e dentre estes o poly(3-hexylthiophene)(P3HT). O P3HT, cuja unidade repetitiva está representado na Figura 3a, foi desenvolvido no começo dos anos 1980. Todavia, apenas após a síntese do P3HT *regioregular* (rrP3HT) (que apresenta cadeias laterais regularmente distribuídas) nos anos 90, este material começou a ser empregado como camada ativa em dispositivos orgânicos.⁸ Na Figura 3b a conformação das cadeias poliméricas para o P3HT pode ser observada. Tal conformação foi determinada por difração de raios-X.⁹

Figura 3 – a) Unidade repetitiva do poly(3-hexylthiophene)(P3HT). b) Conformação das cadeias no P3HT, assim como determinado por raios-X.

Fonte: BRINKMAN ⁹

Células solares utilizando rrP3HT e PCBM como doador e receptor de elétrons, respectivamente, estão entre as com melhor razão custo benefício, eficiência em torno de 5% e máximo na região de 400 nm a 650 nm.¹⁰ É sabido ainda que a eficiência dessas células aumenta por meio da realização do *annealing** do material e que esse aumento depende gradualmente da temperatura.¹⁰

Transistores de efeito de campo (OFETs) utilizando o P3HT como camada ativa apresentam mobilidade de portadores alta, da ordem de $\mu \approx 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, devido ao empilhamento natural dos tiofenos ($\pi - \pi$ stacking). Além disso, a alta densidade de cadeias laterais no P3HT aumenta consideravelmente o acoplamento entre as moléculas¹¹, facilitando dessa forma a condução elétrica. A mobilidade aumenta de uma ordem de grandeza realizando-se o annealing do material.¹²

A alternância das ligações duplas causa deslocalização da nuvem eletrônica, o que permite por sua vez a condução na direção da cadeia do material.¹³ No entanto, uma vez que moléculas orgânicas estão acopladas através de interações de Van der Waals inerentemente fracas e que o portador deve atravessar diversos segmentos moleculares para percolar pelo material, o transporte ficará modulado pelos processos de salto necessários para tanto.¹⁰ Esses processos, por seu turno, são sensíveis ao ambiente molecular.¹⁴

Essa teoria para a condução em sistemas desordenadas é corroborada por resultados experimentais. A mobilidade dos portadores tende a aumentar com o peso molecular médio das cadeias. Maiores segmentos moleculares facilitam a condução devido a diminuição da necessidade de salto entre cadeias.¹⁵ Pelo mesmo motivo a diminuição da espessura do canal de condução (espessura da amostra) também facilita a percolação das cargas.¹⁶

* Annealing é o nome dado ao processo de aquecer a amostra a uma dada temperatura deixando-a nesta temperatura por um tempo determinado com o intuito de que a energia térmica promova um reordenamento molecular, após isso a amostra é esfriada a temperatura ambiente rapidamente, de maneira que esse novo arranjo seja preservado.

Além disso, a existência de cadeias que conectem os cristalitos aumenta drasticamente a condução elétrica.^{16,17}

Deste modo, no caso do P3HT compreende-se que o aumento da mobilidade com o tratamento térmico do material está relacionado ao fato de que esse processo é responsável por realizar um reordenamento molecular. O tratamento térmico promove um aumento da região cristalina do material, que é traduzido como um aumento de até 5 vezes na eficiência das células solares.¹⁸ Fica claro, portanto, que um bom entendimento da microestrutura de polímeros semicondutores é necessária para a confecção de melhores dispositivos orgânicos.

Ressonância magnética nuclear (RMN) surge como uma forte ferramenta para realização da caracterização microestrutural destes materiais. Como veremos nos próximos capítulos as interações magnéticas que regem o espectro de RMN são fortemente moduladas por distâncias moleculares da ordem de Ångströms. Mudanças microestruturais são, desta forma, visíveis nos espectros. Outro importante ponto é a capacidade de sondar dinâmicas moleculares com frequências da ordem de 1 Hz até 100 MHz. Frequências essas típicas para a dinâmica de materiais poliméricos.

No presente trabalho é utilizado ressonância magnética nuclear em alto e baixo campo para sondar as propriedades microestruturais e dinâmicas moleculares do polímero poly(3-(2-ethyl)hexylthiophene) (P3EHT). A unidade repetitiva deste material está apresentado na Figura 21b. Note que o P3EHT é diferenciado do P3HT apenas devido a adição do grupo etil no segundo carbono da cadeia lateral. O objetivo é, portanto, compreender como isto altera a microestrutura deste material.

Esse politiofeno é interessante como modelo por dois motivos: primeiramente sua temperatura de fusão[†] ($T_m \approx 363$) é bem inferior a sua temperatura de degradação ($T_m \approx 573$).¹⁹ Além disso, após a fusão o tempo necessário para que o material recristalize a temperatura ambiente é da ordem de dezenas de horas para amostras espessas.^{20,21} Isso permite que a formação da fase cristalina seja acompanhada *in situ* utilizando diversas técnicas.

No entanto, por se tratar de um material novo, pouca literatura existe sobre o assunto no momento. Assim, alguns artigos com enfoque no acompanhamento da cristalização a partir da fusão do material podem ser encontrados. Deveras, na referência [19] os autores acompanharam o processo de recristalização do material via DSC e teorizaram que após a fusão duas frações rígidas são formadas: a fração cristalina é formada rapidamente seguido da formação de uma fração amorfa rígida que pode demorar da ordem de centenas de minutos para estar totalmente formada.

Na referência [15] os processos de cristalização são investigados utilizando GIXD.

[†] Usualmente nos referimos a fusão do material como a destruição da fase cristalina. Após a fusão obtemos um material completamente amorfo.

Os autores mostraram três mecanismos complementares de cristalização para o P3EHT:

- $t < 1$ minuto: Formação de agregados, empacotamento π - π das cadeias poliméricas.
- $t < 20$ minutos: Formação de cristalitos através do crescimento dos agregados na direção das cadeias poliméricas.
- $t > 20$ minutos: Crescimento dos agregados e cristalitos na direção da cadeia principal.

As escalas de tempo apresentadas acima dependem da espessura do filme e foram teorizadas para filmes de aproximada $100nm$ de espessura. Efeitos de confinamento forçam as moléculas a configurações favoráveis ao crescimento dos cristalitos em filmes finos.²² Esses resultados estão em acordo com os apresentados na referência [16] onde os autores acompanharam a mobilidade de portadores em transistores utilizando o P3EHT como camada ativa como função do tempo a partir da fusão. Eles demonstraram para filmes finos que após 25 minutos ocorre um drástico aumento, de aproximadamente 60 vezes, na mobilidade dos portadores. Ou seja, a formação dos cristalitos facilita consideravelmente a percolação dos portadores de carga nestes sistemas.

RMN surge como uma técnica complementar a estas acima descritas. A possibilidade de observação de dinâmica molecular é especialmente interessante para a caracterização morfológica do material como função da temperatura, uma vez que é possível acompanhar a ativação térmica dos processos dinâmicos. Além disso, RMN de baixo campo é uma técnica simples e rápida e nos permite acompanhar a recristalização do material através de mudanças no FID.

Deste modo, o presente trabalho foi dividido da seguinte forma: no Capítulo 2 será realizada uma breve revisão dos princípios de ressonância magnética nuclear. No Capítulo 3 as sequências de pulso empregadas na caracterização do material assim como os métodos empregados são apresentados. No Capítulo 4 os resultados experimentais para as medidas em alto e baixo campo são expostos. No Capítulo 5 as conclusões serão apresentadas.

2 Princípios de Ressonância Magnética Nuclear

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição dos princípios de ressonância magnética nuclear relevantes para o presente trabalho, seguido de uma análise pormenorizada das técnicas utilizadas para a caracterização do Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene). Os princípios de RMN podem ser encontrados de maneira mais detalhada em diversos livros-texto.^{23–26}

2.1 Interações Magnéticas

Ressonância magnética nuclear consiste na interação dos spins nucleares da amostra com campos magnéticos de natureza tanto externa a amostra (aplicados pelo experimentador) quanto interna, de maneira que o hamiltoniano total que age sobre o sistema de spins nucleares pode ser descrito por:

$$\hat{H}_{TOTAL} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{IS} + \hat{H}_{II} + \hat{H}_Q, \quad (2.1)$$

na equação (2.1) os hamiltonianos do lado direito descrevem, da esquerda para a direita, a interação do spin nuclear com o campo externo aplicado (Interação Zeeman); a interação com os campos de rádio frequência; a interação entre o spin nuclear e o campo gerado pela distribuição eletrônica ao redor do mesmo (Deslocamento Químico); a interação dipolar magnética entre espécies nucleares diferentes (Dipolar Heteronuclear) e iguais (Dipolar Homonuclear); a interação entre o momento de quadrupolo nuclear e a distribuição de cargas ao redor do núcleo (Quadrupolar).

Os dois primeiros termos são gerados por campos externos à amostra e aplicados pelo espectrômetro. Esses campos são necessários para a observação do fenômeno de ressonância. Os demais, por sua vez, são provenientes de campos locais internos à amostra e carregam informações importantes sobre o material. Neste item é feita uma breve revisão das interações a fim de nos auxiliar a compreender as técnicas utilizadas nessa dissertação. É desconsiderado aqui a interação quadrupolar elétrica, uma vez que, para núcleos de spin 1/2 (e.g. ^{13}C e ^1H) essa interação não apresenta reflexo no espectro.

2.1.1 Interação com Campos Externos

Começamos o estudo das interações pela interação com os campos magnéticos constante B_0 (Zeeman) e oscilantes, campos de radiofrequência, $B_0(t)$.

Assim como as partículas elementares, o núcleo atômico apresenta spin. O spin nuclear está associado com o momento angular total do núcleo, isto é, a soma dos momentos magnéticos das partículas que o compõe, podendo assumir valores inteiros e semi-inteiros, incluindo zero. A esse spin nuclear I está relacionado um momento magnético μ através de:

$$\mu = -\gamma I, \quad (2.2)$$

onde γ é conhecida como razão giromagnética, constante para uma dada espécie atômica. Quanticamente, escrevemos o hamiltoniano da interação entre um momento magnético e um dado campo magnético B_0 como:

$$\hat{H} = -\mu \cdot B_0, \quad (2.3)$$

assumindo que o campo magnético externo seja constante e esteja na direção de $\hat{z}$ e utilizando a equação (2.2) podemos facilmente encontrar as energias para o sistema descrito por este hamiltoniano como:

$$E_{I,m} = -\hbar\omega_0 m, \quad (2.4)$$

onde m pode assumir os valores $m = -I, -I + 1, \dots, I$.

Com efeito, para um dado núcleo de spin $1/2^*$ ($I=1/2$) observa-se que aplicando um campo magnético externo a degenerescência de spin é quebrada, formando um sistema de dois níveis. Temos ainda que a energia de transição $\Delta E = E_{1/2,-1/2} - E_{1/2,1/2}$ é igual a $\gamma\hbar B_0$ ou seja $\hbar\omega_0$. Em um típico experimento de RMN o espectro será um reflexo das transições possíveis para um determinado sistema levando em conta todas as interações presentes. Geralmente, tais interações podem ser entendidas como perturbações nesse sistema de dois níveis.

Em uma amostra contendo N-spins $1/2$ não interagentes na presença de um campo magnético externo constante, cada spin estará em um dos dois estados descritos pela equação (2.4). Na situação em que o sistema de N-spins esteja em equilíbrio térmico com

* A generalização para o sistema de N-spins não interagentes na presença de um campo magnético externo constante é imediata. No entanto, devemos, neste caso, tratar com a magnetização resultante, dada pela soma vetorial de todos os momentos magnéticos.

a rede[†] teremos uma distribuição de Boltzman destes estados, de maneira que a população de cada autoestado ψ será dada por:

$$p_\psi = \frac{\exp^{-\frac{E_\psi}{kT}}}{Z}, \quad (2.5)$$

onde Z é a função de partição do sistema. Dessa forma podemos calcular a magnetização macroscópica como sendo a média sobre o *ensemble* de spins, ou seja:

$$\overline{\langle \hat{\mu}_z \rangle} = \gamma \hbar \sum_{\psi} p_\psi \langle \psi | \hat{\mu}_z | \psi \rangle, \quad (2.6)$$

para um sistema de spins $1/2$ encontramos:

$$\overline{\langle \hat{\mu}_z \rangle} = \frac{1}{2} \gamma \hbar (p_{\frac{1}{2}} - p_{-\frac{1}{2}}), \quad (2.7)$$

ou seja, nota-se que a aplicação de um campo magnético externo constante faz surgir, na direção do campo, magnetização macroscópica que dependerá da diferença populacional entre os dois estados de spin.

Vejamos agora o que acontece ao aplicarmos sobre o sistema acima um campo oscilante perpendicular a $B_0 \hat{z}^\dagger$. Pode-se descrever um campo oscilante perpendicular a $\hat{z}$ por $\mathbf{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega_{RF}t) \hat{x}^\S$. O hamiltoniano continua sendo descrito pela equação (2.3), contudo devemos levar em conta o hamiltoniano total dado por:

$$\hat{H}(t) = -\gamma(\hat{I}_z B_0 + 2\hat{I}_x B_1 \cos(\omega_{RF}t)). \quad (2.8)$$

Temos portanto dois campos magnéticos agindo sobre o *ensemble* de spins. Pode-se escrever o campo que oscila com frequência ω como constituído por duas componentes girantes: uma que gira com frequência ω e uma que gira com frequência $-\omega$. De fato, apenas a componente em ressonância surtirá qualquer efeito sobre a magnetização, por isso reescrevemos a equação (2.8) sem perda de generalidade como:

$$\hat{H}_{rf}(t) = -\gamma(\hat{I}_z B_0 + B_1 e^{-i\omega_{RF}t} \hat{I}_z e^{+i\omega_{RF}t} \hat{I}_x). \quad (2.9)$$

É interessante neste momento realizar uma transformação de coordenadas de maneira a nos deslocar-se do sistema de eixos do laboratório (no qual o campo magnético está na direção $\hat{z}$) e ir para um sistema de eixos que gira junto com a magnetização. Em tal

[†] Nos referimos a *rede* como tudo que está acoplado e pode produzir transições no sistema de spins.

[‡] Utilizamos campos de radiofrequência pois a diferença entre os níveis de spin é, para campos usuais, da ordem de MHz.

[§] A escolha de $\hat{x}$ é arbitrária.

sistema de eixos girante não observa-se mais o efeito do campo Zeeman - esse é, portanto, o sistema ideal para aferir sobre a ação do campo de radiofrequência. Uma vez que os sistemas de coordenadas estão relacionados por rotações da forma: $R_n(\theta) = e^{-i\theta\hat{I}_n}$, onde θ é a fase da rotação e n o eixo entorno do qual realiza-se a mesma, os autoestados e os hamiltonianos nos dois sistemas estarão relacionados respectivamente por:

$$\Psi' = \hat{R}^{-1}\Psi, \quad (2.10)$$

e

$$H' = \hat{R}^{-1}H\hat{R}, \quad (2.11)$$

onde o 'linha' está relacionado ao sistema de eixos após a rotação.

Utilizando 2.11 fica evidente que é possível escrever o hamiltoniano neste novo sistema de eixos que gira com frequência ω_{RF} em torno do eixo z como:

$$\hat{H}' = (\gamma B_0 - \omega_{RF})\hat{I}_z + (\gamma B_1)\hat{I}_x. \quad (2.12)$$

A equação (2.12) nos mostra que fazendo $\omega_{RF} = \omega_0$ (ressonância) obtém-se um hamiltoniano desprovido da interação com o campo Zeeman. Deste modo, no sistema de eixos que gira com a magnetização observa-se apenas a ação do campo de radiofrequência. O hamiltoniano 2.12 é facilmente solucionável para um sistema de spins-1/2 isolados. Com efeito, as autofunções para tal sistema podem ser escritas na base dos autoestados de $\hat{H}_Z$, isto é:

$$\Psi'(t) = c_{\frac{1}{2}}(t) \left| \frac{1}{2} \right\rangle + c_{-\frac{1}{2}}(t) \left| -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (2.13)$$

Substituindo (2.12) e (2.13) na equação de Schrödinger dependente do tempo e solucionando as equações diferenciais resultantes obtemos:

$$c_{\frac{1}{2}}(t) = c_{\frac{1}{2}}(0)\cos\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + ic_{-\frac{1}{2}}(0)\sin\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right), \quad (2.14)$$

e

$$c_{-\frac{1}{2}}(t) = c_{-\frac{1}{2}}(0)\cos\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right) + ic_{\frac{1}{2}}(0)\sin\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right), \quad (2.15)$$

onde $\omega_1 = -\gamma B_1$. As equações 2.14 e 2.15 revelam que a aplicação do campo de radiofrequência gera estados dados pela superposição dos autoestados para o hamiltoniano Zeeman e que conhecendo a situação inicial do sistema podemos prever como a radiofrequência agirá sobre os spins. Por exemplo, aplicando pulsos com duração t_p , tal que $\theta = \omega_1 t_p$ pode-se controlar o estado do sistema de spins.

Deste modo, calculemos agora qual é o valor esperado para a magnetização em $\hat{y}$ após a aplicação do campo de radiofrequência, ou seja:

$$\langle \hat{\mu}_y \rangle = \gamma \hbar \langle \psi'(t) | \hat{\mu}_y | \psi'(t) \rangle, \quad (2.16)$$

Utilizando a equação (2.13), lembrando que é possível escrever as populações como: $p_{\frac{1}{2}} = c_{\frac{1}{2}}(t)^* c_{\frac{1}{2}}(t)$ e utilizando os elementos de $\hat{I}_y$ na base das autofunções de $\hat{H}_Z$, encontra-se:

$$\langle \hat{\mu}_y \rangle = -\frac{1}{2} \gamma \hbar [p_{\frac{1}{2}}(0) - p_{-\frac{1}{2}}(0)] \sin(\omega_1 t). \quad (2.17)$$

Aplicando um pulso de 90° ($\omega_1 t = \pi/2$) em $\hat{x}$ obtemos para o módulo da magnetização em $\hat{y}$ o mesmo resultado que para a magnetização antes da aplicação do pulso (Eq. 2.7). Conclui-se, portanto, que a magnetização em equilíbrio térmico em $\hat{z}$ é levada ao plano transversal devido a aplicação de um pulso de RF com fase $\pi/2$. Mais precisamente a magnetização foi levada para $-\hat{y}$ devido ao sinal negativo.

De maneira geral, o que determina a situação final da magnetização são: a amplitude e duração do pulso (ângulo de rotação θ) assim como sua direção ou seja, sua fase. No sistema de coordenadas girante, a magnetização sente apenas a ação do campo de radiofrequência. Nesse sistema a mesma executará movimento de precessão em torno de $\mathbf{B}_1$. Regulando o tempo de aplicação do pulso e a sua direção é possível rotacionar a magnetização a contento.

Tratou-se até agora com sistemas de spins isolados do ambiente e entre si, todavia em uma amostra real tal sistema ideal é muito raro. Usualmente, um dado spin nuclear interage com os demais spins em sua vizinhança. Isso gera relaxação no sistema, ou seja: após a aplicação do pulso, a magnetização que foi levada ao plano transversal pela ação da RF tende a voltar para a direção do campo $\mathbf{B}_0$.

O comportamento da magnetização que foi levada ao plano transversal é descrito pelo conjunto de equações diferenciais denominado de equações empíricas de Bloch, que apresentam como solução as equações:

$$M_x(t) = [M_x(0) \cos(\omega_0 t) - M_y(0) \sin(\omega_0 t)] e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (2.18)$$

$$M_y(t) = [M_y(0) \cos(\omega_0 t) + M_x(0) \sin(\omega_0 t)] e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (2.19)$$

$$M_z(t) = M_z(0) + (1 - e^{-\frac{t}{T_1}})(M_z(\infty) - M_z(0)). \quad (2.20)$$

As equações (2.18) e (2.19) descrevem o movimento de precessão em torno da direção do campo modulado pelo decaimento exponencial com constante T_2 . O processo governado

por T_2 é chamado de *Relaxação Longitudinal* e está relacionado ao desaparecimento da magnetização do plano transversal. Fisicamente, inhomogeneidades devido a campos locais e no campo externo promovem perda de coerência entre os spins.

A equação (2.20) descreve o retorno da magnetização à situação de equilíbrio com constante de relaxação T_1 . Fisicamente, flutuações térmicas na rede promovem trocas de energia com o sistema de spins até que o equilíbrio térmico seja estabelecido, o que cria efetivamente magnetização na direção do campo. Chamamos este processo de *Relaxação Transversal*. De fato, o processo de relaxação transversal é o responsável pelo aparecimento da magnetização efetiva em primeiro lugar.

Relaxometria, isto é, o estudo das constantes T_1 e T_2 é uma grande área em RMN. O valor de T_2 fornece informação sobre o ambiente de interações locais, por exemplo. T_1 por sua vez está relacionado às interações com a rede e fornece, por exemplo, informação sobre dinâmica molecular que facilite trocas de energia com o campo Zeeman, isto é, dinâmica na região de MHz.

O experimento básico pode ser, portanto, resumido da seguinte forma:

1. Coloca-se a amostra na presença do campo magnético $\mathbf{B}_0$, espera-se T_1 para que a magnetização assuma seu valor máximo na direção do campo.
2. Aplica-se um pulso de $\pi/2$ para levar a magnetização ao plano transversal.
3. Através do efeito Faraday, bobinas posicionadas no aparelho recordam a evolução da magnetização no plano (precessão em torno de $\mathbf{B}_0$). A corrente na bobina depende da fase da magnetização, porém normalmente é proporcional à $\cos(\omega\tau)$, onde τ é o *tempo de aquisição*.
4. A perda de coerência no plano transversal promove diminuição da corrente. O sinal na bobina fica, dessa forma, modulado por $e^{-\tau/T_2}$. Geralmente nos referimos a este sinal como *Free Induction Decay* - FID.
5. Como o sinal é comumente muito fraco, ruído proveniente de imperfeições experimentais estarão presentes no FID. Repete-se os passos 1-4 (somando os resultados) até obter uma *relação sinal/ruído* aceitável.
6. Realizando a transformada de Fourier do FID obtém-se o espectro de RMN. O espectro apresenta picos nas posições das frequências que compõe o sinal. A intensidade das linhas reflete a quantidade relativa de spins com aquela frequência (*isocromatas*).

2.1.2 Deslocamento Químico

A interação de deslocamento químico é a principal responsável pela ressonância magnética nuclear ser utilizada como técnica espectroscópica. Pode-se entender o deslocamento químico como devido a interação entre a distribuição de elétrons que circundam o núcleo e o campo B_0 . As correntes eletrônicas induzidas quando a amostra é colocada na presença de B_0 geram um campo magnético contrário ao campo externo. Essa *blindagem eletrônica* varia com a distribuição de elétrons e é extremamente sensível a magnitude e direção relativa do campo magnético aplicado.

Por via de regra escrevemos o hamiltoniano que descreve a interação de deslocamento químico como:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hat{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0, \quad (2.21)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é um tensor de segunda ordem (tensor de deslocamento químico) e está relacionado a distribuição eletrônica local a que cada núcleo está sujeito[¶], carregando a dependência espacial da interação.

Há interesse em entender como o hamiltoniano (2.21) altera a frequência de precessão. Dessa forma, escrevemos a frequência total como:

$$\omega = \omega_0 + \omega_{CS}, \quad (2.22)$$

a contribuição da interação de deslocamento químico é, após algumas considerações, dada por:²³

$$\omega_{CS} = -\omega_0 \mathbf{b}_0^t \cdot \boldsymbol{\sigma}_{SYM} \cdot \mathbf{b}_0, \quad (2.23)$$

onde $\mathbf{b}_0$ é um versor na direção de $\mathbf{B}_0$ e $\boldsymbol{\sigma}_{SYM}$ é a parte simétrica de $\boldsymbol{\sigma}$. O cálculo da equação (2.23) é mais facilmente realizado no sistema de coordenadas onde o tensor de deslocamento químico é diagonal. Tal sistema é chamado de sistema de eixos principais, do inglês *Principal Axis System* - PAS. A Figura 4 mostra a relação entre o sistema de coordenadas do laboratório e o sistema de eixos principais.

No PAS o tensor de deslocamento químico é diagonal, ou seja:

$$\boldsymbol{\sigma}^{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

[¶] Fixamos σ para cada grupo molecular.

Figura 4 – Relação entre o sistema de eixos do laboratório (linhas sólidas pretas), onde definimos $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ e o sistema de eixos principais - PAS (linhas pontilhadas azuis). Podemos relacionar os dois eixos através dos ângulos θ e φ .

Fonte: KASEMAN²⁷

basta, portanto, escrevermos o vetor $\mathbf{b}_0$ neste novo sistema de coordenadas para realizar o cálculo de 2.23. Com efeito, da Figura 4 é simples obter:

$$\mathbf{b}_0^{PAS} = \cos(\varphi)\sin(\theta)\hat{x}^{PAS} + \sin(\varphi)\sin(\theta)\hat{y}^{PAS} + \cos(\theta)\hat{z}^{PAS}. \quad (2.24)$$

Substituindo σ^{PAS} e 2.24 em 2.23 encontra-se, após alguns cálculos:²⁵

$$\omega_{CS}(\theta, \varphi) = -\omega_0\sigma_{ISO} - \frac{\omega_0\Delta}{2}(3\cos^2(\theta) - 1 + \eta\sin^2(\theta)\cos(2\varphi)), \quad (2.25)$$

onde foi definido (para $\sigma_{zz}^{PAS} > \sigma_{yy}^{PAS} > \sigma_{xx}^{PAS}$):

$$\sigma_{ISO} = \frac{1}{3}(\sigma_{zz}^{PAS} + \sigma_{yy}^{PAS} + \sigma_{xx}^{PAS}), \quad (2.26)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{yy}^{PAS}}{\sigma_{xx}^{PAS}}, \quad (2.27)$$

$$\Delta = \sigma_{xx}^{PAS} - \sigma_{ISO}. \quad (2.28)$$

Obtém-se duas contribuições para a frequência de precessão: o primeiro termo do lado direito da equação (2.25) não depende da orientação relativa da molécula. Este termo

será referido como a contribuição isotrópica do deslocamento químico. O segundo, por sua vez, depende não apenas da posição relativa da molécula como da assimetria do tensor. Esta é a contribuição anisotrópica do deslocamento químico.

Vemos ainda que devido a equação (2.26), a contribuição do deslocamento químico isotrópico, ainda que constante em relação aos parâmetros geométricos, é modulada pela nuvem eletrônica na vizinhança do núcleo. Toma-se, por exemplo, uma molécula contendo vários núcleos de ^{13}C em grupos químicos diferentes (e.g. CH, CH₂, CH₃, CO, etc.), o espectro de carbono-13 de tal molécula apresentará não um, mas diversos picos relacionados aos diferentes grupos químicos presentes.

Por essa razão usualmente os espectros não são apresentados como função da frequência absoluta de precessão. Para melhor comparação adota-se uma substância como padrão e apresenta-se os resultados como relativos a uma dada linha no espectro desta substância. Esse processo define a escala de deslocamento químico, escala essa adimensional e rotineiramente apresentada em ppm (10^{-6}). Todos os espectros apresentados neste trabalho estarão na escala de deslocamento químico e foram obtidos utilizando a linha do *tetrametilsilano* - TMS como padrão.

A fração anisotrópica contribui alargando as linhas no espectro. Em amostras policristalinas ou amorfas, θ e φ assumem todos os valores possíveis para um dado grupo, de maneira que o resultado é o famoso *padrão de pó* do deslocamento químico. O padrão de pó está relacionado ao fato de que conformações distintas nos fornecem deslocamentos químicos distintos, deste modo o espectro se torna um contínuo (Figura 5). A intensidade das linhas reflete a quantidade de orientações que fornecem a mesma frequência. Deste modo, o padrão de pó carrega informação sobre a anisotropia da interação de deslocamento químico. Entretanto, em espectros apresentando uma vasta quantidade de linhas, este alargamento é indesejado e pode ser suprimido utilizando a técnica de rotação em torno do ângulo mágico (Seção 3.1.1).

Figura 5 – a) Espectro apenas com a parte isotrópica da interação de deslocamento químico. b) Levando em conta a parte anisotrópica com $\eta = 0$ c) Levando em conta a parte anisotrópica - Padrão de pó.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1.3 Acoplamento Dipolar Magnético

Entende-se por acoplamento dipolar magnético a interação do spin nuclear com o campo magnético gerado pelos demais spins da amostra. Por simplicidade tratar-se-á aqui com a interação entre dois spins, $\hat{I}$ e $\hat{S}$, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema gráfico para a interação dipolar magnética entre dois spins nucleares. B_{S-I} é o campo magnético gerado pelo momento magnético μ_S na posição de μ_I .

Fonte: DUER²³

O hamiltoniano que descreve a interação entre dois momentos magnéticos é conhecido da eletrodinâmica clássica. Escrevendo os momentos magnéticos como proporcionais ao spin nuclear temos, em unidades de ω :

$$\hat{H}_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \gamma_I \gamma_S \left(\frac{\hat{I} \cdot \hat{S}}{r^3} - 3 \frac{(\hat{I} \cdot \mathbf{r})(\hat{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right), \quad (2.29)$$

reescrevendo 2.29 em coordenadas esféricas²⁴:

$$\hat{H}_D = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \hbar \gamma_I \gamma_S (A + B + C + D + E + F), \quad (2.30)$$

com:

$$A = \hat{I}_z \hat{S}_z (3 \cos^2(\theta) - 1), \quad (2.31)$$

$$B = \left(-\frac{1}{4}\right)(\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+)(3\cos^2(\theta) - 1), \quad (2.32)$$

$$C = \left(-\frac{3}{2}\right)(\hat{I}_z\hat{S}_+ + \hat{I}_+\hat{S}_z)(\sin(\theta)\cos(\theta)e^{-i\phi}), \quad (2.33)$$

$$D = \left(-\frac{3}{2}\right)(\hat{I}_z\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_z)(\sin(\theta)\cos(\theta)e^{i\phi}), \quad (2.34)$$

$$E = \left(-\frac{3}{4}\right)(\hat{I}_+\hat{S}_+)(\sin^2(\theta)e^{-2i\phi}), \quad (2.35)$$

$$F = \left(-\frac{3}{4}\right)(\hat{I}_-\hat{S}_-)(\sin^2(\theta)e^{2i\phi}). \quad (2.36)$$

Geralmente, nos referimos a essas equações como o alfabeto da interação dipolar. Felizmente apenas os termos seculares, i.e. aqueles que comutam com o hamiltoniano Zeeman, exercerão influência sobre o espectro. Temos, portanto, duas situações: para núcleos diferentes ($\hat{I} \neq \hat{S}$) apenas $\hat{A}$ comutará com $\hat{H}_z$, para núcleos iguais ($\hat{I} = \hat{S}$) $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutarão.

2.1.3.1 Acoplamento Dipolar Heteronuclear

Para núcleos diferentes ficamos unicamente com:

$$\hat{H}_D^{Hetero} = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \hbar \gamma_I \gamma_S \hat{I}_z \hat{S}_z (3\cos^2(\theta) - 1). \quad (2.37)$$

O hamiltoniano descrito pela equação (2.37) depende apenas de $I_z S_z$, de maneira que as suas autofunções são dadas por produtos das autofunções de H_z . Lembrando que $\hat{I}_z |I, m_I\rangle = m_I |I, m_I\rangle$ encontra-se as energias:

$$E_{m_I, m_S}^{Hetero} = -m_I m_S d (3\cos^2(\theta) - 1), \quad (2.38)$$

onde para simplificar agrupamos as constantes em d . Vejamos como se corportam os níveis de energia para o caso de dois spins 1/2 (^{13}C e ^1H , por exemplo). Neste caso, m_I e m_S assumem os valores $+1/2$ e $-1/2$, de maneira que obtém-se quatro níveis de energia, como mostrado na Figura 7(a).

A regra de seleção afirma que as transições possíveis que serão observadas como picos no espectro são aquelas para as quais $\Delta m = \pm 1$. A introdução da interação dipolar

heteronuclear ocasiona o aparecimento de um dubleto, ou seja, há duas transições possíveis e diferentes para $\hat{I}$ e $\hat{S}$. Se considerarmos uma amostra amorfa ou policristalina, θ não é mais fixo, de maneira que obtém-se novamente um padrão de pó. Note que a dependência geométrica da equação (2.37) é igual a encontrada para o deslocamento químico com $\eta = 0$ (Eq. 2.25). As linhas do dubleto ficarão alargadas, de maneira que obtém-se o padrão apresentado na Figura 7(b).

Figura 7 – a) Diagrama de energia, E_{m_I, m_S} e possíveis transições para o sistema de dois spins 1/2: com e sem interação dipolar heteronuclear entre os spins. $\delta = -\frac{d}{4}(3\cos^2(\theta) - 1)$, com θ fixo. b) Padrão de pó considerando interação dipolar heteronuclear entre dois spins 1/2.

Fonte: a) Elaborada pelo autor; b) DUER²³

2.1.3.2 Acoplamento Dipolar Homonuclear

O caso homonuclear é um pouco mais complicado que o caso heteronuclear, uma vez que o termo B também comutará com $\hat{H}_z$. Com efeito, temos o hamiltoniano:

$$\hat{H}_D^{\text{Homo}} = -d(3\cos^2(\theta) - 1)[\hat{I}_z\hat{S}_z - \frac{1}{4}(\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+)], \quad (2.39)$$

lembrando que $\hat{I}_{\pm} = (\hat{I}_x \pm i\hat{I}_y)$, é possível reescrever 2.39 como:

$$\hat{H}_D^{\text{Homo}} = -d(3\cos^2(\theta) - 1)(3\hat{I}_z\hat{S}_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}). \quad (2.40)$$

Para melhor compreender a correção introduzida pelo hamiltoniano homonuclear no diagrama de energia, recorre-se novamente ao caso de dois spins 1/2 acoplados (1H - 1H , por exemplo). Há duas contribuições da parte de spin do hamiltoniano 2.39. O primeiro termo é idêntico aquele para a interação heteronuclear, obtém-se portanto as

mesmas autofunções e autoenergias encontradas na seção anterior (autoestados de H_z). É simples mostrar que o efeito do segundo termo é misturar os estados $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ e $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$.²³

Os autoestados da equação (2.39) são dados, por conseguinte, por:

$$|1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (2.41)$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right), \quad (2.42)$$

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right), \quad (2.43)$$

$$|4\rangle = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (2.44)$$

Pode-se generalizar o resultado acima para o caso do sistema de N-spins acoplados via $\hat{H}_D^{Homo}$.²³ Os estados dados por misturas de estados *up* e *down* serão representados por combinações lineares de termos da forma das equações (2.42) e (2.43). A estes estados não relaciona-se mais uma única energia. Deste modo, o segundo termo do lado direito da equação (2.39) é responsável pela quebra da degenerescência destes níveis, de maneira que em vez de um único nível de energia obtém-se uma banda de energia com diversas transições possíveis.

O aparecimento desta banda de energia é refletido no espectro como um alargamento das linhas. Para núcleos fortemente acoplados, como o caso dos hidrogênios, tal alargamento pode ser da ordem de 50kHz.

Além disso, observa-se que no caso da realização de uma medida de um estado descrito pela equação (2.42), a função de onda colapsará em um dos dois autoestados: $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ ou $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$. Medindo este estado diversas vezes a probabilidade atesta que obtém-se cada autoestado com 50% de chance, de maneira que os dois spins parecem alterar entre o estado *up* e *down* constantemente. Em vista disso, normalmente refere-se ao termo B do alfabeto dipolar como o termo de *flip-flop*.

Para o sistema de N-spins interagentes esse efeito é ainda mais drástico, pois, realizando medidas sucessivas, a magnetização de um dado spin difundirá para os demais. Essa é a base do fenômeno conhecido como *spin diffusion*. A difusão de spin torna a interação homonuclear extremamente não-local e é muitas vezes indesejada.

2.2 Dinâmica Molecular via RMN

Como veremos no próximo capítulo, a utilização de sequências de pulsos distintas RMN pode ser aplicado como sonda para as mais diversas propriedades de materiais. Entre elas destaca-se o estudo da dinâmica molecular. Para materiais poliméricos, por exemplo, por dinâmica molecular nos referimos a reorientação periódica dos segmentos das cadeias poliméricas. Podendo consistir, por exemplo, em *flips* de anéis benzenicos²⁸, movimento de pulos entre sítios em segmentos alifáticos.²⁹

Tais processos ocorrem em uma vasta janela de frequências, de Hz a MHz. Não existe uma única técnica em RMN capaz de sondar todo esse intervalo. É possível, por sua vez, utilizar técnicas complementares.³⁰ Dinâmica lenta (Hz-kHz) é acessível através de técnicas de *Exchange* nas quais mudanças na frequência de precessão são utilizadas como sonda para o reordenamento dos segmentos moleculares.³¹

Dinâmica intermediária (kHz-MHz) é sondada via a análise da forma das linhas e técnicas de correlação. Enquanto o primeiro método é baseado no fato de que dinâmica nesta faixa de frequência diminui o tempo de relaxação longitudinal (T_2) e consequentemente causa diminuição na largura das linhas no espectro, o segundo baseia-se na promediação das interações magnéticas. A presença de dinâmica intermediária causa uma diminuição natural no acoplamento dipolar.³²⁻³⁴

Pode-se aferir sobre dinâmica rápida (≈ 100 MHz) medindo o tempo de relaxação transversal (T_2). A presença de dinâmica com frequência da ordem da frequência de precessão natural dos spins cria estados energéticos que facilitam a relaxação do sistema de spins.²⁵

3 Métodos e Sequências de Pulso

Neste capítulo, realizar-se-á uma revisão das sequências de pulso utilizadas para caracterização do material de interesse para essa dissertação: o polímero P3EHT. Como foi demonstrado, as propriedades macroscópicas desses materiais são consequência de sua microestrutura, ou seja, características como: grau de empacotamento das cadeias poliméricas, volume livre do material, cristalinidade, dinâmica molecular das cadeias secundárias, diferenças conformacionais, etc, são de grande importância para a um bom entendimento do material. Felizmente, essas propriedades são acessíveis via RMN. De fato, há algum tempo a ressonância magnética nuclear já é aplicada como técnica de caracterização para polímeros.

Utilizando as técnicas descritas na Seção 3.1 obtém-se espectros bem resolvidos com tempo factível de medida. No entanto, RMN se destaca como excelente técnica para caracterização de materiais devido a capacidade de se empregar diversas sequências de pulsos para sondar as mais diferentes propriedades do material. Isto é, entre a excitação e a aquisição do sinal aplica-se pulsos de tal forma que o FID resultante seja modulado por uma ou mais das interações magnéticas.

As interações magnéticas, por sua vez, carregam direta ou indiretamente uma vasta gama de informações. Como foi evidenciado, pode-se facilmente aferir sobre a distribuição eletrônica ao redor do núcleo, ou ainda determinar distâncias interatômicas através da análise de padrões de pó.

O presente trabalho foca em dois pontos principais: o estudo do ambiente microestrutural do P3EHT e o estudo de sua dinâmica molecular. Para tanto, utilizamos RMN em alto e baixo campo (alta e baixa resolução). A principal diferença entre as duas técnicas é a magnitude do campo constante do aparelho. Uma vez que o deslocamento químico depende da magnitude do campo aplicado, em alto campo tem-se resolução para diferenciar entre os diferentes carbonos na amostra. Isso, por sua vez, nos fornece informação sobre o ambiente local das cadeias poliméricas.

Diminuindo o campo Zeeman perde-se essa informação. Todavia, uma vez que em baixo campo estamos interessados no comportamento do FID para os hidrogênios, ganha-se tempo de medida. Deste modo, as técnicas empregadas em baixo campo foram utilizadas juntamente com a variação da temperatura da amostra para acompanhamento, in situ, dos processos de cristalização e da ativação dos processos de dinâmica.

3.1 Técnicas em Alta Resolução

Como discutido no capítulo anterior, em amostras sólidas amorfas ou policristalinas a anisotropia das interações magnéticas nucleares causa alargamento das linhas no espectro. Este alargamento é, na maioria das vezes, indesejado, pois causa superposição de linhas e mascara informações importantes. Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas frequentemente para suprimir a contribuição anisotrópica das interações e para obtenção de espectros bem resolvidos e as sequências de pulso aplicadas em alto campo para análise experimental do P3EHT.

Recordando o discutido anteriormante, sabe-se que a interação de deslocamento químico é proporcional ao campo Zeeman aplicado. Deste modo, a utilização de campos de alta ordem nos fornece resolução espectral. Uma vez que as interações magnéticas que modulam os espectros são extremamente locais os experimentos em alto campo carregam informação sobre o ambiente específico sentido por cada uma das espécies químicas em questão.

3.1.1 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico - MAS

A técnica mais comum e rotineira em RMN de estado sólido para obteção de espectros bem resolvidos é a rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Observando novamente as equações (2.25) (com $\eta = 0$), (2.37) e (2.39) observa-se que todas elas apresentam dependência geométrica da forma $(3\cos^2(\theta) - 1)$. No caso em que $\theta = 54,7$ (Ângulo Mágico) o termo acima é nulo e obtém-se um espectro no qual constata-se contribuição oriunda apenas da parte isotrópica do deslocamento químico.

Mesmo que em uma amostra amorfa (ou policristalina) θ assuma todos os valores possíveis, rodando a amostra em torno de θ_R (Figura 8) fazemos com que, no final de um período de rotação, a média temporal do termo acima para um dado grupo seja dada simplesmente por:

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

Portanto, rodando fisicamente a amostra em torno do ângulo mágico os efeitos de anisotropia não estarão presentes no espectro. A equação (3.1) é, entretanto, verdadeira apenas quando a frequência de rotação for superior à anisotropia da interação em questão. Na prática, frequências de até 15kHz são comumente acessíveis em espectrometros padrões. Para essas frequências o MAS suprime fortemente a parte anisotrópica do deslocamento

Figura 8 – Rotação da amostra em torno do ângulo θ_R . β é o ângulo entre o eixo z do PAS e o eixo de rotação.

Fonte: DUER²³

químico. No entanto, apenas ajuda a suprimir a anisotropia da interação dipolar, uma vez que esta pode alcançar valores da ordem de 50kHz, principalmente para o caso homonuclear. Para completa supressão da interação dipolar outras técnicas são necessárias.

Até o momento, apresentou-se uma visão pictórica da MAS. No entanto, devido a importância da técnica apresentar-se-á uma descrição mais formal da mesma. Devido a rotação não pode-se mais admitir que o sistema de eixos principais (PAS) no qual foram escritas as interações magnéticas estará parado em relação ao sistema de eixos do laboratório. O efeito da rotação é justamente introduzir dependência temporal periódica em θ . Necessita-se, portanto, entender como essa dependência temporal afetará o espectro.

Tomemos como exemplo a interação de deslocamento químico*. A frequência de precessão continua sendo dada pela equação (2.23). No entanto, o PAS não é mais o sistema de eixos ideal para realização deste cálculo. Define-se um novo sistema de coordenadas, fixo no rotor, no qual não observa-se a rotação da amostra.

É necessário, então, escrever tanto $\mathbf{b}_0$ quanto σ neste novo sistema de coordenadas. Da Figura 8 é possível escrever, com $\theta_R = \theta_m$:

$$\mathbf{b}_0^R = \sin(\theta_m)\cos(\omega_r t)\hat{x}^R + \sin(\theta_m)\sin(\omega_r t)\hat{y}^R + \cos(\theta_m)\hat{z}^R, \quad (3.2)$$

onde o índice "R" se refere ao sistema de eixos do rotor. Para σ é fundamental

* A adaptação para o caso da interação dipolar é direta.

recorrer à relação de Euler entre dois sistemas de eixos quaisquer:

$$\boldsymbol{\sigma}^{\mathbf{R}} = R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \boldsymbol{\sigma}^{\mathbf{PAS}} R(\alpha, \beta, \gamma), \quad (3.3)$$

onde $R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma)$ e $R_{x,y,z}(\theta)$ são as matrizes de rotação usuais no espaço 3-D. Realizando as transformações e substituindo em 2.23, obtém-se após alguma álgebra:

$$\begin{aligned} \omega(t) = & C_1(\alpha, \beta) \cos(\gamma + \omega_R t) + \\ & C_2(\alpha, \beta) \cos(2\gamma + 2\omega_R t) + \\ & S_1(\alpha, \beta) \sin(\gamma + \omega_R t) + \\ & S_2(\alpha, \beta) \sin(2\gamma + 2\omega_R t), \end{aligned} \quad (3.4)$$

com:

$$C_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \Delta_{CS} \sin(2\beta) \left(1 + \frac{1}{3} \eta \cos(2\alpha)\right), \quad (3.5)$$

$$C_2 = \Delta_{CS} \left\{ \frac{1}{2} \sin^2(\beta) - \frac{1}{6} \eta (1 + \cos^2(\beta)) \cos(2\alpha) \right\}, \quad (3.6)$$

$$S_1 = \frac{1}{3} \Delta_{CS} \eta \cos(\beta) \sin(2\alpha), \quad (3.7)$$

$$S_2 = \frac{1}{3} \Delta_{CS} \eta \cos(\beta) \sin(2\alpha). \quad (3.8)$$

Primeiramente, observa-se que, para frequências de rotação grandes quando comparadas a anisotropia da interação em questão, os termos periódicos acima têm média nula e podem ser desconsiderados, de maneira que o espectro fica dado apenas pelo termo referente à parte isotrópica do deslocamento químico. Além disso, para frequências de rotação intermediárias, a dependência periódica introduzida pelo MAS faz aparecer no espectro *bandas laterais*, isto é, o MAS decompõe o padrão de pó em um conjunto de deltas separadas pela frequência de rotação.

Como agora a frequência de precessão dependerá do tempo, o FID, $g(t)$, deve ser calculado a partir de:

$$g(t) = \frac{1}{8\pi^2} \int_V \exp[i \int_0^t \omega(\alpha, \beta, \gamma, t) dt] dV, \quad (3.9)$$

onde a integral sobre V é realizada sobre uma esfera unitária e leva em conta a contribuição de todas as orientações possíveis para os ângulos α , β e γ . Integrando sobre V

obtêm-se, dessa maneira, o padrão de pó. Esse é um resultado importante, pois é possível obter os parâmetros de assimetria e anisotropia das interações através da comparação do FID obtido experimentalmente ao obtido através do cálculo numérico da equação (3.9). De fato, utilizaremos este formalismo para determinar o acoplamento dipolar via DIPSHIFT (Seção 3.1.5).

Além disso, como a equação (3.4) é periódica no tempo, é simples demonstrar que fase ϕ acumulada durante um período de rotação t_r , é nula, ou seja:

$$\phi(t_r) = \int_0^{t_r} \omega(\alpha, \beta, \gamma, t) dt = 0, \quad (3.10)$$

Efetivamente, após um período de rotação não constata-se mais o efeito do acúmulo de fase. Nos referimos a isso como o aparecimento de um eco rotacional, isto é, $g(t = t_r) = g(t = 0)$.

3.1.2 Cross Polarization Magic Angle Spinning - CPMAS

A excitação através de pulsos de $\pi/2$ não é, via de regra, ideal para medidas em estado sólido. O baixo grau de mobilidade molecular nestas amostras torna T_1 demasiadamente longos (da ordem de dezenas de segundos), de maneira que para obtenção de boas relações sinais/ruído necessitaríamos de muito tempo de medida. Além disso, para núcleos raros ($^{13}\text{C}^\dagger$, por exemplo), a baixa concentração também torna a relação sinal/ruído inevitavelmente ruim.

Nestes casos é utilizada para excitação a técnica desenvolvida por Hartman e Hahn³⁵ e batizada de *Polarização Cruzada* - CP. Basicamente, se deseja-se observar um determinado núcleo raro excita-se um núcleo abundante da amostra e transfere-se a magnetização para o núcleo raro através da aplicação simultânea de pulsos nos dois núcleos (pulsos de *spin locking*). Esses pulsos devem apresentar algumas características importantes para que a transferência de polarização ocorra efetivamente.

Devido ao fato de estar-se excitando o núcleo abundante com T_1 mais curto, pode-se repetir os experimentos mais vezes, o que fornece efetivamente uma melhora no espectro. Além disso, pode ser demonstrando que a razão entre as relações sinais-ruído com e sem a utilização de CP cresce com a razão entre as constantes giromagnéticas²³, isto é:

[†] A concentração de ^{13}C natural é de aproximadamente 1%, o restante da amostra é composta por ^{12}C , que não apresenta spin.

$$\frac{\frac{S}{N}_{CP}}{\frac{S}{N}_{ED}} = \frac{\gamma_H}{\gamma_X}, \quad (3.11)$$

onde ED se refere a "excitação direta" e X pode ser qualquer núcleo raro que desejamos medir. Para o ^{13}C : $\frac{\gamma_H}{\gamma_C} = 4$.

Para melhor compreender como se dá o processo de transferência de polarização, vejamos como o hamiltoniano que atua sobre o sistema durante a aplicação dos pulsos de *spin-locking* se comporta. Deve-se assumir que durante a aplicação dos pulsos a amostra executa rotação em torno do ângulo mágico, uma vez que, geralmente, esse é o caso.

$$\hat{H} = \omega_0^H \hat{I}_z^H + \omega_0^X \hat{I}_z^X - 2d^{HX} \hat{I}_z \hat{S}_z + \omega_1^H \hat{I}_x^H \cos(\omega_0^H t) + \omega_1^X \hat{S}_x^X \cos(\omega_0^X t), \quad (3.12)$$

onde, os dois primeiros termos do lado direito da equação se referem a interação com o campo Zeeman para H e X; o terceiro é o termo secular da interação dipolar heteronuclear entre H e X e os últimos dois são referentes aos pulsos de radiofrequência. X pode ser qualquer núcleo raro que deseja-se excitar. A transferência de polarização se dá primeiramente pela interação heteronuclear, de maneira que será negligenciada a interação magnética dipolar homonuclear entre os hidrogênios. Além disso, para simplificação dos cálculos o somatório sobre os spins abundantes será omitido.

Algumas transformações de coordenadas são necessárias antes de partir para o cálculo da magnetização. A princípio, a interação com o campo Zeeman pode ser desconsiderada realizando a transformação para o sistema duplo girante, ou seja, para o sistema que gira com ω_0^H para os spins H e ω_0^X para X. O hamiltoniano neste sistema é dado por:

$$\hat{H}^{rot} = \hat{R}_z^{-1} \hat{H} \hat{R}_z - \omega_0^H \hat{I}_z^H - \omega_0^X \hat{S}_z^X \quad (3.13)$$

onde $\hat{R}_z = e^{-i\omega_0^H \hat{I}_z^H t} e^{-i\omega_0^X \hat{S}_z^X t}$. Uma vez que aplica-se apenas rotações em torno de $\hat{z}$, o termo da interação dipolar heteronuclear é invariante sobre essa transformação. É necessário, no entanto, encontrar como o termo para os pulsos é escrito neste sistema de coordenadas. Para tanto, precisa-se calcular:

$$\hat{H}_{pulse}^{rot} = \hat{R}_z^{-1} \hat{H}_{pulse} \hat{R}_z \quad (3.14)$$

Após algumas simplificações, podemos escrever o hamiltoniano no sistema de coordenadas duplo girante como:

$$\hat{H}_{rot} = \hat{H}_D^{Hetero} + \omega_1^H \hat{I}_x^H + \omega_1^X \hat{S}_x^X. \quad (3.15)$$

Observe que, nesse sistema de coordenadas os hamiltonianos que descrevem os pulsos de radiofrequência apresentam a mesma forma da interação com o campo Zeeman no sistema do laboratório. Logo, realizando outra rotação (dessa vez em torno de $\hat{x}$) obtém-se, analogamente, um hamiltoniano ainda mais simplificado, sem a dependência dos pulsos de RF. Tal sistema de coordenadas que roda junto com os pulsos é chamado de *toggling frame* .

O hamiltoniano no *toggling frame* é dado simplesmente por:

$$\hat{H}^{tog} = \hat{R}_x^{-1} \hat{H}_D^{Hetero} \hat{R}_x, \quad (3.16)$$

ou ainda:

$$\hat{H}^{tog} = e^{i\omega_1^H \hat{I}_x^H t} e^{i\omega_1^X \hat{S}_x^X t} [-2d^{HX} \hat{I}_z^H \hat{S}_z^X] e^{-i\omega_1^H \hat{I}_x^H t} e^{-i\omega_1^X \hat{S}_x^X t}, \quad (3.17)$$

as rotações são realizadas de maneira independente para cada um dos spins, de maneira a obter:

$$\hat{H}^{tog} = -2d^{HX} [\hat{I}_z^H \cos(\omega_1^H t) + \hat{I}_y^H \sin(\omega_1^H t)] \cdot [\hat{S}_z^X \cos(\omega_1^X t) + \hat{S}_y^X \sin(\omega_1^X t)]. \quad (3.18)$$

Após alguma álgebra, encontra-se finalmente:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{tog} = -2d^{HX} \{ & [\hat{I}_z^H \hat{S}_z^X + \hat{I}_y^H \hat{S}_y^X] \cos(\omega_1^H - \omega_1^X)t + \\ & [\hat{I}_z^H \hat{S}_z^X + \hat{I}_y^H \hat{S}_y^X] \cos(\omega_1^H + \omega_1^X)t + \\ & [\hat{I}_z^H \hat{S}_y^X + \hat{I}_y^H \hat{S}_z^X] \sin(\omega_1^H - \omega_1^X)t + \\ & [\hat{I}_z^H \hat{S}_y^X + \hat{I}_y^H \hat{S}_z^X] \sin(\omega_1^H + \omega_1^X)t \}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Como o hamiltoniano descrito pela equação (3.19) é periódico, pode-se aplicar teoria do hamiltoniano médio²³ para a obtenção de um hamiltoniano independente do tempo. A aproximação de ordem zero é dada simplesmente pela média normalizada:

$$\bar{\hat{H}}^0 = \frac{1}{T} \int_0^T \hat{H}^{tog}(t) dt, \quad (3.20)$$

A única situação para a qual a integral acima não é nula é quando $\omega_1^H = \omega_1^X$, de maneira que: $\frac{1}{T} \int_0^T \cos(\omega_1^H - \omega_1^X) dt = 1$. Finalmente, encontra-se:

$$\bar{\hat{H}}^0 = \frac{\mu_0}{8\pi} \frac{\gamma_{1H} \gamma_{1X}}{r^3} (3\cos^2(\theta) - 1) \delta(\omega_1^H - \omega_1^X) (\hat{I}_z^H \hat{S}_z^X + \hat{I}_y^H \hat{S}_y^X). \quad (3.21)$$

O hamiltoniano acima é não nulo apenas quando $\omega_1^H = \omega_1^X$. Esta é conhecida como condição de Hartman-Hahn. Na prática, a dependência temporal introduzida em θ devido a rotação da amostra faz o hamiltoniano acima ser nulo para tempos de contato longos comparados com o inverso da frequência de rotação. É possível corrigir isso fazendo $\omega_1^H - \omega_1^X = n\omega_r$, onde n é um número inteiro.

Fazer as frequências de precessão iguais é idêntico a dizer que temos as mesmas energias de transição para os dois spins. Desta forma, os hidrogênios excitados pelo pulso de $\pi/2$ podem relaxar nos núcleos raros transferindo assim magnetização. Observemos agora se é realmente isso que ocorre, para tanto utilizaremos o formalismo de matrizes densidade. Não há preocupação em explicar esse formalismo, uma vez que excelentes discussões já existem em livros-texto.^{23,26} Assumindo que o sistema esteja em equilíbrio térmico, a matriz densidade que o descreve pode ser escrita:

$$\rho_{eq} \propto \left(\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} I_z^H + \frac{\hbar\gamma_S B_0}{kT} S_z^X \right). \quad (3.22)$$

Precisa-se agora excitar os núcleos abundantes de maneira a realizar a transferência de polarização para os núcleos raros em seguida. Isso é alcançado, por exemplo, através da aplicação de um pulso de $\frac{\pi}{2}$ na direção de $-y$ em ressonância com estes núcleos, de maneira que pode-se escrever a matriz densidade após este pulso apenas como:

$$\rho \propto \left(\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} I_x^H \right). \quad (3.23)$$

Durante a transferência de polarização o sistema ficará sujeito ao hamiltoniano descrito pela equação (3.21) no *toggling frame*. Deste modo, é possível determinar a matriz densidade para um dado instante de tempo t evoluindo a equação (3.23) através da equação de von Neumann, isto é:

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho], \quad (3.24)$$

substituindo o hamiltoniano pela equação (3.21), escrevendo a equação (3.23) no *toggling frame* e substituindo acima, após alguma álgebra encontra-se:

$$\rho(t) = \frac{\hbar\omega_{0I}}{2kT} \left\{ \frac{I_x^H}{2} [1 + \cos(\omega_{IS}t)] + \frac{S_x^X}{2} [1 - \cos(\omega_{IS}t)] + (S_z^X I_y^H - S_y^X I_z^H) \sin(\omega_{IS}t) \right\} \quad (3.25)$$

Calculemos agora a magnetização devido aos spins raros na direção do eixo x , ou seja:

$$M_x^X(t) = Tr[S_x^X \rho(t)], \quad (3.26)$$

deste modo:

$$M_x^X(t) = \left[\frac{\hbar\omega_{0S}}{4kT} \right] \frac{\omega_{0I}}{\omega_{0S}} \frac{1}{2} [1 - \cos(\omega_{IS}t)]. \quad (3.27)$$

Em nenhum momento os spins raros são excitados diretamente. Contudo, surge magnetização nestes spins na direção de aplicação dos pulsos de contato (Eq. 3.12) devido ao processo de polarização cruzada. Fica claro, portanto, que na condição de Hartman-Hahn os spins abundantes excitados podem relaxar no sistema de spins raros, transferindo sua polarização. Note também que o fator ω_{0I}/ω_{0S} na equação (3.27) é o responsável pelo aumento de 4 vezes no sinal em relação ao experimento de excitação direta, onde esse fato não apareceria.

É importante perceber que a transferência de magnetização durante o contato é realizada por meio da interação dipolar heteronuclear, logo tudo que causar diminuição da transferência de polarização causará mudança no espectro. Utilizando CP obtém-se um espectro no qual as linhas não refletirão mais a quantidade de um dado isocromata na amostra e sim a proximidade do mesmo aos hidrogênios e a dinâmica molecular do segmento em que ele se encontra.

O espectro resultante é, dessa forma, modulado pela interação dipolar heteronuclear, de maneira que as linhas deixam de refletir a quantidade de um dado isocromata e passam a refletir o ambiente de protons no qual cada carbono se encontra. Apesar disso, podemos estudar microestrutura através da análise de espectros de CPMAS já que as diferenças conformacionais que caracterizam as diferentes fases são condicadas sobretudo nas frequências de deslocamento químico.

Um exemplo deste efeito pode ser claramente observado em estudos de RMN utilizando CPMAS do polímero Isotactic poly(4-methyl-1-pentene) ou i-P4MP³⁶. Esse material apresenta alto grau de poliformismo. Cinco diferentes formas cristalinas já foram apresentadas para o mesmo. Na Figura 9a apresenta-se duas dessas formas e os seus respectivos espectros de RMN utilizando CPMAS em 9b.

Nota-se dois efeitos proeminentes nos espectros devido a variação da forma cristalina do polímero: ocorre mudança na posição dos picos e um estreitamento dos mesmos. Deste modo, a mudança na conformação das cadeias muda sensivelmente a frequência de deslocamento químico de cada carbono. Além disso, uma vez que a largura das linhas é reflexo do grau de anisotropia presente na amostra, devido ao maior grau de ordenamento na forma B observa-se linhas mais bem definidas para a mesma.

A sequência apresentada na Figura 10 é usualmente aplicada juntamente com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico para obtenção de resolução.

Durante a aplicação dos pulsos de *spin-locking* (pulsos CP na Figura 10), os spins

Figura 9 – Exemplo de efeito da conformação no espectro de CPMAS para o polímero i-P4MP. Os espectros de ^{13}C utilizando CPMAS em (b) são referentes as duas conformações apresentadas em (a).

Fonte: Adaptada de deROSA³⁶

Figura 10 – Sequência de pulsos com excitação via polarização cruzada. Os pulsos descritos como CP são os responsáveis pela polarização cruzada. DD se refere à aplicação de desacoplamento dipolar heteronuclear durante a aquisição do sinal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

estarão sujeitos a relaxação. De fato, como o eixo de aplicação dos pulsos define, no sistema de coordenadas girante, um novo eixo de quantização tal processo é similar a relaxação transversal (T_1). Refere-se a esse processo como relaxação transversal no sistema girante ($T_{1\rho}$). Medindo $T_{1\rho}$ é possível aferir sobre a existência de dinâmica na região de kHz, uma vez que, de maneira semelhante a T_1 , a existência de movimentos moleculares com frequências comparáveis ao campo de spin-locking (da ordem de dezenas de kHz) causa diminuição do tempo de relaxação transversal no sistema girante.

Assim, variando o tempo de contato (t_1 na Figura) e observando a intensidade de uma dada linha no espectro resultante encontra-se curvas com a forma daquelas apresentadas na Figura 11. Aumentando o tempo de contato, mais magnetização é transferida, o que é refletido no espectro como um aumento da intensidade das linhas. Após um certo valor, no entanto, observa-se um decaimento. Isso ocorre devido a presença de relaxação. As curvas são, dessa forma, uma competição entre o build-up da polarização cruzada e o processo de relaxação no sistema de coordenadas girante.

Figura 11 – Intensidade do sinal em curvas de CPMAS como função do tempo de contato. a) Polímero rígido. b) Polímero móvel.

As curvas podem ser ajustadas utilizando-se a equação:³⁷

$$\frac{S(t)}{S_0} = \left(\frac{1}{1 - \frac{T_{CH}}{T_{1\rho}}} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{(1 - \frac{T_{CH}}{T_{1\rho}})t}{T_{CH}}\right) \exp\left(-\frac{t}{T_{CH}}\right) \right], \quad (3.28)$$

onde T_{CH} é o tempo relacionado a obtenção do máximo e $T_{1\rho}$ é o tempo de relaxação característico no sistema girante. Desta forma, T_{CH} está diretamente relacionado a eficiência da transferência de polarização e fornece informação sobre a interação dipolar efetiva entre os núcleos de ^{13}C e ^1H envolvidos no processo.

Além disso, devido a existência de difusão de spin entre os hidrogênios durante o CP, a transferência de polarização é geralmente não-local. Isso é usualmente uma vantagem, uma vez que ajuda na homogeneização da magnetização no final do processo. No entanto, para algumas sequências de pulso é interessante que se cancele este efeito. De fato, os padrões de intensidade do sinal como função do tempo de contato utilizando desacoplamento homonuclear LG durante o CP (LG-CP) podem ser empregados, por exemplo, como sonda para dinâmicas moleculares locais em regime intermediário, uma vez que tais padrões serão modulados pela interação dipolar heteronuclear.³⁴

3.1.3 Desacoplamento Dipolar

Como explicado anteriormente, a rotação em torno do ângulo mágico não é suficiente para cancelar a anisotropia da interação dipolar magnética. Existem, por sua vez, sequências de pulso desenvolvidas para esse fim. Entre elas a mais simples é a denominada de "*High-Power Continuous-Wave Decoupling*" ou simplesmente *CW*. Essa técnica consiste basicamente na aplicação de alta potência em ressonância com o núcleo que se deseja desacoplar. Existe uma vasta quantidade de artigos na literatura sobre a teoria por trás da técnica^{38,39}, de maneira que maiores detalhes não serão tratados aqui.

Entretanto, pode-se entender *CW* pictoricamente. Observando novamente o esquema gráfico para a interação dipolar (Figura 6) observa-se que o efeito da aplicação de alta potência em um dos spins (S, por exemplo) é fazer o momento magnético, μ_S , assumir todas as direções possíveis de tal forma que o campo médio sentido por μ_I seja nulo. Desta forma, *CW* só é efetivo para o caso heteronuclear, no qual tratamos com espécies nucleares diferentes. A aplicação de desacoplamento heteronuclear durante a aquisição do sinal é rotineira em RMN de estado sólido, uma vez que fornece um grande aumento de resolução.³⁹

Neste trabalho uma variante da técnica *CW* denominada *Two-Pulse Phase-Modulated*

Decoupling ou *TPPM*³⁹ foi empregada para realizar o desacoplamento heteronuclear durante a aquisição do sinal. Em vez de aplicarmos alta potência de forma contínua, utilizando TPPM o desacoplamento é realizado através da aplicação de um trem de pulsos de mesma potência com fase alternada entre positiva e negativa. Diversos autores demonstraram que dessa forma o desacoplamento é mais efetivo devido ao cancelamento de termos de mais alta ordem na expansão do hamiltoniano que descreve a interação dipolar heteronuclear.^{39,40}

Para o caso homonuclear os métodos baseados em CW não surtirão efeito. Existem, no entanto, diversas técnicas desenvolvidas especificamente para esse caso.^{41,42} Neste trabalho emprega-se a desenvolvida por Moses Lee e Walter I. Goldbug⁴² e denominada "LG". A técnica consiste basicamente na aplicação contínua de radiofrequência levemente fora de ressonância com os spins, de maneira que o campo efetivo (Eq. 2.12) sentido por eles esteja na direção do ângulo mágico.

Pode ser verificado analiticamente que aplicando um campo oscilante $\mathbf{B}_1$, como o mostrado na Figura 12, efetivamente cancela-se a interação dipolar entre os spins.²³

Figura 12 – Representação gráfica da equação (2.12).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pictoricamente, não existe diferença entre colocar o eixo de quantização na direção do ângulo mágico através de um campo efetivo e rodar a amostra em torno deste eixo. Dessa forma, o raciocínio que levou à equação (3.1) continua válido. Neste caso, β continua sendo o ângulo entre o vetor internuclear e o eixo de quantização. θ_R é facilmente encontrado através da Figura 12 como dado por:

$$\theta = \arctg\left[\frac{\gamma B_1}{\Delta\omega}\right], \quad (3.29)$$

com $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$. Isto posto, a aplicação de pulsos fora de ressonância pode ser usada pra alterar o eixo de quantização dos spins realizando assim o desacoplamento homonuclear. Existem, entretanto, algumas variantes dessa técnica. Entre elas há: FSLG (*Frequency Switched Lee-Goldburg*), na qual altera-se a fase do campo de radiofrequência entre positiva e negativa; e PMLG (*Phase-Modulated Lee-Goldburg*).

3.1.4 Heteronuclear Correlation - HETCOR

A Figura 13 apresenta a sequência de pulsos referente a técnica HETCOR. Primeiramente, excita-se os hidrogênios a partir de um pulso de $\pi/2$ e os deixamos evoluir sob a ação de desacoplamento homonuclear durante o tempo variável t_1 . Os pulsos de 35° são necessários para levar magnetização à situação de ângulo mágico e aplicação do LG. Logo após transfere-se a magnetização para os carbonos e adquire-se o sinal sob ação de desacoplamento heteronuclear.

Figura 13 – Sequência de pulsos referente a técnica HETCOR. LG é aplicado para o desacoplamento homonuclear durante o tempo de evolução t_1 e desacoplamento heteronuclear durante a aquisição.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

HETCOR é uma técnica 2-D no sentido de que realiza-se a transformada de Fourier de ambas as dimensões de tempo (t_1 e t_2) e mostra-se o resultado como um *mapa de correlações 2-D* com o deslocamento químico dos carbonos em uma das dimensões e o dos hidrogênios na outra. Os picos nesse mapa mostram qual carbono está acoplado através da interação dipolar magnética[‡] a qual hidrogênio.

A aquisição do sinal dos hidrogênios é realizada indiretamente através da aquisição dos carbonos. Isto é, o experimento consiste basicamente na obtenção de espectros de CPMAS para diferentes valores de t_1 . Começando em zero, incrementa-se o tempo de evolução de uma constante em experimentos sucessivos, de maneira que multiplicando o número de experimentos pelo incremento utilizado obtém-se o tempo de aquisição na dimensão t_1 .

A intensidade da magnetização durante t_1 descreve o FID de 1H , ou seja, apresenta o máximo para $t_1 = 0$ e decai conforme incrementa-se o tempo de evolução. Conforme incrementa-se t_1 o defasamento da magnetização dos hidrogênios será traduzido nos espectros de CPMAS como uma modulação na intensidade das linhas. Além disso, como

[‡] A interação dipolar magnética é mais efetiva até $\approx 3\text{\AA}$

é aplicado desacoplamento homonuclear obtém-se resolução nos hidrogênios permitindo aferir sobre quais núcleos a transferência de magnetização ocorre.

É importante notar ainda que, como foi mostrado na seção anterior, controlando o tempo de aplicação dos pulsos de contato é possível "escolher" quais picos estarão presentes no espectro. Utilizando tempos de contato curto apenas os picos que relacionam carbonos e hidrogênios diretamente ligados estarão presentes. Outra maneira de limpar o espectro de correlações de mais alta ordem é cancelar o processo de difusão de spin através da aplicação de desacoplamento homonuclear durante a transferência de polarização (LG-CP).

Por fornecer informação sobre as conectividades entre os carbonos e os hidrogênios HETCOR é uma excelente técnica para realização de assinalamento espectral, uma vez que obtém-se espectros de hidrogênio com resolução suficiente para poder diferenciar entre grupos CH , CH_2 e CH_3 , por exemplo.

A Figura 14 fornece um exemplo do resultado de um experimento de HETCOR encontrado na literatura.⁴³ Vê-se que os picos que relacionam carbonos com os hidrogênios diretamente ligados aos mesmos são os mais intensos. Além disso, observa-se a ausência de picos para os carbonos não-protonados.

Figura 14 – Exemplo de espectro de HETCOR para a l-tirosina. Utilizando 13kHz de frequência de rotação, os picos foram assinalados de acordo com a numeração da Figura.

3.1.5 Dipolar Chemical Shift Correlation - DIPSHIFT

DIPSHIFT é uma poderosa técnica para o estudo de dinâmica molecular na janela de kHz a MHz³³. A Figura 15a apresenta a sequência de pulso empregada neste trabalho.

Figura 15 – a) Sequência de pulsos referente a técnica DIPSHIFT. Utilizando CP para excitação. FSLG para o desacoplamento homonuclear durante t_1 . O pulso π nos carbonos é realizado em concordância com o período de rotação da amostra (t_r). b) Curvas de DIPSHIFT características para diferentes acoplamentos dipolares. ν_r é a frequência de rotação da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A excitação da magnetização é normalmente realizada via CP, porém excitação direta também pode ser empregada. Uma vez que se está desacoplando os hidrogênicos através de LG, durante t_1 os spins evoluirão sobre a ação da interação dipolar heteronuclear e do deslocamento químico. Dado um período de rotação t_r , um pulso de π é aplicado no canal dos carbonos. O intuito desse pulso é criar um eco em $t = 2t_r$. Neste eco, o deslocamento químico é refocalizado, de maneira que o FID resultante (e como consequência cada linha no espectro adquirido) será modulado apenas pela interação dipolar heteronuclear durante t_1 .

A técnica baseia-se na obtenção de espectros de CPMAS para diferentes valores do parâmetro t_1 . Como mostrado na seção 3.1.1 o FID em $t = 2t_r$ e, conseqüentemente, os espectros dependerão da fase acumulada durante t_1 (Eq. 3.9). Deste modo, observando como a intensidade de cada linha varia nos espectros obtêm-se curvas semelhantes aquelas apresentadas na Figura 15b.

Para $t_1 = 0$ observa-se apenas um eco resultante da refocalização do deslocamento químico. Conforme aumenta-se t_1 o acúmulo de fase devido a interação dipolar causa diminuição da intensidade da linha até atingir o mínimo em $t_1 = t_r/2$. A partir deste ponto

o aparecimento de um eco rotacional da interação dipolar heteronuclear causa aumento gradativo da intensidade até atingir o máximo novamente em $t_1 = t_r$. Utilizando 3.4 e 3.9 é possível calcular o FID resultante levando em conta esse acúmulo de fase para diferentes valores do acoplamento dipolar entre o carbono e os hidrogênios ligados ao mesmo, como mostrado na Figura 15b. Os programas numéricos utilizados para realização desse cálculo estão explicitados no apêndice B.

Dessa forma, a profundidade das curvas de DIPSHIFT em $t_1 = t_r/2$ fornece o acoplamento dipolar heteronuclear entre o carbono e os hidrogênios diretamente ligados a este para todos os grupos químicos presentes na amostra. Uma vez que o acoplamento dipolar é promediado pela existência de dinâmica molecular em kHz, tais processos dinâmicos estarão presentes nas curvas na forma de uma diminuição da profundidade. De posse do acoplamento dipolar, pode-se definir parâmetros de ordem s da forma:

$$s = \frac{\overline{\Delta\omega}}{\Delta\omega}, \quad (3.30)$$

onde $\overline{\Delta\omega}$ é o acoplamento dipolar promediado obtido e $\Delta\omega$ é um limite em rede rígida ideal (na ausência de movimentos moleculares). Desta forma, s pode assumir todos os valores entre 0 e 1. Quanto mais próximo da unidade mais rígido será o segmento molecular em questão. É importante notar ainda que o tipo de grupo químico também influenciará. Para grupos CH, CH₂ e CH₃ existe uma diferença natural no acoplamento dipolar entre os carbonos e os hidrogênios. O número de hidrogênios presentes no grupo e a dinâmica natural dos mesmos (para o CH₃) causa uma promediação no acoplamento. Deve-se, portanto, levar isso em consideração ao simular as curvas de DIPSHIFT para obtenção dos acoplamentos dipolares.

3.1.6 Defasamento Dipolar

Defasamento dipolar é uma técnica de edição espectral. A sequência de pulsos é a mesma da sequência de DIPSHIFT (Figura 15). Todavia, sem a aplicação de desacoplamento homonuclear durante t_1 e com t_1 longo o suficiente para que o espectro de CPMAS resultante seja desprovido dos sinais de carbonos que estejam fortemente acoplados a hidrogênios devido a: proximidade aos hidrogênios (carbonos protonados) e ausência de dinâmicas moleculares (segmentos moleculares rígidos).

Deste modo, aplicando o defasamento dipolar obtém-se um espectro modulado pela interação dipolar heteronuclear *i.e.* as linhas provenientes de núcleos fortemente acoplados a hidrogênios apresentarão intensidade reduzida. Utilizaremos a técnica como uma maneira

de ajudar no assinalamento espectral, ou seja, de referenciar as linhas no espectro aos carbonos da unidade repetitiva do P3EHT.

3.2 Técnicas de Baixa Resolução

Ao contrário de experimentos em alto campo nos quais obtém-se as informações a partir dos espectros, em baixo campo usualmente não há resolução espectral. Deste modo, as análises são realizadas no domínio do tempo (sem a realização da transformada de fourier) e por isso esse tipo de experimento é chamado de TD-NMR. De fato, o núcleo analisado nestes experimentos é geralmente o 1H e, por isso, a interação que apresentará maior efeito sobre o FID será a interação dipolar homonuclear.

3.3 FID e Magic Sandwich Echo - MSE

Figura 16 – Modelo de FID para um sistema que apresenta dois tempos de relaxação transversal distintos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Fazendo a frequência do receptor igual a frequência de precessão natural não observa-se as oscilações do FID, apenas o seu decaimento. Usualmente, a curva apresenta

duas regiões distintas, um decaimento rápido gaussiano seguido de um mais lento e multiexponencial. Deste modo, pode-se modelar a curva utilizando a equação:

$$f(t) = f_r e^{-\frac{t}{t_{2r}}} + f_m e^{-\frac{t}{t_{2m}}}, \quad (3.31)$$

onde os subscritos "r" e "m" referem-se as frações rígida e móvel, respectivamente. A Figura 16 foi reproduzida fazendo $f_r = 0,6$, $f_m = 0,4$ e $\beta = 1$. Observando o FID em baixo campo pode-se quantificar a fração relativa das regiões do material que apresentam diferença dinâmica.

Isso é interessante como aplicação para o estudo de materiais poliméricos, uma vez que a diferença de mobilidade entre as regiões cristalina e amorfa do material pode causar uma diferença considerável no valor da constante de relaxação transversal. Deste modo, o FID para um sistema polimérico terá a forma do modelo apresenta na Figura 16.

Na prática surge uma dificuldade. Usualmente os espectrômetros utilizam a mesma bobina para realizar a aplicação da RF e para sondar o sinal, por isso precisamos esperar a corrente utilizada para excitação dissipar na bobina antes de começarmos a medir. Tal tempo de espera é geralmente chamado de *tempo morto*. O aparelho utilizado no presente trabalho apresenta tempo morto de $\approx 12\mu s$. Esse tempo de espera é, via de regra, suficiente para que não se observe o começo do sinal e isso não é admissível se queremos quantificar o processo.

Para reintroduzir o sinal perdido durante o tempo morto, utiliza-se uma sequência de eco, mais precisamente utilizaremos a sequência conhecida como *Mixed-Magic Sandwich Echo* ou MSE na sua forma pulsada, que tem como principal objetivo a refocalização da interação dipolar. A sequência de MSE pulsada está representada na Figura 17.

O MSE consiste no conjunto de dez pulsos de $\pi/2$ apresentados acima. Efetivamente, é possível mostrar que, aplicando a sequência em $t = \tau$ um eco do sinal aparecerá em $t = 6\tau$, mesmo considerando acoplamento dipolar homonuclear entre os spins. Dessa forma, fazendo $\tau > t_{morto}$ podemos começar a aquisição do sinal após o tempo morto do receptor sem perda de informação.

3.4 Dipolar Filtered MSE - DFMSE

Como descrito anteriormente, a presença de dinâmica molecular na região de kHz altera o FID sensivelmente. De fato, pode-se utilizar filtros dipolares combinados com a

Figura 17 – Sequência de pulsos para o eco via MSE.

Fonte: KERSTIN⁴⁴

formação de ecos via MSE para determinar parâmetros do movimento, como frequência e energia térmica de ativação.

A sequência empregada para tanto está apresentada na Figura 18.

Figura 18 – Sequência de pulsos referente à técnica DFMSE.

Fonte: UILSON⁴⁵

Primeiramente, aplica-se um pulso de $\pi/2$ para excitação seguido de um delay t_f (tempo de filtro) durante o qual a magnetização evoluirá no plano. Finalmente aplica-se o mesmo pulso, dessa vez com fase negativa, de maneira a armazenar a magnetização no eixo z. Após um tempo t_m outro pulso é aplicado para levar a magnetização ao plano transversal seguida da aplicação do MSE.

O objetivo da aplicação destes pulsos previamente à aplicação do MSE é filtrar a parte do sinal que decai rapidamente devido a forte interação dipolar homonuclear. Esse

filtro dipolar é conhecido como "*Goldman-Shen*"⁴⁶. Veja que, variando o tempo de filtro está-se efetivamente filtrando o sinal de spins em regiões da amostra que apresentem dinâmica molecular com frequência incompatível com o tempo de filtro. O tempo de filtro age, portanto, como um seletor para tempos de correlação[§].

Experimentalmente tais parâmetros dinâmicos estão relacionados a temperatura da amostra, de maneira que a intensidade normalizada do sinal de DFMSE como função da temperatura será descrita por curvas semelhantes a apresentada na Figura 19.

Figura 19 – Curva modelo para a intensidade do sinal normalizada de DFMSE (I_{DFMSE}^N) como função da temperatura da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em baixa temperatura as moléculas estão rígidas, de forma que todo o sinal é filtrado e não observa-se sinal de DFMSE. No entanto, conforme se atinge temperaturas nas quais transições dinâmicas ocorrem começa-se a observar o sinal proveniente da fração da amostra que apresenta dinâmica molecular com tempos de correlação que promediam a interação dipolar homonuclear. Dessa forma, dois parâmetros são diretamente obtidos sondando a intensidade normalizada I_{DFMSE}^N : As temperaturas de transição (transição vítrea, melting, etc) e as frações relativas da amostra que adquiriram aumento de dinâmica ao final de cada transição.

Para quantificar os parâmetros que descrevem as dinâmicas acessíveis via DFMSE é necessário determinar analiticamente como o sinal está modulado pelos parâmetros

[§] *Tempo de correlação* é o tempo no qual o segmento molecular permanece em determinada orientação. Efetivamente é o inverso da frequência do movimento.

da dinâmica (tempo de correlação, energia de ativação, etc). Considerando a dinâmica molecular como um processo estocástico é possível escrever o FID normalizado, $G(t)$, como:

$$G(t) = \langle \exp\{i \int_0^t \Omega(t') dt'\} \rangle, \quad (3.32)$$

onde a frequência $\Omega(t')$ é uma variável aleatória devido ao movimento molecular. Como se está trabalhando com um variável estocástica pode-se reescrever 3.32 como:

$$G(t) = \int_0^t P(\phi, t') e^{i\phi t'} dt', \quad (3.33)$$

onde $P(\phi, t')$ é a função distribuição de fases. Podemos solucionar a integral acima realizando algumas aproximações. Uma vez que um spin interage com inúmeros núcleos em sua vizinhança a distribuição de campos dipolares pode ser tratada como o resultado de um problema de caminho aleatório com muitos passos. Neste caso, o teorema central do limite garante que a $P(\phi, t')$ seja uma função gaussiana. Além disso, supondo que a dinâmica possa ser descrita por uma difusão rotacional isotrópica (difusão entre orientações contidas em uma esfera), após alguns cálculos obtém-se:⁴⁵

$$G(t) = \exp\{-M_2\tau_c^2[\exp(-t/\tau_c) + t/\tau_c - 1]\}, \quad (3.34)$$

onde M_2 é o segundo momento (largura) da linha de ressonância para os hidrogênios no limite rígido, ou seja, assumindo completa ausência de movimento. A aproximação que levou a equação acima é conhecida como "Aproximação de Anderson-Weiss"⁴⁷. Simulando a equação (3.34) e comparando ao resultado experimental, tem-se uma maneira simples de determinar os tempos de correlação presentes na amostra.

A equação (3.34) descreve o FID assumindo a presença de dinâmica molecular. No entanto a mesma não é válida para o sinal após a aplicação do MSE. *R. Fechet* e coautores⁴⁸ mostraram que a intensidade do sinal de MSE é função apenas do tempo de aplicação do trem de pulsos, t_{MSE} , através de:

$$I_{MSE}(t_{MSE}) = \exp[-M_2\tau_c^2(e^{-t_{MSE}/\tau_c} - 3e^{-5t_{MSE}/6\tau_c} + \frac{9}{4}e^{-2t_{MSE}/3\tau_c} + 3e^{-t_{MSE}/6\tau_c} + \frac{t_{MSE}}{2\tau_c} - \frac{13}{4})]. \quad (3.35)$$

Dessa forma, na sequência de DF-MSE, o sinal após a aplicação do MSE será dado por 3.35. Este sinal, por sua vez, ficará modulado pela fase acumulada durante t_f , pode-se

escrever a intensidade normalizada como:

$$I_{DF-MSE}^N = \frac{G(t_f)I_{MSE}(t_{MSE})}{G(0)I_{MSE}(t_{MSE})}, \quad (3.36)$$

uma vez que a equação (3.35) só depende de t_{MSE} , mantendo esse parametro constante podemos cancelar os termos $I_{MSE}(t_{MSE})$ de maneira a obter:

$$I_{DF-MSE}^N = G(t_f) = \exp\{-M_2\tau_c^2[\exp(-t_f/\tau_c) + t_f/\tau_c - 1]\}, \quad (3.37)$$

o sinal normalizado do DF-MSE independe portanto da aplicação do MSE e depende apenas do tempo de filtro t_f empregado.

A equação (3.37) é válida para um único tempo de correlação. Ademais espera-se que devido a heterogeneidade dos sistemas poliméricos, uma distribuição de tempo de correlação seja mais aceitável. Para tanto, basta pesar a equação por uma função distribuição $g(\ln(t_c))$, ou seja:

$$I_{DF-MSE}^{ND} = \int_0^\infty I_{DF-MSE}^N(t_f, M_2, \tau_c) g(\ln(\tau_c), \mu, \sigma) d\ln(\tau_c), \quad (3.38)$$

onde assume-se que a distribuição de tempos de correlação é dada pela distribuição log-gaussiana:

$$g(\ln(t_c), \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln(\tau_c) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (3.39)$$

σ é a largura da distribuição e $\mu = \langle \ln(\tau_c) \rangle$ é o tempo de correlação médio.

Na equação (3.38) t_f é controlado pelo experimentador. M_2 pode ser encontrado medindo a largura a meia altura da transformada de fourier do FID em baixas temperaturas (limite de rede rígida, $\approx 173K$ para a maioria dos polímeros). μ , por sua vez, está relacionado a temperatura da amostra e supõe-se que o mesmo segue, por exemplo, a lei de Arrhenius:

$$\mu = \langle \tau_c \rangle = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.40)$$

onde E_a é a energia de ativação em J/mol do movimento e R é a constante dos gases. Assumindo a equação (3.40), a equação 3.38 passa a depender dos parametros dinâmicos: μ , σ , τ_0 e E_a . Dessa forma, teoricamente pode-se obter tais parametros dinâmicos a partir da comparação entre o cálculo numérico de I_{DF-MSE}^{ND} e a intensidade experimental como função da temperatura.

É possível ainda definir *Curvas Diferença*, isto é:

$$I_{dif}(t_f) = I_{DF-MSE}^N(t_{fmin}) - I_{DF-MSE}^N(t_f), \quad (3.41)$$

onde t_{fmin} se refere ao tempo de filtro mínimo empregado. Recetemente foi demonstrado que utilizando I_{dif} ganha-se sensibilidade para a determinação dos parâmetros de ativação.⁴⁵ Com efeito, utiliza-se o programa apresentado no Apêndice A para simular a equação (3.38) assumindo curvas diferença da forma de 3.41. Nas Figuras 20a e 20b são apresentados os resultados destas simulações para alguns valores da energia de ativação e da largura da distribuição de tempos de correlação, respectivamente. Em ambos os casos foi mantido $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}s$, o tempo de filtro utilizado foi de $300\mu s$ e o tempo de filtro mínimo (t_{fmin}) de $30\mu s$

Figura 20 – Intensidade simulada do eco após o filtro dipolar como função da temperatura para diferentes valores de a) Energia de ativação e b) Largura da distribuição de tempos de correlação. Em ambos os casos manteve-se $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da figura nota-se que variando a energia de ativação e mantendo sigma constante ocorre variação na posição do máximo das curvas e uma pequena mudança na largura a meia altura das mesmas. A largura da distribuição de tempos de correlação (σ), por sua vez, altera a intensidade das curvas no máximo. A largura das curvas a meia altura parece ser mais drasticamente alterada por variações na largura da distribuição do que por mudanças na energia de ativação.

Dito isso, fica claro da Figura 20 a sensibilidade da técnica, uma vez que a energia de ativação é codificada na posição central da curva e a largura da distribuição de tempos de correlação na sua amplitude.

4 Resultados Experimentais

O presente estudo foi realizado como parte de um esforço conjunto para caracterização do ambiente microestrutural do P3EHT. Além do nosso grupo, dois outros estão envolvidos no projeto:

- Grupo USA: Alberto Salleo, Duc Duong e Gregório Faria (Universidade de Stanford) – Análises de difração de raios-X e cálculos teóricos para determinação da microestrutura e dinâmica do material.
- Grupo Europeu: Lasse Arnt (Universidade de Aarhus), Michael Ryan Hansen (Universidade de Munster) - Empacotamento da fase cristalina do material utilizando técnicas distintas de RMN.

O nosso grupo, no entanto, tinha como principal objetivo caracterizar a dinâmica molecular do material. Em especial estava-se interessado em determinar o grau de liberdade dinâmica que existe para a cadeia lateral do P3EHT tanto em sua fase cristalina quanto amorfa. Além disso, utilizando técnicas de RMN em baixo campo foi possível acompanhar a cristalização do material a partir da fusão da fase cristalina e tirar algumas conclusões sobre os processos de cristalização no P3EHT.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das medidas de ressonância magnética nuclear em baixo e alto campo do P3EHT. Primeiramente, o espectro de ^{13}C utilizando CPMAS é apresentado seguido das técnicas empregadas para o assinalamento espectral do mesmo, *i.e.* Defasamento Dipolar e HETCOR. Posteriormente, serão tratadas as técnicas sensíveis a dinâmica molecular das cadeias poliméricas, *i.e.* DIPSHIFT, medidas de T_1 e medidas em baixo campo como função da temperatura. Por fim serão apresentados os resultados referentes a observação dos processos de cristalização no P3EHT.

4.1 Parâmetros Experimentais

Os espectros de CPMAS utilizando 6 kHz de frequência de rotação e de defasamento dipolar, assim como as medidas de T_1 , $T_{1\rho}$ e T_{CH} e o experimento de DIPSHIFT, foram realizados em um espectrômetro Varian Inova III com campo de 9.4 T (400 MHz para o ^1H) utilizando uma sonda com rotores de 7 mm. A velocidade máxima de rotação empregada

foi 6 kHz. A duração dos pulsos de $\pi/2$ foi da ordem de 4 μs e 5 μs para os carbonos e os hidrogênios, respectivamente. A potência empregada para o desacoplamento heteronuclear foi de aproximadamente 60 kHz, sendo próxima ao máximo permitido para a sonda. A condição de Hartman-Hahn foi ajustada para $\omega_0^H - \omega_0^C = \omega_R$.

O espectro de HETCOR, assim como o espectro de CPMAS utilizando 14 kHz de frequência de rotação, foram obtidos em um espectrômetro Avance III da empresa Bruker com campo de 9.4 T localizado na Embrapa Instrumentação Agropecuária. Utilizou-se pulsos de 2.5 μs para os hidrogênios e para os carbonos. Para os espectros de HETCOR, adquiriu-se 90 pontos na dimensão dos hidrogênios com 94.41 μs de incremento. O método escolhido para realização da transformação de Fourier foi o STATES-TPPI⁴⁹ e empregado utilizando o programa TopSpin. Os experimentos demoraram em torno de 24 horas. Em todos os casos empregou-se um *recycle delay* de 3 s.

As medidas em baixo campo foram realizadas no espectrômetro MINISPEC da empresa Bruker com campo de 0.5 T (20 MHz). A duração dos pulsos de $\pi/2$ foi da ordem de 3 μs . Para variação da temperatura utilizou-se um controlador integrado ao equipamento com resolução de $\pm 1 K$. Durante a variação da temperatura a amostra foi mantida sob fluxo constante de nitrogênio.

As medidas foram realizadas em aproximadamente 30 mg de amostra enviada pelos colaboradores Gregório Couto Faria e Duc Duong, do grupo do professor Alberto Salleo do departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de Stanford. A amostra utilizada apresenta peso molecular da ordem de 30 kDa, $PDI = 1.44$ e $T_m = 373 K$. A mesma foi utilizada assim como recebida sem maiores tratamentos. É importante notar, no entanto, que se trata de uma amostra obtida por *simple casting* e, portanto, espessa, com espessura da ordem de μm .

4.2 Assinalamento Espectral

De acordo com nosso conhecimento, não existe nenhum trabalho da literatura em RMN no qual o assinalamento do espectro de ^{13}C para o P3EHT tenha sido realizado. Uma vez que isto é fundamental para a aplicação das demais técnicas utilizadas neste trabalho, este passa a ser o objetivo da presente seção.

Na Figura 21a apresenta-se a unidade repetitiva do P3EHT rotulada para o assinalamento. O espectro de ^{13}C para o P3EHT utilizando polarização cruzada e com rotação em torno do ângulo mágico a 14 kHz e 1 ms de tempo de contato (T_C) está apresentado na Figura 21b. Observa-se doze picos divididos em três regiões distintas no

Figura 21 – a) Estrutura química da unidade repetitiva do P3EHT referenciado para o assinalamento. O esquema de cores referencia as linhas no espectro ao posicionamento das mesmas na cadeia polimérica de acordo com o que é usualmente encontrado na literatura. b) Espectro de ^{13}C para o P3EHT utilizando CPMAS ($\nu=14$ kHz e $T_C=1$ ms). As linhas observáveis no espectro estão indicadas assim como a posição das mesmas na escala de deslocamento químico (ppm).

Fonte: Elaborada pelo autor.

espectro. Para facilitar a distinção das mesmas, será utilizado aqui um esquema de cores, onde:

- De 120 a 140 ppm (vermelho): região usualmente atribuída aos carbonos aromáticos presentes na cadeia principal do polímero.
- De 15 a 45 ppm (verde): região usualmente atribuída aos carbonos alifáticos da cadeia lateral do polímero. Grupos CH e Grupos CH_2 .
- De 10 a 15 ppm (azul): grupos CH_3 .

No espectro da Figura 21b observa-se número equivalente de picos para com o número de carbonos na unidade repetitiva do P3EHT. Além disso, todos os picos podem ser decompostos em um pico mais resolvido (proveniente da fração cristalina) e em um pico mais largo (proveniente da fração amorfa). A presença de um *halo* amorfo tão proeminente no espectro nos indica a presença de pouco ordenamento estrutural.

A Figura 22 mostra a comparação entre o espectro utilizando CPMAS com dois tempos de contato distintos: 100 μs e 1 ms e o espectro obtido através da técnica de defasamento dipolar.

Figura 22 – Comparação entre os espectros utilizando CPMAS com 100 μs e 1 ms de tempos de contato e o espectro utilizando a técnica de defasamento dipolar. Os picos marcados com "*" são bandas laterais devido a rotação da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como dito, as intensidades das linhas no espectro de polarização cruzada refletem o ambiente de prótons ao redor do carbono em questão e movimentos moleculares que promediam a interação dipolar entre os carbonos e os hidrogênios. Na Figura 22 observa-se ambos os efeitos. Comparando os espectros com tempos de contato distintos, nota-se que o pico em 128 ppm polariza rapidamente, *i.e.* já atingiu o seu máximo com 100 μs . Isso nos indica que tal pico é referente ao C₄ da cadeia principal do polímero, uma vez que este é o único carbono aromático protonado.

Além disso, vê-se que, para a região dos carbonos alifáticos, a intensidade das linhas para o espectro com 100 μs é maior do que com 1 ms. A princípio, tal fato poderia ser explicado pela presença de movimentos moleculares na janela de kHz. Isto é, movimentos que provoquem diminuição do tempo de relaxação no sistema girante, $T_{1\rho}$. Para podermos aferir com maior certeza, no entanto, é necessário medir as constantes de tempo relacionadas a transferência de polarização, $T_{1\rho}$ e T_{CH} .

Comparando os espectros de CPMAS com 1ms e o espectro utilizando a técnica de defasamento dipolar observa-se, no espectro de defasamento dipolar a ausência do pico em 128 ppm e o gradual aumento da intensidade dos picos referentes aos grupos alifáticos do polímero. Uma vez que a técnica de defasamento dipolar modula a intensidade dos picos de acordo com a magnitude do acoplamento dipolar $^{13}C - ^1H$, este resultado também

aponta para a existência de processos de dinâmica molecular com frequência em kHz.

Fica evidente, portanto, que a linha em 128 ppm refere-se ao carbono C_4 . As linhas em 40 e 25 ppm têm intensidades que aumentam progressivamente. Isso significa que o acoplamento dipolar diminui para as linhas que aparecem em maiores valores de ppm. Assim, as linhas em 40 e 25 ppm podem ser atribuídas, respectivamente, aos carbonos C_α e C_η , pois é razoável supor que existe um gradiente de mobilidade relacionado a proximidade do carbono à cadeia principal, rígida, do polímero, o que diminui o acoplamento dipolar. Porém, a existência desse gradiente de mobilidade necessita ser checada por técnicas mais específicas, como será feito adiante.

O assinalamento dos demais picos é menos direto. No entanto, a técnica conhecida como HETCOR, como já foi explicado, fornece resolução espectral no deslocamento químico dos hidrogênios devido a aplicação do desacoplamento homonuclear *Lee-Goldburg* permitindo, assim, observar a presença dos diversos grupos químicos presentes na cadeia lateral do polímero.

O espectro de HETCOR para o P3EHT está representado na Figura 23a. Os picos mais intensos representam correlações diretas entre os carbonos e os hidrogênios diretamente ligados aos mesmos. Os demais picos representam correlações secundárias, ou seja, entre os carbonos e hidrogênios mais distantes. Estas últimas podem ocorrer dentro da mesma molécula ou entre elementos de moléculas vizinhas.

Como deseja-se utilizar HETCOR para determinar o assinalamento preciso dos picos da cadeia lateral o excesso de correlações nesta região representa uma dificuldade. Deste modo, é necessário obter um espectro 2D onde apenas as correlações primárias estejam presentes. Com este intuito, aplica-se o desacoplamento homonuclear também durante a transferência de polarização (LG-CP).

Na Figura 23b apresenta-se o espectro de HETCOR para o P3EHT utilizando LG-CP. Isso fornece mais localidade na transferência de polarização e elimina as correlações secundárias do espectro. O que observa-se são, portanto, apenas as correlações entre os carbonos e os hidrogênios diretamente ligados aos mesmos.

Como já foi discutido, o resultado do experimento de HETCOR é um mapa de correlações, no qual a presença de um pico determina qual carbono está acoplado a qual hidrogênio. A técnica de desacoplamento *Lee Goldburg* se mostra bastante eficiente, uma vez que obtém-se resolução suficiente para distinguir entre os hidrogênios da cadeia principal e lateral do polímero. Além disso, observamos um único pico na região da cadeia principal. Isso indica que a aplicação do LG-CP foi eficiente na eliminação mesmo das correlações entre os carbonos do tiofeno e os hidrôgenios mais distantes.

Ademais, observando com mais cuidado a região da cadeia lateral, Figura 24a, percebe-se picos com três valores de deslocamento químico 1H . Em ordem crescente temos:

Figura 23 – a) Espectro de HETCOR 2D utilizando CP, com 14kHz de frequência de rotação e 1ms de tempo de contato. b) HETCOR 2D aplicando o desacoplamento homonuclear LG durante o tempo de contato, observa-se a ausência das correlações secundárias.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 24 – a) Espectro de HETCOR 2D para a região da cadeia lateral do P3EHT utilizando LG-CP, as linhas pontilhadas indicam os diferentes valores de deslocamento químico observáveis. Vermelho: Grupos CH_3 ; Azul: Grupos CH_2 ; Verde: Grupo CH . b) Espectro de CPMAS para o P3EHT com o assinalamento espectral completo. Os picos estão assinalados de acordo com a Figura 21b.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Grupos CH_3 , grupos CH_2 e finalmente um único pico em, aproximadamente, 3.2 ppm referente ao grupo CH da cadeia lateral. Identifica-se, portanto, o pico em 34.4 ppm como o C_β na Figura 21b.

Os demais picos aparecem em valor de frequência (ppm) semelhantes aos apresentados na literatura. De fato, estudos de RMN com o MEH-PPV³³, que apresenta cadeia lateral idêntica ao P3EHT, e com fluorenos apresentando diversas cadeias laterais em solução⁵⁰ levaram ao assinalamento espectral mostrado na Figura 24b. De posse do assinalamento espectral torna-se possível prosseguir para o estudo da dinâmica molecular do polímero.

4.3 Dinâmica Molecular

Como mostrado na Seção 2.2, deve-se utilizar diferentes técnicas para investigar diferentes limites dinâmicos. Neste trabalho aplica-se DIPSHIFT e medidas em baixo campo (MSE e DFMSE) para estudar dinâmicas lentas ($k\text{Hz} < \nu < \text{MHz}$) e medidas de T_1 para sondar movimentos moleculares rápidos ($\nu > \text{MHz}$). Enquanto DIPSHIFT é realizado em alto campo e empregando MAS (o que fornece resolução espectral para diferenciar entre os carbonos da amostra). As técnicas de baixo campo fornecem uma visão geral do volume do material e permitem observar a ativação dos processos dinâmicos como função da temperatura, além de permitir calcular parâmetros dinâmicos, a energia de ativação dos movimentos e a largura da distribuição de tempos de correlação.

4.3.1 Medidas de T_1 , $T_{1\rho}$ e T_{CH}

A existência de movimentos moleculares com frequência em MHz é o principal fator para mudanças na constante de relaxação transversal T_1 . Além disso, como explicado anteriormente (seção 3.1.2), a constante de relaxação transversal no sistema girante, $T_{1\rho}$, carrega informação sobre movimentos moleculares no regime intermediário enquanto T_{CH} , por sua vez, fornece informação tanto sobre a presença de movimentos moleculares quanto a proximidade de cada carbono a hidrogênios.

Portanto, a determinação de tais constantes é interessante para a análise da dinâmica molecular. T_1 foi determinado utilizando a já usualmente empregada sequência desenvolvida por Torchia⁵¹ enquanto curvas de *build-up* da intensidade do sinal em experimentos de CPMAS como função do tempo de contanto fornecem $T_{1\rho}$ e T_{CH} .

Na Figura 25a apresenta-se os resultados da aplicação da sequência de torchia para o P3EHT. As curvas de *build-up* estão apresentadas na Figura 25b. Os valores de T_1 foram encontrados assumindo decaimento exponencial. $T_{1\rho}$ e T_{CH} , por sua vez, podem ser obtidos através da equação 3.28. A Tabela 1 mostra os valores encontrados para estas constantes.

Foram obtidas constantes de relaxação spin-rede em torno de 10 s para os carbonos da região da cadeia principal e variando de 0,6 s a 2 s para os da cadeia lateral. Tais valores condizem com a existência de movimentos moleculares com frequência em MHz para a cadeia lateral.

Vê-se ainda que $T_{1\rho}$ apresenta valores menores para os carbonos da cadeia lateral do que para o carbono da cadeia principal. Tal comportamento condiz com a presença de movimentos moleculares com frequência na faixa de kHz. Além disso, os altos valores

Figura 25 – a)Variação da intensidade de alguns picos selecionados no espectro de ^{13}C como função do log do tempo de mistura (t_m), as linhas sólidas mostram os ajustes exponenciais das curvas. b)Curvas de *Build-Up* como função do tempo de contato em experimentos de CPMAS.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 1 – $T_{1\rho}$ para os hidrogênios. T_1 e T_{CH} para alguns carbonos do P3EHT.

	$T_1(\text{s})$	$T_{1\rho}(\text{ms})$	$T_{CH}(\mu\text{s})$
C ₃	$11,4 \pm 2,0$	-	-
C ₄	$9,3 \pm 2,0$	$0,82 \pm 0,03$	16 ± 3
C _α	$1,8 \pm 0,4$	$0,63 \pm 0,07$	24 ± 3
C _δ	$1,1 \pm 0,3$	$0,59 \pm 0,03$	23 ± 3
C _ε	$0,62 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,05$	32 ± 5
C _θ	$0,63 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,03$	41 ± 7
CH ₃ -h	$1,7 \pm 0,1$	$1,01 \pm 0,02$	1798 ± 100
CH ₃ -e	$1,0 \pm 0,1$	$0,77 \pm 0,03$	411 ± 35

Fonte: Elaborada pelo autor.

encontrados para os grupos CH_3 indicam que estes grupos executam dinâmica na janela de MHz. É esperado encontrar valores próximos para o tempo de relaxação no sistema girante para os hidrogênios, pois o forte acoplamento dipolar com a rede de spins homogeniza os valores⁵², dificultando assim a análise dos dados.

Os valores de T_{CH} corroboram estas afirmações. Observa-se que o menor valor é encontrado para o carbono da cadeia principal seguido de um gradual aumento conforme progredimos pela cadeia lateral do material. Isto está de acordo com a existência de um gradiente de mobilidade na cadeia lateral, uma vez que essa constante reflete a dificuldade na transferência de polarização.

4.3.2 DIPSHIFT

A técnica de DIPSHIFT provê uma medida do acoplamento dipolar heteronuclear entre o ^{13}C e o ^1H . Como o tensor que representa esta interação tem simetria axial e é orientado na direção da ligação, o acoplamento dipolar é uma boa sonda para movimentos moleculares que alterem a direção do vetor internuclear com relação ao campo magnético externo.

A Figura 26b apresenta as curvas obtidas utilizando DIPSHIFT. Para o P3EHT utilizou-se polarização cruzada ($T_C=1\text{ms}$) e rotação em torno do ângulo ($\nu=6\text{kHz}^*$) para alguns grupos selecionados. Não são mostradas as curvas referentes aos demais carbonos para facilitar a visualização. As linhas contínuas são os resultados de cálculos numéricos conforme discutido na seção 3.1.1 e fornecem o acoplamento dipolar heteronuclear.

Figura 26 – a) Estrutura química da unidade repetitiva do P3EHT referenciado. b) Curvas de DIPSHIFT para diferentes carbonos do P3EHT; $T_C=1$ ms e $\nu=6$ kHz.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 26b vê-se que o carbono mais rígido é o C₄ da cadeia principal do polímero seguido por C_α, C_θ / η[†] e, finalmente, o grupo CH₃-e.

* Cuidado deve ser tomado ao escolher uma frequência de rotação para o experimento de DIPSHIFT, altas frequências nos ajudam a obter resolução espectral, no entanto, mascaram o real valor da interação dipolar heteronuclear, uma vez que a rotação em torno do ângulo mágico diminui o acoplamento entre os spins, 6kHz se mostrou um compromisso razoável entre os dois extremos no nosso caso.

† Identificamos os dois carbonos à mesma curva (θ e η) pois devido a proximidade das linhas destes grupos as curvas de DIPSHIFT representam a mobilidade média entre os mesmos.

É comum observar pouca ou até mesmo a completa ausência de mobilidade, na região de kHz, para a cadeia principal da maioria dos polímeros conjugados. No entanto, rotações de anéis benzênicos são encontrados na literatura.⁵³

No caso do P3EHT observa-se alguma mobilidade para o C₄ (a intensidade mínima da curva de DIPSHIFT é de aproximadamente 0,4). Mesmo sendo contra intuitivo assumir que o anel tiofeno da cadeia principal execute movimento de rotação (pois a presença da cadeia lateral aumenta enormemente a energia necessária para tal dinâmica) é razoável assumir que o anel tiofeno execute rotações de pequena amplitude.

Nota-se ainda a presença do gradiente de mobilidade na cadeia lateral do polímero, ou seja, o carbono diretamente ligado ao anel tiofeno, C_α, apresenta mobilidade semelhante a C₄. Entretanto, conforme nos distanciamos da cadeia principal vê-se uma diminuição na profundidade das cruvas em $t_1/t_r=0.5$, o que implica um aumento gradual na mobilidade dos segmentos moleculares.

Como dito na Seção 3.1.5, é possível alterar o método de excitação na sequência de DIPSHIFT com o intuito de observar as diferentes regiões da amostra. Aplicando polarização cruzada (CP) estamos dando preferência a região mais rígida da amostra. Enquanto que a aplicação de SPE (*single pulse excitation*) fornece informação sobre todos os segmentos, *i.e.* sem seleção baseado em dinâmica. A Figura 27 apresenta uma comparação entre as curvas obtidas utilizando CP e SPE com 10 s de *recycle delay* para diferentes carbonos do P3EHT. A ausência da curva utilizando SPE para o C₄ é devido ao fato de o T_1 para esse carbono ser maior do que o *recycle delay* utilizado.

Não foram observadas grandes mudanças independente do método de excitação utilizado. Observou-se apenas que, utilizando SPE, as curvas assumem valores ligeiramente maiores em $t_1/t_r=0,5$ o que implica em menores acoplamentos dipolares. Tal mudança é esperada uma vez que utilizando CP se está privilegiando a parte do sinal proveniente da fase rígida do polímero. Porém, a grande proximidade entre os valores obtidos para o parâmetro de ordem utilizando CP e SPE indica que não existe uma grande diferença de regime dinâmico no material, *i.e.* esses resultados apontam para um material que apresenta cadeia lateral móvel, mesmo em regiões onde a cadeia principal é supostamente mais rígida, por exemplo, a região cristalina.

Estes resultados são corroborados pelos valores encontrados para as constantes de relaxação apresentados na seção anterior. Uma vez que se alguma fração do polímero apresentasse cadeia lateral com rigidez mais acentuada, valores maiores de T_1 seriam possivelmente observados. Assim os resultados sugerem que a cadeia lateral executa movimentos moleculares tanto na fração amorfa quanto na cristalina.

Na Tabela 2 apresenta-se os valores obtidos apartir dos calculos numéricos (Apêndice B) para o acoplamento dipolar (após correção devido ao efeito do desacoplamento

Figura 27 – Curvas de DIPSIFT para diferentes carbonos do P3EHT; $T_C=1\text{ms}$ e $\nu=6\text{kHz}$. Empregando dois métodos de excitação diferentes SPE (Azul) e CP (Preto)

Fonte: Elaborada pelo autor.

homonuclear LG). Além disso, calculou-se parâmetros de ordem s assumindo um limite em rede rígida de 21.5kHz , valor este obtido para o acoplamento dipolar do grupo C-H no aminoácido cristalino de *Alanina*.

Tabela 2 – Acoplamentos dipolares δ_{CH} e parâmetros de ordem s para os diferentes carbonos do P3EHT.

	CP		SPE	
	$\delta_{CH}(\text{Hz})$	s	$\delta_{CH}(\text{Hz})$	s
C_4	18022	0.83	-	-
C_α	11426	0.53	10580	0.49
C_β / δ	11994	0.55	8431	0.39
C_ϵ	7828	0.36	6274	0.29
C_θ / η	6961	0.32	5294	0.24
$\text{CH}_3\text{-h}$	3882	0.18	3530	0.16
$\text{CH}_3\text{-e}$	3435	0.16	2941	0.13

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 28a é feita uma breve comparação entre os parâmetros de ordem obtidos para o P3EHT e os obtidos utilizando metodologia semelhante para o P3HT na literatura⁵⁴. Uma vez que modelos de microestrutura para o P3HT são comumente encontrados na literatura, tal comparação é interessante pois fornece informação sobre as diferenças

introduzidas no ambiente microestrutural pelo grupo etil adicionado à unidade repetitiva no P3EHT.

Para o P3HT foi encontrado $s = 0,85$ para os CH_2 da cadeia lateral[‡] a temperatura ambiente e $s = 0,4$ para os CH_3 . Mesmo para o carbono diretamente ligado ao anel tiofeno obtivemos $s = 0,5$ para o P3EHT, o que implica que o P3HT apresenta cadeia lateral mais rígida. É razoável supor que este aumento de mobilidade esteja relacionado ao fato de que a presença do grupo etil adicional altere o ambiente entre-cadeias no P3EHT *i.e.* a adição do grupo etil introduz um aumento no volume livre do material, o que diminui a energia de ativação de processos dinâmicos não apenas na cadeia lateral, mas para o anel tiofeno na cadeia principal do polímero.

Da Figura 28a ainda nota-se claramente a presença no gradiente de mobilidade para o P3EHT. No caso do P3HT, observa-se diminuição do parâmetro de ordem apenas para os carbonos na extremidade da cadeia lateral. Isso sugere que no P3HT ocorre um maior empacotamento e, possivelmente, ordenamento das cadeias laterais.

De fato, foi proposto na literatura⁵⁵ com base em experimentos de GIXD as conformações apresentadas na Figura 28b para o empacotamento das cadeias poliméricas na fração cristalina de ambos os polímeros. Observa-se que, diferentemente do P3HT, o P3EHT apresenta uma inclinação (ângulo θ na figura) entre cadeias consecutivas. Mais especificamente, os autores propõem as seguintes dimensões para as células unitárias do P3HT: $b=5.46\text{\AA}$, $c=15.60\text{\AA}$, $\theta_1 = 19$ e $\theta_2 = 51$. Para o P3EHT, no entanto, eles encontraram $b=10.83\text{\AA}$, $c=15.16\text{\AA}$ e $\theta = 28$. A partir desses valores, foi calculado que o volume da célula unitária do P3EHT é aproximadamente duas vezes maior do que o volume da célula unitária do P3HT.

É importante notar que esse trabalho foi realizado pelo grupo do professor Salleo em amostras semelhantes àsquelas utilizadas aqui para caracterização da dinâmica molecular. Deste modo, a inclinação das cadeias explica o aumento do volume livre na região entre cadeias, diminuindo assim a energia necessária para a ativação dos processos de movimento molecular na cadeia lateral. Os resultados do presente trabalho, deste modo, suportam o modelo proposto para o empacotamento desse material.

[‡] No caso do P3HT não existe resolução espectral para distinguir entre os CH_2 da cadeia lateral

Figura 28 – a) Comparação entre os parâmetros de ordem obtidos para os diferentes carbonos do P3EHT utilizando dois métodos de excitação (CP e SPE) e parâmetros de ordem obtidos por DIPSHIFT na literatura para o P3HT. b) Proposta de empacotamento da fase cristalina como encontrado na literatura para ambos os polímeros.

Fonte: a) Elaborada pelo autor; b) Adaptada de HIMMELBERGER⁵⁵

4.3.3 Técnicas em baixo campo - MSE e DFMSE

Utilizando técnicas em baixo campo no domínio do tempo obtém-se informações complementares as técnicas empregadas em alto campo. Com o intuito de observar a ativação dos processos dinâmicos no P3EHT, empregou-se as técnicas de MSE e DFMSE. O experimento mais simples, entretanto, é a observação de mudanças no FID da amostra como função da temperatura.

Na Figura 29a demonstra-se o FID em baixo campo como função da temperatura da amostra assim como os ajustes realizados com a equação 3.31. Com o intuito de obter das curvas as frações rígida e móvel, aplica-se MSE para refocar a fração que decai rapidamente do sinal. Observa-se que, para 273 K, é obtido um sinal com comportamento

Figura 29 – a) MSE-FID como função da temperatura da amostra, as curvas contínuas foram obtidas fitando os pontos com a equação 3.31. b) Frações rígida e móvel obtidas através dos ajustes em (a).

Fonte: Elaborada pelo autor.

predominantemente gaussiano (rígido) e conforme aumentamos a temperatura da amostra a fração rígida se torna móvel, como fica claro na Figura 29b que mostra as frações obtidas para as diferentes temperaturas.

A partir desses resultados é difícil, entretanto, tirar informação precisa sobre as temperaturas de transição para o material. Com esta finalidade aplicou-se o filtro dipolar de *Goldman-Shen* como descrito na Seção 3.4. A Figura 30 apresenta a razão entre a intensidade das curvas com o filtro dipolar utilizando $t_f = 30\mu s$ e as curvas sem o filtro dipolar como função da temperatura da amostra. Três transições são observáveis no gráfico:

- $\delta(\approx 250K)$: Começo da ativação dos movimentos moleculares da cadeia lateral. Como visto por DIPSHIFT, à temperatura ambiente já observamos a cadeia lateral do material realizando movimentos em regime intermediário, o que implica na ativação de tais processos a baixas temperaturas.
- $\beta(\approx 325K)$: Ativação de movimentos moleculares na cadeia principal do material. Os resultados de dinâmica realizados a temperatura ambiente apontam para a presença de movimentos moleculares mesmo na cadeia principal do material. Desta forma, identifica-se essa transição como a ativação de tais processos dinâmicos.
- $\alpha(\approx 350K)$: Ativação de movimentos associados a fusão da fração cristalina. A identificação desta transição a fusão do material está de acordo com o encontrado na literatura. De fato, é observável a olho nu que a essa temperatura o material começa a fluir, processo esse que só ocorre após a completa fusão da fase cristalina.

A Figura 31 apresenta a curva diferença para $t_f = 300\mu s$, utilizando o tempo de

Figura 30 – Razão entre a intensidade do DFMSE($t_f = 30\mu s$) e a intensidade do MSE como função da temperatura da amostra em intervalos de 5K. O encontro das linhas pontilhadas marcam as transições observáveis no gráfico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

filtro mínimo de $30\mu s$. Observa-se dois máximos distintos, um para aproximadamente $T = 323K$ e o segundo em $T = 348K$. A presença desses máximos aponta para a existência de dois processos dinâmicos majoritários com distribuições de tempo de correlação distintos.

Além disso, observa-se clara distinção entre a largura dos processos, sendo o a mais baixa temperatura mais largo do que aquele a $348K$, uma vez que a largura das curvas diferença estão associadas a distribuição de tempos de correlação. O segundo processo, desta forma, é um processo "homogêneo", no sentido de que todos os segmentos moleculares são ativados em temperaturas semelhantes. O primeiro, por sua vez, é ativado ao decorrer de uma vasta janela de temperaturas.

Ajustar simultaneamente os dois processos é difícil, uma vez que existe uma clara superposição das curvas. No entanto o processo até $325 K$ é predominantemente devido a ativação de movimentos na cadeia lateral. Desta forma, analisando esse processo podemos é possível obter informações complementares àquelas obtidas em alto campo. Utilizando o formalismo descrito na Seção 3.4, simula-se a equação 3.38 assumindo que o processo obedeça à lei de Arrhenius. Encontramos $37.5 kJ/mol$ para a energia de ativação. 1.6 décadas para a largura da distribuição de tempos de correlação e τ_0 de $1 \cdot 10^{-12}s$. Tais valores são da ordem dos usualmente encontrados para a ativação de processos dinâmicos em materiais poliméricos^{56,57}.

Figura 31 – Curva diferença para $t_f = 300\mu s$ como função da temperatura da amostra. Dois máximos podem ser observados no gráfico. Os parâmetros mostrados são os que melhor ajustam as simulações aos resultados experimentais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Processos de Cristalização

Como dito anteriormente, polímeros semicondutores são em sua maioria semicristalinos, ou seja, a sua microestrutura é descrita por uma matrix amorfa na qual encontra-se *ilhas cristalinas*, *i.e.* regiões onde a cadeia polimérica se encontra bem organizada. Entender a dinâmica de formação dessa fase cristalina é de grande interesse no estudo de polímeros, uma vez que tal dinâmica está intimamente relacionada às propriedades macroscópicas do material resultante como mostrado no Capítulo 1.

Utilizou-se RMN de baixo campo para acompanhar a cristalização do material, *in situ*. Foi aplicada a seguinte metodologia: primeiramente, começando a 173K, aqueceu-se a amostra até 403K, adquirindo o FID a cada 5K. Esse procedimento nos permite acompanhar a destruição da fase cristalina do material. Após alcançar a temperatura desejada manteu-se a amostra nesta situação por 1 hora. Isso é necessário para obter

um material completamente amorfo. Em seguida diminuiu-se rapidamente a temperatura da amostra (*quenching*) para a temperatura de cristalização (T_{crist}) e acompanhamos as mudanças no material através da obtenção do MSE-FID em intervalos constantes de 5 minutos.

Figura 32 – a) MSE-FID como função do tempo de cristalização medido a partir da fusão ($T_{crist}=313K$). b) Intensidade do sinal no máximo após o filtro dipolar como função do tempo a partir do *quenching* da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 32a apresenta as curvas de MSE-FID como função do tempo de cristalização ($T_{crist}=313 K$). Nota-se que o processo de cristalização é refletido na curvas de MSE-FID como um leve aumento da fração rígida.

A Figura 29b mostra a intensidade máxima do eco após o filtro dipolar como função do tempo a partir do *quenching* da amostra. Conforme a amostra cristaliza, uma maior fração da amostra contribui para a fração rígida do sinal, sendo, desta forma, filtrado pela sequência. Assim observa-se que após 12 horas a intensidade do sinal não varia mais, indicando que a amostra está completamente cristalizada.

No Capítulo 1 foi mostrado que filmes finos do P3EHT demoram em torno de meia hora para cristalizar. Para o nosso caso, como lidou-se com uma amostra espessa e não com um filme fino, esperaríamos encontrar escalas de tempo maiores. De fato, os resultados apresentados na Figura 29 estão de acordo com o proposto na referência [19], uma vez que, o rápido agregamento de parte das moléculas explica a fração rígida encontrada logo após o *quenching*.

Utilizar MSE para estudar processos de cristalização pode ser um pouco duvidoso, uma vez que, refere-se a frações rígidas e móveis, o que não necessariamente é traduzido em regiões cristalina e amorfa. Deste modo, utilizou-se técnicas em alto campo para tentar corroborar as presentes conclusões.

Deste modo, realizou-se novamente o tratamento térmico descrito acima, acompa-

nhamos a cristalização obtendo espectros de ^{13}C , utilizando CPMAS, a cada duas horas após a cristalização. Já foi dito que a transferência de polarização em um experimento de CPMAS é extremamente sensível ao ambiente conformacional das cadeias. De fato, é esperado que o ordenamento das cadeias poliméricas no processo de cristalização altere o espectro. A Figura 33 mostra os espectros de CPMAS para diferentes tempos de cristalização[§] a partir do *quenching*.

Figura 33 – Espectros de ^{13}C utilizando CPMAS ($T_C=1$ ms e $\nu_r=6$ kHz) para diferentes tempos a partir da fusão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Logo após o *quenching* (espectro com 2 horas) obteve-se um espectro desprovido de resolução na região da cadeia principal. Conforme o material recristaliza, ocorre o aparecimento das linhas estreitas referentes a cadeia principal do polímero e aos carbonos da cadeia lateral próximos ao anel tiofeno. Esse estreitamento se deve ao ordenamento da cadeia principal do material, o que ocorre devido a cristalização. Os picos em baixos valores de deslocamento químico quase não são alterados. Isso corrobora as conclusões tomadas a partir das medidas de dinâmica molecular, isto é, a cadeia lateral do polímero apresenta alto grau de mobilidade independente da fase em que se encontra, o processo de cristalização impõe alguma restrição dinâmica apenas aos carbonos diretamente ligados ao anel.

Além disso, é possível comparar diretamente os resultados obtidos via alto campo com os obtidos via baixo campo. Na Figura 34 apresenta-se tal comparação. Os círculos pretos representam a intensidade normalizada do sinal do pico em 131ppm em alto campo, enquanto os quadrados vermelhos mostram a intensidade do sinal de DFMSE normalizado

[§] Os espectros são médias para as ultimas duas horas de medida.

em baixo campo. Conforme a amostra cristaliza, a intensidade do sinal em alto campo aumenta. Em baixo campo, no entanto, obtemos o efeito contrário, conforme a amostra cristaliza uma maior fração da mesma é filtrada pelo filtro dipolar. Observa-se, entretanto, que ambas as curvas estão em completo acordo. Desta forma, fica claro que o observado em baixo campo é de fato a cristalização da amostra.

Figura 34 – Comparação entre a intensidade do pico em 131 ppm e a intensidade normalizada do sinal de DFMSE como função do tempo de cristalização ($T_{\text{crist}}=303\text{K}$). Obteve-se 6.5h para a constante de decaimento exponencial através do ajuste dos pontos (linha sólida).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 Resumo dos Principais Resultados

Utilizando ressonância magnética nuclear foi possível caracterizar a dinâmica molecular do P3EHT. O espectro de ^{13}C utilizando CPMAS mostrou 12 picos distintos, um para cada carbono da amostra. Uma rápida comparação com espectros obtidos sobre condições experimentais semelhantes para o P3HT,⁵⁴ mostra um espectro semelhante, porém com aumento considerável na largura das linhas. Para o P3EHT os picos são alargados devido a presença de uma considerável fração amorfa no material e também pela maior desordem conformacional da fase cristalina. Nesta fração os segmentos moleculares podem assumir diversas conformações, o que implica em mais frequências observáveis no espectro e, portanto, aumento da largura das linhas.

Utilizando curvas de *build-up* da intensidade do sinal com o tempo de contato, além das técnicas de defasamento dipolar e HETCOR, foi possível realizar o assinalamento espectral completo do espectro de ^{13}C . Essas curvas ainda apontaram para a existência de um forte gradiente de mobilidade na cadeia lateral do polímero.

De posse do assinalamento espectral, técnicas mais robustas puderam ser utilizadas para caracterizar a dinâmica molecular. Em alto campo obteve-se o acoplamento dipolar heteronuclear entre os diferentes carbonos e os hidrogênios ligados a eles utilizando DIPSHIFT. Tal acoplamento é um excelente indicador de dinâmica molecular na região de kHz a MHz. Calculou-se 18kHz para o acoplamento do grupo CH do tiofeno e foi observada uma gradual diminuição do acoplamento conforme nos distanciamos da cadeia principal do material, obtendo ≈ 4 kHz de acoplamento para os grupos CH_3 .

De posse destes valores parametros de ordem foram calculados. Obteve-se $s = 0,83$ para o carbono protonado da cadeia principal. $s = 0,53$ para o carbono diretamente ligado ao tiofeno. $s = 0,32$ para os grupos CH_2 mais distantes do anel. Esses valores apontam novamente para a presença do gradiente de mobilidade. Além disso, observou-se alguma dinâmica nessa faixa de frequência para a cadeia principal, o que pode ser entendido como o rotações de alguns poucos graus do anel tiofeno, pois processos dinâmicos nessa região da molécula necessitam de energias de ativação grandes devido a presença da cadeia lateral.

Comparando os valores do parametro de ordem obtidos para o P3EHT com aqueles obtidos para o P3HT na literatura ⁵⁴, vê-se que o P3EHT apresenta cadeia lateral com maior mobilidade do que o P3HT. De fato, no P3HT o carbono diretamente ligado ao tiofeno apresenta $s = 0,8$ enquanto o carbono equivalente no P3EHT apresenta $s = 0,53$. Isso nos indica um drástica mudança conformacional imposta pela presença do grupo etil adicional, pois em um ambiente menos ordenado existe mais volume livre disponível para realização de tal processo.

Efetivamente, alterando o método de excitação na sequência de DIPSHIFT obteve-se curvas muito semelhantes, o que indica que esse aumento de volume livre está presente em ambas as regiões da amostra. Estes resultados são complementados pelos valores de T_1 , que mostram a presença de alto grau de mobilidade na região de MHz para a cadeia lateral do material.

Em baixo campo, observando como a intensidade do DFMSE varia com a temperatura, nota-se três temperaturas de transição no material: 250K, 325K e 425K. Apenas dois processos, no entanto, ficam evidentes analisando as curvas diferença (Figura 31). Identificou-se o processo a mais alta temperatura como a fusão da fração cristalina do material e o ignoramos. O outro processo se deve ao movimento molecular da cadeia lateral e da cadeia principal do material. Deste modo, realizou-se simulações para determinar os parametros de ativação desse movimento. Encontramos energia de ativação de 37,5 kJ/mol, 1,6 décadas para a largura da distribuição de tempos de correlação e $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12} \text{s}^{-1}$.

O P3EHT é um excelente candidato para o estudo de processos de cristalização em politiofenos devido a sua baixa temperatura de fusão. Utilizando RMN de baixo campo, foi possível observar mudanças no material através de alterações no MSE-FID resultante. Em verdade, a técnica se mostra bastante sensível a variações no ambiente microestrutural da amostra tanto como função da temperatura da amostra (Figuras 29a e 29b) quanto como função do tempo a partir do quenching da amostra (Figura 29c). Tal processo de cristalização demorou aproximadamente 12 horas.

Devido ao longo tempo de cristalização, conseguiu-se ainda acompanhar o processo utilizando RMN de alto campo através da obtenção de espectros de CPMAS. A formação da fase cristalina é refletida no espectro como o estreitamento das linhas. Da Figura 33 fica claro a presença do halo amorfo no espectro, uma vez que apenas a fração amorfa do material contribui para o espectro com duas horas. Além disso, observa-se que as linhas para os grupos CH_3 e os grupos CH_2 móveis já estão bem definidas mesmo logo após a fusão do material. Disso conclui-se que tais grupos executam movimento rápido em todas as frações do material e que o processo de cristalização para o P3EHT parece consistir de um ordenamento dos anéis tiofenos ($\pi - \pi$ *stacking*).

5 Conclusão

Utilizando ressonância magnética nuclear em alto e baixo campo, caracterizou-se a dinâmica molecular e o processo de cristalização no polímero semiconductor Poly(3-(2'-ethylhexyl)thiophene). As principais conclusões foram:

- Três temperaturas de transição foram observadas para o polímero: Em $\approx 250\text{K}$ observou-se o começo da ativação dos processos dinâmicos na cadeia lateral do material. Em $\approx 325\text{K}$ a ativação de movimentos na cadeia principal e em $\approx 350\text{K}$ a ativação de processos dinâmicos relacionados a fusão da fração cristalina.
- O método das curvas diferença indica que existe superposição dos processos dinâmicos, uma vez que apenas dois deles são visíveis. Identificou-se o processo a mais baixa temperatura como devido predominantemente a cadeia lateral e calculamos que o mesmo apresenta distribuição de tempos de correlação de 1,6 décadas e energia de ativação aparente de $37,5\text{ kJ/mol}$. Essa distribuição de tempos de correlação pode ser atribuída tanto a heterogeneidades na micro-estrutura como ao gradiente dinâmico ao longo das cadeias laterais.
- Observou-se movimentos moleculares com frequência em kHz para a cadeia lateral do material. O mesmo apresenta ainda um gradiente de mobilidade na cadeia lateral, isto é, a mobilidade molecular aumenta conforme nos afastamos do anel tiofeno. Esse efeito parece ocorrer tanto na região amorfa quanto na região cristalina. Tal fato aponta para um material que não apresenta alto grau de empacotamento em sua fração cristalina. De fato, foi proposto na literatura⁵⁵ que o P3EHT apresenta célula unitária com volume duas vezes maior do que o P3HT. Os resultados obtidos estão, deste modo, de acordo com o esperado para o empacotamento do material.
- Mesmo para a região da cadeia principal observou-se a presença de processos de dinâmica molecular na janela de kHz devido ao baixo valor ($\approx 0,8$) encontrado para o parametro de ordem do carbono protonado do anel tiofeno. Acredita-se que isso seja devido a presença de movimentos de baixa amplitude para o anel.
- Técnicas em baixo campo indicaram que o processo de cristalização demora aproximadamente 12 horas. Em alto campo mudanças no espectro de CPMAS como função do tempo de cristalização indicam ainda que o processo de cristalização no P3EHT parece consistir de um ordenamento dos anéis tiofenos ($\pi - \pi$ *stacking*).

Referências

- 1 KIDA, T. et al. Deformation mechanism of high-density polyethylene probed by in situ raman spectroscopy. *Polymer*, v. 58, p. 88–95, 2015. doi: 10.1016/j.polymer.2014.12.030.
- 2 CHIANG, C. et al. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the American Chemical Society*, v. 100, n. 3, p. 1013–1015, 1978. doi: 10.1021/ja00471a081.
- 3 SCOBBO, J.; GOETTLER, L. A. *Applications of polymer alloys and blends*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. 951–976 p.
- 4 ZHAO, K. et al. Entanglement of conjugated polymer chains influences molecular self-assembly and carrier transport. *Advanced Functional Materials*, v. 23, n. 48, p. 6024–6035, 2013. doi: 10.1002/adfm.201301007.
- 5 LÜCKE, A. et al. Influence of structural defects and oxidation onto hole conductivity in p3ht. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 119, n. 21, p. 6481–6491, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03615.
- 6 NORIEGA, R. et al. A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nature Materials*, v. 12, n. 11, p. 1038–1044, 2013. doi: 10.1038/nmat3722.
- 7 HUNTER, C. A.; SANDERS, J. K. The nature of. pi.-. pi. interactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, n. 14, p. 5525–5534, 1990. doi: 10.1021/ja00170a016.
- 8 DANG, M. T.; HIRSCH, L.; WANTZ, G. P3ht: Pcbm, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*, v. 23, n. 31, p. 3597–3602, 2011. doi: 10.1002/adma.201100792.
- 9 BRINKMANN, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly (3-hexylthiophene). *Journal of Polymer Science Part B*, v. 49, n. 17, p. 1218–1233, 2011. doi: 10.1002/polb.22310.
- 10 YOU, J. et al. Recent trends in polymer tandem solar cells research. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 12, p. 1909–1928, 2013. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.005.
- 11 POELKING, C.; ANDRIENKO, D. Effect of polymorphism, regioregularity and paracrystallinity on charge transport in poly (3-hexylthiophene)[p3ht] nanofibers. *Macromolecules*, v. 46, n. 22, p. 8941–8956, 2013. doi: 10.1021/ma4015966.
- 12 LAQUAI, F. et al. Charge carrier transport and photogeneration in p3ht: Pcbm photovoltaic blends. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 36, n. 11, p. 1001–1025, 2015. doi: 10.1002/marc.201500047.
- 13 LAQUAI, F.; WEGNER, G.; BÄSSLER, H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, v. 365, n. 1855, p. 1473–1487, 2007. doi: 10.1098/rsta.2007.2027.

- 14 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007. doi: 10.1021/cr050140x.
- 15 DONG, H. et al. 25th anniversary article: key points for high-mobility organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, v. 25, n. 43, p. 6158–6183, 2013. doi: 10.1002/adma.201302514.
- 16 DUONG, D. T. et al. Mechanism of crystallization and implications for charge transport in poly (3-ethylhexylthiophene) thin films. *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 28, p. 4515–4521, 2014. doi: 10.1002/adfm.201304247.
- 17 BOUDOURIS, B. W. et al. Real-time observation of poly (3-alkylthiophene) crystallization and correlation with transient optoelectronic properties. *Macromolecules*, v. 44, n. 17, p. 6653–6658, 2011. doi: 10.1021/ma201316a.
- 18 KALITA, G. et al. Nanostructured morphology of p3ht: Pcbm bulk heterojunction solar cells. *Solid-State Electronics*, v. 54, n. 4, p. 447–451, 2010. doi: 10.1016/j.sse.2009.11.010.
- 19 BURKHART, B.; KHLIYABICH, P. P.; THOMPSON, B. C. Influence of the ethylhexyl side-chain content on the open-circuit voltage in rr-poly (3-hexylthiophene-co-3-(2-ethylhexyl) thiophene) copolymers. *Macromolecules*, v. 45, n. 9, p. 3740–3748, 2012. doi: 10.1021/ma300263a.
- 20 BECKINGHAM, B. S.; HO, V.; SEGALMAN, R. A. Formation of a rigid amorphous fraction in poly (3-(2-ethyl) hexylthiophene). *ACS Macro Letters*, v. 3, n. 7, p. 684–688, 2014. doi: 10.1021/mz500262d.
- 21 LEE, C. S.; DADMUN, M. D. Important thermodynamic characteristics of poly (3-hexyl thiophene). *Polymer*, v. 55, n. 1, p. 4–7, 2014. doi: 10.1016/j.polymer.2013.11.033.
- 22 DUONG, D. T.; TONEY, M. F.; SALLEO, A. Role of confinement and aggregation in charge transport in semicrystalline polythiophene thin films. *Physical Review B*, v. 86, n. 20, p. 205205, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.205205.
- 23 DUER, M. J. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*. New York: Wiley-Blackwel, 2005.
- 24 SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. Berlin, Germany: Springer Science & Business Media, 2013. v. 1.
- 25 SPIESS, H. W.; SCHMIDT-ROHR, K. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1994.
- 26 ABRAGAM, A. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford: Clarendon Press, 1961.
- 27 KASEMAN, D. C. Chemical shift (shielding). 2014. Disponível em: <[http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory/NMR_Interactions/Chemical_Shift_\(Shielding\)#Contributors](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory/NMR_Interactions/Chemical_Shift_(Shielding)#Contributors)>. Acesso em: 02 dez. 2015.
- 28 BOVEY, F. A.; MIRAU, P. A. *NMR of polymers*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1996.

- 29 MIYOSHI, T.; MAMUN, A.; HU, W. Molecular ordering and molecular dynamics in isotactic-polypropylene characterized by solid state nmr. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 1, p. 92–100, 2009. doi: 10.1021/jp908649y.
- 30 DEAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; REICHERT, D. Molecular dynamics in solid polymers. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 47, n. 3, p. 137–164, 2005.
- 31 DEAZEVEDO, E. et al. Centerband-only detection of exchange: efficient analysis of dynamics in solids by nmr. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 36, p. 8411–8412, 1999. doi: 10.1021/ja992022v.
- 32 SAALWÄCHTER, K.; GRAF, R.; SPIESS, H. W. Recoupled polarization-transfer methods for solid-state $1\text{h}-13\text{c}$ heteronuclear correlation in the limit of fast mas. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 148, n. 2, p. 398–418, 2001. doi: 10.1006/jmre.2000.2259.
- 33 DEAZEVEDO, E. R. et al. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field nmr experiments. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 10, p. 104505, 2008. doi: 10.1063/1.2831798.
- 34 COBO, M. F. et al. Intermediate motions and dipolar couplings as studied by lee-goldburg cross-polarization nmr: Hartmann-hahn matching profiles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 32, p. 7036–7047, 2009. doi: 10.1039/b907674c.
- 35 HARTMANN, S.; HAHN, E. Nuclear double resonance in the rotating frame. *Physical Review*, v. 128, n. 5, p. 2042, 1962. doi: 10.1103/PhysRev.128.2042.
- 36 ROSA, C. D.; CAPITANI, D.; COSCO, S. Solid-state 13c nuclear magnetic resonance spectra of four crystalline forms of isotactic poly (4-methyl-1-pentene). *Macromolecules*, v. 30, n. 26, p. 8322–8331, 1997. doi: 10.1021/ma970706m.
- 37 MIRAU, P. A. *Practical guide to understanding the NMR of polymers*. New York: Wiley-Blackwel, 2005.
- 38 HODGKINSON, P. Heteronuclear decoupling in the nmr of solids. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 46, n. 4, p. 197–222, 2005. doi: 10.1016/j.pnmrs.2005.04.002.
- 39 BENNETT, A. E. et al. Heteronuclear decoupling in rotating solids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 103, n. 16, p. 6951–6958, 1995. doi: 10.1063/1.470372.
- 40 EQUBAL, A. et al. r tppm: towards improving solid-state nmr two-pulse phase-modulation heteronuclear dipolar decoupling sequence by refocusing. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 244, p. 68–73, 2014. doi: 10.1016/j.jmr.2014.04.009.
- 41 ROSSUM, B.-J. V. et al. A method for measuring heteronuclear ($1\text{h}-13\text{c}$) distances in high speed mas nmr. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 14, p. 3465–3472, 2000. doi: 10.1021/ja992714j.
- 42 LEE, M.; GOLDBURG, W. I. Nuclear-magnetic-resonance line narrowing by a rotating rf field. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1261, 1965. doi: 10.1103/PhysRevLett.11.255.

- 43 ROSSUM, B.-J. V.; FÖRSTER, H.; GROOT, H. D. High-field and high-speed cp-mas ^{13}C nmr heteronuclear dipolar-correlation spectroscopy of solids with frequency-switched lee-goldburg homonuclear decoupling. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 124, n. 2, p. 516–519, 1997. doi: 10.1006/jmre.1996.1089.
- 44 SCHÄLER, K. *Low-field NMR studies of structure and dynamics in semicrystalline polymers*. Tese — Halle (Saale), Universitäts-und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, Diss., 2013.
- 45 BARBOSA, U. *Um método de RMN no domínio do tempo para caracterização e identificação de relaxações moleculares em sistemas orgânicos*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.
- 46 GOLDMAN, M.; SHEN, L. Spin-spin relaxation in ^1H f ^3P . *Physical Review*, v. 144, n. 1, p. 321, 1966. doi: 10.1103/PhysRev.144.321.
- 47 ANDERSON, P.; WEISS, P. Exchange narrowing in paramagnetic resonance. *Reviews of Modern Physics*, v. 25, n. 1, p. 269, 1953.
- 48 FECHETE, R.; DEMCO, D.; BLÜMICH, B. Chain orientation and slow dynamics in elastomers by mixed magic-hahn echo decays. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 5, p. 2411–2421, 2003. doi: 10.1063/1.1534577.
- 49 MARION, D. et al. Rapid recording of 2d nmr spectra without phase cycling. application to the study of hydrogen exchange in proteins. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 85, n. 2, p. 393–399, 1989. doi:10.1016/0022-2364(89)90152-2.
- 50 JUSTINO, L. L. et al. Conformational studies of poly (9, 9-dialkylfluorene) s in solution using nmr spectroscopy and density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 35, p. 11808–11821, 2009. doi: 10.1021/jp902666e.
- 51 TORCHIA, D. A. The measurement of proton-enhanced carbon- ^{13}C t ^1H values by a method which suppresses artifacts. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 30, n. 3, p. 613–616, 1978. doi: 10.1016/0022-2364(78)90288-3.
- 52 HAYASHI, S.; OMI, H. Proton diffusion in the room-temperature phase of [(nh 4) 1- x rb x] ^3H (so 4) 2 as studied by ^1H spin-lattice relaxation in the rotating frame. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 37, n. 3, p. 69–74, 2010. doi: 10.1016/j.ssnmr.2010.05.002.
- 53 SCHALER, K. et al. Dynamics in crystallites of poly (ϵ -caprolactone) as investigated by solid-state nmr. *Macromolecules*, v. 46, n. 19, p. 7818–7825, 2013. doi: 10.1021/ma102838c.
- 54 PASCUI, O. F. et al. High crystallinity and nature of crystal- crystal phase transformations in regioregular poly (3-hexylthiophene). *Macromolecules*, v. 43, n. 22, p. 9401–9410, 2010. doi: 10.1021/ma102205t.
- 55 HIMMELBERGER, S. et al. Role of side-chain branching on thin-film structure and electronic properties of polythiophenes. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 17, p. 2616–2624, 2015. doi: 10.1002/adfm.201500101.
- 56 HARMANDARIS, V. et al. Detailed molecular dynamics simulation of the self-diffusion of n-alkane and cis-1, 4 polyisoprene oligomer melts. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 1, p. 436–446, 2002. doi: 10.1063/1.1416872.

- 57 SCHMIDT, C.; KUHN, K.; SPIESS, H. Distribution of correlation times in glassy polymers from pulsed deutron nmr. In: WILKE, W. (Ed.) *Frontiers in polymer science*. Berlin: Springer Verlag, 1985. p. 71–76. (Progress in colloid polymer science, v.71).

Apêndices

APÊNDICE A – Simulação I_{DFMSE}

Para simular as curvas da intensidade do eco após o filtro dipolar de Goldman-Shen (I_{DFMSE}) como função da temperatura o seguinte programa foi escrito em Origin-C:

```

/*-----*
 * File Name: Integral Curvas Diferença x Distribuição lognormal *
 * Creation: Giovanni Paro (02-2016) *
 * Purpose: Cálculo da integral para simulação da intensidade do eco após o filtro de goldman-shen *
 * como função da temperatura (assumindo um processo do tipo arhenius) e uma distribuição e tempos *
 * de correlação log-normal. *
 * Entramos com o tempo de filtro máximo utilizado (tfilter), o mínimo (tfilter0), a *
 * largura da distribuição de tempos de correlação (sigma), a energia de ativação (Ea) e tau0. *
 *-----*/
#include <Origin.h>

void int_dfmse4(double tfilter, double tfilter0, double sigma, double Ea, double tau0)
{
    double npoints=1000; //Número de pontos no cálculo da integral.
    double npointstemp=500; //Número de valores de mu simulados.
    int rows = npointstemp+1, cols = 2;
    vector temp(npoinstemp), x(npoinstemp), y(npoinstemp);
    vector z(npoinstemp), w(npoinstemp), mu(npoinstemp); //Vetores para transferir os dados simulados para o worksheet.

    double m2=1E10; //Acoplamento dipolar (M2).
    Worksheet wks; //Criando Worksheet para receber os dados.
    wks.Create("IMSE_SIMULADO");
    wks.SetSize(rows, cols);
    wks.SetName("IMSE_SIMULADO");
    wks.Columns(0).SetLongName("tc"); //Nomeando a coluna do eixo-X.

    char columnsLongName[15];
    sprintf(columnsLongName, "tfilter = %f", tfilter);
    wks.Columns(1).SetLongName(columnsLongName); //Nomeando colunas com os dados simulados.

    DataRange drOut; //Transferência dos dados via vetores.
    drOut.Add("X", wks, 0, 0, -1, 0);
    drOut.Add("Y", wks, 0, 1, -1, 1);

    double i=0.0; //Contador loop cálculo da integral.
    double j=0.0; //Contador loop variação da temperatura.

    double tc=log(1E-30); //tc inicial.
    double tcmax=log(1E20); //tc final.
    double inc=(tcmax-tc)/npoints; //Incremento.

    double temp0=100.0; //temperatura inicial.
    double tempmax=500.0; //temperatura final.
    double incTemp=(tempmax-temp0)/npointstemp; //Incremento.

    w=0.0;
    do
    {
        i=0.0;
        temp[j]=temp0+j*incTemp; //Eixo das temperaturas.
        mu[j]=tau0*exp(Ea/(8.31*temp[j])); //Mis determinados a partir das temperaturas e parametros dinâmicos passados ao programa,
        //assumindo um processo do tipo arhenius.

        x=0.0;
        y=0.0;
        z=0.0;

        do
        {
            x[i]=exp(tc+(i*(inc)));

            if(x[i]<1.0)
            {
                y[i]=exp(-m2*x[i]*x[i]*(exp(-tfilter0/x[i])+tfilter0/x[i]-1))-exp(-m2*x[i]*x[i]*(exp(-tfilter/x[i])+tfilter/x[i]-1));
                //Intensidade do eco após o filtro de GS.
                //Utilizando o método das curvas diferença devido a sua maior sensibilidade.
            }
        }
    }
}

```

```

else
{
y[i]=y[i-1];      //A equação integrada não é bem comportada para valores grandes de tc.
...              //Uma vez que estes pontos não são necessários para determinação dos parametros dinâmicos
}                //fazemos a equação constante a partir de um limite (tc>1.0).

z[i]=(1/(sqrt(2*PI)*sigma))*exp(-(log(x[i])-log(mu[j]))^2/(2*sigma^2)); //Distribuição log-normal.
w[j]+=y[i]*z[i]*inc; //Cálculo da integral

i+=1;
} while(i<npoints);
j+=1;
} while(j<npointstemp);

drOut.SetData(sw, stemp); //Escrevendo os valores dos vetores w (valor da integral) e temp (temperaturas) no worksheet.
}

```

O programa é auto-explicativo, alguns comentários foram acrescentados para ajudar no entendimento. De maneira geral estamos calculando a equação (3.38) para diferentes valores da temperatura. Empregamos as curvas diferença devido ao aumento de sensibilidade que este método nos fornece. Na Figura 20 na Seção 3.4 apresentamos algumas curvas geradas utilizando o código acima para diferentes valores da energia de ativação e largura da distribuição de tempos de correlação.

APÊNDICE B – Simulação DIPSHIFT

Como explicado na Seção 3.1.5, a técnica de DIPSHIFT nos fornece o acoplamento dipolar magnético entre o carbono e os hidrogênios diretamente ligados ao mesmo. Isto é feito através da obtenção de ecos do deslocamento químico, estes ecos por sua vez serão modulados pelo acúmulo de fase devido a interação dipolar durante um tempo variável denominado t_1 (Figura 15).

Para grupos *CH* calculamos simplesmente o FID (Eq. 3.9) assumindo a rotação em torno do ângulo mágico (Eq. 3.4), além disso assumimos a existência de um tempo de relaxação transversal aparente, tempo este responsável pela diminuição da intensidade do eco em $t_1/t_r = 1$. O seguinte programa em Origin-C foi utilizado para ajustar as curvas. Diferentemente do programa apresentado no Apêndice A neste caso permitimos que o Origin realize os ajustes determinando o valor de acoplamento dipolar que melhor ajusta as curvas.

```
//-----
//
void _nlsfCHdipshift(
// Fit Parameter(s):
double A, double D, double T2, double nuR,
// Independent Variable(s):
double x,
// Dependent Variable(s):
double y)
{
    // Beginning of editable part
    int bsteps=13; // no. of beta increments in powder (odd!)
    int gsteps=13; // no. of gamma increments in powder (odd!)
    int i,j,k;
    double weight,sum,res,timearg,beta,gamma,sinb,sinbsq,sin2b,sing,sin2g;
    double sqrt2=sqrt(2.);
    double omegaR=2.*pi*nuR;
    double cst1=D/(2.*nuR); // the dip. cpl. enters here (2.*pi cancels)
    double sum2=0;
    sum=0.;
    res=0.;
    for (i=0;i<bsteps;i++) { // go through beta angles
        beta=(0.5+i)*(pi/bsteps);
        weight=sin(beta);
        sum=sum+weight;
        sin2b=sin(2*beta);
        sinb=sin(beta);
        sinbsq=sinb*sinb;
        for (j=0;j<gsteps;j++) { // go through gamma angles
            gamma=j*(2*pi/gsteps);
            sing=sin(gamma);
            sin2g=sin(2*gamma);
            timearg = x*omegaR;
            res += weight*cos(cst1*( sqrt2*sin2b*(sing - sin(gamma + timearg))
            + 0.5*sinbsq*(-sin2g + sin(2*gamma + 2*timearg)) )); // the main formula
        };
    };
    y=res*A*exp(-x/T2)/(sum*gsteps);
    // End of editable part
}
```

Para grupos CH_2 o acoplamento com os dois hidrogênicos deve ser levado em consideração, de maneira que antes do cálculo da frequência de precessão precisamos somar as contribuições de ambos, lembrando que esta é uma soma tensorial uma vez que a interação entre o carbono e os hidrogênis tem esta natureza. O programa a seguir realiza esta soma assumindo um ângulo β entre os hidrogênis e calcula o FID de maneira semelhante ao caso para o grupo CH .

O mesmo programa foi utilizado para os grupos CH_3 , deste modo os valores obtidos para o acoplamento dipolar destes grupos são aproximações, pois não estamos levando em consideração aqui a dinâmica natural dos hidrogênis.

```
//-----
//
void _nlsfCH2dipshift(
// Fit Parameter(s):
double A, double D, double T2, double nuR, double beta1deg,
// Independent Variable(s):
double x,
// Dependent Variable(s):
double y)
{
    // Beginning of editable part
    int i,j,k;
    Worksheet wks("angles96b");
    if(!wks){
        i=MessageBox(GetWindow(),"The repulsion powder average worksheet angles96b is missing!");
        exit(0);
    };
    int gsteps=13; // no. of gamma increments in powder (odd!)
    int powsize=96;
    double beta1 = beta1deg*pi/180.; // beta1 in degree
    double beta2 = -beta1deg*pi/180.; // second CH vector
    double alpha,beta,weight,sum,result,resa,resb,timearg,gamma;
    double sinb1,sinb1sq,sin2b1,cos2b1,sinb2,sinb2sq,sin2b2,cos2b2;
    double sin2b,cos2a,cosa,cos2b,sina,sinb,cosb,sinbsq,sin2a,cosg;
    double sqrt2=sqrt(2.);
    double omegaR=2.*pi*nuR;
    double cst1=D/(4.*nuR); // the dip. cpl. enters here (2.*pi cancels)
    double cst2a,cst3a,cst4a,cst2b,cst3b,cst4b;
    sinb1 = sin(beta1);
    sinb1sq = sinb1*sinb1;
    sin2b1 = sin(2*beta1);
    cos2b1 = cos(2*beta1);
    sinb2 = sin(beta2);
    sinb2sq = sinb2*sinb2;
    sin2b2 = sin(2*beta2);
    cos2b2 = cos(2*beta2);
    sum=0.;
    result=0.;
```

```

for (i=0;i<powsize;i++) { // go through angle list
    alpha= wks.Cell(i,0);
    beta = wks.Cell(i,1);
    weight = wks.Cell(i,2);
    sum=sum+weight;
    sin2b=sin(2*beta);
    cos2a=cos(2*alpha);
    cosa=cos(alpha);
    cos2b=cos(2*beta);
    sina=sin(alpha);
    sinb=sin(beta);
    cosb=cos(beta);
    sinbsq=sinb*sinb;
    sin2a=sin(2*alpha);
    cst2a=(sin2b*(1 + 3*cos2b1 - 2*cos2a*sinb1sq) + 4*cosa*cos2b*sin2b1);
    cst3a=((1 + 3*cos2b1)*sinbsq + cos2a*(3 + cos2b)*sinb1sq + 2*cosa*sin2b*sin2b1);
    cst4a=2*sqrt2*cosa*sinb*sinb1sq;
    cst2b=(sin2b*(1 + 3*cos2b2 - 2*cos2a*sinb2sq) + 4*cosa*cos2b*sin2b2);
    cst3b=((1 + 3*cos2b2)*sinbsq + cos2a*(3 + cos2b)*sinb2sq + 2*cosa*sin2b*sin2b2);
    cst4b=2*sqrt2*cosa*sinb*sinb2sq;
    for (j=0;j<gsteps;j++) { // go through gamma angles
        gamma=j*(2*pi/gsteps);
        cosg=cos(gamma);
        timearg = x*omegaR;
        // the main formula:
        resa = cst1*sin((timearg)/2.)*(
            -(sqrt2*cos(gamma + (timearg)/2.)*cst2a) + 4*sina*(-cst4a +
            (sqrt2*cosb - (cosg + cos(gamma + timearg))*sinb)*sin2b1)*
            sin(gamma + (timearg)/2.) + cos((timearg)/2.)*
            (cos(2*gamma + timearg)*cst3a -
            4*cosb*sin2a*sinb1sq*sin(2*gamma + timearg)));
        resb = cst1*sin((timearg)/2.)*(
            -(sqrt2*cos(gamma + (timearg)/2.)*cst2b) + 4*sina*(-cst4b +
            (sqrt2*cosb - (cosg + cos(gamma + timearg))*sinb)*sin2b2)*
            sin(gamma + (timearg)/2.) + cos((timearg)/2.)*
            (cos(2*gamma + timearg)*cst3b -
            4*cosb*sin2a*sinb2sq*sin(2*gamma + timearg)));
        result = result + cos(resa)*cos(resb)*weight;
    };
};
y=result*A*exp(-x/T2)/(sum*gsteps);

```