**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA**

**SUPRESSÃO DE BANDAS LATERAIS
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ROTAÇÃO
DA AMOSTRA EM TORNO DO ÂNGULO
MÁGICO COM FREQUÊNCIA VARIÁVEL**

Ednalva Aparecida Vidoto

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física Aplicada).

Orientador

Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos, 1995

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EDNALVA
APARECIDA VIDOTO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE OUTUBRO DE 1995.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani

*Dedico este trabalho
à meus pais
Natalino Vidoto e Antonia Géa Vidoto*

Agradecimentos

Ao prof. Dr. **Tito José Bonagamba**, pela amizade, pelo "sempre" incentivo e pela dedicada orientação, deste a minha iniciação científica até a conclusão deste trabalho, colaborando para minha formação profissional e, acima de tudo, como ser humano.

Ao **Edson Vidoto**, pessoa que tanto admiro como profissional e como irmão, e com quem eu sempre pude contar com a ajuda.

Ao prof. Dr. **Horácio C. Panepucci**, pela intensa colaboração com nosso trabalho e pelo apoio como chefe do grupo de RMN.

Aos técnicos do laboratório **João Gomes da Silva**, **Odir Adolfo Canevarollo**, **José Carlos Gazzirro** e ao engenheiro **Mateus José Martins** pelo apoio dado durante a realização desse trabalho e pela amizade.

À **Leila Lamon**, pela dedicação como secretária do grupo de Ressonância.

Aos meus colegas do laboratório **Giotto**, **Nilson**, **Paulinho**, **Marquinhos**, **Ana**, **Maria**, **Fábio** e **Alessandro**, e aos desertores **Eduardo**, **Jair** e **Paulinho Lasso** pela amizade e companheirismo.

Ao **Alberto Wolfenson** pelas conversas e pela ajuda com os "micros".

Ao prof. Dr. **Máximo** e ao **Laboratório de Esino**, pela doação dos equipamentos que, sem os quais, não seria possível a realização desse trabalho.

Ao prof. Dr. **Cláudio Magon** pelas discussões.

Aos amigos do grupo de Ressonância **Ruberlei**, **Rodrigo**, **Ricardo**, **Bráulio** e **Pedrinho** pelo companheirismo.

Ao **Henrique** e **Bernd** pela amizade e ajuda nos *softwares*.

Ao Dr. **Luis A. Colnago**, ao Dr. **Ladislau M. Neto**, ao prof. Dr. **Antonio Aprígio S. Curvello** e ao grupo de **Crescimento de Cristais** pelo fornecimento das amostras.

À todos os membros do IFSC-USP, professores, funcionários, bibliotecárias, à **Wlá**, ao **Ítalo** e à "**Tides**", os quais geraram todas as condições para que esse trabalho se tornasse possível.

À meus pais **Natalino e Antônio** que sempre me incentivaram e me apoiaram em todos os momentos, sempre com muito amor.

À minha querida irmã **Ednéa**, pela amizade e por todo o carinho, e também ao meu futuro cunhado **Ricardo**, pela amizade.

À minha cunhada **Edna** pela amizade e dedicação.

Ao "**Dear**" **José Malmonge** por todo apoio, carinho e ajuda que se tornaram fundamentais para a finalização deste trabalho.

Aos amigos: **Cláudia, Gerson, Suzana, Cristiane, Waldívia, Priscila, Dalton**, enfim, à todos que me acompanharam desde a graduação, sempre com muito carinho e companheirismo.

Às entidades financiadoras, **CNPq, CAPES, FAPESP e PADCT/FINEP**, por terem proporcionado os subsídios para a realização deste trabalho.

Conteúdo

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	iii
Capítulo 1	1
Interação de Spin Nuclear.....	1
1.1. Expressão Geral das Hamiltonianas Internas.....	2
1.2. Hamiltoniana de Deslocamento Químico.....	4
1.3. Hamiltoniana Dipolar.....	6
1.4. Hamiltoniana Quadrupolar.....	9
Referências Bibliográficas do capítulo 1	11
Capítulo 2.....	12
Manifestações das Hamiltonianas Internas sobre os espectros de RMN.....	12
2.1. Forma do espectro para uma amostra policristalina.....	18
2.2. Efeito Zeeman.....	23
2.3. Espectros produzidos pela Interação de Deslocamento Químico.....	24
2.4. Espectros produzidos pela Interação Dipolar Magnética.....	26
2.5. Espectros produzidos pela Interação Quadrupolar Elétrica.....	29
Referências Bibliográficas do capítulo 2	33
Capítulo 3	34
Relaxação Nuclear e Técnicas de Dupla Ressonância.....	34
3.1. O sinal de RMN e o mecanismo de Relaxação.....	34

3.2. Desacoplamento Heteronuclear (DEC).....	38
3.3. Polarização Cruzada (CP).	40
Referências Bibliográficas do capítulo 3	43
Capítulo 4	44
Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico.	44
4.1. Expressão das Hamiltonianas Internas sob rotação.	44
4.2. Eliminação dos termos anisotrópicos pela técnica MAS.....	48
4.3. Efeitos da rotação da amostra em torno do ângulo mágico: ecos rotacionais e bandas laterais.	48
Referências Bibliográficas do capítulo 4.....	57
Capítulo 5	58
Supressão das Bandas Laterais.....	58
5.1. Introdução.	58
5.2. Supressão das bandas laterais por velocidade de rotação baixa e variável - técnica VIABLE.	59
5.3. Outras técnicas de supressão das Bandas Laterais.....	62
Referências Bibliográficas do capítulo 5	64
Capítulo 6	66
Instrumentação para Rotação da Amostra com Frequência Variável.	66
6.1. O espectrômetro e o sistema de rotação da amostra.....	66
6.2. Sistema de Rotação com Frequência Variável.....	74
6. 3. Caracterização do sistema de rotação.	83
Referências Bibliográficas do capítulo 6.....	90
Capítulo 7	92
Resultados Experimentais e Discussões.	92
7.1. Procedimento Experimental.....	92

7. 2. Espectros de ^{13}C	92
7.3. Espectros de ^{79}Br	101
Referências Bibliográficas do capítulo 7	107
Conclusões e Perspectivas.	108
Referências Bibliográficas da Conclusão.	110
Apêndice A	111
O Operador Rotação	111
A.1. O momento angular	111
A.2. Representação matricial do operador rotação	112
Referências Bibliográficas do apêndice A	116
Apêndice B.....	117
Tensores Irredutíveis	117
Referências Bibliográficas do apêndice B	122
Apêndice C	123
Listagem do Programa e Circuito Digital Dedicado	123

Resumo

Em experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico (MAS), as bandas laterais são um problema comum na obtenção de espectros de alta resolução em sólidos. Em espectrômetros de alto campo magnético ou então, em sistemas que não dispõem de rotores de amostra de frequência elevada, este problema é mais grave. Para facilitar a interpretação do espectro de alta resolução torna-se necessário suprimir estas bandas laterais.

Nesta dissertação descrevemos um método simples de supressão das bandas laterais que consiste em variar a frequência de rotação da amostra durante a aquisição do sinal, assim como, a instrumentação necessária para realizar esse experimento. Este método, que denominamos de Supressão das Bandas Laterais utilizando-se Frequência de Rotação Baixa e Variável, baseia-se na dependência da posição das bandas laterais com a frequência de rotação, reduzindo as coincidências entre suas posições durante a promediação, enquanto o sinal isotrópico permanece estável sempre no mesmo ponto do espectro.

Para ilustrar a utilização dessa nova técnica, realizamos experimentos de RMN com o núcleo de ^{13}C em amostras de hexametilbenzeno, tirosina, lignina e ácido húmico, e com o núcleo quadrupolar ^{79}Br em amostras de KBr e NaBr+KBr.

Abstract

Sidebands in Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS-NMR) experiments are a common problem for high field spectrometers or low spinning frequency systems. Although these sidebands may be used to gain information after they have been identified, it is necessary to eliminate them to simplify the interpretation of the spectra. We have recently succeeded in suppressing spinning sidebands by continuously varying the speed during the signal acquisition. This method, that we called variable low speed sideband suppression, relies on the speed dependence of the sideband positions. The purpose of this work is to describe a simple method and apparatus to suppress spinning sidebands in MAS-NMR experiments. The method allows a quick acquisition of the isotropic chemical shift spectra and works well even when the highest available spinning can not clearly resolve the spinning sidebands. To illustrate the method, we present the ^{13}C MAS-NMR spectra of a variety of samples acquired using cross-polarization and high power proton decoupling. Among the samples studied were: hexamethylbenzene, tyrosine, lignin and humic acid. And quadrupolar nuclei ^{79}Br in the samples KBr and NaBr + KBr.

Introdução

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em sólidos apresenta espectros constituídos por linhas muito largas que podem atingir até centenas de KHz. Estes alargamentos de linha resultam das interações que os vários núcleos, presentes na constituição dos sólidos, experimentam com suas vizinhanças. Estas interações, que não se revelam nos espectros de líquidos, contêm informações de caráter estrutural e dinâmico muito úteis sobre a amostra em análise. Tais interações são: o deslocamento químico, a dipolar magnética e a quadrupolar elétrica, que estudaremos nos capítulos 1 e 2.

Nosso objetivo é conseguir espectros que apresentem linhas estreitas, resultando em um espectro de alta resolução, o que implica na eliminação das componentes anisotrópicas dessas interações. Isto é possível através de técnicas especiais, que apresentaremos nos capítulos 3 e 4.

As componentes anisotrópicas das interações possuem uma dependência geométrica com o termo $3\cos^2\theta-1$, assim, para eliminarmos tais componentes, levamos este termo promediar-se a zero. Isto é possível através da técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, que consiste em girar a amostra em torno de um eixo que está inclinado de $54,74^\circ$ com relação ao campo externo aplicado.

Esta técnica exige que a frequência de rotação da amostra não seja inferior à largura da banda para a amostra estática. No entanto, existem situações onde o núcleo em observação interage com o meio através da interação quadrupolar elétrica, interação dipolar magnética com núcleos abundantes e de alto fator giromagnético, e interação de deslocamento químico para altos campos magnéticos, onde a largura espectral para a amostra estática é tão grande que se torna praticamente impossível girar a amostra em frequências tão altas. Nestes casos, ao invés de destruímos as componentes anisotrópicas destas interações, introduzimos apenas uma modulação nas mesmas, o que resulta no aparecimento de **ecos rotacionais** nos

sinais ou das **bandas laterais** nos espectros adquiridos, como poderemos verificar no capítulo 4.

Nessas situações é que encontramos motivação para a técnica proposta nesta dissertação, que consiste em obter espectros livres das bandas laterais sem a necessidade de atingir altas frequências de rotação.

O princípio da nova técnica proposta é bastante simples e consiste na soma de um grande número de FIDs adquiridos enquanto a frequência de rotação da amostra varia dentro de um determinado intervalo. Depois de um grande número de aquisições, que normalmente são usados para aumentar a sensibilidade, os ecos rotacionais não mais aparecem no FID resultante, cuja transformada de Fourier mostra um espectro livre de bandas laterais. Esta técnica, que denominamos VIABLE, do inglês *variable-low-speed sideband suppression*, é apresentada no capítulo 5. Apesar de VIABLE apresentar grande simplicidade em eliminar as bandas laterais dos espectros de sólidos, é necessário um bom conhecimento prévio da técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, bem como seu efeito no comportamento das várias interações existentes nas amostras, e essas condições são apresentadas nos quatros capítulos iniciais.

No capítulo 6, descrevemos a instrumentação necessária para a realização da técnica VIABLE e mostramos também a caracterização do novo sistema de rotação com frequência variável.

Por fim, no capítulo 7, apresentamos os resultados da técnica aplicada a várias amostras distintas como: o hexametilbenzeno, a tirosina, a lignina e o ácido húmico, onde observamos o núcleo ^{13}C , e também nas amostras KBr e a mistura NaBr + KBr, onde observamos o núcleo quadrupolar ^{79}Br .

Capítulo 1

Interação de Spin Nuclear.

A Hamiltoniana de spin nuclear consiste de termos que descrevem diferentes interações físicas do spin. Estes termos estão relacionados com as propriedades físicas da amostra, bem como com as condições experimentais, e por isso, determina a posição e a forma da linha espectral.

A Hamiltoniana de spin nuclear total que descreve as várias interações pode ser decomposta em uma soma de várias parcelas correspondentes as diversas interações (Haeberlen [1]):

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{DQ} + H_D + H_Q \quad (1.1)$$

A seguir, apresentamos, resumidamente, o significado de cada termo:

- H_Z a Hamiltoniana Zeeman, que consiste do acoplamento do spin nuclear com o campo magnético externo estático, é dada por:

$$H_z = -\hbar \sum_i \mu^i H_0 = -\hbar^2 H_0 \sum_n \gamma_n^i I_z^i = -\hbar^2 \sum_n \omega_n^i I_z^i \quad (1.2)$$

onde, μ^i e γ_n^i são respectivamente, o momento magnético e o fator giromagnético do i-ésimo núcleo. A soma sobre i cobre todos os núcleos da amostra, e $\omega_n^i = \gamma_n^i H_0$.

- H_{RF} a Hamiltoniana de Rádio-Frequência (RF), que trata do acoplamento do spin nuclear com o campo de RF, $B_{RF} = H_1(t) \cos[\omega t + \varphi(t)]$, é explicitada por:

$$H_{RF} = -\hbar H_1(t) \cos[\omega t - \varphi(t)] \sum_i \gamma_n^i I_x^i \quad (1.3)$$

- H_{DQ} a Hamiltoniana de Deslocamento Químico, que descreve o acoplamento do spin nuclear com o campo magnético originado pelo movimento dos elétrons sob a ação do campo magnético externo, é dada por:

$$H_{DQ} = \hbar \sum_i \gamma_n^i I^i \cdot \tilde{\sigma}^i \cdot H_0 \quad (1.4)$$

onde, $\tilde{\sigma}^i H_0$ é o campo magnético induzido pelos elétrons no sítio do i -ésimo núcleo devido a presença do campo magnético externo H_0 , e I , é o número quântico nuclear de spin.

- H_D a Hamiltoniana Dipolar Magnética, expressa o acoplamento entre os spins nucleares através de seus momentos dipolares magnéticos, é expressa na seguinte equação:

$$H_D = \sum_{i < k} (-2\gamma_n^i \gamma_n^k \hbar^2) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_\alpha^i \cdot \tilde{D}_{\alpha\beta}^{ik} \cdot I_\beta^k \quad (1.5)$$

- H_Q a Hamiltoniana Quadrupolar Elétrica, expressa o acoplamento do momento de quadrupólo elétrico com o gradiente de campo elétrico presente na amostra, é dada por:

$$H_Q = \sum_i \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i - 1)} I^i \cdot \tilde{V}^i \cdot I^i \quad (1.6)$$

As duas primeiras Hamiltonianas (H_Z e H_{RF}), dependem de fatores externos, por isso, são denominadas Hamiltonianas externas, as demais (H_{DQ} , H_D e H_Q) são denominadas de Hamiltonianas internas, que estudaremos com maiores detalhes, por serem interações presentes nas amostras estudadas nessa dissertação e por terem significativa importância na técnica proposta neste trabalho.

1.1. Expressão Geral das Hamiltonianas Internas.

Podemos observar que as Hamiltonianas internas apresentam uma expressão geral dada por:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_\alpha^\lambda \cdot R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot A_\beta^\lambda \quad (1.7)$$

onde, λ representa uma das possíveis interações, C^λ depende somente das constantes fundamentais ($\hbar, e$) e das propriedades dos números atômicos (I, γ, Q), I_α^λ é sempre um vetor

spin nuclear e A_β^λ pode ser o mesmo vetor spin nuclear ($\lambda = Q$), ou um outro spin nuclear ($\lambda = D$), ou ainda, o campo magnético externo ($\lambda = DQ$).

Pela definição de tensores, apresentada no apêndice B, encontramos uma expressão geral das Hamiltonianas em termos do produto de dois tensores de segunda ordem. Dessa maneira, podemos representar separadamente, a dependência geométrica, e a dependência de spin das interações, sendo que $R_{\alpha\beta}^\lambda$ dá a dependência geométrica e o produto diádico formado pelos vetores I_α^λ e A_β^λ , que constrói o tensor $T_{\beta\alpha}^\lambda$, o qual expressa a dependência de spin. Temos, então, a Hamiltoniana escrita na forma:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot T_{\beta\alpha}^\lambda \quad (1.8)$$

O tensor $R_{\alpha\beta}^\lambda$, que caracteriza a interação, é um tensor, simétrico, de segunda ordem, que apresenta nove componentes. Porém, podemos trabalhar em um sistema de coordenadas que o torna diagonal. Denominamos esse sistema como Sistema de Eixos Principais ou simplesmente SEPs. As componentes do tensor $R_{\alpha\beta}^\lambda$ nesse sistema são R_{xx} , R_{yy} e R_{zz} . Podemos, ainda, introduzir três novos parâmetros para representá-lo, sendo estes dados por:

$$\bar{R} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{R}) \quad \delta = R_{zz} - \bar{R} \quad \eta = \frac{R_{yy} - R_{xx}}{\delta} \quad (1.9)$$

os quais, expressam características importantes do tensor, onde $\bar{R}$ é o traço, δ é o fator de anisotropia e η é o parâmetro de assimetria.

Assim, para levarmos um tensor de uma sistema de eixos coordenados a outro, é mais conveniente que os tensores sejam expressos na forma esférica. Essa representação esférica torna-se útil também porque todas as técnicas usadas para promediação seletiva de algumas interações em RMN, envolve a rotação das Hamiltonianas internas. Essa transformação de tensores cartesianos para tensores esféricos está expressa no apêndice B. Nesta nova representação, as Hamiltonas passam a ser dadas da seguinte forma:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_m (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{l,m}^\lambda \quad (1.10)$$

onde $R_{l,-m}^\lambda$ provém de $R_{\alpha\beta}^\lambda$ e $T_{l,m}^\lambda$ provém de $T_{\beta\alpha}^\lambda$.

Escrevemos agora o tensor $R_{l,-m}^\lambda$ no sistema de laboratório, que iremos chamar de SLAB, através das matrizes de rotação de Wigner (apêndice A).

$$R_{l,m}^\lambda = \sum_{m'} D_{m',m}^l(\alpha^\lambda, \beta^\lambda, \gamma^\lambda) \rho_{l,m'}^\lambda \quad (1.11)$$

onde, (α, β, γ) são os ângulos de Euler, definidos no apêndice A.

A expressão final para a Hamiltoniana no SLAB em termos do SEPs torna-se, portanto:

$$H_\lambda = \gamma_n \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m T_{l,m}^\lambda \sum_{m'} D_{m',-m}^l \rho_{l,m'}^\lambda \quad (1.12)$$

1.2. Hamiltoniana de Deslocamento Químico.

Podemos verificar em um experimento de RMN, que a frequência de ressonância de um núcleo será diferente, a medida que este seja envolvido por uma nuvem eletrônica diferente. A origem desse deslocamento da frequência reside basicamente na interação entre o campo magnético externo e o movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo. Na ausência de campos externos, o campo magnético produzido pelos elétrons na posição do núcleo é nulo; entretanto, ao ser aplicado um campo magnético $\mathbf{H}_0$, ocorre uma modificação no movimento orbital dos elétrons, em virtude de sua precessão em torno de tal campo, levando ao surgimento de "correntes elétricas", as quais produzem um campo magnético extra $\mathbf{H}_d$, que tende a se opor ao campo aplicado (Lei de Lenz). Por outro lado, o campo aplicado $\mathbf{H}_0$ polariza as camadas eletrônicas ao redor do núcleo, levando à produção de um outro campo magnético $\mathbf{H}_p$, que é proporcional a $\mathbf{H}_0$. Assim, o campo total visto pelo núcleo será:

$$H = H_0 + H_d + H_p \quad (1.13)$$

ou

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad (1.14)$$

onde, σ é o deslocamento da frequência relativo ao núcleo sem a presença de nuvens eletrônicas. Este deslocamento depende da distribuição dos elétrons em torno do núcleo e,

naturalmente, tem diferentes valores em diferentes compostos químicos, daí seu nome de deslocamento químico.

A dependência de σ com a orientação da nuvem eletrônica em relação à $\mathbf{H}_0$, confere à σ um caráter tensorial, o que nos permite escrever a Hamiltoniana de Deslocamento Químico da seguinte forma:

$$H_{DQ} = \gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \tilde{\sigma} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (1.15)$$

$\tilde{\sigma}$, é um tensor cartesiano de segunda ordem, denominado tensor de deslocamento químico, que possui nove componentes no SLAB. Podemos então, expressar a Hamiltoniana como (Gil [3]):

$$H_{DQ} = \gamma \hbar \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{0x} \\ H_{0y} \\ H_{0z} \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

para $\mathbf{H} = (0, 0, H_0)$, ficamos com:

$$H_{DQ} = (\sigma_{xx} I_x + \sigma_{yy} I_y + \sigma_{zz} I_z) H_0 \quad (1.17)$$

Ilustramos o significado dessa Hamiltoniana, considerando uma nuvem eletrônica de simetria esférica e que, na presença de um campo externo produz um campo magnético induzido, $\mathbf{h}_I$, que faz um ângulo θ com relação ao campo aplicado, veja figura 1.1. As componentes do campo magnético induzido $\mathbf{h}_I$ são dadas pelas componentes do tensor deslocamento químico no SLAB.

Figura 1.1 - Componentes do campo magnético induzido $\mathbf{h}_I$ devido à um campo externo $\mathbf{H}_0$ aplicado na direção z .

Na figura 1.1, observamos as componentes do campo induzido $\mathbf{h}_I$ devido a um campo externo aplicado na direção z . Caso o campo externo fosse aplicado em uma direção qualquer, de forma a possuir componentes nas direções x , y e z , cada uma dessas componentes produziria três outras componentes do campo induzido, e a Hamiltoniana expressa na equação (1.17) possuiria os nove termos.

Somente a componente $\sigma_{zz}H_{0z}$ de $\mathbf{h}_I$ é relevante para experimentos de espectroscopia, por estar na direção do campo aplicado (trata-se da componente que produz perturbação à Hamiltoniana Zeeman, como veremos no capítulo 2). Quando consideramos apenas a componente na direção z , do campo induzido, estamos tomando o termo secular da Hamiltoniana, que é equivalente a fazer $m = 0$ na equação (1.10). Temos então:

$$H_{DQ} = \gamma \hbar H_0 \sigma_{zz} I_z \quad (1.18)$$

e expressando o tensor no SEPs (onde as componentes são denotadas por: $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$). O sistema de eixos principais para a interação de Deslocamento Químico está determinado para σ_{33} paralelo ao campo induzido e σ_{11} e σ_{22} perpendiculares à este campo:

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{2}\delta[3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi] \quad (1.19)$$

$$\text{para } \bar{\sigma} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}, \delta = \sigma_{33} - \bar{\sigma} \text{ e } \eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\delta}.$$

1.3. Hamiltoniana Dipolar.

Lembramos que, a energia clássica de interação entre dois núcleos, 1 e 2, com momentos de dipolo magnético, μ_1 e μ_2 , respectivamente, é dada por (Abragam [2]):

$$E = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{r_{12}^5} \quad (1.20)$$

onde, r_{12} é o vetor que liga μ_1 a μ_2 , veja figura 1.2.

(a)

Figura 1.2 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolo magnético μ_1 e μ_2 , na presença de um campo externo H_0 .

A Hamiltoniana Dipolar pode ser escrita tratando-se os vetores clássicos μ_1 e μ_2 como operadores quânticos, ou seja, $\mu_i = \gamma_i \hbar I_i$. A expressão para a Hamiltoniana dipolar torna-se:

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} \left[I_1 \cdot I_2 - 3 \frac{(I_1 \cdot r)(I_2 \cdot r)}{r_{12}^2} \right] \quad (1.21)$$

Ao expandirmos o produto escalar, podemos escrever a Hamiltoniana na forma matricial (Slichter [4]):

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} \begin{bmatrix} I_{1x} & I_{1y} & I_{1z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r^2 - 3x^2 & 3xy & 3xz \\ 3yx & r^2 - 3y^2 & 3yz \\ 3zx & 3zy & r^2 - 3z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{2x} \\ I_{2y} \\ I_{2z} \end{bmatrix} \quad (1.22)$$

sendo, x , y e z as componentes do vetor internuclear. Temos agora, condições de escrever a Hamiltoniana na forma do produto de tensores:

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^5} I_1 \cdot \tilde{D} \cdot I_2 \quad (1.23)$$

onde $\tilde{D}$ é o tensor cartesiano de segunda ordem denominado tensor de acoplamento dipolar. Notamos na expressão para o tensor de acoplamento dipolar, equação (1.22), que ele torna-se diagonal para $xy = xz = yz = 0$, ou seja, quando r está ao longo de algum eixo coordenado. Escolhemos então, o Sistema de Eixos Principais para a interação Dipolar, aquele em que r aponta na direção de z .

Escrevendo-se a equação (1.23) na forma generalizada dos tensores esféricos irredutíveis, temos:

$$H_D = \gamma \gamma_2 \hbar^2 \sum_m (-1)^m R_{2,-m}^D T_{2,m}^D \quad (1.24)$$

onde, nesse caso, $T_{2,m}^D$ representa o produto diádico entre I_1 e I_2 e $R_{2,-m}^D$ o tensor de acoplamento dipolar.

Expressamos esses dois tensores no SEPs, utilizando-se as matrizes de Wigner, apêndice A, para os tensores $R_{2,-m}^D$, e a tabela de bases dos tensores irredutíveis, apêndice B, para os tensores $T_{2,m}^D$. Assim, a Hamiltoniana Dipolar é expressa na forma conhecida por alfabeto dipolar:

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (1.25)$$

cujos termos do alfabeto são dados por:

$$A = (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} I_{2z} \quad (1.25-a)$$

$$B = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (I_{1z} I_{2z} - I_1 \cdot I_2) \quad (1.25-b)$$

$$C = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} (I_{1z} I_{2+} + I_{1+} I_{2z}) \quad (1.25-c)$$

$$D = C^* = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} (I_{1z} I_{2-} + I_{1-} I_{2z}) \quad (1.25-d)$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{-i2\varphi} I_{1+} I_{2+} \quad (1.25-e)$$

$$F = E^* = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{i2\varphi} I_{1-} I_{2-} \quad (1.25-f)$$

Notemos que cada um dos termos de A a F contém um fator de spin e um fator geométrico, sendo que este último se anula para todos os seis termos em um líquido, devido ao movimento isotrópico das moléculas, seja através da anulação em média das exponenciais em φ , seja através da anulação em média do termo $(1 - 3 \cos^2 \theta)$. Assim, a interação dipolar, analogamente ao deslocamento químico anisotrópico, tem efeito nulo sobre os espectros de RMN de amostras líquidas, no que diz respeito as posições das linhas isotrópicas. Em um

sólido, poderemos verificar no capítulo 2, a contribuição da interação dipolar magnética está no alargamento da linha devido ao surgimento do dubleto de Pake, cuja separação depende da orientação do vetor internuclear $\mathbf{r}$ com relação ao campo $\mathbf{H}_0$.

1.4. Hamiltoniana Quadrupolar.

A energia de interação entre o momento de quadrupólo elétrico Q_{ij} , existente em núcleos com spin $> 1/2$, com o gradiente de campo elétrico V_{ij} , é dada por (Slichter [4]):

$$U = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \quad (1.26)$$

onde,

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left[\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad (1.27)$$

A Hamiltoniana é então escrita na forma:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad (1.28)$$

que podemos expressar em termos do produto de tensores:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \mathbf{I} \cdot \tilde{\mathbf{V}} \cdot \mathbf{I} \quad (1.29)$$

e na forma generalizada dos tensores esféricos irredutíveis, será dada por:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_m (-1)^m V_{2,-m} T_{2,m} \quad (1.30)$$

onde, $T_{2,m}$ é o produto diádico dos spins nucleares I_s , e $V_{2,-m}$ é o tensor gradiente de campo elétrico.

Trabalhamos no SEPs, onde o tensor gradiente de campo elétrico torna-se diagonal, possuindo apenas as três componentes: V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} . No entanto, essas componentes estão relacionadas por $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ (sendo o traço do tensor invariante sob

rotações dos eixos coordenados), assim, apenas dois parâmetros são suficientes para especificar o tensor gradiente de campo elétrico no seu SEPs:

$$eq = V_{zz} \quad \eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (1.31)$$

Escrevemos as componentes de V no SEPs como, v_{2m} , que em termos dos novos parâmetros são:

$$v_{20} = \frac{1}{2}eq \quad v_{2,\pm 1} = 0 \quad v_{2,\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}eq\eta \quad (1.32)$$

Para levarmos o tensor V ao sistema SEPs, utilizamos, novamente, as matrizes de Wigner (apêndice A):

$$V_{2m} = \sum_{m'} D_{m'm}^2(\alpha, \beta, \gamma) v_{2,m'} \quad (1.33)$$

e a expressão para a Hamiltoniana em termos da equação (1.33), será:

$$H_Q = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2}(3I_z^2 - I^2)V_{20} + \frac{\sqrt{6}}{4}(I_z I_+ + I_+ I_z)V_{2,-1} \right. \\ \left. - \frac{\sqrt{6}}{4}(I_z I_- + I_- I_z)V_{2,+1} + \frac{\sqrt{6}}{4}I_+^2 V_{2,-2} + \frac{\sqrt{6}}{4}I_-^2 V_{2,+2} \right\} \quad (1.34)$$

Referências Bibliográficas do capítulo 1

- [1] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids*, USA, Academic Press, Inc, 1976.
- [2] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetic*, England, Oxford University Press, 1986.
- [3] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [4] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Germany, Springer-Verlag, 1990.

Capítulo 2.

Manifestações das Hamiltonianas Internas sobre os espectros de RMN.

Quando estudamos um espectro de RMN estamos observando linhas posicionadas nas frequências de transições permitidas entre os níveis de energia encontrados no sistema. Essas frequências são conhecidas como frequências de Larmor e as energias são os autovalores das Hamiltonianas.

Em primeiro lugar, vamos introduzir, conceitualmente, como devem ser as formas dos espectros de pó para as interações de Deslocamento Químico e Dipolar Magnética. O caso da interação Quadrupolar Elétrica não é trivial obter uma ilustração de seu espectro, portanto, este somente será determinado através do formalismo sobre o cálculo dos espectros de pó, que será apresentado na seção 2.1.

Deslocamento Químico.

Para observarmos o efeito da interação de Deslocamento Químico no sistema, vamos considerar uma amostra hipotética. Nessa amostra, as nuvens eletrônicas assumem a forma de uma espira circular, de maneira a produzirem campos induzidos, quando na presença de um campo magnético externo (Lei de Lenz), e, ainda, consideremos que essas espiras estejam orientadas todas na mesma direção com relação ao campo aplicado, de forma que todos os campos induzidos apontem numa mesma direção. Em nossa amostra hipotética, os núcleos encontram-se no centro das espiras, veja figura 2.1.

Figura 2.1 - Representação da amostra hipotética, onde todas as nuvens eletrônicas (espiras), estão em uma mesma direção com relação à H_0 . Desta forma, todos os campos induzidos h_I estarão em uma mesma direção com relação H_0 .

Observamos, que o campo local, visto pelo núcleo, na direção do campo aplicado, será dado por:

$$H_{local} = H_0 - h_I \cos \theta \quad (2.1)$$

onde, o sinal (-) indica a direção do campo induzido, pela Lei de Lenz e, θ é o ângulo entre o campo externo H_0 e o campo induzido h_I .

Dependendo da orientação da nuvem eletrônica com relação ao campo H_0 , o deslocamento provocado na posição da frequência de Larmor será máximo quando $\theta = 0^\circ$, pois, todo o campo induzido será subtraído do campo externo e, por outro lado, não teremos deslocamento na frequência quando $\theta = 90^\circ$, pois nenhum campo será induzido na nuvem eletrônica.

Figura 2.2 - (a) Lei de Lenz que dá o campo induzido na espira e sua influência no campo magnético local visto pelo núcleo; (b) dependência da posição da linha com a orientação da nuvem eletrônica (espira).

Na figura 2.2, ilustramos a Lei de Lenz que dá o campo induzido (a) e o respectivo deslocamento na frequência (b). Observamos também o deslocamento químico isotrópico σ_{iso} , que numa amostra sólida corresponde à média temporal das orientações das nuvens.

Temos agora, condições de visualizar o espectro de uma amostra policristalina, onde, encontramos todas as orientações possíveis para as nuvens eletrônicas. Dessa forma, teremos uma distribuição contínua de linhas no intervalo de frequência dado por $\theta = [0^\circ, 90^\circ]$. Porém, a contribuição do número de nuvens que leva à uma determinada frequência é diferente para cada ângulo θ .

Sendo as nuvens eletrônicas consideradas como espiras de simetria axial, vamos distribuí-las sobre a superfície de uma esfera, de forma que o vetor área (direção do campo magnético induzido) faça um ângulo θ com o campo externo. Quando $\theta = 0^\circ$, teremos um número menor de espiras, isto nos diz que há menos campos induzido contribuindo para o

máximo deslocamento na frequência. Por outro lado, há um maior número de espiras na posição de $\theta = 90^\circ$, conseqüentemente, temos um número maior de campos induzidos contribuindo para a posição da linha nesse deslocamento da frequência.

Assim, a forma para o espectro de uma amostra policristalina, com a perturbação da interação de Deslocamento Químico, para o caso de simetria axial das espiras (que corresponderá ao caso do tensor deslocamento químico axialmente simétrico, seção 2.3), é dada por:

Figura 2.3 - Espectro para a interação de deslocamento químico de uma amostra policristalina, correspondente ao caso de simetria axial, onde encontramos todas as orientações possíveis de θ . A intensidade decresce conforme θ aproxima-se de 0° devido à diminuição do número de espiras (nuvens eletrônicas) envolvendo os núcleos atômicos com esta direção.

Interação Dipolar Magnética.

Vamos agora considerar o caso da interação Dipolar Magnética tomando como exemplo a interação entre os núcleos ^{13}C e ^1H (esta escolha deve-se apenas por ser uma das interações mais comuns, poderíamos tratar com quaisquer núcleos de $\text{spin}=1/2$, podendo inclusive serem núcleos iguais). Para ilustrar a perturbação causada por essa interação, vamos novamente tomar como exemplo uma amostra hipotética, onde, todos os vetores internucleares possuem o mesmo módulo e estão em uma mesma direção com relação ao campo $\mathbf{H}_0$, formando um ângulo θ .

O núcleo do Hidrogênio possui $\text{spin } 1/2$, portanto, ele tem duas situações de spin, sendo, uma de spin alto e outra de spin baixo. Cada uma dessas orientações do spin provocará um campo local que será somado e subtraído ao campo externo, provocando um deslocamento

na frequência de Larmor do ^{13}C , para a direita e para a esquerda, resultando no dubleto de Pake, figura 2.4.

Figura 2.4 - (a) Campo local produzido pelo ^1H sobre o ^{13}C , mostrando a dependência com o ângulo θ , (b) Posição das linhas espectrais devido às duas situações de spin do ^1H , que provoca o aparecimento do dubleto de Pake.

Para a interação Dipolar Magnética, observamos que, o espaçamento entre as linhas do dubleto depende da orientação do vetor internuclear com relação ao campo externo. A dependência do campo local com o ângulo θ é dada por:

$$H_{\text{local}} = H_0 \pm \frac{\mu}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.2)$$

Desta forma, podemos verificar que, a maior separação entre as linhas ocorrerá quando $\theta = 0^\circ$. É interessante notar que, quando θ assumir o valor de $54,74^\circ$, que anula o termo $(3 \cos^2 \theta - 1)$, as duas linhas irão se sobrepor. Esta situação é justamente a condição de ângulo mágico, que discutiremos com detalhes no capítulo 4. A dependência da posição das linhas com θ está ilustrada na figura 2.5.

Figura 2.5 - (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo aplicado; (b) Posições das linhas do dubleto dependentes da orientação do vetor internuclear.

Se observarmos a dependência de apenas uma das linhas em uma amostra policristalina encontramos todas as orientações possíveis para θ , e o espectro nesse caso, assume a forma similar à do Deslocamento Químico, ilustrada na figura 2.3.

Para a outra linha, a forma espectral será a mesma, porém, invertida, resultando no seguinte espectro característico da interação dipolar:

Figura 2.6 - Espectro para a interação Dipolar de uma amostra policristalina.

No caso de amostras líquidas, não observamos as formas de linha apresentadas acima. Isto porque, nessas amostras, os termos anisotrópicos das interações são promediados a zero devido ao movimento aleatório dos eixos principais das interações e, por conseguinte, contribuem na formação do espectro. Desta forma, a única componente da Hamiltoniana que contribui para a formação do espectro é a componente associada com o traço do tensor, a qual se anula para as interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica e assume um valor diferente de zero para o deslocamento químico ao qual denominamos deslocamento químico isotrópico.

Estudaremos agora o formalismo para obtenção das formas de linha de amostras sólidas para as interações discutidas acima.

2.1. Forma do espectro para uma amostra policristalina.

A dependência orientacional da frequência de Larmor, para uma interação qualquer, em termos da orientação dos eixos principais é dada por (Haeberlen [2]):

$$\omega^{\text{sec}} = \omega_0 \delta \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right] \quad (2.3)$$

No caso de uma amostra policristalina, encontramos todas as orientações possíveis e, igualmente prováveis, de θ e φ , determinando a forma alargada dos espectros, como apresenta as figuras (2.3) e (2.6). A esta forma de espectro denominamos "espectro de pó".

Simetria Axial.

Tratando-se, inicialmente, o caso de simetria axial, ou seja, $\eta=0$, podemos graficar a dependência orientacional da posição da linha $\omega = \omega(\theta, \varphi)$, que nos fornecerá uma distribuição uniforme de pontos, sendo cada ponto correspondente à um intervalo (θ, φ) .

Se tomarmos sobre a superfície de uma esfera, uma curva para θ constante, o que corresponde à um mesmo valor de ω , variando-se sobre φ e, somando todos esses valores, obtemos a intensidade $I(\omega)$ do espectro para uma determinada frequência ω , figura 2.7.

Figura 2.7 - Projeção estereográfica de curvas com ω constante, quando o tensor que caracteriza a interação é axialmente simétrico, ou seja, $\eta = 0$ (Haeberlen [2]). Na figura ϑ corresponde à θ do texto.

Tratando-se de uma distribuição uniforme de pontos, a intensidade $I(\omega)$ do espectro quando integrada em um intervalo de ω_a a ω_b será proporcional à área sobre a esfera compreendida entre as curvas $\omega = \omega_a$ e $\omega = \omega_b$, que equacionamos da seguinte forma:

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = N \int d\Omega \quad (2.4)$$

onde, N é um fator de normalização dado por $\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega = 1$.

Integramos apenas para um octante, pois, é semelhante para os demais. Assim, a equação (2.4) torna-se:

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d(-\cos \theta) \quad (2.5)$$

A fim de igualarmos os integrandos em (2.5), devemos exprimir θ em função de ω sendo, para $\eta=0$, a equação (2.5) dada por:

$$\omega = \omega_0 \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (2.6)$$

Ao exprimirmos $\theta = \theta(\omega)$, devemos observar se esta é uma função inversível e, então, somar todas as contribuições para a integral em θ , e utilizar a função inversa para cada intervalo. Escrevemos:

$$\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{2\omega}{\omega_0 \delta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

portanto, a equação (2.5) torna-se:

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \frac{1}{\sqrt{3}\omega_0 \delta} \int_{\omega_a}^{\omega_b} \frac{d\omega}{\left[1 + \frac{2\omega}{\omega_0 \delta} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.8)$$

Finalmente, temos a expressão para o espectro:

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{3}\omega_0 \delta} \frac{1}{\left[1 + \frac{2\omega}{\omega_0 \delta} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.9)$$

para $-\frac{\omega_0 \delta}{2} < \omega \leq \omega_0 \delta$, e que representamos na figura abaixo:

Figura 2.8 - Espectro de pó no caso de um tensor axialmente simétrico (Moretto [3]). Na figura as letras a, b e c corresponde aos índices indicativos dos SEPs, que adotamos, no capítulo 1, como 1, 2 e 3, respectivamente.

Através da análise da figura 2.8, podemos determinar o valor de δ em 2.8(a), conseqüentemente podemos determinar três componentes do tensor, dadas pelas descontinuidades da função que define o espectro (2.8(b)). Porém, nenhuma informação sobre a orientação do sistema de eixos principais pode ser obtida.

Simetria Não-Axial.

Passamos agora a estudar o caso de tensores assimétricos, isto é, $\eta \neq 0$. Neste caso a dependência orientacional de ω é dada pela equação (2.3), e torna-se conveniente introduzirmos a variável $x = -\cos \theta$. Assim, a equação (2.3) ficará da forma:

$$\omega = \omega_0 \delta \left[\frac{1}{2}(3x^2 - 1) + \frac{1}{2}\eta(1 - x^2) \cos 2\varphi \right] \quad (2.10)$$

cuja projeção estereográfica é vista na figura 2.9.

Figura 2.9 - Projeção estereográfica quando o tensor que caracteriza a interação não é axialmente simétrico, isto é, $\eta \neq 0$ (Haeberlen [2]). Na figura ϑ corresponde a θ do texto.

Consequentemente, a equação (2.5) assume a forma:

$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_{\omega=\omega_a}^{\omega=\omega_b} dx \int_{\varphi_a}^{\varphi_b} d\varphi \quad (2.11)$$

Escrevendo-se x em função de ω para igualarmos os integrandos, ficamos com:

$$I(\omega) = \frac{2}{\pi \omega_0 \delta} \int_{\varphi_a}^{\varphi_b} \left[(3 - \eta \cos 2\varphi) \left(\frac{2\omega}{\omega_0 \delta} + 1 - \eta \cos 2\varphi \right) \right]^{\frac{1}{2}} d\varphi \quad (2.12)$$

Para realizarmos a integração em φ , escolhemos o octante esquerdo da projeção estereográfica contido na figura 2.9:

$$\text{i) } \omega_b \leq \omega \leq \omega_0 \delta \rightarrow \varphi_a = 0 \quad ; \quad \varphi_b = \frac{\pi}{2} \quad (2.13)$$

$$\text{ii) } \omega_a \leq \omega \leq \omega_b \rightarrow \varphi_a = \frac{1}{2} \arccos \left[\frac{1}{\eta} \left(1 + \frac{2\omega}{\omega_0 \delta} \right) \right] \quad ; \quad \varphi_b = \frac{\pi}{2} \quad (2.14)$$

Novamente introduzimos uma variável $z = \cos 2\varphi$ e a equação (2.14) torna-se:

$$I(\omega) = \frac{1}{\omega_0 \delta \pi \eta} \int_{z_a}^{z_b} \frac{dz}{\left[(1-z^2) \left(\frac{3}{\eta} - z \right) \left\{ \left(\frac{1}{\eta} \right) \left[\left(\frac{2\omega}{\omega_0 \delta} \right) + 1 \right] - z \right\} \right]} \quad (2.15)$$

onde, os limites z_a e z_b , são dados por:

$$\text{caso (i) } z_a = 1 \quad ; \quad z_b = -1 \quad (2.16)$$

$$\text{caso (ii) } z_a = \frac{1}{\eta} \left(\frac{2\omega}{\omega_0 \delta} + 1 \right) \quad ; \quad z_b = -1 \quad (2.17)$$

Na equação (2.15), a integral está tabelada, portanto, a expressão para o espectro de deslocamento químico com o tensor assimétrico será:

Para o caso (i):

$$I(\omega) = \pi^{-1} \left[(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1) \right]^{-\frac{1}{2}} K \left\{ \arcsen \left[\frac{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.18)$$

Para o caso (ii):

$$I(\omega) = \pi^{-1} \left[(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1) \right]^{-\frac{1}{2}} K \left\{ \arcsen \left[\frac{(\omega_3 - \omega_2)(\omega - \omega_1)}{(\omega_3 - \omega)(\omega_2 - \omega_1)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.19)$$

Figura 2.10 - Espectro de pó quando o tensor não é axialmente simétrico (Moretto [3]).

Antes de iniciarmos a determinação dos espectros de pó para as interações de Deslocamento Químico, Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica nos espectros de RMN, vamos, estudar o espectro sem a presença destas interações, ou seja, vamos determinar os espectros Zeeman.

2.2. Efeito Zeeman.

A Hamiltoniana total para o sistema não perturbado é dada somente pela interação Zeeman (Cohen-Tannoudji [1]):

$$H = H_z \quad (2.20)$$

cujos autovalores, calculados em um sistema que diagonaliza H_z , isto é, no sistema de laboratório (SLAB), são dados por:

$$E_m^{(0)} = -\gamma \hbar H_0 m \quad (2.21)$$

onde, $m = -I, \dots, +I$, e sendo a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$, podemos escrever:

$$E_m^{(0)} = -\hbar \omega_0 m \quad (2.22)$$

Desta última equação vemos, que existem $2I+1$ níveis de energias igualmente espaçados de $\hbar \omega_0$.

As transições entre esses níveis podem ser induzidas por um campo de RF transversal à H_0 . A regra de seleção para tais transições são $\Delta m = \pm 1$ de modo que, o espectro de RMN, do sistema não perturbado, mostra uma única linha posicionada em ω_0 , composta por $2I$ componentes superpostas.

Os níveis de energias para esse sistema, bem como o espectro formado, são vistos na figura 2.11.

Figura 2.11 - (a) Níveis de energias Zeeman para um sistema sem perturbação; (b) Posição da linha espectral correspondente as $2I$ transições ω_0 .

2.3. Espectros produzidos pela Interação de Deslocamento Químico.

Para determinarmos o efeito dessa interação, consideramos a Hamiltoniana

$$H = H_Z + H_{DQ} \quad (2.23)$$

como vimos no capítulo 1, somente o termo $\sigma_{zz}I_z$ provocará perturbação em H_Z , devido à sua orientação na direção do campo externo, e verifica-se também que o efeito das demais componente desprezadas é de segunda ordem. A Hamiltoniana total torna-se:

$$H = -\omega_0 \hbar (1 - \sigma_{zz}) I_z \quad (2.24)$$

Esta equação nos mostra que o efeito da interação de Deslocamento Químico é simplesmente deslocar a frequência de ressonância de um valor ω_0 para $(1 - \sigma_{zz})\omega_0$.

Podemos mostrar esse deslocamento determinando-se os níveis de energia e as frequências de transições permitidas. Para isso consideramos um sistema de dois níveis, representados por $|+\rangle$ e $|-\rangle$, para os casos $I_z = 1/2$ e $I_z = -1/2$, respectivamente.

Os autovalores para o Hamiltoniano perturbado calculados em primeira ordem são dados por (Cohen-Tannoudji [1]):

$$E_+^{(1)} = -\frac{1}{2}\omega_0 \hbar (1 - \sigma_{zz}) \quad (2.25)$$

$$E_-^{(1)} = \frac{1}{2} \omega_0 \hbar (1 - \sigma_{zz}) \quad (2.26)$$

Os níveis de energia para o Hamiltoniano não perturbado, e com a perturbação da interação de Deslocamento Químico estão apresentados na figura 2.12, onde consideramos σ_{zz} para uma situação particular de θ e φ constantes.

Figura 2.12 - (a) Níveis de energias para o sistema não perturbado $H = H_z$, (b) Níveis de energia considerando a interação de Deslocamento Químico. Observamos apenas um deslocamento na frequência de ressonância de ω_0 para $(1 - \sigma_{zz}) \omega_0$.

Como vimos em discussões anteriores, o valor de σ_{zz} depende da orientação da nuvem eletrônica com relação ao campo externo. Assim, uma maneira de verificar essa dependência geométrica é escrever σ_{zz} em termos de suas componentes no SEPs, que corresponde à equação (1.19), pág. 6, onde σ_{zz} é dado por:

$$\sigma_{zz} = \sigma_{iso} + \delta \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right] \quad (2.27)$$

dessa forma, a dependência orientacional da frequência de ressonância será dada por:

$$\omega^{sec} = \omega_0 \left\{ \sigma_{iso} + \delta \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right] \right\} \quad (2.28)$$

cujos espectros estão ilustrados nas figuras 2.8 e 2.10, páginas 20 e 22, para os casos em que $\eta=0$ e $\eta \neq 0$, respectivamente.

2.4. Espectros produzidos pela Interação Dipolar Magnética.

A expressão para a Hamiltoniana Dipolar Magnética entre dois núcleos 1 e 2 é dada por:

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^5} I_1 \cdot D \cdot I_2 \quad (2.29)$$

que no SEPs, é expressa em termos do alfabeto dipolar, equação (1.25), pág. 8. Considerando o caso de dois núcleos distintos, tomando o termo secular ficamos, então, com a seguinte expressão para a Hamiltoniana Dipolar:

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^5} (3 \cos^2 \theta - 1) I_{1z} I_{2z} \quad (2.30)$$

Para determinarmos o efeito dessa interação, consideramos a Hamiltoniana:

$$H = H_Z + H_D \quad (2.31)$$

$$H = -\hbar H_0 \left(\gamma_1 I_{1z} + \gamma_2 I_{2z} - \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^5} (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} I_{2z} \right) \quad (2.32)$$

Verificamos que, o efeito dessa interação causa um dubleto na frequência de ressonância, tanto do núcleo 1, quanto do núcleo 2, devido aos possíveis valores assumidos por I_{1z} e I_{2z} ($I_z = \pm 1/2$). E, $\gamma_1 H_0 = \omega_1$ e $\gamma_2 H_0 = \omega_2$, são as frequências de ressonâncias individuais de cada núcleo.

Utilizaremos a mesma representação, $|+\rangle$ e $|-\rangle$, do deslocamento químico.

Os autovalores não perturbados para um sistema de dois níveis são dados por (Cohen-Tannoudji [1]):

$$E_{++}^{(0)} = |++\rangle = -\frac{\hbar}{2} (\omega_1 + \omega_2) \quad (2.33)$$

$$E_{+-}^{(0)} = |+-\rangle = -\frac{\hbar}{2} (\omega_1 - \omega_2) \quad (2.34)$$

$$E_{-+}^{(0)} = |-+\rangle = \frac{\hbar}{2} (\omega_1 - \omega_2) \quad (2.35)$$

$$E_{--}^{(0)} = |--\rangle = \frac{\hbar}{2} (\omega_1 + \omega_2) \quad (2.36)$$

Como estamos tratando o caso da interação Dipolar Magnética heteronuclear, os níveis de energia são não degenerados, o que nos permite calcular a perturbação até primeira ordem, sendo as correções dadas por:

$$E_{m_1 m_2}^{(1)} = \langle m_1 m_2 | H_D | m_1 m_2 \rangle \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} E_{++}^{(1)} &= +\hbar\Omega & E_{+-}^{(1)} &= -\hbar\Omega \\ E_{-+}^{(1)} &= -\hbar\Omega & E_{--}^{(1)} &= +\hbar\Omega \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde, $\Omega = \frac{\hbar\mu_0\gamma_1\gamma_2}{16r_{12}^3} (1 - 3\cos^2\theta)$. Os níveis de energia para esse sistema são apresentados na figura 2.13.

Figura 2.13 - (a) Níveis de energia para um sistema de dois núcleos com spin 1/2; (b) Níveis de energia considerando a interação Dipolar Magnética (Cohen-Tannoudji [1]).

As transições permitidas para os níveis com a perturbação da interação Dipolar Magnética torna-se $\omega_1^{(1)} = \omega_1^{(0)} \pm 2\Omega$ e $\omega_2^{(1)} = \omega_2^{(0)} \pm 2\Omega$. Quando estamos tomando somente a contribuição da componente I_z apenas aparecerá o dubleto, veja figura 2.14.

Figura 2.14 - (a) Posição das linhas espectrais para o caso do sistema sem perturbação; (b) Posição das linhas na presença da interação Dipolar Magnética. Surgimento do dubleto para cada uma das frequências (Cohen-Tannoudji [1]).

Para determinarmos o espectro característico da interação dipolar magnética, procedemos de forma análoga à interação de deslocamento químico, sendo a dependência orientacional da posição das linhas dada por:

$$\omega_1^{(1)} = \pm 2\Omega \quad \omega_2^{(1)} = \pm 2\Omega \quad (2.39)$$

Tomando-se apenas um núcleo, pois a situação é semelhante para o outro, cada uma das frequências fornecerá um espectro semelhante ao obtido para interações axialmente simétricas. Assim, o espectro total é constituído pela sobreposição dos espectros nos estados $m_1 = 1/2$ e $m_1 = -1/2$, apresentados na figura 2.15:

Figura 2.15 - Espectro de pó proveniente da interação Dipolar Magnética. Estão indicados valores de θ para um dos subspectros (Cohen-Tannoudji [1]).

Na figura 2.15, foi indicada a constante de acoplamento dipolar R , onde num sistema heteronuclear a separação R é igual a 4Ω , e está diretamente relacionada ao vetor internuclear, de forma que é possível a sua determinação. Porém, na maioria dos casos, não temos um valor constante desse vetor, e não é possível determinarmos o espectro dipolar como mostrado acima. O que observamos, na prática, é uma superposição dos diversos espectros de pó.

2.5. Espectros produzidos pela Interação Quadrupolar Elétrica.

Vamos considerar a Hamiltoniana

$$H = H_Z + H_Q \quad (2.40)$$

e trataremos a perturbação até segunda ordem, cujo motivo ficará explicado no decorrer do texto. Estudaremos apenas o caso de simetria axial $\eta = 0$. O caso do tensor assimétrico $\eta \neq 0$ pode ser encontrado nas referências *Cohen* [7], *Slichter* [5] e *Checon* [4].

A Hamiltoniana Quadrupolar é dada por:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) (3I_z^2 - I^2) + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta [I_z (I_+ + I_-) + (I_+ + I_-) I_z] + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (2.41)$$

Para as correções dos níveis de energia em primeira ordem, dada por $E_m^{(1)} = \langle m | H_Q | m \rangle$, só teremos contribuições dos termos proporcionais a I_z e I^2 da equação (2.41), tornando-se:

$$E_m^{(1)} = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)} \frac{1}{4} (3\cos^2 \theta - 1) [m^2 - I(I+1)] \quad (2.42)$$

E introduzimos as seguintes definições:

$$\mu = \cos \theta \quad \omega_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \quad a = I(I+1) \quad (2.43)$$

que em termos desse novos parâmetros a equação (2.42) torna-se:

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{4} \hbar \omega_Q (3\mu^2 - 1) \left(m^2 - \frac{1}{3} a \right) \quad (2.44)$$

E as transições permitidas são dadas por:

$$\omega_m^{(1)} = -\omega_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \frac{3\mu^2 - 1}{2} \quad (2.45)$$

Notemos que, sempre que I for semi-inteiro, a frequência de transição central ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) não será afetada, em primeira ordem, pela interação Quadrupolar Elétrica, daí o fato de considerarmos também a correção de segunda ordem.

Para a correção de segunda ordem, dada por $E_m^{(2)} = \sum_{m' \neq m} \frac{|\langle m' | H_Q | m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}}$, teremos contribuições somente dos operadores $I_{\pm}$ e $I_{\pm}^2$ de (2.41). E as correções das energias serão dados por:

$$E_m^{(2)} = -\hbar m \left(\frac{\omega_Q^2}{12\omega_0} \right) \left[\frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (8m^2 - 4a + 1) + \frac{3}{8} (1 - \mu^2) (-2m^2 + 2a - 1) \right] \quad (2.46)$$

e para a frequência tornam-se:

$$\omega_m^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{12\omega_0} \left[\frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (24m(m-1) - 4a + 9) + -\frac{3}{8} (1 - \mu^2) (6m(m-1) - 2a + 3) \right] \quad (2.47)$$

Considerando-se o caso para o spin $3/2$, observamos na figura 2.16, a perturbação causada pela interação Quadrupolar, em primeira e segunda ordens. Em primeira ordem, o resultado é o aparecimento do tripleto, constituído de uma linha central em ω_0 (não afetada pela perturbação) e de duas linhas satélites dispostas simetricamente em torno da central. Em segunda ordem, é mostrado o efeito de perturbação deslocando a frequência de transição central em relação a ω_0 .

Figura 2.16 - Efeito de perturbação sobre os níveis Zeeman no caso de $I=3/2$ (esquerda), em primeira ordem (centro) e em segunda ordem para a transição central (direita). Na parte inferior temos as posições das linhas de ressonância (Cohen [7]).

Para esse valor de spin, as dependências orientacionais das frequências de transição, calculadas pela equação (2.45) que correspondem as correções até primeira ordem, são dadas por:

$$\begin{aligned}\omega_A &= \omega_0 - \left(\omega_Q / 2\right)(3 \cos^2 \theta - 1) \\ \omega_B &= \omega_0 \\ \omega_C &= \omega_0 + \left(\omega_Q / 2\right)(3 \cos^2 \theta - 1)\end{aligned}\quad (2.48)$$

Vamos utilizar a frequência ω_C para determinarmos a expressão para o espectro de pó, pois as linhas ω_C e ω_A são simétricas com relação a ω_0 . Procedendo como nas interações anteriores, encontramos:

$$I(\omega) = \frac{1}{\omega_Q \sqrt{3}} \left(1 + \frac{2(\omega - \omega_0)}{\omega_Q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.49)$$

para $\frac{\omega_0 - \omega_Q}{2} < \omega \leq \omega_0 + \omega_Q$. A forma para o espectro de pó está ilustrada na figura 2.17.

Figura 2.17 - Espectro de pó real quadrupolar elétrica, para $I=3/2$, as frequências estão em função de $\chi=2\omega_Q$ e a frequência zero corresponde a ω_0 (Gil [6]).

Referências Bibliográficas do capítulo 2

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F Laloe, *Quantum Mechanics*, Vol I e II, USA, Oxford University Press, 1988.
- [2] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids*, USA, Academic Press, Inc, 1976.
- [3] G. Moretto, *Instrumentação para Implementação da Técnica de Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN*, dissertação de mestrado, DFCM-IFQSC-USP, 1991.
- [4] J. C. Checon de Freitas, *Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multimuclear aplicada ao estudo de Zeólitas*, dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP, 1994.
- [5] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [6] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [7] M. H. Cohen and F. Reif, *Nuclear Quadrupole Effect in Solids*, Solid State Physics, 5, 322, 1957.

Capítulo 3

Relaxação Nuclear e Técnicas de Dupla Ressonância.

As interações anisotrópicas estudadas nos capítulos anteriores não são as únicas responsáveis pela dificuldade na obtenção dos espectros de alta resolução. Os mecanismos de relaxação longitudinal e transversal, caracterizados pelos tempos T_1 e T_2 , respectivamente, também são responsáveis pela forma dos espectros de RMN.

Neste capítulo vamos introduzir os princípios básicos da relaxação nuclear e de detecção do sinal de RMN, bem como as técnicas especiais de dupla ressonância necessárias para obtenção de espectros de alta resolução. Estas técnicas consistem em existir simultaneamente os núcleos raros, os quais desejamos observar os sinais, e os núcleos abundantes.

3.1. O sinal de RMN e o mecanismo de Relaxação.

Quando colocamos uma amostra na presença de um campo magnético estático H_0 , os spins precessionam ao seu redor e surge uma magnetização líquida ao longo da direção de H_0 , eixo z , chamada magnetização de equilíbrio M_0 . Nesta situação de equilíbrio, a magnetização líquida no plano transversal é nula, isto é $M_{xy}=0$ (Gil[1]).

Tiramos essa magnetização da situação de equilíbrio aplicando-se um campo de RF, H_1 , em ressonância com os spins, com intensidade e duração, tais que, a magnetização se desloque da posição de equilíbrio para o plano transversal.

O movimento de precessão de um grupo de magnetização em torno do campo magnético local visto por ele, provoca uma variação do fluxo magnético na direção do eixo da bobina de excitação/recepção, induzindo em seus terminais um sinal de frequência igual à

frequência de precessão dos spins. Se não houvesse um mecanismo de relaxação, a magnetização permaneceria precessionando indefinidamente, e o sinal induzido na bobina teria uma forma senoidal. No entanto, observamos que após um tempo a magnetização retorna à sua posição de equilíbrio, induzindo o sinal de RMN que conhecemos por FID (do inglês *Free Induction Decay* - decaimento livre da indução), figura 3.1.

Figura 3.1 - Representação da magnetização voltando ao equilíbrio, e da captação do sinal de RMN pela bobina de excitação/recepção.

O sinal de RMN decai exponencialmente devido a dois processos de relaxação: a relaxação transversal caracterizada por um tempo de relaxação T_2 , e a relaxação longitudinal, caracterizada por um tempo de relaxação T_1 .

3.1.1. Relaxação Transversal.

Relaxação transversal é o retorno da magnetização M_{xy} ao seu valor de equilíbrio, ou seja, zero. Este processo de relaxação é normalmente exponencial e caracterizado por uma constante de tempo denominada T_2 .

Para exemplificar, consideremos a magnetização M_{xy} gerada por um pulso de RF de $\pi/2$. Se houvesse apenas uma frequência de ressonância ω_0 , a magnetização precessionaria coerentemente em torno do campo magnético externo. Desta forma, teríamos uma magnetização estática cuja amplitude seria constante (desprezando-se o efeito da relaxação longitudinal). Entretanto, há um espalhamento das frequências de ressonância dos spins em torno da frequência ω_0 , provocado pelos campos magnéticos locais gerados pelas diversas "fontes de campos magnéticos" vizinhas, e os spins estando com frequências diferentes irão se

espalhar no plano transversal, provocando uma diminuição na magnetização líquida neste plano, figura 3.2.

Figura 3.2 - (a) Relaxação transversal. (b) Sinal de RMN sob efeito da relaxação transversal.

Quanto maior for o espalhamento das frequências de ressonância dos núcleos $\Delta\omega_0$, mais rapidamente M_{xy} decairá.

A magnetização transversal é dada por:

$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot TF(f(\omega)) \quad (3.1)$$

onde M_0 é a magnetização de equilíbrio, $f(\omega)$ dá a forma do espectro e TF é a transformada de Fourier. Nesses termos, a evolução temporal da magnetização transversal apresenta-se na forma exponencial no caso de amostras líquidas e de forma mais complexa para amostras sólidas.

3.1.2. Relaxação Longitudinal.

O retorno da magnetização longitudinal M_z , para o seu valor de equilíbrio ($M_z = M_0$), é chamado de relaxação longitudinal, que se caracteriza por ter uma constante de tempo

denotada por T_1 . Na figura 3.3, temos a ilustração de um sistema hipotético onde só existe relaxação longitudinal.

Na maioria das amostras sólidas, o tempo de relaxação longitudinal T_1 é muito maior que o tempo de relaxação transversal T_2 .

Figura 3.3 - (a) Relaxação longitudinal; (b) Variação temporal de M_z após um pulso de π (Gil[1]).

A relaxação longitudinal, também conhecida por *relaxação spin-rede*, é causada por trocas de energia entre os spins e a rede que os envolve, possibilitando o retorno da magnetização para a posição de equilíbrio (equilíbrio termodinâmico), que é a situação de menor energia.

Este retorno para a posição de equilíbrio é exponencial, e caracterizado pelo tempo de relaxação T_1 , e é representado pela equação (3.2).

$$M_z = M_0 (1 - \exp(-t/T_1)) \quad (3.2)$$

A importância de T_1 nos experimentos de espectroscopia de RMN pulsada está no fato de que um experimento desse tipo envolve a aplicação de diversos pulsos $\pi/2$ e a aquisição de vários FIDs que se acumulam, com a finalidade de se obter uma boa relação

sinal/ruído. Entretanto, entre dois pulsos $\pi/2$ sucessivos deve-se esperar um tempo, da ordem de $5T_1$, para que a magnetização retorne ao seu valor original ao longo da direção z, pois, caso contrário, a magnetização transversal induzida pelo pulso $\pi/2$ não apresentará sua intensidade máxima. Assim, é importante conhecer a magnitude de T_1 em qualquer experimento de espectroscopia de RMN.

3.2. Desacoplamento Heteronuclear (DEC).

Quando desejamos estudar somente o deslocamento químico para núcleos raros, como o ^{13}C , por exemplo, numa amostra que contenha outros núcleos mais abundantes, como o ^1H ou o ^{19}F , temos o problema do alargamento de linha causado pela interação Dipolar Magnética, como visto no capítulo 2.

O desacoplamento nuclear foi proposto em 1958 por *Sarles* e *Cotts* [5] e possibilita uma solução simples para eliminar a interação Dipolar Magnética heteronuclear, pois anula o efeito do campo magnético dipolar local, produzido pelos núcleos abundantes, sobre os núcleos raros (*Gil* [1]).

O desacoplamento é feito reduzindo-se o momento magnético efetivo do núcleo abundante através da aplicação de um campo de RF (H_2) ressonante com este núcleo, que mantém seu momento de dipolo magnético μ , em alta rotação, fazendo com que, em média, o campo magnético induzido no núcleo raro, que é dado por $H_{\text{dip}} = \frac{\mu_H}{r_{12}^3} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1)$, tenha um valor nulo, figura 3.4. Todavia, só utilizamos essa técnica de dupla ressonância quando a frequência de ressonância do núcleo abundante é bem diferente da frequência do núcleo que se deseja observar, para que não haja interferência entre o sinal de desacoplamento e o sinal adquirido.

Figura 3.4 - Desacoplamento Heteronuclear entre os núcleos ^1H e ^{13}C .

Na figura 3.5, temos a ilustração de um experimento que utiliza o desacoplamento heteronuclear. Para que o desacoplamento seja eficiente, devemos manter o momento magnético do núcleo abundante em alta rotação durante todo o tempo de aquisição do sinal. Isto significa que o período de rotação $t_{\text{rot}} = (\gamma H_2)^{-1}$ do momento magnético deve ser muito inferior ao tempo de relaxação transversal. Garantimos, assim, que o valor médio da componente z do campo magnético produzido pelo momento de dipolo magnético do núcleo abundante, seja zero sobre o núcleo raro.

Em outras palavras, a frequência de rotação do núcleo abundante deve ser muito maior que a largura de linha do núcleo raro observado. Nesses termos, podemos determinar qual o valor do campo magnético H_2 deve ser aplicado sobre o núcleo abundante, que para o caso da interação entre os núcleos de ^1H e ^{13}C , em uma amostra que possua um tempo de relaxação transversal igual a T_{2C} , será dado por:

$$\gamma_H \cdot H_{2H} \gg \frac{1}{T_{2C}} \quad (3.3)$$

Figura 3.5 - Ilustração de um experimento onde se deseja medir ^{13}C e realiza-se o desacoplamento do ^1H durante aquisição do sinal (ACQ).

Maiores detalhes sobre a técnica de desacoplamento podem ser encontrados na referência *Silva* [4] e *Bonagamba* [3].

3.3. Polarização Cruzada (CP).

Para amenizar os problemas de baixa sensibilidade dos núcleos raros e seus longos tempos de relaxação spin-rede (T_1), foi proposto por *Pines, Gibby e Waugh* [6] em 1973, o método de dupla ressonância denominado Polarização Cruzada.

A técnica de Polarização Cruzada consiste de um experimento de dupla ressonância cujo objetivo é aumentar, por transferência de polarização, a magnetização dos núcleos raros. O resultado desta transferência de magnetização é o aumento da intensidade do sinal dos núcleos raros e uma grande diminuição dos seus tempos de relaxação spin-rede, possibilitando um tempo de espera menor entre os experimentos, o que leva a um maior acúmulo de dados por unidade de tempo.

O conceito de polarização cruzada pode ser melhor entendido utilizando-se o conceito de temperatura de spin (T_s).

Considerando um sistema composto de núcleos raros ^{13}C (com tempo de relaxação longitudinal T_{1C} e 1% de abundância natural), e de núcleos abundantes ^1H (com tempo de relaxação longitudinal T_{1H} e 100% de abundância natural), com fatores giromagnéticos γ_c e γ_H , respectivamente, e acoplados entre si via interação dipolar magnética, e também $T_{1H} \ll T_{1C}$.

Para aumentarmos a polarização dos núcleos de ^{13}C devemos abaixar a temperatura de spin desse sistema (T_{SC}). Isto é possível colocando-se o sistema de ^{13}C em contato com o sistema de ^1H , previamente colocado em um estado de baixa temperatura T_{SH} e que representa um reservatório de polarização. Deste contato resulta um grande decréscimo de T_{SC} e um pequeno acréscimo de T_{SH} (dadas as diferenças de população entre os núcleos), resultando numa transferência de polarização do sistema de ^1H para o de ^{13}C .

Este procedimento de excitação dos núcleos de ^{13}C , via transferência de polarização, permite que o experimento seja realizado com um tempo de repetição $T_R \ll T_{1C}$, já que, nesse caso, o tempo de repetição será definido pelo T_{1H} .

Para se estabelecer o "contato térmico" necessário à transferência de polarização, devemos satisfazer a condição de Hartmann-Hahn no sistema girante de coordenadas, que é:

$$\gamma_H H_{1H} = \gamma_C H_{1C} \quad (3.4)$$

onde H_{1C} e H_{1H} são campos de RF aplicados simultaneamente para ^{13}C e ^1H , respectivamente.

Um experimento típico de polarização cruzada é realizado aplicando-se um pulso de 90° ao longo da direção x do sistema ^1H , com sua intensidade de campo H_{1Hx} . A seguir, é realizado o processo de *spin-locking* da magnetização de ^1H , para abaixar sua temperatura de spin T_{SH} , aplicando-se um pulso 90° defasado do anterior, com uma amplitude que vale H_{1Hy} (que satisfaz a condição de Hartmann-Hahn), juntamente com o campo de RF de excitação do ^{13}C , H_{1C} , possibilitando a transferência de polarização. Após isto, é desligado o campo de RF sobre o ^{13}C , H_{1C} , e procede-se a aquisição do sinal de RMN, podendo-se inclusive manter o campo de RF H_{1Hy} para fazer o desacoplamento dos núcleos de ^1H . Na figura 3.6 temos um desenho esquemático do experimento de polarização cruzada:

Figura 3.6 - Experimento de polarização cruzada. Na figura, os campos magnéticos estão indicados pela letra B

Na prática, o pulso de 90° aplicado sobre o sistema de ^1H é, normalmente, o mais estreito possível (o que implica em usar H_{1Hx} máximo). Para ajustar a condição de Hartmann-

Hahn, utiliza-se uma amostra de referência que emita um sinal forte o suficiente para a observação do FID com poucas médias. Escolhe-se a intensidade de H_{1C} (através do nível da RF), e varia-se a intensidade de H_{1Hy} até que o sinal apresente um aumento significativo (~ 4 vezes) em sua amplitude (condição de Hartmann-Hahn satisfeita).

Feito o ajuste do equipamento com amostra de referência, substitui-se esta pela amostra de estudo e realiza-se o experimento.

Referências Bibliográficas do capítulo 3

- [1] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [2] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetic*, England, Oxford University Press, 1986.
- [3] T. J. Bonagamba, *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, tese de doutorado, DFCM-IFQSC-USP, 1991.
- [4] E. G. da Silva, *Desenvolvimento de Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por RMN*, dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP, 1994
- [5] L. R. Sales and R. M. Cotts, *Double Nuclear Magnetic Resonance and the Dipole Interaction in Solids*, *Physical Review*, 111 (3), pp 853-859, 1958.
- [6] A. Pines, M. G. Gibby and J. S. Waugh, *Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids*, *Journal of Chemical Physics*, 59 (2), pp. 569-590, 1973.
- [7] S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame*, *Physical Review*, 128 (5), pp. 2042-2053, 1962.

Capítulo 4

Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico.

A natureza fornece, no caso de líquidos de baixa viscosidade, movimentos isotrópicos que produzem a promediação a zero de todos os termos $R_{l,-m}^\lambda$, exceto R_{00}^λ , na equação 4.1. Portanto, neste caso particular, somente os termos isotrópicos do tensor são mensuráveis resultando em um espectro de alta resolução em líquidos.

Em uma rede rígida, no entanto, estes movimentos isotrópicos não existem e, por conseguinte, não é possível medir diretamente os termos isotrópicos de cada tensor existente, ou seja, não é possível fazer espectroscopia de alta resolução em sólido. Porém, pode-se introduzir um movimento artificial na amostra via sua rotação mecânica em torno de um eixo qualquer. Em particular, pode-se girar a amostra em torno de um eixo que faz um ângulo de $54,74^\circ$ com o campo externo $\mathbf{H}_0$. Desta forma, introduz-se uma dependência temporal na Hamiltoniana de spin nuclear que pode promediar a zero todos os termos anisotrópicos da mesma.

Este método é conhecido por rotação da amostra em torno do ângulo mágico, ou simplesmente MAS, do inglês: *Magic Angle Spinning*, e foi inicialmente proposto por Andrew e Lowe em 1959 (Andrew [5] e Lowe [6]).

4.1. Expressão das Hamiltonianas Internas sob rotação.

Para entendermos a técnica MAS e também verificarmos os efeitos que causam a imposição artificial deste movimento à amostra, voltamos à estrutura geral que as

Hamiltonianas Internas apresentam na forma de um produto de tensores, que por ser conveniente, escrevemos em termos de tensores esféricos, dada pela equação (Chandrakumar [1]):

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{l,m}^\lambda \quad (4.1)$$

onde representamos separadamente as variáveis geométricas $R_{l,-m}^\lambda$ e as variáveis de spin $T_{l,m}^\lambda$.

Consideramos que os tensores são simétricos, assim, os únicos termos que irão contribuir para a Hamiltoniana são $l = 0, 2$. Além disso, consideramos a componente da Hamiltoniana na direção do campo aplicado, que dizemos Hamiltoniana Secular, H_s^λ , e corresponde a fazer $m=0$ em (4.1). Com essas considerações a equação (4.1) torna-se (Maricq [4]):

$$H_s^\lambda = C^\lambda R_{00}^\lambda T_{00}^\lambda + C^\lambda R_{20}^\lambda T_{20}^\lambda \quad (4.2)$$

Para introduzir a rotação da amostra em torno do ângulo mágico na equação (4.2), representamos o tensor $R_{l,-m}^\lambda$ em um sistema de coordenadas fixo na amostra, o qual denominamos sistema do rotor (SROT), cujo eixo z deste sistema coincide com o eixo do rotor, figura 4.1, sendo suas componentes neste novo sistema dadas por $r_{l,-m}^\lambda$. Para fazermos essa mudança de referencial utilizamos as matrizes de Wigner (apêndice A):

$$R_{l,-m}^\lambda (SLAB) = \sum_{m'} D_{m',m}^l(\alpha'', \beta'', \gamma'') r_{l,-m'}^\lambda (SROT) \quad (4.3)$$

onde os ângulos de Euler $(\alpha'', \beta'', \gamma'')$, levam o sistema do rotor (SROT) ao sistema do laboratório (SLAB). Como a Hamiltoniana é invariante sob rotação em torno de $\mathbf{H}_0$, podemos adotar que um desses ângulos seja nulo, escolhemos $\alpha'' = 0$. Os outros dois ângulos são $\beta'' = \theta$, que trata do ângulo entre o eixo do rotor e $\mathbf{H}_0$, e $\gamma'' = \omega_r t$ é o ângulo que dá a fase em que se encontra o rotor em um dado instante t durante a rotação da amostra com frequência ω_r (o fato de os ângulos de Euler assumirem os valores referidos, vem da própria definição dos ângulos, descrita no apêndice A).

A equação (4.3) torna-se:

$$R_{i,-m}^{\lambda}(SLAB) = \sum_{m'} D_{m',m}^l(0, \theta, \omega_r t) r_{i,-m'}^{\lambda}(SROT) \quad (4.4)$$

A Hamiltoniana é então escrita na forma, já substituindo as matrizes de Wigner:

$$H_{\lambda}^S = C^{\lambda} r_{00}^{\lambda} T_{00} + C^{\lambda} T_{20} \left\{ \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) r_{20}^{\lambda} + \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta \left[e^{2i\omega_r t} r_{2,2}^{\lambda} + e^{-2i\omega_r t} r_{2,-2}^{\lambda} \right] + \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\theta \left[e^{i\omega_r t} r_{2,1}^{\lambda} - e^{-i\omega_r t} r_{2,-1}^{\lambda} \right] \right\} \quad (4.5)$$

$r_{2,m}^{\lambda}$ é um tensor de segunda ordem que pode ser diagonalizado no SEPs, onde as componentes são dadas por $\rho_{l,m'}^{\lambda}$:

$$r_{i,-m}^{\lambda}(SROT) = \sum_{m'} D_{m',m}^l(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{i,-m'}^{\lambda}(SEPs) \quad (4.6)$$

e nesse caso, os ângulos (α, β, γ) levam o referencial SEPs ao referencial SROT.

Figura 4.1 - Relação entre os sistemas de referência do rotor (i, j, k), com o sistema do laboratório (x, y, z) e com o sistema de eixos principais ($1, 2, 3$) que na figura aparece como (a, b, c). OBS: os eixos a, b, x e y não foram ilustrados na figura para facilidade de visualização (Moretto [3]).

Além do tensor ser simétrico (com $l = 0, 2$), no SEPs ele será diagonal. Assim, quando expressarmos os $\rho_{i,m'}^{\lambda}$, os termos cruzados também somem. Ficamos somente com a

contribuição de ρ_{00} , ρ_{20} , $\rho_{2\pm 2}$, que escrevemos em termos dos parâmetros que definem o tensor:

$$\begin{aligned}\rho_{00} &= \bar{\rho} = Tr(\tilde{\rho}) \\ \rho_{20} &= \sqrt{\frac{3}{2}} \delta \\ \rho_{2\pm 2} &= \frac{1}{2} \delta \eta\end{aligned}\tag{4.7}$$

Com todas as considerações feitas acima, finalmente chegamos a uma expressão para a Hamiltoniana sob o efeito de rotação:

$$\begin{aligned}H_{\lambda}^S &= C^{\lambda} \rho^{\lambda} T_{00} + \sqrt{\frac{3}{2}} \delta C^{\lambda} T_{20} \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\eta}{2} (\sin^2 \beta \cos 2\gamma) \right] \right\} + \sqrt{\frac{3}{2}} \delta C^{\lambda} T_{20} \xi(t)\end{aligned}\tag{4.8}$$

sendo

$$\xi(t) = C_1 \cos \omega_r t + S_1 \sin \omega_r t + C_2 \cos 2\omega_r t + S_2 \sin 2\omega_r t +\tag{4.9}$$

e as constantes dadas por:

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

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

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

$$S_2 = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \left\{ - \left[\frac{3}{2} \sin^2 \beta + \frac{\eta}{2} \cos 2\gamma (1 + \cos^2 \beta) \right] \sin 2\alpha - \eta \cos \beta \sin 2\gamma \cos 2\alpha \right\}$$

4.2. Eliminação dos termos anisotrópicos pela técnica MAS.

Os termos anisotrópicos que provocam o alargamento das linhas correspondem aos dois termos finais da equação (4.8). O primeiro termo desta equação contém toda a informação isotrópica da interação.

Os termos anisotrópicos de (4.8), possuem uma dependência oscilatória no tempo $\xi(t)$ e também uma dependência geométrica com o termo $(3\cos^2\theta - 1)$. Para eliminá-los, podemos levar a amostra a girar em alta frequência em torno de um ângulo $\theta = 54,74^\circ$, dito ângulo mágico. Após a eliminação destes, sobra na equação (4.8) somente o termo isotrópico, dado por:

$$H_\lambda^S = C^\lambda \rho^\lambda T_{00} \quad (4.10)$$

que assume diferentes valores para as diferentes interações, sendo nulo para as interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica e, igual a $\gamma_H \sigma H_0 m$, para a interação de deslocamento químico.

Porém, quando não atingimos a frequência de rotação ω_r , necessária para eliminar os termos anisotrópicos, observamos o surgimento dos ecos rotacionais, no domínio dos tempos, e das bandas laterais, no domínio das frequências, que discutiremos a seguir.

4.3. Efeitos da rotação da amostra em torno do ângulo mágico: ecos rotacionais e bandas laterais.

Em primeiro lugar, iremos ilustrar o surgimento dos ecos rotacionais e das bandas laterais considerando-se o exemplo da interação Dipolar Magnética entre os núcleos ^{13}C e ^1H (Gil [2]), na qual o ângulo θ dá a inclinação do vetor internuclear relativo ao campo externo aplicado $\mathbf{H}_0$; poderíamos também ter considerado qualquer outra interação, como por exemplo a de Deslocamento Químico, onde θ seria o ângulo que o eixo principal, do sistema de eixos principais, faria com o campo externo $\mathbf{H}_0$.

Vamos, então, considerar um único vetor internuclear que está inclinado de um ângulo α com relação ao eixo de rotação, e que liga o núcleo ^{13}C , que desejamos observar, ao núcleo ^1H , figura 4.2.

No decorrer da rotação em torno de um eixo R, que está inclinado segundo o ângulo mágico, podemos verificar que a orientação do vetor internuclear θ , com relação ao campo $\mathbf{H}_0$, irá variar dentro de um intervalo dado por $\theta: [\theta_m - \alpha, \theta_m + \alpha]$. Como, o campo magnético dipolar produzido pelo ^1H sobre o ^{13}C depende do termo $(3\cos^2\theta - 1)$, ele irá variar dentro de um intervalo estabelecido pelos valores possíveis de θ . Consequentemente, encontraremos também, uma variação na frequência de ressonância ω_0 , do núcleo ^{13}C , a qual assumirá valores em um intervalo correspondente a $\omega: [\omega_{\min}, \omega_{\max}]$. Através da expressão de ω em termos do ângulo θ , dada pela equação (2.3), pág. 18, onde $\eta=0$ para a interação dipolar magnética, podemos observar que a frequência de ressonância do ^{13}C será oscilatória, retornando ao mesmo valor a cada volta completa do rotor.

Figura 4.2 - (a) O efeito da rotação segundo o ângulo mágico é orientar os vetores dipolares r_{ij} em relação a $\mathbf{H}_0$, em média, na direção de θ_m . (b) Caso particular de um vetor internuclear que faz um ângulo α com o eixo de rotação

No caso de um experimento real com uma amostra policristalina, existem grupos de $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ cujo vetor nuclear faz um ângulo α qualquer, variando de 0° a 360° com relação ao

eixo R. Assim, no decorrer da rotação, para cada ângulo α associado a um determinado par $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, existirá um intervalo de frequência de ressonância $\omega : [\omega_{\min}, \omega_{\max}]_{\alpha}$ dentro do qual esta oscilará, tal como no exemplo simplificado acima.

Desta forma, após a excitação do ^{13}C , existirá inicialmente uma magnetização transversal, a qual consiste da soma vetorial dos momentos magnéticos de cada um desses núcleos, que sob MAS, passarão a evoluir no plano transversal com frequências que irão se alterar dentro do intervalo $\omega : [\omega_{\min}, \omega_{\max}]_{\alpha}$. Ao chegar na metade do período de rotação do rotor, como resultado, ocorrerá um grande espalhamento dos momentos magnéticos resultando em uma magnetização praticamente nula no plano transversal.

No entanto, como a alteração das frequências de Larmor para cada grupo de ^{13}C é oscilatória, ao completar-se um ciclo de rotação da amostra, todas as frequências voltarão ao seu valor original, permitindo que todos os momentos magnéticos se orientem novamente, figura 4.3, tal como em um experimento de spin-eco.

Figura 4.3 - Defasagem da magnetização transversal total M_{xy} .

Como em geral o período de rotação da amostra é menor que T_2 , surgirão vários ecos durante a aquisição do sinal de RMN denominados ecos rotacionais, figura 4.4 (a).

Este sinal de RMN composto por uma série de ecos rotacionais separados pelo período de rotação da amostra produzirá, via transformada de Fourier, um espectro complexo, constituído pelas linhas espectrais, previstas pelos termos isotrópicos da interação, e por inúmeras réplicas destas linhas, que denominamos bandas laterais, cujo espaçamento é determinado pela frequência de rotação do rotor, figura 4.4 (b).

Figura 4.4 - (a) Série de ecos rotacionais, que aparecem espaçados no tempo com $T_{rot} = (2\pi/\omega_r)$. (b) transformada de Fourier dos ecos rotacionais resultando, que no domínio das frequências, apresentam as bandas laterais espaçadas de $\omega_r/2\pi$.

Vamos agora, verificar o surgimento dos ecos rotacionais e das bandas laterais considerando o caso mais comum em espectroscopia de alta resolução em sólidos. Imaginemos uma amostra policristalina, onde cada núcleo quimicamente distinto, n , apresenta um espectro com padrão de pó para o deslocamento químico, e dividido em k frequências diferentes. Consideramos, também que a interação dipolar magnética dominante tenha sido eliminada por desacoplamento, veja figura 4.5.

Figura 4.5 - Representação de n grupos de spins, com suas respectivas k linhas isocromáticas (Bonagamba [7]).

Retornando, então, a expressão para a Hamiltoniana na condição de ângulo mágico temos (Maricq [4]):

$$H_{\lambda}^S = C^{\lambda} \rho^{\lambda} \tau_{00} + \sqrt{\frac{3}{2}} \delta C^{\lambda} \tau_{20} \xi(t) \quad (4.11)$$

cujas frequências de ressonância produzidas pela amostra são expressas na forma:

$$\omega_{kn} = \omega_0 \bar{\sigma}_n + \omega_0 \delta_n \xi_{kn}(t) \quad (4.12)$$

onde $\bar{\sigma}_n$ e δ_n são os parâmetros do tensor deslocamento químico do n -ésimo núcleo.

Estando inicialmente a magnetização no eixo x do sistema girante de coordenadas, cada pacote adquire uma fase no tempo dada por:

$$\phi_{kn}(t) = \int_0^t \omega_{kn}(t') dt' \quad (4.13)$$

que através da equação (4.12) torna-se:

$$\phi_{kn}(t) = \omega_0 \bar{\sigma}_n t + \omega_0 \delta_n \int_0^t \xi_{kn}(t') dt' \quad (4.14)$$

onde o primeiro fator é a fase do sinal isotrópico. As componentes x e y da magnetização são proporcionais a $\cos \phi_{kn}$ e $\sin \phi_{kn}$ e compõem as partes reais e imaginárias do FID, que expressamos na forma:

$$g(t) = \sum_n \sum_k p_n \exp[i\phi_{kn}(t)] \quad (4.15)$$

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

Combinando essas duas últimas equações temos:

$$g(t) = \sum_n p_n \exp[i\omega_0 \bar{\sigma}_n t] \cdot \sum_k \exp\left[i\omega_0 \delta_n \int_0^t \xi(t') dt'\right] \quad (4.16)$$

Devido a $\xi(t)$ ser puramente oscilatório, a integral se anula para $t = j(2\pi/\omega_r)$ sendo j inteiro. Encontramos que a soma em k representa um trem de ecos, onde todos apresentam a mesma forma $g_{en}[t - j(2\pi/\omega_r)]$, ou seja:

$$g_{en}[t - j(2\pi/\omega_r)] = \sum_k \exp\left[i\omega_0 \delta_n \int_0^t \xi(t') dt'\right] \quad (4.17)$$

Este trem de ecos pode ser reescrito na forma de um pente de δ 's convoluídos com $g_{en}(t)$, e, utilizando-se a função impulso para os vários $t = j(2\pi/\omega_r)$, a qual é expressa na seguinte forma:

$$I[t - 2\pi/\omega_r] = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \delta[t - j(2\pi/\omega_r)] \quad (4.18)$$

Nesses termos, encontramos a expressão para o trem de ecos rotacionais, que é dada por:

$$g_{en}[t - j(2\pi/\omega_r)] = I[t - (2\pi/\omega_r)] \otimes g_{en}(t) \quad (4.19)$$

onde o símbolo $\otimes$ representa o operador convolução.

O fator que precede a soma em k , na equação (4.16), representa a precessão dos componentes da magnetização somente em termos dos componentes isotrópicos, σ_n , ou seja, ele representa o FID que seria produzido por uma amostra líquida com baixa viscosidade e movimentos moleculares isotrópicos. Denotaremos este termo por $g_{In}(t)$:

$$g_{In}(t) = p_n \exp[i\omega_0 \bar{\sigma}_n t] \quad (4.20)$$

Podemos agora reescrever o sinal FID, reformulando a equação (4.16):

$$g(t) = \sum_n g_{In}(t) \cdot \left[g_{en}(t) \otimes \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \delta \left[t - j \left(2\pi/\omega_r \right) \right] \right] \quad (4.21)$$

A função dada pela equação (4.21) está ilustrada na figura 4.6. Podemos observar nessa equação que temos para o FID da figura 4.6, uma parte $g_{In}(t)$ livre da anisotropia do deslocamento químico e outra parte $I[t - (2\pi/\omega_r)] \otimes g_{en}(t)$ associada com os termos anisotrópicos da interação deslocamento químico.

Figura 4.6 - Trem de ecos rotacionais (Moretto [3]).

No espaço das frequências, que corresponde ao espectro da amostra e, que resulta da transformada de Fourier de $g(t)$, temos que:

$$g(\omega) = \omega_r \sum_n g_{In}(\omega) \otimes \left[I[\omega - \omega_r] \cdot g_{en}(\omega) \right] \quad (4.22)$$

onde foi usado o fato de que I , é sua própria transformada de Fourier, dada por $I[t - (2\pi/\omega_r)] \diamond I[\omega - \omega_r]$.

O fator entre colchetes da equação (4.22) representa a transformada de Fourier do eco rotacional, amostrado em intervalos de $2\pi/\omega_r$. Em geral, $g_{en}(\omega)$ não é conhecido. No caso

limite em que ω_r tende a zero, $g_{en}(\omega)$ tende ao espectro produzido pela amostra estática, padrão de pó. Para $\omega_r \neq 0$, a forma $g_{en}(\omega)$ torna-se distorcida e depende do valor de ω_r . O espectro resultante será então a convolução do espectro de alta resolução, $g_{In}(\omega)$, com amostragem de $g_{en}(\omega)$. Ou seja, para cada ponto amostrado de $g_{In}(\omega)$, teremos uma réplica de $g_{In}(\omega)$. Este conjunto de réplicas de $g_{In}(\omega)$ é denominado "bandas laterais" e está apresentado na figura 4.7

Figura 4.7 - Bandas Laterais (Moretto [3]).

Devido a posição das bandas laterais serem determinadas pela frequência de rotação, verificamos que o valor de ω_r necessário para obtermos um espectro livre de bandas laterais, deve ser da ordem da largura do espectro de pó, ou seja, $\omega_r > \omega_0 \delta$. Isto porque as bandas laterais deverão ocorrer distanciadas do termo isotrópico do n -ésimo espectro de um fator da ordem de $\omega_0 \delta$, onde seguramente $g_{en}(\omega) = 0$

É interessante notar que, na maioria dos casos, desejamos destruir os termos anisotrópicos das interações, obtendo-se um espectro de alta resolução. Porém, é a parte anisotrópica que nos dá informações a respeito dos parâmetros dos tensores que representam as interações, pois as descontinuidades em $I(\omega)$ permitem a obtenção direta de δ , η e σ ou, alternativamente, σ_{xx} , σ_{yy} e σ_{zz} , figura 4.8. Nesses casos, as bandas laterais, que à princípio são consideradas um problema em espectros de alta resolução, são propositalmente provocadas

para definirem a forma do espectro de pó, que normalmente precisaria de um grande número de aquisições para ser completamente definido.

Figura 4.8 - Esquema de vários tipos de espectros de pó devido a anisotropia de σ em um local com simetria : a) cúbica ; b) axial ; c) não-axial.

Referências Bibliográficas do capítulo 4

- [1] N. Chandrakumar and S. Subramanian, *Modern Techniques in High Resolution FT-NMR*, USA, Springer-Verlag, 1986.
- [2] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [3] G. Moretto, *Instrumentação para Implementação da Técnica de Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN*, dissertação de mestrado, DFCM-IFQSC-USP, 1991.
- [4] M. M. Maricq and J. S. Waugh, *MNR in rotating solids*, Journal of Chemical Physics, 70 (7), pp 3300-3316, 1979.
- [5] E. R. Andrew, *Magic Angle Spinning in Solid State MNR Spectroscopy*, Philosophical Transactions Royal Society of London S.A, A 299, pp 505-520, 1981.
- [6] I. J. Lowe, *Free Induction Decays of Rotating Solids*, Physical Review Letters, 2 (7), pp 285-287, 1959.
- [7] T.J. Bonagamba, *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, tese de doutorado, DFCM-IFSC-USP. 1991.

Capítulo 5

Supressão das Bandas Laterais.

5.1. Introdução.

A ocorrência das bandas laterais é um problema comum em experimentos de rotação da amostra em torno do ângulo mágico para espectrômetros de alto campo magnético ou sistemas que apresentam baixa frequência de rotação. Embora estas bandas laterais possam ser utilizadas para se obter maiores informações sobre a amostra estudada, após elas terem sido identificadas, é necessário eliminá-las para simplificar a interpretação dos espectros de alta resolução em sólidos.

Existem vários métodos para suprimir as bandas laterais, a maioria deles baseados na dependência da posição da banda lateral em função da frequência de rotação da amostra. Entre estes estão a amostragem síncrona do FID com a rotação da amostra (*Maricq* [3]-[4] e *Waugh* [5]), sequências de pulso especiais (*Dixon* [8]-[11] e *Ellett* [14]) e processamento computacional envolvendo comparação, multiplicação ou análise de reconhecimento das bandas rotacionais em duas ou mais frequências de rotação (*Baron* [7], *Elbaum* [13]).

Nesta dissertação propomos um novo método de supressão das bandas laterais, o qual consiste em variar a frequência de rotação da amostra enquanto ocorre o processo obrigatório de promediação do FID (*Bonagamba* [1]).

5.2. Supressão das bandas laterais por velocidade de rotação baixa e variável - técnica VIABLE.

Para um sólido em rotação em torno do ângulo mágico, podemos escrever a expressão do espectro de NMR, $g(\omega)$, produzido por um núcleo em um sítio particular da seguinte forma:

$$g(\omega) = \omega_r \sum_n g_{In}(\omega) \otimes [I[\omega - \omega_r] \cdot g_{en}(\omega)] \quad (5.1)$$

onde o símbolo $\otimes$ representa a operação de convolução, ω_r representa a frequência de rotação da amostra, $g_{en}(\omega)$ representa o espectro de pó para a amostra estática devido ao particular núcleo e o fator entre colchetes representa sua amostragem em intervalos ω_r . De acordo com a equação (5.1), o espectro resultante é uma série de réplicas do espectro isotrópico, $g_{In}(\omega)$, denominada por bandas laterais, cujas amplitudes são dadas por $g_{en}(\omega)$.

Quando a frequência de rotação da amostra se torna maior que a largura espectral definida por $g_{en}(\omega)$, $\omega_r > \omega_0\delta$, **condição de alta frequência**, as bandas laterais desaparecem e o espectro resultante é composto apenas pela banda isotrópica, cuja posição não depende de ω_r . No entanto, quando $\omega_r < \omega_0\delta$, **condição de baixa frequência**, as bandas laterais surgem no espectro, e suas posições são dependentes da frequência de rotação.

Nosso método, o qual foi denominado VIABLE (do inglês *variable low speed sideband suppression*), consiste em variar a frequência de rotação da amostra enquanto o processo obrigatório de promediação do FID ocorre. Após um grande número de aquisições, normalmente utilizado para aumentar a relação sinal/ruído do sinal de RMN, o espectro isotrópico é somado continuamente enquanto as bandas laterais não, já que suas posições mudam no decorrer do processo. Deste modo, o processo de promediação do sinal de RMN produzirá um espectro onde a intensidade das bandas laterais será dividida pelo número de aquisições.

Na figura 5.1 ilustramos o método proposto para a supressão das bandas laterais, utilizando como exemplo uma amostra sólida composta somente por núcleos de ^{13}C e ^1H e

do espectro de ^{13}C foi utilizada a técnica de desacoplamento para destruir a interação dipolar magnética com o núcleo de ^1H , de tal modo que a única interação que existirá para definir o espectro será o deslocamento químico. Desta forma, ao girarmos a amostra em torno do ângulo mágico com baixa frequência ($\omega_r < \omega_0\delta$), surgirão as bandas laterais, fig. 5.1a.

Ao utilizarmos o método proposto de supressão das bandas laterais em conjunto com o processo de promediação do sinal de RMN, considerando que durante a variação da frequência de rotação não ocorra coincidências das mesmas, encontramos na figura 5.1(a), a situação de uma aquisição que fornece uma relação de intensidade do pico isotrópico pela banda, da ordem de 1:1. Na figura 5.1(b), apresentamos o espectro com duas aquisições, onde nesse caso o pico isotrópico somou-se ao do espectro anterior, enquanto as bandas laterais não. Assim, temos uma relação de pico/banda da ordem de 2:1. E, de forma semelhante, temos na figura 5.1(c), o espectro com 10 aquisições, resultando numa relação pico/banda da ordem 10:1.

Figura 5.1 - Representação da redução das intensidades das bandas laterais com relação ao número de médias adquiridos.

Desta forma constatamos a redução nas intensidades das bandas laterais com o aumento do número de médias.

O resultado acima logicamente requer que, durante o período total de aquisição, a frequência de rotação mude de um valor mínimo $\omega_{\min}$ para um valor máximo $\omega_{\max}$ de tal modo que nenhum FID seja adquirido com a mesma ω . Isto logicamente será muito difícil de ocorrer na prática, no entanto, em função do grande número de médias envolvido, a ocorrência de algumas coincidências não reduzirá a eficiência do método de modo perceptível. Por esta razão, é possível variar a ω , subindo e descendo na forma de um zig-zag dentro do intervalo $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$, várias vezes durante o experimento.

A escolha do intervalo de variação da frequência de rotação, $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$, dependerá do fator de redução desejado para as bandas laterais, r , e dos passos $\delta\omega$ com os quais a frequência será alterada. Além disso, desde que o método não elimina as bandas laterais, mas meramente as reduz durante o processo de promediação, a intensidade do pico isotrópico se aproximará de seu valor real quanto mais altas forem as frequências $\omega_{\min}$ e $\omega_{\max}$. Portanto, deve-se utilizar as frequências de rotação mais altas possíveis. Em outras palavras, se r é o fator de redução desejado, que é igual ao número mínimo de médias necessárias para a aquisição do espectro, teremos, desde que não ocorram coincidências de frequências de rotação:

$$\omega_{\min} = \omega_{\max} - r\delta\omega \quad (5.2)$$

onde $\omega_{\max}$ deverá ser sempre a frequência mais alta fornecida pelo sistema de rotação.

Outro tipo de coincidência poderá ocorrer no caso de se utilizar valores múltiplos de frequências de rotação. No entanto, a complexa relação entre o fluxo de ar que gira o rotor e a frequência de rotação introduz uma certa aleatoriedade em ω , que contribui para a diminuição de coincidências.

Porém, não é necessária a elaboração de cálculos para a realização do experimento de supressão de bandas laterais através da rotação da amostra em torno do ângulo mágico com frequência variável. Basta realizar o experimento convencional introduzindo a frequência de rotação variável.

5.3. Outras técnicas de supressão das Bandas Laterais.

Faremos agora uma discussão comparada entre os métodos que empregam a dependência da posição das bandas laterais em função da frequência de rotação da amostra. A detecção síncrona do sinal de RMN com a rotação da amostra consiste em medir as amplitudes dos ecos rotacionais para a reconstrução do FID isotrópico, e corresponde a digitalizar o sinal com um tempo de amostragem igual ao período de rotação da amostra (*Maricq* [3]-[4] e *Waugh* [5]). A principal desvantagem deste método é que a frequência de rotação da amostra deve ser alta e muito estável para amostrar adequadamente o sinal

Outras técnicas de supressão das bandas laterais envolvem a aquisição de um par de espectros adquiridos com frequências de rotação diferentes. Nesse par de espectros, os picos isotrópicos ocorrerão exatamente nas mesmas posições, enquanto as bandas laterais irão moverem-se. Em um das técnicas, cada ponto de um espectro é multiplicado pelo seu correspondente no segundo espectro, resultando na eliminação efetiva das bandas laterais. Ou, um efeito similar pode ser obtido, comparando-se os dois espectros ponto a ponto, e escolhendo o menos intenso de cada par. Estas técnicas são facilmente aplicadas quando as bandas laterais podem visualmente ser identificadas, mas dificilmente são aplicadas em espectros que possuam picos isotrópicos largos. As principais desvantagens destes dois métodos são que os dois espectros devem ser adquiridos com excelente relação sinal/ruído, duplicando a duração do experimento, e que uma escolha imprópria das frequências de rotação podem gerar linhas artificiais (*Baron* [7]).

Um terceiro método emprega a aquisição de vários espectros, tipicamente em torno de 10, com frequências de rotação distintas e estáveis e suficiente relação sinal/ruído em todas elas. A partir destes espectros, que devem apresentar as bandas laterais perfeitamente definidas, é empregado um *software* dedicado para o reconhecimento das bandas laterais e determinação real das linhas isotrópicas (*Elbaum* [13]). As principais desvantagens são o grande aumento no tempo de aquisição dos sinais, a necessidade de utilizar um *software* sofisticado e a necessidade de frequências de rotação estáveis.

As sequências de pulsos especiais PASS e TOSS (Dixon [8]-[11]), foram desenvolvidas para efetivamente cancelar as bandas laterais. Nesses métodos, spins-ecos são produzidos com um especial arranjo temporário, de tal forma que a fase de algumas bandas laterais seja invertida enquanto a fase da linha isotrópica se mantém inalterada. A combinação apropriada dos espectros normais com os de fases invertidas, permitem a obtenção de espectros livres das bandas laterais, enquanto outras combinações fornecem espectros constituídos somente por bandas laterais. Normalmente existe uma perda de intensidade da linha que produz as bandas laterais devido a imperfeições dos pulsos, mas os espectros são obtidos com a mesma relação sinal/ruído dos espectros adquiridos pelo método convencional. As desvantagens destes métodos são as necessidades de uma grande estabilidade na frequência de rotação da amostra, de um gerador de pulsos versátil para gerar as diferentes fases da rádio-frequência, além do *software* para o processamento do sinal.

Outras sequências de pulsos foram introduzidas para reduzir a intensidade efetiva da anisotropia de deslocamento químico, permitindo que frequências de rotação da amostra moderadas consigam eliminar as bandas laterais (Ellett [14]).

As referências Jelinski [6] e Fyfe [12] dão outras técnicas de eliminação das bandas laterais.

Em nosso método, apesar de não recuperarmos as intensidades reais das linhas espectrais após a supressão das bandas laterais, fato comum em todos os métodos descritos anteriormente, ele não envolve cálculos entre os sinais adquiridos individualmente e a relação sinal/ruído e a resolução das bandas laterais não representam uma limitação à sua aplicação. Além disso, desde que a supressão das bandas laterais ocorre simultaneamente ao processo de promediação do sinal de RMN, o tempo necessário para a obtenção do espectro livre das bandas laterais é equivalente àquele requerido para obter um único espectro com bandas laterais em uma dada frequência ω_r , com uma similar relação sinal/ruído (Bonagamba [1]-[2]).

Referências Bibliográficas do capítulo 5

- [1] T. J. Bonagamba and H. C. Panepucci, *Variable-Low-Speed Magic-Angle Spinning. A Simple Method to Suppress Spinning Sidebands*, Journal of Magnetic Resonance, 103 (A), pp 001-002, 1993.
- [2] T. J. Bonagamba, H. Panepucci, E. A. Vidoto and E. L. G. Vidoto, *Quick spinning sideband suppression in MAS-MNR experiments*, Bulletin of Magnetic Resonance, aceito, 1995.
- [3] M. M. Maricq and J. S. Waugh, *NMR in rotating solids*, Journal Chemical Physics, 70 (7), pp 3300-3316, 1979.
- [4] M. M. Maricq and J. S. Waugh, *Rotational spin echoes and high resolution NMR in powders*, Chemical Physics Letters, 47 (2), pp 327-329, 1977.
- [5] J. S. Waugh, M. M. Maricq and R. Cantor, *Rotational Spin Echoes in Solids*, Journal of Magnetic Resonance, 29, pp 183-190, 1978.
- [6] L. W. Jelinski and M. T. Melchior, in *NMR Spectroscopy Techniques* (C. Dybowski and R. L. Lichter, Eds.), Practical Spectroscopy Series Vol 5, pp 277-279, Dekker, New York, 1987.
- [7] P. F. Barron and M. A. Wilson, *Humic soil and coal structure study with magic-angle spinning ^{13}C CP-NMR*, Nature, 289, pp 275-276, 1981.
- [8] M. T. Dixon, *Spinning-Sideband-Free NMR Spectra*, Journal of Magnetic Resonance, 44, pp 220-223, 1981.
- [9] M. T. Dixon, and J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal and R. A. McKay, *Quantitative Chemical Composition of Materials Such as Humic Soils, Lignins and Coals by High Resolution ^{13}C NMR*, Journal of Magnetic Resonance, 45, pp 173-176, 1981.

- [10] M. T. Dixon, and J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal and R. A. McKay, *Total Suppression of Sidebands in CPMAS-¹³C NMR*, Journal of Magnetic Resonance, 49, pp 341-345, 1982.
- [11] M. T. Dixon, *Spinning-sideband-free and spinning-sideband-only NMR spectra in spinning samples*, Journal Chemical Physics, 77 (4), pp 1800-1809, 1982.
- [12] C. A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, CPF Press, Ontario, 1983.
- [13] N. C. Elbaum and J. F. Haw, *Robust Algorithm for Isotropic Reconstruction of Magic-Angle Spinning Solid State MNR Spectra*, Anal. Chem., 64, pp 2555-2561, 1992.
- [14] J. D. Ellett and J. S. Waugh, *Chemical-Shift Concertina*, Journal of Chemical Physics, 51 (7), pp 2851-2858, 1969.

Capítulo 6

Instrumentação para Rotação da Amostra com Frequência Variável.

Para a obtenção de espectro de sólidos com alta resolução por RMN, através das técnicas de dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico, utilizamos um espectrômetro basicamente montado em nosso laboratório.

Apenas de forma introdutória, descreveremos os principais componentes do espectrômetro. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada nas referências *Silva* [5] e *Bonagamba* [6], e discussões gerais sobre instrumentação para experimentos de RMN são encontradas em *Gil* [1], *Chandrakumar* [2], *Abragam* [3] e *Fukushima* [4].

6.1. O espectrômetro e o sistema de rotação da amostra.

6.1.1. Principais componentes do espectrômetro.

O espectrômetro de alta resolução, é muito versátil e permite não somente a aplicação de alta resolução em sólidos e líquidos, como também espectroscopia de baixa resolução, além de medidas de tempos de relaxação transversal e longitudinal. O sistema também permite variar a temperatura de -120° até $+160^{\circ}$ C.

Na figura 6.1 apresentamos o diagrama de blocos do espectrômetro, mostrando seus principais componentes, os quais passamos agora a descrever.

Figura 6.1 - Diagrama de blocos simplificado do espectrômetro de alta resolução.

O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor de 2T da Oxford Instruments, modelo 85/310HR. Com esse campo, a frequência de ressonância do ^1H (a maior possível), fica em torno de 85MHz, enquanto que as frequências dos núcleos de ^{13}C e ^{79}Br , por exemplo, ficam por volta de 21MHz. Esse magneto possui uma estabilidade de 0,1 ppm/hora e uma homogeneidade de campo de 25ppm numa esfera de 20mm de diâmetro. A homogeneidade do campo é garantida por intermédio de 7 bobinas supercondutoras e 15 bobinas à temperatura ambiente, propiciando as diversas ordens de correções necessárias.

Todo o funcionamento do espectrômetro é controlado por um *software* denominado MacNMR, executado por um computador Macintosh IICI. A interface entre os equipamentos do espectrômetro e o computador, é feita por um sistema denominado LIBRA, da TecMag. Basicamente o LIBRA é constituído de um gerador de eventos, que promove o controle de toda a sequência de pulsos (inclusive controle de duração e fase de tais pulsos) e intervalos de tempo envolvidos no experimento, e de uma unidade denominada Sakit

(digitalizador e *averager*), que é responsável pela amostragem, digitalização e soma de sinais provenientes do sistema de recepção.

Os sintetizadores que geram a RF para o experimento de RMN são: um Wavetek, modelo 5120A, para baixa frequência (LF), responsável pela excitação dos núcleos que se deseja observar (^{13}C , ^{79}Br , etc), e um PTS 300, para alta frequência (HF), responsável pela excitação de núcleos abundantes (^1H e ^{19}F) para a execução do experimento de dupla ressonância (CP e DEC).

O transmissor utilizado para HF foi desenvolvido em nosso laboratório. Tal transmissor está acoplado a um sistema da TecMag que realiza o controle da duração, fase e amplitude dos pulsos de HF.

O transmissor para LF é um da TecMag, modelo NMRkit. É um transmissor heterodino, que trabalha numa frequência intermediária (IF) fixa, igual a 11,25MHz. Seu diagrama de blocos está esquematizado na figura 6.2. Ele produz pulsos de RF na frequência de excitação desejada através da *mixagem* da frequência produzida pelo sintetizador com a IF própria. Possui um *gate control* que produz, a partir de pulsos enviados pelo gerador de eventos, sinais de controle que selecionam a fase da IF (0° , 90° , 180° e 270°), controlam a duração dos pulsos de RF e controlam o *on/off* do receptor. Tanto o transmissor de HF quanto o de LF possuem um conjunto de atenuadores a partir dos quais é feito o controle da amplitude da RF de saída, podendo-se atenuar tais amplitudes em até 80dB em passo de 1dB. Tal controle é utilizado para ajustar a intensidade dos pulsos $\pi/2$, da RF de desacoplamento e dos campos que proverão a condição de Hartmann-Hahn no caso de experimentos de polarização cruzada.

Figura 6.2 - Diagrama de blocos do transmissor. FI = frequência intermediária; FS= frequência do sintetizador; FR = frequência de ressonância desejada.

O receptor e o filtro de áudio também fazem parte do NMRkit, da TecMag. Ambos aparecem no esquema da figura 6.3, onde estão mostrados os principais componentes do sistema de recepção. O receptor tem seu funcionamento controlado pelo *gate control* do transmissor, que sempre o mantém desligado durante a aplicação dos pulsos de alta potência, com um tempo de espera, anterior ao pulso fixo, em $10\mu\text{s}$, e um posterior que é escolhido pelo usuário conforme a conveniência. Tais intervalos têm por objetivo proteger o sistema de recepção contra saturação e eventuais danos causados pela alta potência da transmissão. O sinal proveniente da sonda é amplificado e é feito um batimento com a frequência do sintetizador de LF com o objetivo de deslocar a informação recebida para a faixa de IF (trata-se, como se vê, de um batimento com o sinal de referência de 11,25MHz (emitido pelo transmissor) em fase e quadratura, ocorrendo então uma demodulação para a faixa de áudio (AF). Este sinal, é então submetido a uma filtragem em um filtro de áudio da Wavetek, modelo 442, cuja banda de passagem fica a critério do usuário. Feito isto, temos dois sinais em canais distintos na faixa de áudio (fase e quadratura), que são enviados ao Sakit, dentro de uma banda pré determinada, para a amostragem, digitalização e soma e, após este, para o MacNMR, onde é feito todo o processamento matemático.

Figura 6.3 - Diagrama de blocos do receptor

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

Outro componente importante do espectrômetro de RMN é a sonda de dupla ressonância. Basicamente, o circuito de RF utilizado para os experimentos de dupla ressonância consistem da associação de dois circuitos de RMN simples, esquematizado na figura 6.4.

Para excitarmos os núcleos atômicos de uma amostra é necessário aplicarmos um campo de RF transversal perpendicular à sua posição de equilíbrio. Para isso, colocamos a amostra no interior de uma bobina, geralmente do tipo solenoidal, e aplicamos uma corrente alternada de frequência igual à frequência de precessão dos núcleos (frequência de Larmor). Esta corrente deve percorrer a bobina gerando um campo de RF de intensidade suficientemente grande de modo que consiga retirar a magnetização de sua posição de equilíbrio. Normalmente, a potência necessária é de algumas dezenas de Watts, o que torna as condições de casamento de impedâncias muito importantes, pois, uma elevada onda estacionária pode danificar os equipamentos. Assim, a sonda deve apresentar uma impedância de 50Ω e, além disso, L deve pertencer à um circuito ressonante para intensificar o valor do

campo de RF produzido na bobina. Como a bobina de detecção de sinal é a mesma da excitação, pelo princípio da reciprocidade, quanto mais alto é o valor do campo, mais sensível será a bobina para detectar pequenas variações de fluxo magnético. O circuito de RF adotado para esse fim está ilustrado na figura 6.4.

Figura 6.4 - Circuito de RF básico de uma sonda simples.

Os capacitores C_s e C_p são responsáveis, respectivamente, pela impedância e pela sintonia (em frequência) do circuito.

Quando desejamos trabalhar com dupla ressonância, torna-se necessário um circuito que permita a excitação da amostra em duas frequências diferentes, através de dois canais (HF e LF). Este circuito deve isolar, razoavelmente bem, um canal do outro, evitando a passagem de sinal de HF para o canal de LF e vice-versa, e deve fazer o casamento de impedância para cada canal. Além disso, os campos de RF gerados pelos canais devem ser o mais homogêneos possíveis sobre a amostra e, para experimentos de alta resolução em sólidos, onde deve-se utilizar experimentos de polarização cruzada, a inhomogeneidade de campo deve ser a mesma para ambos os canais, o que impõe a utilização de uma única bobina de excitação/recepção. Estas características são conseguidas com um circuito como o esquematizado na figura 6.5.

Figura 6.5 - Circuito de RF de uma sonda de dupla ressonância.

6.1.2. Sistema de Rotação da Amostra.

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

O princípio de propulsão do rotor é baseado no esquema da figura 6.6, onde as turbinas (aletas) são impulsionadas pela obstrução do jato de ar comprimido em alta pressão.

Figura 6.6 - Princípio de propulsão do rotor.

A sustentação do rotor também é feita por jatos de ar, os quais formam um colchão de ar em torno dele, e que serve de lubrificante entre o rotor e a estrutura que contém os bocais, o *stator*. Além disso, estes jatos de ar servem para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior. O sistema de rotação da amostra consiste de três partes: rotor, *stator*, *housing*.

O *housing* serve de reservatório de ar comprimido a uma pressão constante, com alimentação feita pela entrada de ar 3, e também de sustentação do sistema. A produção dos

atos de ar para propulsão, via entrada de ar 1, e sustentação do rotor, via entrada de ar 2, é feita pelo *stator*, o qual também serve de suporte para a bobina de RF. Os terminais da bobina de RF têm acesso ao exterior deste sistema via furos feito no *housing* que impedem a saída de ar, figura 6.7.

Figura 6.7 - Aspecto geral do sistema de rotação da amostra.

O sistema de rotação da amostra é fixado rigidamente sobre o disco de alumínio do cabeçote. Neste encontramos também um sistema de engrenagens por meio do qual pode-se controlar a orientação do eixo de rotação do rotor com relação ao campo magnético externo.

A alimentação deste sistema é feita via compressores de ar comprimido que não usam óleo, ou também via nitrogênio comprimido.

O monitoramento da frequência de rotação pode ser feita durante a experiência de RMN por dois modos distintos (Bonagamba [6]). Um método é óptico, que transmite um sinal infravermelho sobre o rotor e detecta o sinal refletido, que se altera devido a uma marca negra feita em sua superfície. O outro método é triboelétrico. Quando o rotor gira rapidamente, cargas elétricas são criadas em sua superfície. Estas cargas em movimento geram um campo elétrico modulado na frequência de rotação da amostra e pode ser detectado por uma

pequena antena. O sinal produzido por um destes métodos é então amplificado e filtrado e fornecido à um frequencímetro específico para este fim, figura 6.8.

Figura 6.8 - Diagrama do sistema de medida da frequência de rotação. (Bonagamba [6]).

6.2. Sistema de Rotação com Frequência Variável.

Para controlarmos a frequência de rotação do rotor precisamos controlar o fluxo de gás comprimido que o propulsiona. Com esse propósito, construímos um equipamento, totalmente desenvolvido em nosso laboratório e que é facilmente adaptado a qualquer espectrômetro de RMN com MAS, figura 6.9 (Bonagamba [10]).

Figura 6.9 - Diagrama de blocos do Sistema de Rotação da Amostra. Em destaque: o controle do sistema de Rotação Variável.

O sistema de rotação com frequência variável é basicamente constituído por um motor de passo, acoplado à uma válvula de agulha, inserida na linha de fluxo de gás comprimido que vai para o rotor. O motor de passo é controlado via sua interface por um circuito digital dedicado ou por um microcomputador (Bonagamba [11]).

A seguir, descreveremos em maiores detalhes todos os componentes desse novo sistema de rotação.

6.2.1. A Válvula de Agulha.

A válvula de agulha, de 20 voltas modelo Matheson número 151, oferece uma vazão de fluxo de gás comprimido não linear com a frequência de rotação atingida pelo rotor, como podemos observar nas tabelas 6.1 e 6.2, em que estão determinadas o intervalo de frequências atingidas pelo rotor para cada volta do parafuso micrométrico que controla a abertura da válvula de agulha.

Na tabela 6.1, os dados foram obtidos colocando-se o rotor inicialmente com duas frequências de rotação diferentes ($\omega_r^i = 3000$ Hz e 2000 Hz), estando a válvula totalmente aberta e fazendo-se uma nova leitura da frequência de rotação a cada volta completa na válvula.

Tabela 6.1 - Intervalo de frequência atingido pelo rotor a cada volta da válvula de agulha, com a válvula totalmente aberta.

Número de Voltas	Intervalo de Frequência do rotor (Hz)	
	$\omega_r^i = 3000 \text{ Hz}$	$\omega_r^i = 2000 \text{ Hz}$
1	25	12
2	210	60
3	450	215
4	890	545
5	1300	1000

Para a tabela 6.2 as frequências de rotação foram mantidas, porém, determinadas com a válvula estando duas voltas fechadas. Desta maneira, estamos desprezando a região de fluxo da válvula de agulha que não oferece grandes variações nas frequências do rotor, e que não são de interesse, como veremos no próximo capítulo.

Tabela 6.2 - Intervalo de frequência atingido pelo rotor a cada volta da válvula, com a válvula duas voltas fechadas.

Número de Voltas	Intervalo de Frequência do rotor (Hz)	
	$\omega_r^i = 3000 \text{ Hz}$	$\omega_r^i = 2000 \text{ Hz}$
3	340	215
4	730	510
5	1500	1200

6.2.2. Acoplamento da válvula ao motor de passo.

O acoplamento entre a válvula de agulha e o motor de passo foi construído de forma a oferecer variações de velocidades de giro do parafuso micrométrico que controla a

válvula, conseqüentemente, variações na velocidade do rotor. Isto foi possível através de relações de polias, de diâmetros diferentes, unidas por *o-rings*, e que são fixas rigidamente, na válvula de agulha e no motor de passo, figura 6.10.

O sistema possui uma base em comum que fica fixa ao motor de passo, e possibilita as polias presas à válvula de agulha, de realizarem o movimento de rotação. Nesta base, encontra-se também o suporte para a válvula, que permite o deslizamento desta no decorrer do movimento de giro, figura 6.10.

Figura 6.10 - Acoplamento Válvula-Motor.

6.2.3. O motor de passo.

Para controlarmos a válvula de agulha utilizamos um motor de passo característico de 500 passos por volta. Este, por sua vez, é controlado por uma interface externa.

Esta interface possui duas linhas de comandos, uma que denominamos "comando de passos", que define a velocidade de rotação do motor, e outra, que denominamos "comando de direção", que define o sentido de rotação do mesmo.

Cada passo do motor corresponde às subidas dos pulsos da sequência de comando de passos, cujo intervalo de tempo entre duas subidas consecutivas é definido por T_s , figura 6.11. Deste modo, podemos controlar a velocidade angular do motor através de T_s ,

sendo esta, de forma contínua, mantendo-se T_s fixo, ou na forma de uma função pré-estabelecida, de acordo com a necessidade do experimento.

Figura 6.11 -Linhas de comandos do motor de passos.

A inversão de rotação do motor também é sensível à subida dos pulsos da sequência comando de direção, sendo estes, aplicados a cada n pulsos da sequência comando de passos.

Assim, para controlarmos o motor de passo, basta gerarmos as duas sequências de pulsos, padrão TTL, da figura 6.11, definindo o número de voltas do motor ($n=500$ corresponde à uma volta completa no motor), bem como a velocidade angular deste, mantendo-se T_s fixo ou alterando-o ao longo do tempo na forma de uma função, como podemos verificar no fluxograma apresentado na pág. 80.

Para gerarmos estas sequências de comandos, desenvolvemos dois sistemas distintos, apresentados a seguir.

6.2.4. Controle da Rotação através do Circuito Digital Dedicado.

A princípio, foi desenvolvido um sistema de circuito digital dedicado capaz de gerar as duas sequências de comando que controlam a interface do motor. Este sistema está esquematizado na forma de diagramas de blocos na figura 6.12 e o circuito completo encontra-se no apêndice C.

Figura 6.12 - Diagrama de blocos do sistema do circuito digital dedicado.

- **Gerador de clock:** trata-se de um gerador de onda quadrada com frequência ajustável, que serve como base de tempo para o gerador de tensão pseudo-aleatória.
- **Gerador de tensão pseudo-aleatória:** este bloco é responsável em gerar níveis de tensões pseudo-aleatórias a partir do sinal de *clock*, permitindo ser desativado quando desejarmos rotações contínuas do motor. O gerador de tensão pseudo-aleatória interpreta as frequências vindas do gerador de *clock* e atribui à elas um determinado valor aleatório de tensão, o que torna necessário converter essas novas tensões em frequências, agora com valores aleatórios.
- **Conversor tensão-frequência:** este bloco recebe as tensões vindas do gerador de tensão pseudo-aleatória e converte-as em frequência. O sinal de saída do conversor tensão-frequência é enviado simultaneamente ao contador e à interface do motor, gerando a sequência de comando de passos, determinando a velocidade angular do motor.
- **Contador:** este bloco possui dígitos externos que possibilita manualmente determinarmos o número n de pulsos, que devem ser dados antes de fazermos a inversão da direção de rotação. O contador realiza a contagem dos pulsos provenientes do conversor tensão-frequência, comparando o número de pulsos dados com o número estabelecido nos dígitos, quando estes forem iguais o contador envia um sinal para a interface do motor, gerando a sequência de comando de direção.

O circuito digital dedicado apresenta uma grande variedade nas velocidades de rotação do motor, tanto para o caso contínuo, controlado pelo gerador de *clock*, como para o caso pseudo-aleatório, pois controlamos o intervalo de tempo no qual o padrão de aleatoriedade irá se repetir.

6.2.5. Controle da Rotação através do Microcomputador.

Utilizamos um microcomputador MONYDATA NYDA 200, que envia os sinais através de sua interface paralela à interface do motor de passo (*Monydata* [7], *Microtec* [8]). Para gerar as sequências de pulsos mostradas na figura 6.11 elaboramos um programa em linguagem *Q-Basic* (*Q-Basic* [9]).

O programa, figura 6.13, é constituído por uma entrada de dados e por três blocos principais. Inicialmente definimos o número de voltas a ser dado pela válvula de agulha que é representado pela variável *V*, em seguida introduzimos a variável *P* que define a largura dos pulsos e por último a variável *C* que determina o coeficiente da função quadrática responsável pela correção da não linearidade de vazão da válvula.

O primeiro bloco é responsável por gerar os pulsos quadrados. O segundo bloco é responsável por gerar uma função de atraso que determinará a forma como T_s varia, figura 6.11. Esta função atraso pode determinar para o motor uma variação angular contínua ou uma variação seguindo uma função qualquer, a qual optamos por uma função quadrática, responsável em corrigir a não linearidade de vazão do fluxo de ar que sai da válvula com as frequências de rotação atingida pelo rotor. Esses dois blocos são responsáveis em gerar a linha de comando de passo da figura 6.11. Por fim, temos o bloco responsável em gerar a sequência comando de direção.

Após dado o pulso de inversão, a função quadrática que a princípio estava crescente, torna-se decrescente e, ao completar o número de voltas estabelecidas, o programa retorna à sequência original.

O programa é encerrado mediante um comando externo dado pelo usuário e que corresponde à teclar ao *caracter* @.

A seguir apresentamos um fluxograma do programa discutido acima e, no apêndice C, encontramos a listagem do programa:

OBS : O programa é finalizado mediante à um comando externo que corresponde à condição de teclar o caracter @.

Figura 6.13 - Fluxograma do programa que gera a sequência de pulsos que comanda o motor de passos.

Com o controle do motor de passo feito através do circuito digital dedicado ou através do microcomputador como descrito acima, estipulamos uma variação contínua da frequência de rotação do rotor durante todo o experimento. Porém, encontramos uma maneira alternativa de realizar a variação da velocidade de rotação do rotor, com o auxílio do microcomputador. Esta nova maneira, consiste em estabelecer a mudança na velocidade de rotação do motor depois de cada aquisição do sinal de RMN, ou seja, durante o tempo de espera que precede a próxima aquisição. Este método, que denominamos síncrono, torna-se conveniente para amostras que possuem longos tempos de relaxação longitudinal (T_1 longo), pois, desta forma não aumenta o tempo de realização do experimento.

Nesses termos, denominamos a outra forma de variação contínua da velocidade de rotação do rotor como método assíncrono.

A varredura na velocidade de rotação do rotor, feita através do método assíncrono, apresenta a vantagem de poder ser utilizada em experimentos que permitem tempos de repetição muito curtos, uma vez que nenhuma espera é necessária para ajustar a velocidade do rotor. Uma vantagem do método síncrono será a possibilidade de manter espectros com velocidades constantes associados com as bandas laterais, o que ajudará extrair informações da anisotropia de deslocamento químico. Porém isso será significativo quando a relação sinal/ruído não exige uma promediação do sinal.

Quando, como usual, a relação sinal/ruído é pobre, o método mais rápido e simples usado nesse trabalho é suficiente, uma vez que, reduz as bandas laterais no mesmo tempo de promediação do sinal.

Na figura abaixo, ilustramos a mudança na frequência de rotação através do método síncrono e também do método assíncrono.

Figura 6.14 -(a) Experimento típico de RMN. (b) Sequências de pulsos ilustrando a variação na velocidade do rotor, somente durante o tempo de espera entre duas aquisições, método síncrono. (c) Variação contínua da velocidade de rotação durante todo o experimento, método assíncrono.

A implementação do método síncrono consiste em elaborar um novo programa o qual interpreta uma sinal *trigger* vindo do sistema de aquisição de RMN e controla quando deve ser iniciada a rotação do motor de passo.

6.3. Caracterização do sistema de rotação.

6.3.1. Tempo de Resposta do Sistema de Rotação com Frequência Variável.

Com o objetivo de determinarmos qual a maior taxa de variação de frequência que podemos submeter o sistema de rotação variável, construímos um circuito conversor frequência-tensão de forma a determinar diretamente as frequências atingidas pelo rotor. Os valores destas frequências são enviados para um registrador HP-7044B, de traço XY. Na figura 6.14, ilustramos a montagem para determinar as curvas de frequência em função do tempo como auxílio do circuito conversor frequência-tensão.

Figura 6.15 - Diagrama de blocos para determinação do tempo de resposta do novo sistema de rotação variável.

Para determinarmos a máxima taxa de variação, submetemos o sistema de rotação variável à uma variação brusca na frequência de rotação. Através das curvas registradas, figura 6.15, calculamos o tempo de descida, que corresponde de 90% à 10% da curva (tomando-se a parte que mais se aproxima de uma descida linear), bem como o intervalo de frequência correspondente. O valor encontrado para a máxima taxa de variação foi de aproximadamente 230Hz/s.

O tempo de acomodação do sistema, que corresponde ao tempo que o rotor leva para atingir a frequência final estabelecida foi calculado com um valor aproximadamente igual a 12s, considerando-se uma tolerância para as medidas de 5%.

Estes valores foram determinados através de uma média das várias curvas realizadas para diferentes situações da válvula de agulha. Na figura 6.15 apresentamos uma situação onde a válvula de agulha estava com duas voltas fechadas.

Na curva A temos uma base de tempo de 0.5 s/cm e para amplitude 0.1 V/cm. Nesse caso, a taxa de variação calculada foi de $(\Delta f/\Delta t) = 230$ Hz/s e o tempo de descida foi de 5.1 s.

Para a curva B temos uma base de tempo de 0.1 s/cm e para amplitude 0.1 V/cm. Nesse caso, a taxa de variação calculada foi de $(\Delta f/\Delta t) = 217$ Hz/s e o tempo de resposta foi de 5.3 s.

Figura 6.16 - Exemplo de uma das curvas de frequência x tempo para determinar a resposta sistema de rotação variável quando submetido à máxima taxa de variação da frequência

6.3.2. Monitoramento da frequência de rotação.

Para testar o desempenho do sistema em termos do comportamento da frequência de rotação em função do tempo, utilizamos o equipamento de RMN como um analisador de espectro para medir a frequência de rotação durante cada aquisição em um experimento simulado de RMN. O sinal de áudio proveniente do sensor de frequência de rotação, triboelétrico ou óptico, instalado na sonda de RMN-MAS, foi utilizado para modular a frequência de referência do receptor e, o sinal resultante, foi detectado pelo receptor de RMN no lugar do FID, figura 6.17.

Figura 6.17 - Montagem necessária para utilizar o equipamento de RMN como analisador da frequência de rotação do rotor; utilizando um *mixer* SRA-1 MINI CIRCUITS.

Para o experimento foi utilizado o controle pelo microcomputador implementando o método assíncrono, de forma que a velocidade do rotor não permanece estável durante a aquisição do sinal, produzindo assim, um alargamento da linha que ajuda na redução de sua intensidade. Por isso, a posição da linha no espectro resultante foi usada como uma medida da frequência de rotação média durante o tempo de aquisição.

Um exemplo desta medida de frequência está ilustrado na figura 6.18, para uma aquisição particular. Nesta figura observamos a linha centrada na frequência de 800Hz, bem como os seus harmônicos em 1600Hz e 2400Hz e outros sinais espúrios provenientes do *mixer* ou do processo de aquisição.

Figura 6.18 - Exemplo de uma medida da frequência de rotação feita durante o experimento simulado mostrado na figura 6.16.

Os parâmetros do experimento simulado foram escolhidos os mesmos de um experimento real, no caso, para a amostra hexamentilbenzeno, apresentada no capítulo 7, pág. 94.

Um exemplo destas medidas das frequências de rotação do rotor é visto na figura 6.19. Esta figura mostra as diferentes frequências do rotor que ocorreram a cada tempo de aquisição de um experimento real de RMN, onde as frequências mudaram continuamente de 500Hz a 1500Hz.

Figura 6.19 - Medida da frequência de rotação para 9 ciclos completos de um experimento simulado de RMN.

Para ilustrar o método VIABLE escolhemos duas diferentes taxas de variação da frequência, sendo: 1) 2.4Hz/s e a 2) 0.8Hz/s. No primeiro caso, a velocidade do rotor "subiu" e "desceu" nove vezes durante o processo completo de aquisição, figura 6.19, obtendo-se 140 valores diferentes de velocidade do rotor, com um número médio de 7 coincidências. No segundo caso, onde a velocidade "subiu" e "desceu" três vezes, obteve-se 170 valores diferentes de velocidade do rotor, com um número médio de 6 coincidências. O fator de redução da intensidade das bandas laterais para esses casos foram 140 e 170, respectivamente. Posteriormente, repetimos o caso 1 para um número de aquisições igual a 50, tempo suficiente para realizar apenas uma subida na velocidade do rotor, indo do valor mais baixo (500Hz) até o valor mais alto (1500Hz). Neste caso particular não ocorre coincidências e o fator de redução da intensidade das bandas foi igual a 50. Estes dados são apresentados na tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Estatística da frequência de rotação obtidas para três diferentes experimentos.

Taxa de variação da frequência de rotação (Hz/s)	Número de aquisições	Número de ciclos	Número de frequências de rotação distintas	Número médio de frequências de rotação coincidentes	estimativa da redução das bandas
2.4	1000	9	140	~7	140
0.8	1000	3	170	~6	170
2.4	50	1/2	50	1	50

A seguir, apresentamos um histograma que mostra o número de coincidências que ocorreram para o segundo caso, onde obtivemos 170 valores diferentes de velocidades do rotor.

Figura 6.20 - Histograma das velocidades coincidentes do rotor.

Referências Bibliográficas do capítulo 6

- [1] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [2] N. Chandrakumar and S. Subramanian, *Modern Techniques in High Resolution FT-NMR*, USA, Springer-Verlag, 1986.
- [3] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetic*, England, Oxford University Press, 1986.
- [4] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: a nuts and bolts approach*, USA, Addison-Wesley, 1981.
- [5] E. G. da Silva, *Desenvolvimento de Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por RMN*, dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP, 1994.
- [6] T. J. Bonagamba, *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, tese de doutorado, DFCM-IFQSC-USP, 1991.
- [7] Monydata Teleinformática Ltda, *Nyda 200 Plus*, Tema Edições Técnicas S. C. Ltda, Campinas, 1987.
- [8] Microtec, *Manual de Referência Técnica XT2002*, 2º. edição, 1986.
- [9] Microsoft QuickBASIC, *Learning to Use Microsoft QuickBASIC*, for IBM Personal Computers and Compatibles, version 4.5, 1990.
- [10] T. J. Bonagamba and H. C. Panepucci, *Variable-Low-Speed Magic-Angle Spinning. A Simple Method to Suppress Spinning Sidebands*, Journal of Magnetic Resonance, 103 (A), pp 001-002, 1993.

- [11] T. J. Bonagamba, H. C. Panepucci and E. A. Vidoto, *Apparatus and method for sideband suppression by variable low speed magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance experiments*, Review of Scientific Instruments, 66 (7), pp 3994-3995, 1995.

Capítulo 7

Resultados Experimentais e Discussões.

7.1. Procedimento Experimental.

Neste capítulo, apresentaremos os resultados experimentais obtidos através da aplicação da técnica de rotação da amostra com frequência baixa e variável. Para verificarmos a eficiência deste novo método de supressão das bandas laterais, escolhemos amostras com diferentes características físicas, nas quais observamos dois núcleos distintos: o ^{13}C (spin 1/2) e o núcleo quadrupolar ^{79}Br (spin 3/2).

7.2. Espectros de ^{13}C .

Para ilustrar a utilização do método proposto, adquirimos espectros de uma variedade de amostras empregando as técnicas de polarização cruzada e desacoplamento, figura 7.1. Entre as amostras estudadas, apresetamos os resultados obtidos com Hexametilbenzeno, que apresenta duas linhas isotrópicas bem definidas, a Tirosina, que apresenta várias linhas isotrópicas definidas e a Lignina e o Ácido Húmico, que apresentam várias linhas isotrópicas muito largas.

Figura 7.1 - Sequência de eventos em um experimento com CPDEC/MAS. Os índices x e y no evento para a alta frequência (HF), referem-se à fase dos campos de excitação e *spin-locking*, respectivamente.

Nesta figura, temos os seguintes valores para as frequências de ressonância: HF (^1H): 84.874.800,00 Hz e LF (^{13}C): 21.343.720,00 Hz.

O posicionamento das linhas espectrais foram feitos utilizando-se o adamantano, cuja linha mais intensa (que corresponde ao grupo CH_2), está posicionada em 39 ppm com relação ao Tetra-metil-silano (TMS). Todos os espectros de ^{13}C foram obtidos com prévia manipulação do sinal FID, as quais correspondem à: correção de linha de base, deslocamento do FID para a esquerda (para eliminar o "tempo morto" introduzido pelo filtro de áudio), apodização com função exponencial decrescente (para reduzir o ruído), preenchimento com zeros (para aumentar a resolução), e, após ser feita a transformada de Fourier (Brigham [1]) para obtenção do espectro, foram feitas as correções de fase. As descrições detalhadas dessas manipulações podem ser encontradas em *TecMag* [2]. Nas figuras 7.2 à 7.5, todos os espectros correspondentes a uma determinada amostra receberam idênticas manipulações do FID.

No sistema de rotação com frequência variável, o controle do motor de passo foi realizado através do microcomputador de forma assíncrona e linear. Com relação às maiores frequências de rotação do rotor, estas foram estabelecidas estando a válvula de agulha com duas voltas fechadas. Foram necessárias 2,5 voltas para determinar um intervalo de frequência de 1000 Hz, apresentando pouca variação no número de voltas dependendo da máxima frequência de rotação estabelecida ao rotor. A variável P foi escolhida de maneira a fornecer

uma taxa de variação de, em média 15 Hz/s, e seu valor foi igual a 200. A variável C que fornece uma vazão linear da válvula foi estabelecida em: 0.0001.

Os demais parâmetros utilizados nos experimentos são diferentes para cada amostra, portanto serão descritos nos tópicos correspondentes.

Vamos agora discutir, separadamente os resultados da técnica de rotação baixa e variável aplicada às amostras citadas.

7.2.1. Amostra Hexametilbenzeno (HMB).

O hexametilbenzeno é uma amostra que apresenta um espectro de fácil entendimento pois possui apenas dois grupos de ^{13}C com deslocamentos químicos diferentes, apresentando assim, um espectro com duas linhas isotrópicas. Há seis carbonos localizados no grupo metil e seis localizados no grupo aromático, figura 7.2. Os carbonos do grupo aromático apresentam uma larga anisotropia de deslocamento químico e, por isso, provocam o aparecimento de bandas laterais quando a frequência de rotação do rotor for baixa. Por outro lado, os carbonos do grupo metil apresentam uma baixa anisotropia de deslocamento químico, consequentemente, não produzem bandas laterais (Bonagamba [4]).

Para constataremos a eficiência da técnica VIABLE, inicialmente determinamos espectros com várias frequências de rotação fixas do rotor e comparamos com os espectros obtidos com rotação variável em intervalos de baixas frequências, como mostra a figura 7.2.

A figura 7.2(a) apresenta um espectro onde as bandas laterais foram eliminadas por uma frequência de rotação do rotor satisfatória para eliminar a anisotropia de deslocamento químico, que nesse caso é de 2500Hz. As figuras 7.2(b) até 7.2(d), apresentam espectros obtidos para várias frequências de rotação fixas entre 500Hz e 1500Hz, onde aparecem as bandas laterais; nessas figuras podemos observar também, a dependência das bandas laterais com a frequência de rotação. A figura 7.2(e) e 7.2(f) correspondem à espectros obtidos com frequência de rotação baixa e variável dentro de um intervalo de 500Hz a 1500Hz, onde, necessariamente, as bandas laterais estavam presentes. Podemos notar que os espectros obtidos com a nova técnica apresentam resultados semelhantes ao caso onde a frequência de rotação do rotor foi suficiente para eliminar as bandas laterais. E ainda,

verificamos que com poucas aquisições do sinal, já conseguimos identificar as duas linhas de ^{13}C , figura 7.2(f).

Figura 7.2 - Espectros do hexametilbenzeno, obtidos para várias frequências de rotação fixas, espectros correspondentes de (a) até (d); e com frequências de rotação variável, espectros (e) e (f). (Bonagamba [4]).

Os parâmetros do espectrômetro estabelecidos para obtenção do espectro de HMB

foram:

- Número de pontos digitalizados: 1024
- Tempo de repetição do experimento: 2705ms
- Tempo de aquisição do sinal: 100ms
- Tempo de contato: 5ms

7.2.2. Amostra Tirosina.

A tirosina apresenta um espectro com várias linhas isotrópicas espalhadas em todo o intervalo de deslocamento químico para os núcleos ^{13}C . Os núcleos ^{13}C dos grupos aromáticos, apresentam larga anisotropia de deslocamento químico, provocando o surgimento das bandas laterais quando a frequência de rotação do rotor for baixa. Nesta amostra podemos constatar o grande problema de identificação dos picos isotrópicos quando as bandas laterais estão presentes no espectro, figura 7.3(b), bem como a alteração nas intensidades dos picos isotrópicos, provocados pela superposição destes com as bandas laterais. visto na figura 7.3(b).

Os espectros obtidos com a técnica de rotação baixa e variável são também comparados com vários espectros adquiridos com rotações fixas, como está ilustrado na figura 7.3. Neste caso, a frequência de rotação necessária para eliminação das bandas laterais é de 3500Hz, figura 7.3(a). Nas figuras 7.3(b) até 7.3(d) os espectros foram adquiridos com frequências fixas nos valores de 500Hz a 1500Hz, onde observamos as bandas laterais. Na figura 7.3(e) e 7.3(f) temos os espectros adquiridos com a frequência de rotação baixa e variável (Bonagamba [5]).

Os parâmetros do espectrômetro para obtenção do espectro de Tirosina foram:

- Número de pontos digitalizados: 2048
- Tempo de repetição do experimento: 1104ms
- Tempo de aquisição do sinal: 102ms
- Tempo de contato: 2ms

Figura 7.3 - Espectros da Tirosina, obtidos para várias frequências de rotação fixas, espectros correspondentes de (a) até (d); e com frequências de rotação variável, espectros (e) e (f). (Bonagamba [5]).

Para o espectro com a rotação de 500Hz. foi necessário um maior número de aquisições, devido ao grande número de bandas laterais presentes, fatos que prejudica a relação sinal/ruído. Notemos também que o espectro livre de bandas laterais em 7.3(e), que possui aproximadamente a mesma relação sinal/ruído que os espectros de 7.3(c) e 7.3(d), foi adquirido em um tempo significativamente menor, que podemos verificar através do número de aquisições realizados para cada espectro. Constatamos nos espectros (e) e (f) que a resolução da linha do carbono β ainda mantém-se com a aplicação da técnica VIABLE.

7.2.3. Amostra Lignina.

Para observarmos o comportamento da técnica VIABLE em amostras que apresentam linhas muito largas escolhemos a amostra lignina. Tais amostras apresentam uma vantagem da técnica VIABLE em relação às demais técnicas que utilizam métodos computacionais (*Elbaum* [3]). Os espectros adquiridos para várias frequências de rotação e para a frequência de rotação variável são mostrados na figura 7.4:

Nesta amostra fica claro o efeito da técnica VIABLE, o qual não reproduz a real intensidade dos picos isotrópicos que produzem as bandas laterais, veja figura 7.4(e) e 7.4(f).

Para a Lignina, a máxima frequência de rotação que utilizamos foi de 3500Hz, que corresponde à máxima frequência que submetemos nosso sistema de rotação.

Os parâmetros do espectrômetro para obtenção do espectro de Lignina foram:

- Número de pontos digitalizados: 2048
- Tempo de repetição do experimento: 1022ms
- Tempo de aquisição do sinal: 20ms
- Tempo de contato: 2ms

Figura 7.4 - Espectros da Lignina, obtidos para várias frequências de rotação fixas, espectros correspondentes de (a) até (d); e com frequências de rotação variável, espectros (e) e (f).

7.2.4. Amostra Ácido Húmico.

O Ácido Húmico é outra amostra que também apresenta linhas muito largas. O experimento é semelhante ao realizado com as amostras anteriores e seus espectros são vistos na figura 7.5. Neste caso, realizamos a variação da frequência de rotação em um intervalo de frequência diferentes das outras amostras discutidas acima, isto porque no caso do Ácido

Húmico o espectros é completamente destruído quando a frequência de rotação torna-se excessivamente baixa ($\sim 500\text{Hz}$), figura 7.5(b). (Bonagamba [6]).

Figura 7.5 - Espectros do Ácido Húmico, obtidos para várias frequências de rotação fixas, espectros correspondentes de (a) até (d); e com frequências de rotação variável, espectros (e) e (f). (Bonagamba [6]).

Os parâmetros do espectrômetro para obtenção do espectro do Ácido Húmico foram:

- Número de pontos digitalizados: 2048
- Tempo de repetição do experimento: 1012ms
- Tempo de aquisição do sinal: 10ms
- Tempo de contato: 2ms

7.3. Espectros de ^{79}Br .

Para observação dos núcleos quadrupolares ^{79}Br , utilizamos apenas um procedimento simples de excitação dos núcleos através de um pulso de 90° , com MAS, que é determinado pela sequência de eventos da figura 7.6. A frequência de ressonância do núcleo quadrupolar ^{79}Br é de 21.267.400,00 Hz.

Nos espectros de ^{79}Br , as únicas manipulações dos FIDs foram: a correção da linha de base e, após a transformada de Fourier, o ajuste de fase.

Figura 7.6 - Sequência de eventos em um experimento de simples de excitação dos núcleos ^{79}Br através da aplicação de um pulso de 90° .

Para os experimentos com o núcleo quadrupolar ^{79}Br , o controle do motor de passo foi realizado pelo microcomputador na amostra KBr mantendo-se a velocidade assíncrona e linear e, pelo circuito digital para a amostra NaBr + KBr, mantendo-se a velocidade aleatória. Como para os espectros de ^{13}C , as maiores frequências de rotação do rotor foram determinadas com a válvula de agulha estando duas voltas fechadas.

7.3.1. Amostra KBr.

Em amostras que apresentam anisotropia quadrupolar elétrica é inevitável a presença das bandas laterais quando realizamos experimento com rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Uma vez que as bandas laterais estendem-se por uma faixa de dezenas de KHz, não encontramos condições instrumentais para realizar frequências de rotações tão altas das amostras, como podemos observar no caso do KBr, onde as bandas laterais chegam a atingir 140KHz de largura espectral, figura 7.7.

Figura 7.7 - Exemplo da extensa largura de linha quadrupolar para o KBr, onde aparecem as bandas laterais.

A seguir, apresentamos os espectros das amostras KBr onde verificamos a supressão das bandas laterais ao compararmos os espectros obtidos para várias frequências de rotação fixas com os de frequência de rotação variável, figura 7.8(i), nesta figura houve a necessidade de "cortar" a linha central, devido à sua grande intensidade quando comparada com a intensidade das bandas laterais (trata-se de uma diferença $\sim 10^2$). Para destacarmos os efeitos da técnica de supressão das bandas, ampliamos igualmente os espectros em um fator de $\sim 50\%$, tomando-se apenas os espectros correspondentes aos adquiridos com a variação na

frequência de rotação e comparados com o espectro com a maior frequência de rotação fixa da amostra, figura 7.8(ii).

Figura 7.8 - (i) Espectros de ^{79}Br da amostra KBr, obtidos para várias frequências de rotação fixas, espectros (a), (b) e (c); e com frequências de rotação variável, espectros (d) e (e). (ii) Destaque para (a), (d) e (e).

Nas figuras 7.8(d) e 7.8(e), constatamos que um maior número de coincidências ocorrem na máxima frequência de rotação do rotor.

Apesar dessas coincidências, verificamos que a relação da intensidade da linha central (ILC) com relação à da primeira banda lateral (IBL) é crescente em função do número de aquisições. O que nos mostra ainda um resultado satisfatório, uma vez que essa relação é constante para uma frequência de rotação fixa. Essa relação de intensidades está graficada na figura 7.9 em função do número de médias:

Figura 7.9 - Relação de intensidade ILC/IBL, para a variação de frequência de rotação do rotor dentro do intervalo de 1000Hz à 3500Hz.

Para construirmos o gráfico acima, determinamos as intensidades relativas para a linha central e para a primeira banda lateral a partir do módulo do espectro, uma vez que o ajuste de fase é necessariamente muito grande, como observamos na alteração da linha de base na figura 7.7.

Os parâmetros do espectrômetro para obtenção do espectro da mistura KBr foram:

- Número de pontos digitalizados: 4096

- Tempo de repetição do experimento: 220ms

Tempo de aquisição do sinal: 200ms

No caso dessa amostra, o controle do motor de passo foi realizado pelo microcomputador, onde o valor da variável C foi de 0.0001 e a variável P foi 150, a qual determinou uma taxa de variação da frequência de rotação de 38 Hz/s.

7.3.2. Amostra NaBr + KBr.

Para a amostra NaBr + KBr o processamento do sinal de RMN foi semelhante ao realizado para o KBr. Na figura 7.10 (i), verificamos a supressão das bandas laterais nos espectros (e) e (f), que estão em destaque na figura 7.10(ii) em conjunto com (a). Podemos observar que a linha de transição central do ^{79}Br localizada no sítio nuclear do ^{23}Na , sofre alteração de intensidade conforme a frequência de rotação torna-se menor, chegando a desaparecer para a frequência de 500Hz., figura 7.10(d). Isto ocorre porque o núcleo ^{79}Br nesse particular sítio nuclear, possui grande anisotropia de deslocamento químico, que em baixa rotação provoca também o surgimento das bandas laterais. Na figura 7.10(ii) podemos verificar a redução na intensidade dessa linha quando utilizamos um intervalo de frequência de rotação $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$ onde a mínima frequência de rotação determinada não é suficiente reduzir a intensidade das bandas laterais.

Os parâmetros do espectrômetro para obtenção do espectro da mistura NaBr + KBr foram:

- Número de pontos digitalizados: 4096
- Tempo de repetição do experimento: 220ms
- Tempo de aquisição do sinal: 200ms

O controle do motor de passo nesse caso foi realizado pelo circuito de comando digital, programado para girar com velocidade aleatória, visto que no caso anterior, para o núcleo quadrupolar, ocorreram muitas coincidências de frequência de rotação com a varredura linear.

Figura 7.10 - (i) Espectros do ^{79}Br da amostra NaBr + KBr, obtidos para várias frequências de rotação fixas, espectros correspondentes de (a) até (d); e com frequências de rotação variável, espectros (e) e (f). **(ii)** Destaque para (a), (e) e (f).

Referências Bibliográficas do capítulo 7.

- [1] E. O. Brigham, *The Fast Fourier Transform*, USA, Prentice-Hall, 1974.
- [2] *User's Manuals TecMag*, USA, TecMag, Inc.
- [3] N. C. Elbaum and J. F. Haw, *Robust Algorithm for Isotropic Reconstruction of Magic-Angle Spinning Solid-State NMR Spectra*, Anal. Chem., 64, pp 2555-2561, 1992.
- [4] T. J. Bonagamba and H. C. Panepucci, *Variable-Low-Speed Magic-Angle Spinning. A Simple Method to Suppress Spinning Sidebands*, Journal of Magnetic Resonance, 103 (A), pp 001-002, 1993.
- [5] T. J. Bonagamba, H. C. Panepucci and E. A. Vidoto, *Apparatus and method for sideband suppression by variable low speed magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance experiments*, Review of Scientific Instruments, 66 (7), pp 3994-3995, 1995.
- [6] T. J. Bonagamba, H. C. Panepucci, E. A. Vidoto and E. L. G. Vidoto, *Quick spinning sidebands suppression in MAS-MNR experiments*, Bulletin of Magnetic Resonance, aceito, 1995.

Conclusões e Perspectivas.

Uma das grandes vantagens da técnica VIABLE está na simplicidade de sua instalação em qualquer espectrômetro de alta resolução com rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Além de sua facilidade de operação, uma vez que não necessita de *software* sofisticado ou geradores de pulsos especiais.

Como o método proposto não envolve cálculos dos sinais individuais, seja no domínio dos tempos ou das frequências, a relação sinal/ruído e a resolução das bandas laterais do sinal individual não apresenta limitações na aplicação da técnica, e, desde que a supressão das bandas laterais e a melhoria na relação sinal ruído ocorrem simultaneamente com a promediação do sinal, o tempo necessário para obter um espectro livre das bandas laterais, é equivalente ao tempo para se obter um espectro com bandas laterais para um ω_r fixo e com igual relação sinal/ruído.

Porém, devemos destacar que as intensidades relativas das linhas isotrópicas não correspondem aos seus valores reais. Este problema é inerente da baixa frequência de rotação, mas ele é largamente compensado pela ausência das bandas laterais nos espectros, como pudemos comprovar com os resultados obtidos.

Em conclusão, acreditamos que esta técnica estende-se a qualquer sonda de RMN-MAS para aplicações que requerem uma rápida identificação do espectro isotrópico em amostras sólidas.

Como perspectiva de trabalho, temos a implementação do método sincronizado, que consiste na variação da frequência de rotação durante o tempo de espera entre duas aquisições. Este método sincronizado requer que o tempo de relaxação T_1 das amostras em análise seja longo, para evitar que a mudança na velocidade de rotação aumente o tempo do experimento. Este método, em conjunto com a técnica *stop and go* (Zeigler [1]), podem ser usados para evitar problemas que ocorrem quando utilizamos simultaneamente as técnicas CP

e MAS (*Sardashti* [2]).

Dando continuidade ao trabalho, pretendemos consolidar a aplicação da técnica proposta para os núcleos abundantes ^{19}F e o ^1H , a qual não foi finalizada devido ao fato da sonda de RMN-MAS também emitir o sinal desses núcleos.

Para efeitos de otimização da técnica VIABLE pretendemos implantar um sistema de controle mais eficiente da frequência de rotação da amostra.

Referências Bibliográficas da Conclusão.

- [1] R. C. Zeigler, R. A. Wind and G. E. Maciel, *The stop-and-go spinning technique in MAS experiments*, The Journal of Magnetic Resonance, 79, pp 299, 1988.
- [2] M. Sardashti and G. E. Maciel, *Effect of Sample Spinning on Cross Polarization*, 72, pp 467-474, 1987.

Apêndice A

O Operador Rotação

A.1. O momento angular

Para definirmos o momento angular, vamos considerar uma rotação num sistema de coordenadas através de um ângulo θ em torno de um eixo definido pela direção $\vec{n}$, um vetor unitário (*Rose* [1]). A função de onda ψ no sistema original, é representada por ψ' no sistema rodado por uma transformação unitária.

$$\Psi' = R(\vec{n}, \theta) \Psi \quad (\text{A.1})$$

O operador transformação unitária $R(\vec{n}, \theta)$, depende de três ângulos em geral, dois para definir a direção $\vec{n}$, e outro, que é θ , para dar o módulo da rotação.

$R(\vec{n}, \theta)$ para $\theta \rightarrow 0$, sugere a forma exponencial:

$$R(\vec{n}, \theta) = e^{-iS(\vec{n}, \theta)} \quad (\text{A.2})$$

sendo $S(\vec{n}, \theta) \rightarrow 0$ para $\theta \rightarrow 0$. Para R ser unitário, S é hermitiano .

Consideremos a transformação unitária infinitesimal, expandimos até 1ª. ordem :

$$R(\vec{n}, \theta) = 1 - iS(\vec{n}, \theta) \quad (\text{A.3})$$

$$R\Psi = (1 - iS)\Psi \quad (\text{A.4})$$

Para rotação infinitesimal, a expansão em série de Taylor pode ser feita para $R\psi$, onde a diferença $R\psi - \psi$ é proporcional a θ . Para os eixos x, y e z , respectivamente:

$$\begin{aligned} R\Psi - \Psi &= -i\theta J_x \Psi \\ R\Psi - \Psi &= -i\theta J_y \Psi \\ R\Psi - \Psi &= -i\theta J_z \Psi \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde J_x, J_y e J_z serão determinados em cada caso a partir das propriedades de transformação e estrutura de ψ . Os três operadores hermitianos aqui definidos são os operadores para as três componentes cartesianas do momento angular.

Para um eixo arbitrário de rotação $\hat{n}$

$$R\Psi - \Psi = -i(\hat{n} \cdot \vec{J})\Psi \quad (\text{A.6})$$

com θ o ângulo de rotação. Comparando com

$$R\Psi - \Psi = -iS(\hat{n}, \theta)\Psi \quad (\text{A.7})$$

teremos que

$$S = (\hat{n} \cdot \vec{J})\theta \quad (\text{A.8})$$

assim:

$$R\Psi = e^{-i(\hat{n} \cdot \vec{J})\theta}\Psi \quad (\text{A.9})$$

A.2. Representação matricial do operador rotação

As funções explícitas Ψ_{jm} que diagonaliza o quadrado e uma componente do momento angular, com autovalores $j(j+1)$ e m , respectivamente, pressupõe uma escolha dos eixos de quantização. Isto é porque m é o autovalor de uma componente do momento angular naquele eixo.

O autovalor do quadrado do momento angular é constante para uma rotação, desde que J^2 comuta com o operador rotação $e^{-i(\hat{n} \cdot \vec{J})\theta}$.

A função rodada $R\Psi_{jm}$ não diagonaliza J_z , em geral, e é uma superposição de autofunções $\Psi_{jm'}$ com diferentes números quânticos de projeções m' , mas o mesmo momento angular j .

$$R\Psi_{jm} = \sum_{m'} \langle jm' | e^{-i(\hat{n} \cdot \vec{J})\theta} | jm \rangle \Psi_{jm'} \quad (\text{A.10})$$

Um caso especialmente simples é aquela de uma rotação do eixo de quantização sobre si mesmo. Então:

$$\langle jm' | e^{-i(\hat{n} \cdot \vec{J})\theta} | jm \rangle = \delta_{m'm} e^{-im\theta} \quad (\text{A.11})$$

e a projeção do número quântico permanece a mesma, e somente muda a fase:

$$R\Psi_{jm} = e^{-im\theta} \Psi_{jm} \quad (\text{A.12})$$

Voltando ao problema de determinação da matriz representação $\langle jm' | e^{-i(\hat{n} \cdot \vec{J})\theta} | jm \rangle$ do operador rotação $R = e^{-i(\hat{n} \cdot \vec{J})\theta}$ nós primeiro revisaremos os fatos elementares sobre rotação de um sistema de coordenadas. Nós sabemos que três parâmetros são necessários para especificar uma rotação. Estes podem ser as três componentes do vetor $\theta \hat{n}$, onde θ é o módulo e $\hat{n}$ a direção da rotação. É mais útil escrever esses parâmetros em termos dos ângulos de Euler, α , β e γ . Estes são definidos pela rotação do sistema de coordenadas em três passos (*Varshalovich* [2]):

1. Uma rotação sobre o eixo z através de um ângulo α , os novos eixos de coordenadas são: x', y' e z'

2. Uma rotação é feita sobre o eixo y' através de um ângulo β , os novos eixos de coordenadas são: x'', y'' e z'' .

3. Uma rotação sobre o eixo z'' através de um ângulo γ , os novos eixos de coordenadas são: x''', y''' e z''' .

O operador R é agora um produto de três operadores:

$$e^{-i(\hat{n} \cdot \hat{J})\theta} = R(\theta \hat{n}) = R_\gamma R_\beta R_\alpha \quad (\text{A.13})$$

com R_α operando na primeira função de onda.

R_α, R_β e R_γ são rotações sucessivas sobre os eixos z, y', z'' , respectivamente, portanto:

$$R = R_\gamma R_\beta R_\alpha = e^{-i\gamma J_{z''}} e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\alpha J_z} \quad (\text{A.14})$$

Vamos considerar que uma transformação unitária U transforma um operador Ω em $U\Omega U^\dagger$. Assim $R_\beta = e^{-i\beta J_y}$ é a transformação de $e^{-i\beta J_y}$ sob a rotação prévia $R_\alpha = e^{-i\alpha J_z}$ que leva o eixo y ao eixo y' ; e $R_\gamma = e^{-i\gamma J_z}$ é a transformação de $e^{-i\gamma J_z}$ sob a rotação prévia $R_\beta = e^{-i\beta J_y}$ que leva z' a z'' . Consequentemente, para expressar R_β em termos do sistema de coordenadas originais nós usamos $U = R_\alpha$ e

$$e^{-i\beta J_{y'}} = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{i\alpha J_z} \quad (A.15)$$

pelo mesmo caminho

$$e^{-i\gamma J_{z''}} = e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\gamma J_z} e^{i\beta J_{y'}} \quad (A.16)$$

que expressa R_γ no sistema de coordenadas que resulta depois da rotação R_α . Se nós usarmos (A.16) o operador rotação em (A.14) torna-se agora:

$$R = e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\gamma J_z} e^{-i\alpha J_z} \quad (A.17)$$

aplicando (A.15) e a equação similar para $e^{-i\gamma J_z}$ temos, finalmente:

$$R = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z} \quad (A.18)$$

Substituindo a equação acima em (A.10) e, uma vez que J_z aplica-se em m' à esquerda e a m à direita (Sakurai [3]), ficamos com:

$$R\Psi_{jm} = \sum_{m'} e^{-i(m'\alpha + m\alpha)} \langle j, m | e^{-\frac{iJ_y\beta}{\hbar}} | j, m' \rangle \Psi_{jm'} \quad (A.19)$$

Seguindo a convenção de Wigner, chamamos esta matriz de $D_{m'm}^j(\alpha\beta\gamma)$ tal que a equação (A.19) torna-se:

$$R\Psi_{jm} = e^{-i(m'\alpha + m\alpha)} \sum_{m'} D_{m'm}^j(\alpha\beta\gamma) \Psi_{jm'} \quad (A.20)$$

Nos primeiros capítulos desta dissertação precisamos utilizar apenas a matriz de rotação para $j=2$ que é dada por:

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

Referências Bibliográficas do apêndice A

- [1] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, USA, John Wiley & Sons, 1957.
- [2] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, Singapore, World Scientific, 1988.
- [3] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, USA, Addison-Wesley, 1985.

Apêndice B

Tensores Irredutíveis

Para introduzir a expressão geral das hamiltonianas na forma de um produto de tensores de segunda ordem, é conveniente conhecermos algumas de suas propriedades básicas.

Um dos exemplos mais simples que encontramos é de um tensor cartesiano de segunda ordem, formado pelo produto diádico de dois vetores (*Mehring* [1], *Rose* [2]):

$$T_{ij} = U_i V_j \quad (\text{B.1})$$

sendo $U = (U_x, U_y, U_z)$ um vetor linha e $V = \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix}$ um vetor coluna. O tensor T_{ij} de segunda

ordem será composto por nove componentes:

$$T_{ij} = \begin{bmatrix} U_x V_x & U_x V_y & U_x V_z \\ U_y V_x & U_y V_y & U_y V_z \\ U_z V_x & U_z V_y & U_z V_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

O tensor cartesiano T_{ij} escrito acima pode ser expresso em termos de componentes que transformam-se, diferentemente, sob rotação. Isto é conveniente porque ao expressarmos as hamiltonianas, verificamos a necessidade de fazer rotações para diferentes sistemas de eixos coordenados.

Escrevemos o tensor cartesiano de segunda ordem como a soma de tensores de ordens zero, um e dois, que transformam-se, respectivamente, como os harmônicos esféricos de mesma ordens.

$$T_{ij} = U_i V_j = \frac{U \circ V}{3} \delta_{ij} + \frac{(U_i V_j - U_j V_i)}{2} + \left(\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{U \circ V}{3} \delta_{ij} \right) \quad (\text{B.3})$$

Onde o termo $\frac{U \circ V}{3} \delta_{ij}$ é um tensor de ordem zero, com apenas uma componente escalar. O termo $\frac{(U_i V_j - U_j V_i)}{2}$ é um tensor de primeira ordem, assimétrico e com três componentes e o termo $\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{U \circ V}{3} \delta_{ij}$ é um tensor de segunda ordem, simétrico e com cinco componentes.

Podemos construir um tensor (seja ele, esférico ou cartesiano) de ordem j a partir de dois tensores de ordens j_1 e j_2 , desde que seja satisfeita a regra do triângulo (Sakuray [4]) $|j_1 + j_2| \geq j \geq |j_1 - j_2|$ e, também que os números quânticos m_i somam-se algebricamente: $m = m_1 + m_2$. Assim um tensor de ordem j é dado por:

$$T_{ij} = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) U_{j_1, m_1} V_{j_2, m - m_1} \quad (\text{B.4})$$

Lembrando que os Coeficientes de Clebsch-Gordan $C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1)$ são os elementos da matriz de transformação da base $|m\rangle$ para a base $\langle m_1 m_2|$, que também são representados por $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle$.

Pela regra do triângulo, verificamos a possibilidade de construirmos um invariante, isto é, $j = 0$ para $j_1 = j_2$:

$$T_{00} = \sum_{m_1} C(j_1 j_1 0; m_1, -m_1) U_{j_1, m_1} V_{j_1, -m_1} \quad (\text{B.5})$$

cujo valor para o coeficiente de Clebsch-Gordan com $j = 0$ e $m = 0$ é $C(j_1 j_1 0; m_1, -m_1) = (-1)^{j_1 - m_1} (2j_1 + 1)^{\frac{1}{2}}$. Sendo a soma dada por m_1 , podemos acrescentar a dependência com j_1 ao termo T_{00} , resultando em um invariante que passa a depender de j_1 (Rose [2]):

$$\mathfrak{T}_j = \sum_m (-1)^m U_{j,m} V_{j,-m} \quad (\text{B.6})$$

onde apenas trocamos os índices para não sobrecarregar a notação.

Para construirmos um tensor esférico, lembremos que decompomos um tensor em termos de suas componentes, onde cada uma delas transformam-se de acordo com harmônicos esféricos para os respectivos j , assim, expressamos um tensor esférico de primeira ordem em termos de suas componentes cartesianas na seguinte forma:

$$\bar{\bar{T}}_{1m} = \hat{e}_{1m} (T_x \hat{x} + T_y \hat{y} + T_z \hat{z}) \quad (\text{B.7})$$

sendo os harmônicos esféricos de primeira ordem dados por (*Tinkham* [3]):

$$\begin{aligned} \hat{e}_{10} &= \hat{e}_z \\ \hat{e}_{1\pm 1} &= \mp \frac{(\hat{e}_x \mp i \hat{e}_y)}{\sqrt{2}} = \frac{\hat{e}_{\pm}}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Os tensores esféricos de primeira ordem passam a ser expressos como:

$$\begin{aligned} T_{10} &= T_z \\ T_{1\pm 1} &= \mp \frac{(T_x - i T_y)}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Para construirmos os tensores de segunda ordem escolhemos $j_1 = j_2 = 1$ que leva à $j = 2$ e substituímos esses valores na equação (B.4):

$$T_{jm} = \sum_{m_1} C(11j; m_1, m - m_1) U_{1,m_1} V_{1,m-m_1} \quad (\text{B.10})$$

Construímos, desta forma, as nove componentes dos tensores esféricos de segunda ordem em termos de tensores esféricos de primeira ordem (*Rose* [2]):

$$T_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} (U_{-1} V_1 - U_0 V_0 + U_1 V_{-1}) \quad (\text{B.11})$$

$$T_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-U_{-1} V_0 + U_0 V_{-1}) \quad (\text{B.12})$$

$$T_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{-1}V_1 + U_1V_{-1}) \quad (\text{B.13})$$

$$T_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_0V_1 + U_1V_0) \quad (\text{B.14})$$

$$T_{2,-2} = U_{-1}V_{-1} \quad (\text{B.15})$$

$$T_{2,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{-1}V_0 + U_0V_{-1}) \quad (\text{B.16})$$

$$T_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{-1}V_1 + 2U_0V_0 + U_1V_{-1}) \quad (\text{B.17})$$

$$T_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_0V_1 + U_1V_0) \quad (\text{B.18})$$

$$T_{2,2} = U_1V_1 \quad (\text{B.19})$$

Podemos também representar os tensores esféricos de segunda ordem em termos das coordenadas cartesianas, utilizamos a equação (B.9) para cada tensor U e V:

$$T_{00} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) \quad (\text{B.20})$$

$$T_{10} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}) \quad (\text{B.21})$$

$$T_{1\pm 1} = -\frac{1}{2}[T_{zx} - T_{xz} \pm (T_{zy} - T_{yz})] \quad (\text{B.22})$$

$$T_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}}[3T_{zz} - (T_{xx} + T_{yy} + T_{zz})] \quad (\text{B.23})$$

$$T_{2,\pm 1} = \mp \frac{1}{2}[T_{xz} + T_{zx} \pm i(T_{yz} + T_{zy})] \quad (\text{B.24})$$

$$T_{2,\pm 2} = \frac{1}{2}[T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})] \quad (\text{B.25})$$

A seguir temos as bases dos tensores irredutíveis $T_{i,m}^\lambda$ para as anisotropias estudadas neste texto:

Tabela B.1 - Bases irredutíveis $T_{l,m}^\lambda$ (Mehring [1]).

ONE- AND FIVE-DIMENSIONAL IRREDUCIBLE STANDARDIZED BASES SETS T_{lm} OF O3 CONTAINED IN $I_\alpha A_\beta^\lambda$

Interaction	λ	$I_\alpha A_\beta^\lambda$	T_{00}	T_{20}	$T_{2\pm 1}$	$T_{2\pm 2}$
Shielding.	CS	$I_\alpha^i B_\beta$	$I_0^i B_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}} I_0^i B_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} I_{\pm 1}^i B_0$	0
Spin rotation	SR	$I_\alpha^i J_\beta$	$\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{J}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3 I_0^i J_0 - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{J}]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_{\pm 1}^i J_0 + I_0^i J_{\pm 1}]$	$I_{\pm 1}^i J_{\pm 1}$
Quadrupole	Q	$I_\alpha^i I_\beta^i$	$(\mathbf{I}^i)^2$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3 (I_0^i)^2 - (\mathbf{I}^i)^2]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_{\pm 1}^i I_0^i + I_0^i I_{\pm 1}^i]$	$(I_{\pm 1}^i)^2$
Dipole Indirect spin-spin	$\left. \begin{matrix} D \\ J \end{matrix} \right\}$	$I_\alpha^i I_\beta^k$	$\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [3 I_0^i I_0^k - \mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^k]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [I_{\pm 1}^i I_0^k + I_0^i I_{\pm 1}^k]$	$I_{\pm 1}^i I_{\pm 1}^k$

Referências Bibliográficas do apêndice B

- [1] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Germany, Springer-Verlag, 1982.
- [2] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, USA, John Wiley & Sons, 1957.
- [3] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, USA, McGraw-Hill, 1964.
- [4] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, USA, Addidon-Wesley, 1985.

Apêndice C

Listagem do Programa e Circuito Digital Dedicado

A seguir vamos apresentar a listagem do programa em *Qbasic* que cujo algoritmo apresentamos no capítulo 6, pág. 81. Em seguida apresentamos o circuito completo do controlador do motor de passos.

```
CLS
INPUT "Número de voltas?", M: 'número de voltas a ser dado na válvula
V=M/2,28: 'relação entre as voltas no motor e na válvula
N=500*V: 'número de voltas a ser dado no motor
N=INT(N)
INPUT "Coeficiente Quadrático (para volta constante =0):", C
INPUT "Período :", P
10  OUT 888,2: 'envia sinal (0V) para o segundo bit menos significativo no endereço 888
      (LPT1)
REM Looping para gerar sequência de comando de passos para função crescente
FOR I=1 TO N
    OUT 888, 3: 'envia sinal (5V) para o terceiro bit menos significativo no endereço
                888
    FOR K=1 TO P: NEXT K: 'espera tempo dado por P
    IF INKEY$=CHR$(64) THEN STOP: 'comando de parada do
                                programa: teclar @
    OUT 888,2: 'envia sinal (0V) para o segundo bit menos significativo no endereço
                888
    FOR K=1 TO P: NEXT K
    IF INKEY$=CHR$(64) THEN STOP
    FOR K=1 TO C*I*I: NEXT K: 'espera tempo dado pela função C*I*I
```

NEXT I

REM Looping para gerar sequência de comando de direção

OUT 888, 0:'envia sinal (5V) para todos os bits no endereço 888

FOR K=1 TO P: NEXT K

OUT 888,2:'envia sinal (0V) para o segundo bit menos significativo no endereço 888

FOR K=1 TO P: NEXT K

REM Looping para gerar sequência de comando de passos para função decrescente

FOR J=N TO 1 STEP -1

OUT 888, 3

FOR K=1 TO P: NEXT K

IF INKEY\$=CHRS (64) THEN STOP

OUT 888,2

FOR K=1 TO P: NEXT K

IF INKEY\$=CHRS (64) THEN STOP

FOR K=1 TO C*J*J: NEXT K

NEXT J

REM Looping para gerar sequência de comando de direção

OUT 888, 0

FOR K=1 TO P: NEXT K

OUT 888,2

FOR K=1 TO P: NEXT K

GOTO 10

Figura C. 2 - Circuito eletrônico do gerador de frequências pseudo-aleatória.