UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CK

Desenvolvimento da Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear

Eduardo Gomes da Silva

USP/IFSC/SBI

8-2-001066

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

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

1994

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

IFSC **Universidade de São Paulo**
Instituto de Física de São Carlos

Fone(0162) 72-6222
Fax (0162) 74-9151

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

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTACAO DE MESTRADO DE **EDUARDO GOMES DA SILVA** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 07/10/94

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.Tito José Bonagamba

Prof.Dr.Horacio Carlos Panepucci

Luiz Alberto Colnago

Dr.Luiz Alberto Colnago

Dedico este trabalho a DEUS,
criador de todas as coisas,
que me concedeu a bênção maravilhosa de vir a este mundo
e ser filho da Dona Valquíria e do Sr. Airton,
e ser neto da Dona Benedita.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

À família Cereda (Sr. Alexandre, Dona Olga, Paula, Nanda e Gui), que sempre me acolheram com muito carinho, até mesmo quando eu aparecia na hora do almoço.

À família Rossini (Sr. Miguel, Dona Mercedes, Didi e Cris), que se fizeram meus pais e irmãos adotivos.

À minha querida amiga Patty, que esteve comigo nos momentos mais difíceis da minha vida, sempre me dando força, e deixou um rastro de luz e amor na minha lembrança.

Aos meus amigos companheiros de república, os baianos: Marcelo Cardim Carvalho e Sérgio Cadi Yu Ma, pela amizade e pelo companheirismo.

Ao meu amigo de todas as horas, Edvaldo Luís Rossini.

À minha querida namorada, Catarina Chaves Machado, pelo apoio e pelo carinho.

À minha amada avó, Dona Benedita Martins da Silva, que cuidou de mim quando sofri o acidente, e deixou sua casa para morar na minha república e ficar a meu lado.

À minha amada mãezinha, Valquíria Lizi da Silva, e ao meu paizão, Airton Gomes da Silva, por tudo.

Por fim, o meu agradecimento à todas as pessoas que me ajudaram a realizar este trabalho, direta ou indiretamente, e que, num lapso, eu me esqueci de mencionar.

Muito obrigado a todos !!!

SUMÁRIO

RESUMO viii

ABSTRACT ix

INTRODUÇÃO 1

Capítulo 1: INTRODUÇÃO À RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.. 4

1.1 - Princípios básicos 4

1.1.1 - O momento magnético do núcleo 4

1.1.2 - A magnetização de equilíbrio 5

1.1.3 - Ressonância Magnética Nuclear 6

1.1.4 - Pulso de RF de β graus 7

1.1.5 - Sinal de RMN 9

1.1.6 - Relaxação 10

1.1.6.1 - Relaxação Longitudinal 11

1.1.6.2 - Relaxação Transversal 12

1.2 - Interações do spin nuclear 14

1.2.1 - Deslocamento Químico ("Chemical Shift") 15

1.2.2 - Interação Dipolar Magnética 17

1.3 - Algumas técnicas experimentais de RMN 18

1.3.1 - Desacoplamento Heteronuclear (DEC) 18

1.3.1.1 - Critérios de ajuste do desacoplamento 20

1.3.2 - Rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) 21

1.3.3 - Polarização Cruzada (CP) 23

Capítulo 2: DESACOPLAMENTO HETERONUCLEAR EM BANDA LARGA ... 26

2.1 - Desacoplamento Heteronuclear Simples (CW) 26

2.2 - Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga 28

2.2.1 - Técnicas de DBL que se baseiam no alargamento espectral da RF de desacoplamento 29

2.2.1.1 - "Noise Modulation" 30

2.2.1.2 - "Square-wave Modulation" 35

2.2.2 - Técnicas de DBL que se baseiam na aplicação de sequências de pulsos compostos 37

2.2.2.1 - Sequências MLEV 39

2.2.2.2 - Sequências WALTZ 45

2.2.2.3 - Problemas limitantes das sequências de pulsos compostos 48

Capítulo 3: O ESPECTRÔMETRO DE RMN 54

3.1 - Descrição do Espectrômetro de RMN 54

3.1.1 - O magneto 56

3.1.2 - Sintetizadores e amplificadores de potência 56

3.1.3 - Gerador de eventos, LDEC e Digitalizador: Sistema LIBRA 56

3.1.4 - Transmissor e receptor de RF 57

3.1.4.1 - Transmissor de HF: RFKit 57

3.1.4.2 - Transmissor/Receptor de LF: NMRKit 58

3.1.5 - A sonda de RMN de dupla ressonância 61

3.1.5.1 - O circuito de RF de dupla ressonância 61

3.1.5.2 - O sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico 63

3.1.6 - A sonda de RMN de dupla ressonância e MAS da Doty 64

3.1.7 - Instalação da sonda no espectrômetro de RMN 65

3.1.8 - Sintonia da sonda de RMN de dupla ressonância 69

3.1.8.1 - Sintonia da sonda por reflexão de potência 71

3.1.9 - Diagrama completo do Espectrômetro de RMN 73

Capítulo 4: INSTRUMENTAÇÃO DESENVOLVIDA 74

4.1 - DECKit 74

4.2 - RFKit 80

4.2.1 - RFKit: Transmissor de HF 81

4.2.2 - RFKit: Transmissor de LF 84

4.3 - Modulador DBL 85

4.4 - Programação das sequências de DBL e das linhas de controle do LDEC .. 91

4.5 - Conclusão sobre a instrumentação desenvolvida 95

Capítulo 5: RESULTADOS EXPERIMENTAIS 96

5.1 - A amostra utilizada 96

5.2 - Calibração do sistema 97

5.2.1 - Calibração do sistema de baixa frequência (utilizando ^{13}C) 97

5.2.2 - Calibração do sistema de alta frequência (utilizando ^{1}H) 99

5.3 - Resultados Experimentais das Técnicas de DBL 102

5.3.1 - B_2 = 12.5 Gauss (P_{DEC} = 20W) 104

5.3.1.1 - "Noise Modulation" para B_2 = 12.5 Gauss 104

5.3.1.2 - "Square-wave Modulation" para B_2 = 12.5 Gauss 107

5.3.1.3 - Sequência MLEV-64 para B_2 = 12.5 Gauss 109

5.3.1.4 - Sequência WALTZ-16 para B_2 = 12.5 Gauss 110

5.3.1.5 - Melhores resultados obtidos para B_2 = 12.5 Gauss 112

5.3.2 - B_2 = 14 Gauss (P_{DEC} = 35W) 114

5.3.2.1 -Ajuste das larguras dos pulsos para MLEV-64 e WALTZ-16 114

5.3.2.2 - Resulados obtidos para B_2 = 14 Gauss 115

5.3.3 - B_2 = 6.9 Gauss (P_{DEC} = 8.8W) 117

5.3.3.1 - Ajuste das larguras dos pulsos para MLEV-64 e WALTZ-16 118

5.3.3.2 - Resulados obtidos para B_2 = 6.9 Gauss 118

5.3.4 - B_2 = 3.7 Gauss (P_{DEC} = 2W) 120

5.3.4.1 - Ajuste das larguras dos pulsos para MLEV-64 e WALTZ-16 120

5.3.4.2 - Resulados obtidos para B_2 = 3.7 Gauss 121

5.3.5 - Comparação entre 12.5 Gauss e 14 Gauss 123

5.4 - Conclusões sobre os resultados experimentais 125

CONCLUSÃO 128

REFERÊNCIAS 130

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi implementar a técnica de dupla ressonância denominada Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga. Tal técnica consiste em eliminar a interação dipolar magnética nuclear existente entre núcleos atômicos raros que desejamos observar (^{13}C, por exemplo) e núcleos atômicos abundantes que existem em sua vizinhança (^{1}H, por exemplo).

Para implementar algumas das técnicas de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga (DBL), foi desenvolvido o instrumental eletrônico necessário, que consistiu em projeto e construção de moduladores de pulsos de rádio-frequência com controle de fase, em programação de sequências especiais de pulsos para DBL e em sistemas de controle digital.

As técnicas de DBL implementadas foram: "Noise Modulation", "Square-wave modulation", "MLEV-64" e "WALTZ-16". Avaliamos o desempenho destas técnicas através de resultados experimentais obtidos utilizando o composto ADAMANTANO ($C_{10}H_{16}$).

Todos os equipamentos desenvolvidos foram incorporados ao espectrômetro de alta resolução por ressonância magnética nuclear existente no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR), do Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos, USP, e estão sendo utilizados rotineiramente nos experimentos de espectroscopia de alta resolução.

ABSTRACT

The goal of this work was to improve the double resonance technique called Broadband Heteronuclear Decoupling. This technique consists on eliminate the dipolar heteronuclear interaction that exists between rare nucleous (^{13}C, for example) and abundant nucleous that exists around (^{1}H, for example).

To improve some techniques of Broadband Heteronuclear Decoupling (BBDec), an electronic apparatus was made, which consisted of design and implementation of radiofrequency pulse modulators with phase control, special BBDec pulse sequences programming and digital control systems.

The implemented Broadband Heteronuclear Decoupling techniques was: Noise Modulation, Square-wave Modulation, MLEV-64 sequence and WALTZ-16 sequence. We evaluated the performance of these techniques utilizing the experimental results obtained with the sample ADAMANTANO ($C_{10}H_{16}$).

All developed apparatus was incorporated with the high resolution NMR spectrometer that exists at the High Resolution Espectroscopy Laboratory (LEAR), of the Instituto de Física de São Carlos, USP, and are being used at all high resolution NMR experiments.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

INTRODUÇÃO

Na espectroscopia de alta resolução em sólidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), um dos principais obstáculos para se obter espectros resolvidos é o alargamento de linha provocado pela interação dipolar magnética homo e heteronuclear e pelo deslocamento químico anisotrópico.

A técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico consegue minimizar este problema, porém não consegue eliminá-lo.

Com a utilização simultânea da técnica de dupla ressonância denominada "desacoplamento heteronuclear simples" (CW), conseguimos espectros de RMN melhor resolvidos, porém, na maioria das amostras sólidas, ainda não conseguimos espectros de alta resolução.

Isto ocorre porque o desacoplamento heteronuclear simples não consegue desacoplar todos os núcleos abundantes existentes na amostra, pois sua banda espectral é, em experimentos de alta resolução, muito estreita, enquanto que as frequências de ressonância do núcleo abundante espalham-se sobre uma larga faixa espectral em torno da frequência de ressonância esperada (frequência de Larmor), devido à interação dipolar magnética homonuclear, principalmente.

Uma solução para este problema é a utilização de outra técnica de dupla ressonância, denominada Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga (DBL), que consegue desacoplar todos os spins que estão dentro de uma larga faixa de frequências em torno da frequência central de desacoplamento.

As técnicas de desacoplamento heteronuclear em banda larga existentes atualmente são baseadas em um dentre dois princípios diferentes:

- no alargamento da banda espectral do sinal de desacoplamento, utilizando modulação angular na rádio-frequência de desacoplamento ;
- no fenômeno físico de rotação do sistema de spins, através da aplicação de sequências especiais de pulsos de rádio-frequência.

Dentre as técnicas de desacoplamento em banda larga que são baseadas no alargamento da banda espectral do sinal de desacoplamento, discutiremos neste

trabalho a técnica "Noise Modulation", proposta por R.R.Ernst em 1966[1], e que se baseia em inverter a fase da sinal de desacoplamento, variando-a de 180°, através de um sinal de frequência aleatória, e também a técnica "Square-wave Modulation", proposta por Grutzner e Santini em 1974[3], e que se baseia em inverter a fase do sinal de desacoplamento, variando-a de 180°, através de um sinal de frequência fixa.

Dentre as técnicas de desacoplamento em banda larga que se baseiam no fenômeno físico de rotação dos spins, e que utilizam sequências especiais de pulsos de rádio-frequência, discutiremos a técnica MLEV, proposta por Levitt, Freeman e Frenkiel[5,6,7] , em 1981, e também a técnica WALTZ, proposta por Shaka, Keeler e Freeman[9,10] , em 1983. Estas técnicas utilizam sequências de pulsos π compostos que conseguem manter em alta rotação até mesmo os spins que estão fora da ressonância, desacoplando-os.

Como nenhuma destas técnicas estava disponível em nosso equipamento, o espectrômetro de RMN do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR), projetamos e construímos a instrumentação necessária a sua implementação.

Assim, construímos moduladores de pulsos de rádio-frequência com controle de fase, geradores de sinais de frequência fixa e de frequência aleatória, e fizemos a programação das sequências especiais de desacoplamento. Para que todo o sistema obedeça ao controle realizado via software, fizemos o interfaceamento dos sistemas de controle, adequando as linhas de controle dos equipamentos desenvolvidos aos sinais de controle enviados pelo computador.

As técnicas de DBL que implementamos foram:

- "Noise Modulation";
- "Square-wave Modulation";
- "WALTZ-16";
- "MLEV-64".

Para cada técnica de DBL implementada, realizamos experimentos de RMN que nos possibilitaram tirar conclusões a respeito das técnicas mais adequadas para atingirmos o nosso objetivo, que é a obtenção de espectros de alta resolução para amostras sólidas.

IFSC-USP BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Todos os equipamentos que desenvolvemos foram incorporados ao espectrômetro de alta resolução por ressonância magnética nuclear existente no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) do Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos, USP, e estão sendo utilizados rotineiramente nos experimentos de espectroscopia de alta resolução.

IFSC-USP BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Capítulo 1 : INTRODUÇÃO À RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

1.1- Princípios básicos

1.1.1- O momento magnético do núcleo

Os núcleos atômicos podem ser vistos como pequenos corpúsculos girando em torno de si mesmos, apresentando momento angular $\vec{L}$. Além disso, alguns deles possuem o que é denominado Momento Magnético ($\vec{\mu}$), quantidade vetorial que expressa a intensidade e a direção do campo magnético produzido pelo próprio núcleo. Os momentos angular e magnético são paralelos entre si, como vemos na figura 1.1

Quando um núcleo com estas características (spin) for colocado na presença de um campo magnético externo e estático, $\vec{B}_0$, sofrerá o efeito deste campo e irá precessionar em torno dele com frequência angular dada pela equação 1.1:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \qquad \text{(Teorema de Larmor)} \qquad \text{Eq (1.1).}$$

onde γ é uma constante física denominada fator giromagnético e que assume valores diferentes para os diferentes núcleos atômicos que possuem estas características.

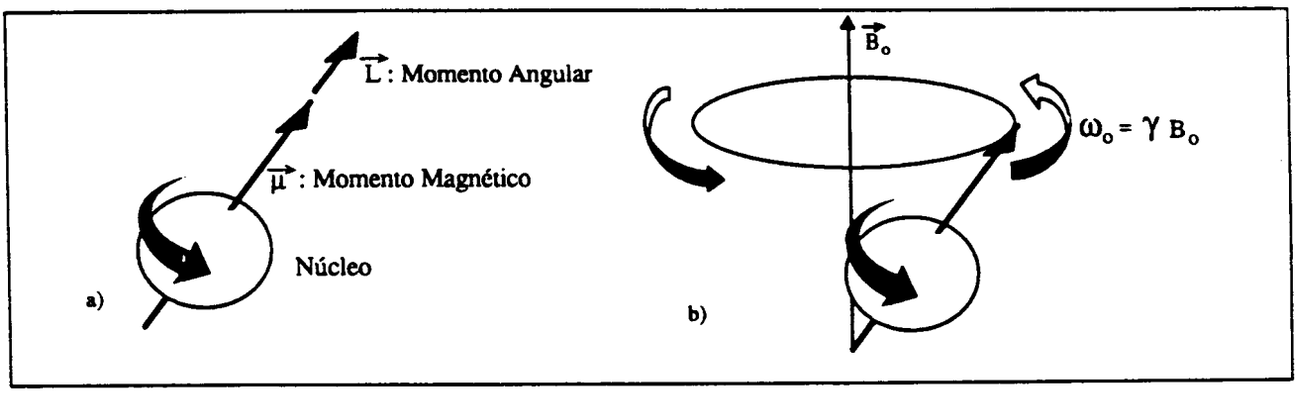

Figura 1.1:a) Spin com seus momentos angular ($\vec{L}$) e magnético ($\vec{\mu}$); b)na presença de um campo externo $\vec{B}_0$.

1.1.2- A magnetização de equilíbrio

Ao inserirmos uma amostra (sistema de spins), que possua núcleos atômicos com as características descritas anteriormente, no interior de um campo magnético estático, $\vec{B}_0$, os núcleos irão precessionar em torno de $\vec{B}_0$ na frequência ω_0, sem, contudo, alterar sua orientação em relação ao mesmo. O resultado desta precessão é o aparecimento de uma magnetização líquida ao longo da direção de $\vec{B}_0$ (direção $\hat{z}$), pois a magnetização no plano transversal (plano xy) será anulada, em média, devido a este movimento de precessão. Esta magnetização líquida ao longo da direção $\hat{z}$ é chamada de Magnetização de Equilíbrio, $\vec{M}_0$, figura 1.2

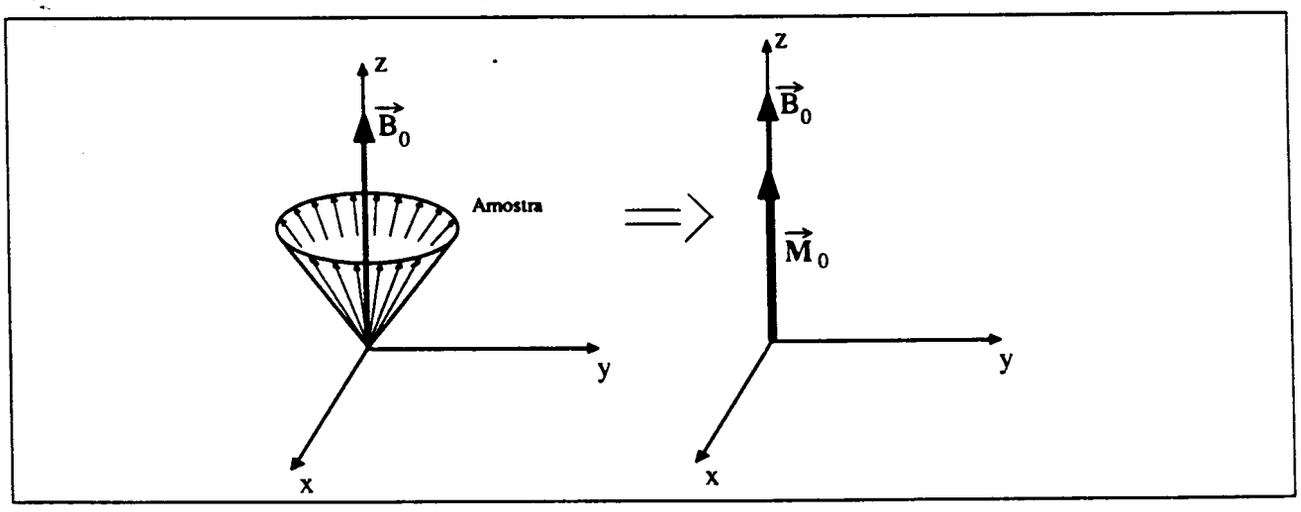

Figura 1.2: Sistema de spins (amostra) na presença de $\vec{B}_0$ e magnetização resultante de equilíbrio, $\vec{M}_0$.

1.1.3- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para retirarmos a magnetização do equilíbrio, devemos fazer com que os núcleos "percebam" a existência de um outro campo magnético, com uma orientação diferente do campo magnético estático, $\vec{B}_0$.

Como sabemos, os núcleos precessionam ao redor de $\vec{B}_0$ com frequência ω_0. Então, através de uma bobina cujo eixo longitudinal está orientado na direção $\hat{x}$ (perpendicular ao campo $\vec{B}_0$) e que envolve a amostra no interior do ímã, aplicamos um campo magnético $\vec{B}_1$ nesta direção, que gira com a mesma frequência que os núcleos (ω_0), ou seja, está em ressonância com eles; daí o termo Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Este campo magnético girante, $\vec{B}_1$, é produzido excitando-se a bobina com um sinal de rádio frequência (RF) com frequência igual a ω_0. Figura 1.3.

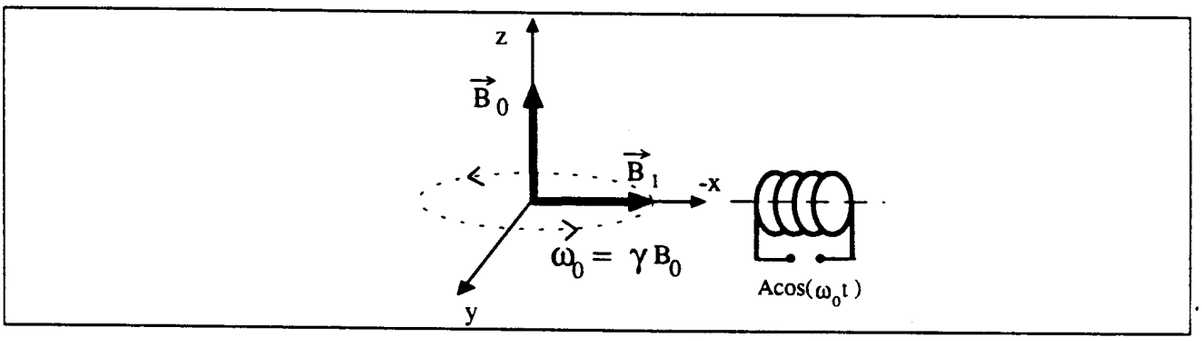

Figura 1.3 : Campo magnético girante, $\vec{B}_1$ (campo de RF).

Logo, excitando-se a bobina com um sinal de RF de frequência Ω, produzimos um campo magnético girante, $\vec{B}_1$, alternado, de mesma frequência, linearmente polarizado ao longo do eixo da bobina, eixo x. Podemos decompor este campo em duas componentes circularmente polarizadas, de amplitude igual a $B_1/2$, e que giram em sentidos opostos, com a mesma frequência angular Ω, figura 1.4.

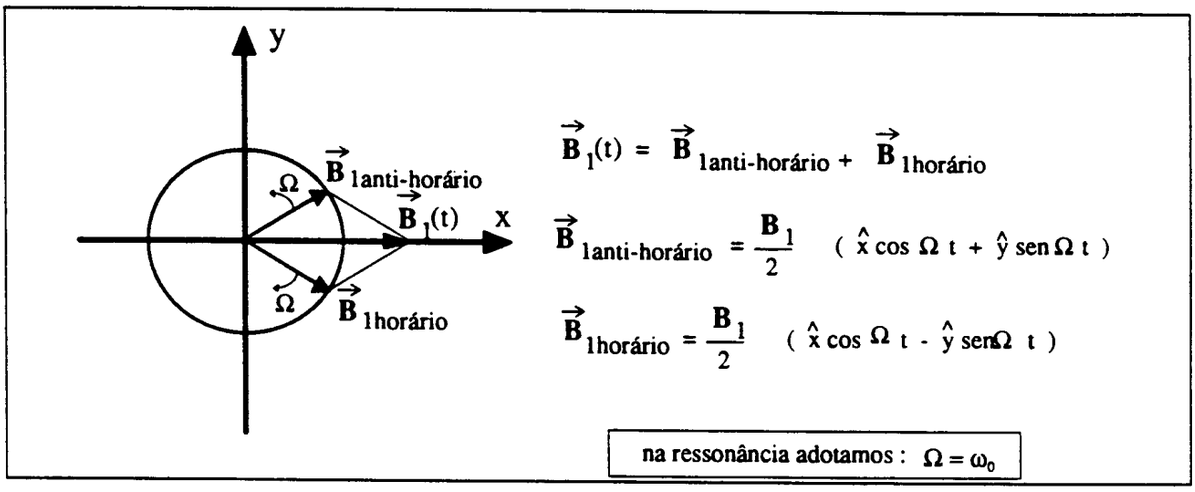

Figura 1.4: Decomposição do campo magnético oscilante linearmente polarizado, B_1, em duas componetes circularmente polarizadas.

Desde que uma componente girará no mesmo sentido de precessão dos spins e a outra girará no sentido contrário, para frequências próximas à ressonância ($\Omega \approx \omega_0$) podemos desprezar esta última componente, resultando que apenas metade da energia será aproveitada. Este é o método de geração do campo de RF nas máquinas de RMN.

Vamos supor então, de agora em diante, que existe somente um campo girante de RF, circularmente polarizado, $\bar{B}_1 = B_1(\hat{x}\cos\Omega t + \hat{y}sen\Omega t)$, sem perda de generalidade.

Assim, quando temos o campo magnético estático, $\bar{B}_0$, na direção $\hat{z}$, e o campo magnético girante, $\bar{B}_1$, no plano transversal, o campo magnético total, efetivo, vale[33,48] :

$$\bar{B}_{ef} = B_0\hat{z} + B_1(\hat{x}\cos\Omega t + \hat{y}sen\Omega t) \qquad \text{Eq (1.2)}$$

1.1.4- Pulso de RF de β graus

Para compreendermos melhor o que acontece quando aplicamos um pulso de RF na amostra, adotaremos um novo sistema de coordenadas (x',y',z), o qual gira em torno do eixo z com frequência Ω, este sistema é chamado *sistema girante de coordenadas*, fig 1.5.

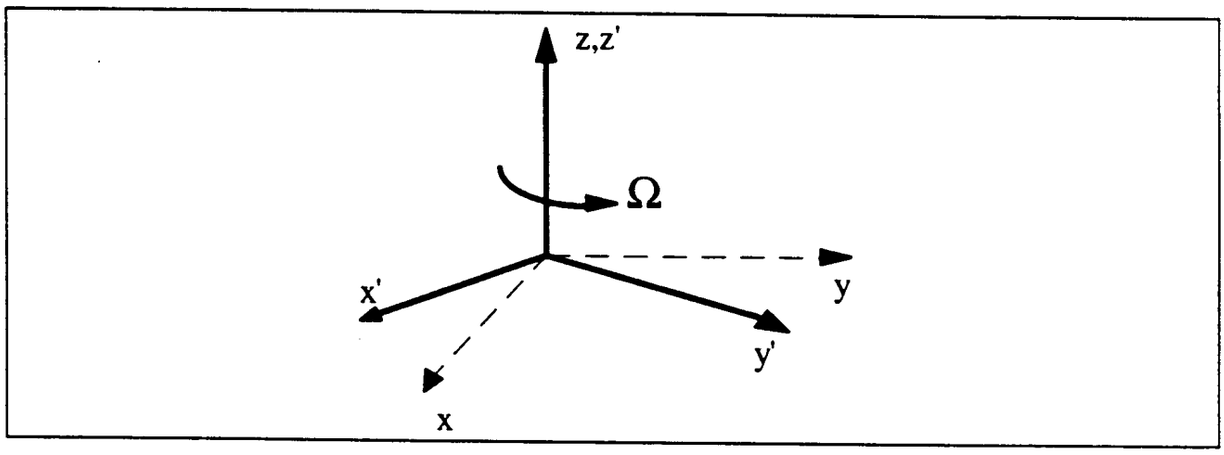

Figura 1.5 : Sistema girante de coordenadas, x'y'z'.

Neste sistema de coordenadas, o campo magnético efetivo passa a valer[51]:

$$B_{ef} = \left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma}\right)z' + B_1 x' \qquad \text{Eq (1.3)}$$

Se a condição de ressonância for satisfeita ($\omega_0 = \gamma.B_0$), e considerando-se que $\Omega = \omega_0$, o campo magnético efetivo será simplesmente $\bar{B}_1\hat{x}'$, e a magnetização irá precessionar em torno deste com frequência angular $\gamma.B_1$, ou seja , *na ressonância, a magnetização se comporta como se o campo magnético externo não existisse, para o sistema girante de coordenadas.*

Se aplicarmos $\bar{B}_1$ por um curto período de tempo (t_p), a magnetização irá precessionar descrevendo um ângulo bem definido, β, que vale:

$$\beta = \gamma \int_0^{t_p} B_1(t)dt \qquad \text{Eq (1.4)}$$

Se B_1 for constante durante o período de aplicação do pulso de RF, teremos:

$$\beta = \gamma.B_1.t_P \qquad \text{Eq (1.5)}$$

Assim, escolhendo adequadamente a duração do pulso de RF (tp) e sua intensidade (B_1), podemos ajustar β = 90°(π/2), 180°(π), 270°(3π/2) ou qualquer outro valor que se queira.

Na figura 1.6 temos a ilustração da aplicação de um pulso de 90°(π/2) na magnetização de equilíbrio, $\bar{M}_0$.

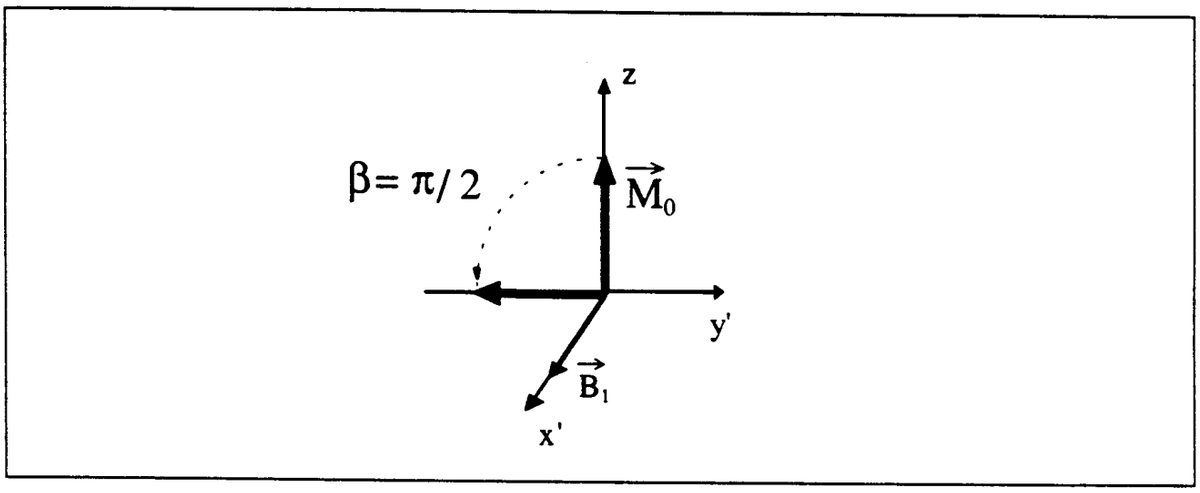

Figura 1.6 : Ilustração da aplicação de um pulso de π/2 na magnetização de equilíbrio, $\vec{M}_0$, no sistema girante de coordenadas.

Como vimos, quando aplicamos $\vec{B}_1$ com frequência ω_0, no sistema girante teremos que os núcleos vêem apenas $\vec{B}_1$, que está estático, e precessionam em torno dele. Com este movimento de precessão, a magnetização se desloca da posição de equilíbrio, realizando um ângulo de β graus com o eixo z, figura 1.6; este ângulo β depende do fator giromagnético γ, da intensidade de $\vec{B}_1$ e do intervalo de tempo em que este é aplicado (t_P), como vimos na equação 1.5, válida para pulsos de amplitude constante.

Quando deslocamos a magnetização do sistema de spins de um ângulo β através de um pulso de RF, dizemos que aplicamos um pulso de β graus na amostra. Os valores mais comumente utilizados para β são 90° , 180° e 270° (π/2 , π e 3π/2 respectivamente).

1.1.5- Sinal de RMN

A bobina que excita a amostra produzindo o campo magnético ressonante $\vec{B}_1$, é também responsável pela recepção do sinal de RMN que esta emite.

Quando aplicamos um pulso de β graus na amostra, por exemplo β=90°, a magnetização sai da posição de equilíbrio e vai para o plano transversal. Após o término do pulso, os spins irão precessionar em torno de $\vec{B}_0$, com frequência ω_0 , até que a magnetização volte à posição de equilíbrio.

A precessão da magnetização no plano transversal com frequência ω_0 produz um efeito semelhante a um ímã girando no interior da bobina de

excitação/recepção, pois induz em seus terminais uma tensão alternada (ou força eletromotriz, f.e.m.) de frequência ω_0 e com amplitude proporcional à intensidade da magnetização (a qual é diretamente proporcional à densidade de núcleos da amostra, entre outros fatores)[36] ; este sinal é denominado sinal de RMN, ou FID, do inglês "Free Induction Decay", figura 1.7.

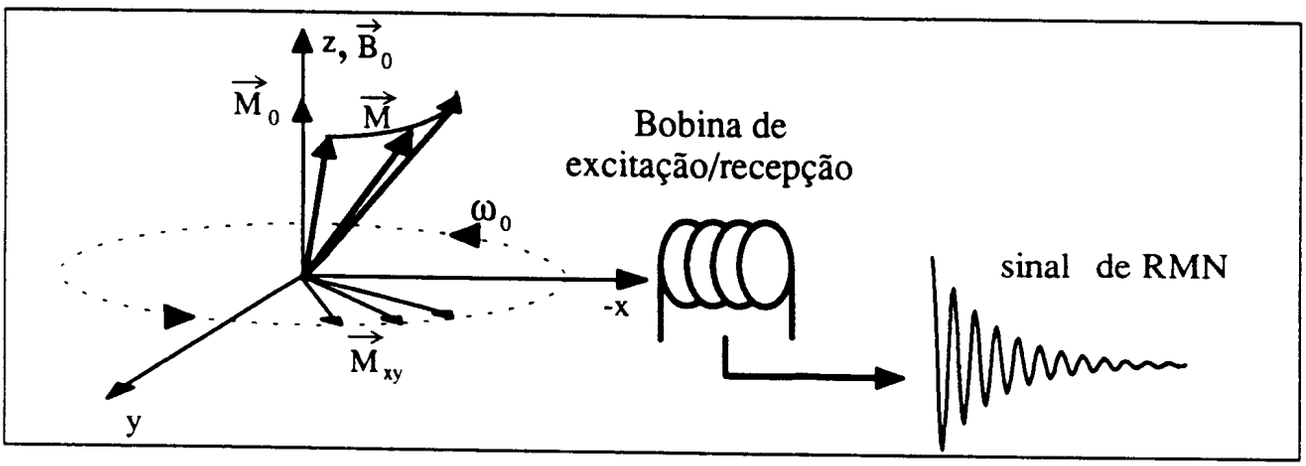

Figura 1.7 : Representação da magnetização voltando ao equilíbrio, e da captação do sinal de RMN pela bobina de excitação/recepção.

Como vimos, a bobina utilizada para excitar a amostra gerando o campo B_1 e aplicando os pulsos de β graus na magnetização, é a mesma utilizada para captar o sinal de RMN. Disto resulta que quanto mais intenso for o campo de RF que a bobina consegue gerar para uma dada potência, tanto mais sensível ela será para captar o pequeno sinal proveniente da amostra (princípio de reciprocidade).

O sinal de RMN assim adquirido é então amplificado e processado pelos estágios receptores do espectrômetro, passando por etapas como pré-amplificação demodulação, filtragem, amostragem, digitalização e posterior processamento matemático, como a Transformada de Fourier, que irá indicar quais são as componentes espectrais deste sinal de RMN. O espectro do sinal de RMN, assim obtido, traz várias informações a respeito da amostra em estudo, codificadas sob a forma de deslocamentos em frequência das componentes espectrais, relações entre as amplitudes, distribuição espectral, etc..

1.1.6- Relaxação

Como vimos anteriormente, quando colocamos uma amostra sob a ação de um campo magnético estático, $\vec{B}_0$, os spins precessionam ao seu redor e surge uma magnetização líquida ao longo da direção de $\vec{B}_0$, (eixo z), chamada

Magnetização de equilíbrio, $\bar{M}_0$,. Nesta situação de equilíbrio, a magnetização líquida no plano transversal é nula (M_{xy}=0).

Com a aplicação de um campo de RF girante, $\bar{B}_1$, em ressonância com os spins e com intensidade e duração tais que a magnetização se desloque da posição de equilíbrio para o plano transversal ($\beta=\pi/2$), excita-se o sistema.

O movimento de precessão da magnetização em torno do campo externo 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, que é o sinal de RMN (ou FID).

O sinal de RMN irá desaparecer quando a magnetização transversal se anular ($\bar{M}_{xy} = 0$) e/ou quando a magnetização longitudinal voltar à posição de equilíbrio ($\bar{M}_z = \bar{M}_0$); estes acontecimentos caracterizam os processos de relaxação transversal e longitudinal, respectivamente.

1.1.6.1 - Relaxação Longitudinal

O retorno da magnetização longitudinal, $\bar{M}_z$, ao seu valor de equilíbrio ($\bar{M}_z = \bar{M}_0$), é o que se denomina relaxação longitudinal, a qual é caracterizada por uma constante de tempo denotada por T_1 ; na figura 1.8, temos a ilustração de um sistema hipotético onde só existe relaxação longitudinal, e onde esta é bastante acentuada. Na maioria das amostras sólidas, este efeito é muito menor que o da relaxação transversal, podendo ser desprezado.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

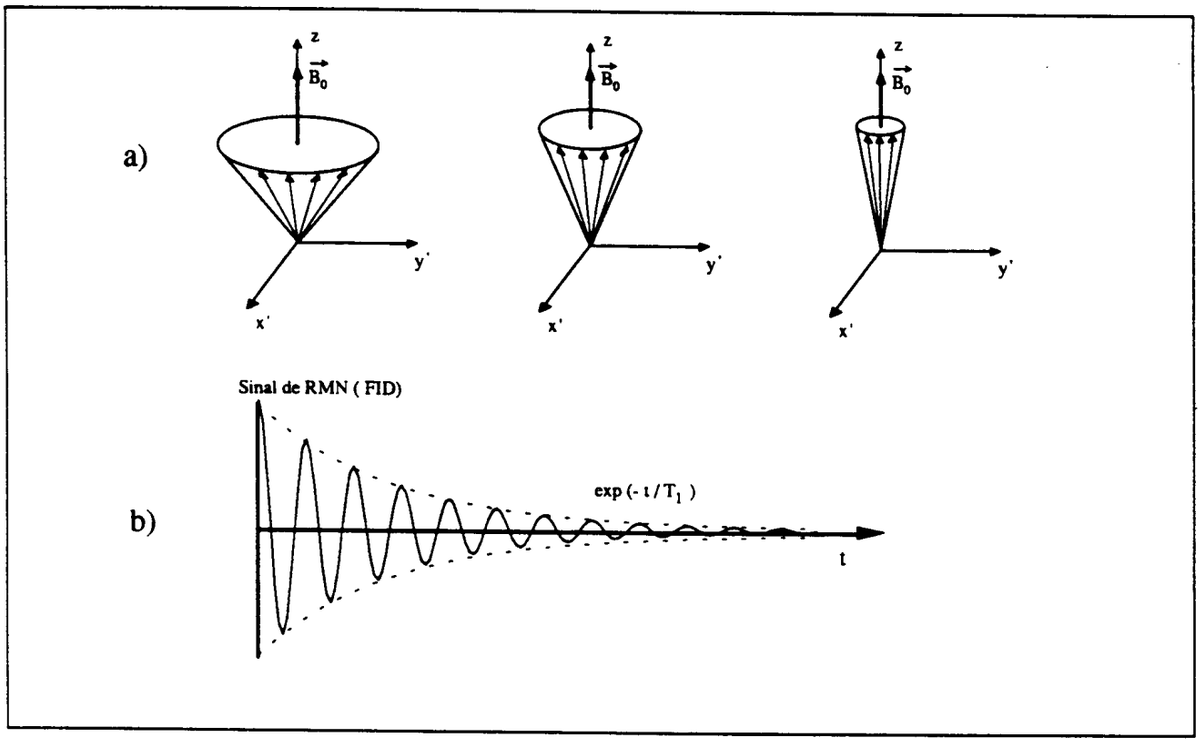

Figura 1.8: a) Relaxação longitudinal (exagerada); b) Sinal de RMN sob o efeito da relaxação longitudinal.

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 à posição de equilíbrio (equilíbrio termodinâmico) que é a situação de menor energia.

Este retorno à posição de equilíbrio é, quase sempre, exponencial e pode ser representado pela equação 1.6[30,38]:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \qquad \text{Eq(1.6)}$$

Esta equação expressa o retorno da magnetização M_z ao seu valor de equlíbrio, M_0 , com uma constante de tempo T_1 .

1.1.6.2 - 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 β=90°. Se houvesse apenas uma frequência de ressonância, ω_0 , a magnetização precessionaria coerentemente em torno do campo magnético externo (eixo z); no sistema girante de coordenadas, teríamos uma magnetização estática cuja amplitude seria constante (desprezando-se o efeito da relaxação longitudinal). Entretanto, se houver um espalhamento das frequências de ressonância dos spins ($\Delta\omega_0$), em torno da frequência ω_0 , diferentes núcleos vão precessionar com frequências diferentes, e , no sistema girante de coordenadas, veremos que os spins estão se espalhando no plano transversal, provocando uma diminuição na magnetização líquida neste plano, M_{xy} , com constante de tempo T_2 , figura 1.9.

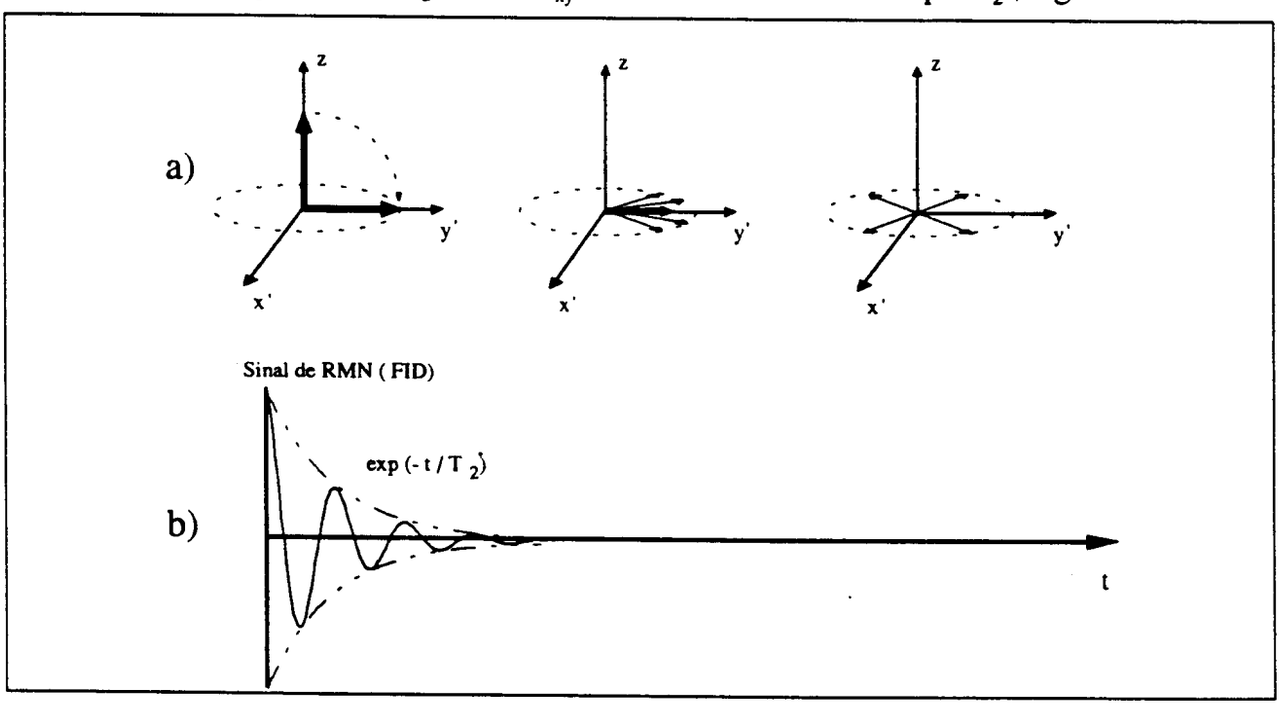

Figura 1.9 : a)Relaxação transversal; b)Sinal de RMN sob efeito da relaxação transversal.

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

Este decaimento de M_{xy} até zero é, como dissemos, a relaxação transversal, também chamada de *relaxação spin-spin*. O termo spin-spin é usado porque o processo de relaxação envolve interações entre os spins vizinhos, sem ocorrência de troca de energia com a rede.

A equação 1.7 descreve o retorno da magnetização transversal ao equilíbrio, expressando o decaimento de M_{xy} até zero com uma constante de tempo T_2[35,38].

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \qquad \text{Eq (1.7)}$$

Na figura 1.10 podemos ver um sinal de RMN sob a ação das relaxações longitudinal e transversal. Normalmente, o decaimento do sinal de RMN por T_1 só é observável em líquidos ou onde o T_1 é muito curto; nos sólidos, o decaimento por T_2 é muito mais rápido, e T_1 acaba sendo apenas um parâmetro que determina o intervalo mínimo entre experimentos, pois é necessário se esperar pelo menos $5T_1$ para que a magnetização longitudinal atinja 99% de seu valor inicial.

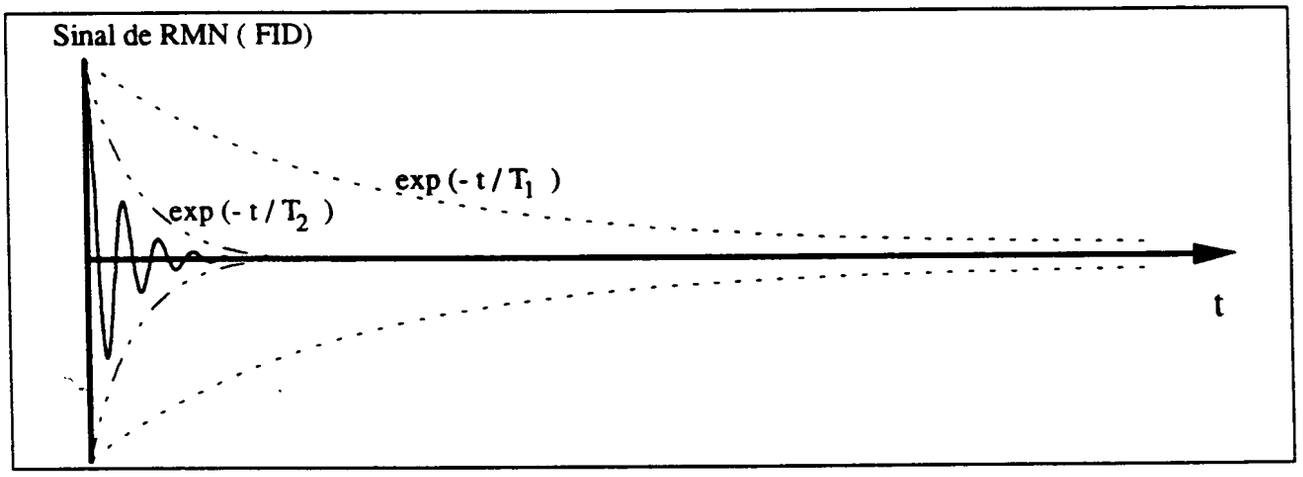

Figura 1.10: Sinal de RMN sob efeito da relaxação longitudinal (T_1) e da relaxação transversal (T_2).

1.2- Interações do spin nuclear

Como o fator giromagnético γ tem um único valor para cada espécie nuclear, esperaríamos que todos os núcleos de uma mesma espécie ressoassem numa mesma frequência; no entanto,a frequência de Larmor,ω_0, de precessão dos núcleos em torno do campo $\bar{B}_0$, depende do ambiente nuclear e eletrônico que o envolve. Isto significa que uma dada amostra pode possuir várias frequências de ressonância para uma mesma espécie nuclear, e não apenas uma única frequência, como era esperado.

Estas diferentes frequências de ressonância dos núcleos de mesma espécie numa determinada amostra, dependem do ambiente nuclear que envolve cada spin, e das interações que ocorrem entre estes spins e seus "vizinhos".

As principais interações que ocorrem entre os núcleos e que podem alterar sua frequência de ressonância são o deslocamento químico e a interação dipolar magnética. A seguir trataremos do deslocamento químico.

1.2.1- Deslocamento Químico ("Chemical Shift")

O deslocamento químico é o resultado da interação simultânea dos elétrons com o campo magnético externo, $\bar{B}_0$, e dos elétrons com o núcleo. O campo magnético $\bar{B}_0$ induz, via circulação dos elétrons nas nuvens eletrônicas, uma "corrente elétrica" entre os átomos e moléculas da amostra. Esta "corrente elétrica" induzida, produz um pequeno campo magnético adicional sobre o núcleo, $\bar{B}_{0\sigma}$ (que é proporcional a B_0), alterando assim o campo magnético no sítio nuclear e a frequência de ressonância do núcleo.

O campo magnético efetivo do sítio nuclear pode ser expresso como[35,36,38]:

$$B_{ef} = B_0 - B_{0\sigma} = B_0(1-\sigma) \qquad \text{Eq(1.8)}$$

onde σ é o fator denominado fator de blindagem magnética, pois o efeito da corrente eletrônica é como o de uma blindagem magnética sobre o núcleo.

O grau de blindagem magnética depende tanto da densidade de elétrons em circulação quanto da orientação da nuvem eletrônica em relação à direção do campo externo aplicado (análogo a uma espira imersa num campo magnético).

Assim, núcleos que estão em diferentes ambientes químicos e que possuam, portanto, uma "vizinhança química" diferente, estão sujeitos a diferentes intensidades de campo magnético, pois o campo magnético efetivo, B_{ef} , será diferente ao longo da molécula; este efeito faz com que estes núcleos possuam diferentes frequências de ressonância, produzindo várias linhas no espectro de RMN, as quais caracterizam cada um dos diferentes ambientes químicos em que os núcleos estão imersos.

A distância das frequências de ressonância no espectro de RMN, de uma dada frequência de referência arbitrária, é denominada Deslocamento Químico.

Dentre os parâmetros que caracterizam os sinais de RMN, o deslocamento químico é o mais importante.

A existência do deslocamento químico possibilita-nos o uso da RMN para distinguir não apenas diferentes moléculas, mas também diferenças entre os átomos que as compõem.

Quando utilizado em conjunto com medidas de intensidade das linhas de RMN e utilizando-se a relaxação transversal convenientemente (como parâmetro do acoplamento entre os núcleos), o deslocamento químico das linhas de RMN de uma molécula proporciona grande quantidade de informações a respeito de sua estrutura [38].

Os efeitos de blindagem magnética geralmente são pequenos; devido à natureza espacialmente anisotrópica da distribuição dos elétrons em moléculas, é aparente que esta blindagem deva ser também anisotrópica.

Em líquidos, devido à grande mobilidade do sistema, este efeito anisotrópico assume, para cada espécie nuclear, um valor médio ao longo de toda a amostra, constituindo o *deslocamento químico isotrópico*.

Nos sólidos, onde a mobilidade do sistema é muito pequena, e devido a cada grupo molecular poder estar orientado em qualquer direção com relação ao campo externo, ocorre que cada núcleo percebe um efeito diferente desta blindagem, fazendo-a variar em torno do valor médio, e aparece uma larga linha espectral em torno da frequência de cada espécie nuclear; este efeito é denominado *deslocamento químico anisotrópico*.

Normalmente os deslocamentos químicos isotrópicos são praticamente os mesmos para sólidos e líquidos, provocando deslocamentos em frequência da ordem de partes por milhão (ppm , Hz em MHz) em torno de ω_0 . Nos sólidos, entretanto, a anisotropia do deslocamento químico pode provocar desvios de frequência da ordem de 1000ppm (KHz), dificultando o processo de desacoplamento, pois neste caso devemos excitar a amostra não só com uma frequência (ω_0), mas com uma faixa (banda) de frequências em torno de ω_0, a fim de se conseguir entrar em ressonância com o maior número possível de spins da amostra. Este problema será discutido mais profundamente no próximo capítulo desta dissertação.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

1.2.2- Interação Dipolar Magnética

Como vimos, a frequência de ressonância de um núcleo depende do campo magnético efetivo no sítio nuclear. Se além do campo magnético externo, $\vec{B}_0$, o núcleo perceber um campo magnético dipolar local ($\vec{B}_{dip}$) ao longo da direção $\hat{z}$, a sua frequência de ressonância irá depender também da intensidade de $\vec{B}_{dip}$, sendo determinada pelo valor efetivo do campo magnético resultante.

No exemplo da figura 1.11, a amostra é um composto orgânico sólido, constituído basicamente de ^{13}C e ^{1}H, onde queremos medir o sinal de RMN do núcleo de ^{13}C. Nestes materiais, a interação dipolar magnética que os núcleos de ^{13}C sofrem é devida, geralmente, à presença de núcleos de ^{1}H, 100% abundantes na amostra. Os núcleos de ^{13}C são suficientemente diluídos (1% de abundância natural) de modo que as interações dipolares magnéticas homonucleares ^{13}C -^{13}C são fracas, e podemos negligenciá-las.

Este outro campo magnético, $\vec{B}_{dip}$, que irá modificar a frequência de ressonância do núcleo de ^{13}C (figura 1.11) é produzido pela interação dipolar magnética, ou seja, pelo campo magnético ao longo da direção $\hat{z}$ produzido pelo momento magnético $\vec{\mu}_H$ do núcleo de ^{1}H, que está situado a uma distância r_{12} do núcleo 1. $\vec{B}_{dip}$ depende de r_{12} , do ângulo θ_{12} entre o vetor internuclear e o campo magnético externo e do momento magnético $\vec{\mu}_H$, equação 1.9:

$$B_{dip} \approx \left(\frac{\mu_H}{r^3_{12}}\right)\left(3\cos^2\theta_{12} - 1\right) \qquad \text{Eq(1.9)}$$

Como vimos, a interação dipolar magnética consiste no acoplamento magnético direto entre os núcleos existentes na amostra. Sua consequência é o aparecimento de diferentes frequências de ressonância para um mesmo núcleo ao longo da amostra, pois em sólidos policristalinos os pares nucleares podem estar a todas as distâncias internucleares r_{12} e orientações θ_{12} possíveis, causando ligeiras variações no campo magnético efetivo ao longo da amostra. Assim, teremos uma larga e complexa linha espectral em torno de ω_0, a qual pode alcançar, em alguns sólidos, até dezenas de KHz [50].

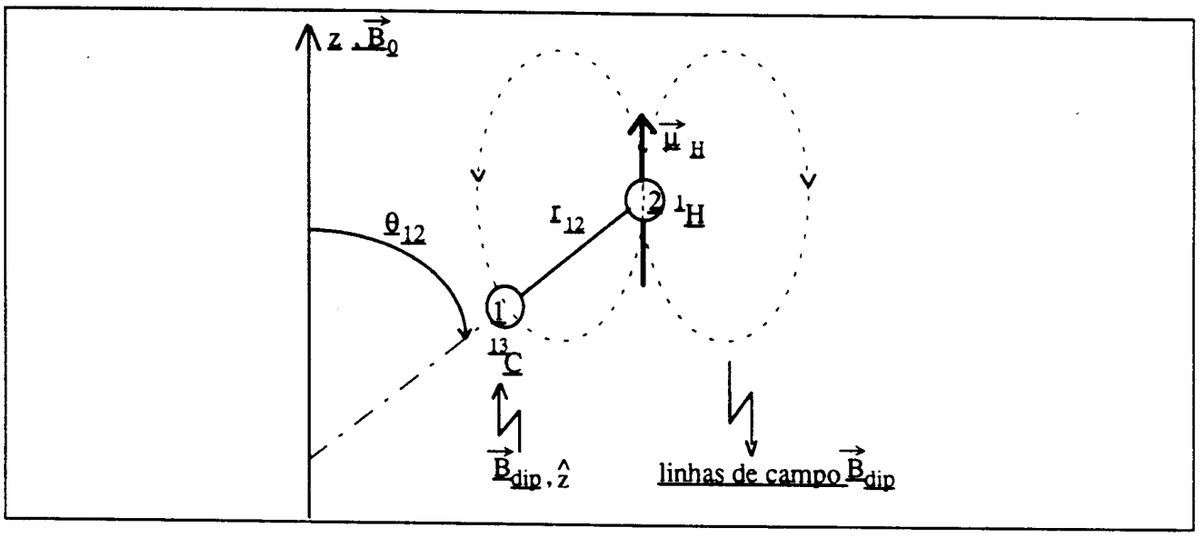

Figura 1.11: Interação Dipolar Magnética

1.3- Algumas técnicas experimentais de RMN

1.3.1 - Desacoplamento Heteronuclear (DEC)

Quando desejamos estudar o deslocamento químico para núcleos raros (como o ^{13}C por exemplo) numa amostra que contenha outros núcleos mais abundantes (como o ^{1}H ou o ^{19}F) enfrentamos problemas como o alargamento de linha causado pela interação dipolar magnética heteronuclear.

O desacoplamento heteronuclear foi proposto em 1958 por Sarles e Cotts[21] e constitui uma solução simples para eliminar a interação dipolar magnética heteronuclear, pois anula o efeito do campo magnético dipolar local ($\vec{B}_{dip}$), produzido pelos núcleos abundantes sobre os núcleos raros.

O desacoplamento é feito reduzindo-se o momento magnético efetivo (médio) do núcleo abundante através da aplicação de um campo de RF ($\vec{B}_2$) ressonante com o mesmo, que mantém seu momento de dipolo magnético, $\vec{\mu}$, em alta rotação, fazendo com que, em média, seu valor seja nulo para o núcleo raro ($\langle\mu\rangle = 0$), figura 1.12. Todavia, só utilizamos esta técnica 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.

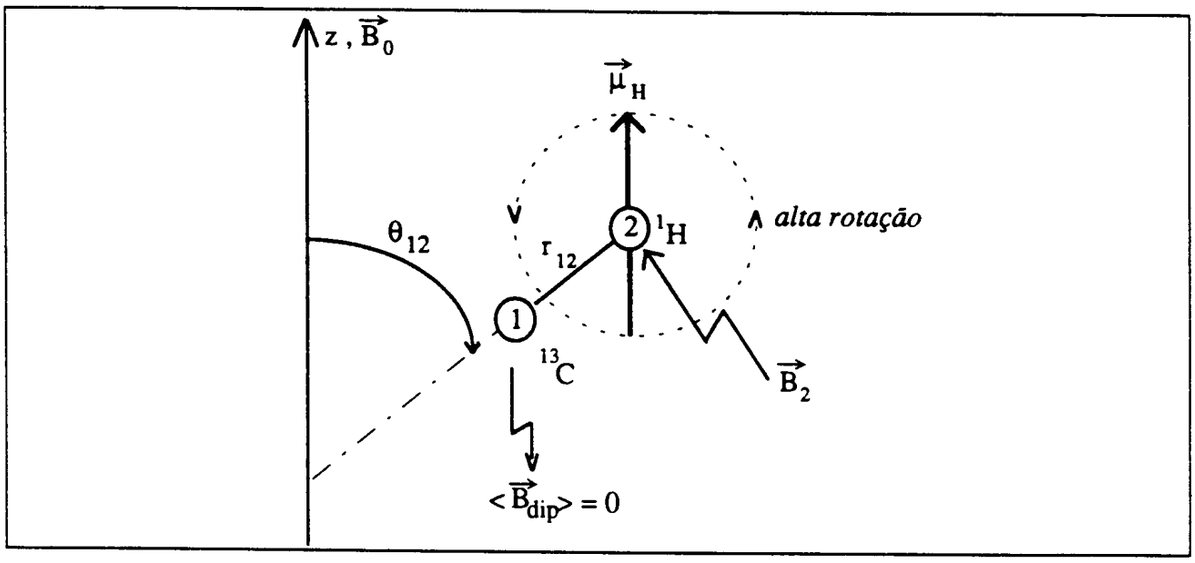

Figura 1.12: Desacoplamento heteronuclear.

Isto é conseguido através de um experimento de dupla ressonância, pois devemos excitar o núcleo raro a fim de aplicarmos o(s) pulso(s) de β graus e também excitar o núcleo abundante a fim de eliminar a interação dipolar magnética, desacoplando-o; na figura 1.13, temos a ilustração de um experimento que utiliza o desacoplamento heteronuclear.

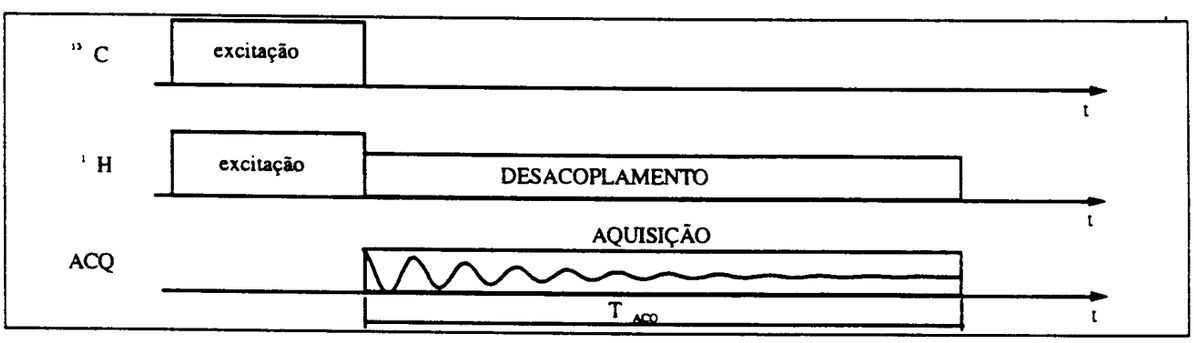

Figura 1.13: Ilustração de um experimento onde se deseja medir ^{13}C e realiza-se o desacoplamento do ^1H durante a aquisição do sinal (ACQ).

1.3.1.1- Critérios de ajuste do desacoplamento

Como vimos, para conseguir destruir o efeito da interação dipolar magnética provocado por um núcleo atômico abundante sobre um núcleo raro, é necessário aplicar um campo de RF ressonante com o mesmo (B_2) que consiga manter seu momento de dipolo magnético em "alta rotação", fazendo com que seu valor médio sobre o núcleo raro seja nulo.

O critério de "alta frequência de rotação" do momento magnético do núcleo abundante, está relacionado com o alargamento de linha que ele provoca sobre o núcleo raro, via interação dipolar magnética, e que contribui, como vimos, para o efeito de relaxação transversal (T_2).

Como sabemos, o desacoplamento deve ser realizado *durante* a aquisição do sinal, a qual deve ter uma duração da ordem de T_2 do núcleo raro observado. Logo, a frequência de rotação do núcleo abundante ($\nu_{ROT} = \gamma.B_2$) tem que ser muito superior ao valor de $(T_2)^{-1}$, garantindo que, *durante a aquisição do sinal*, o valor médio da componente $\hat{z}$ 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 maior que a largura de linha do núcleo raro observado.

Na equação 1.10 , temos o valor do campo B_{2H} que deve ser aplicado para se desacoplar os núcleos de ^1H dos de ^{13}C, numa amostra que possua um tempo de relaxação transversal igual a T_{2C}.

$$\gamma_H . B_{2H} \rangle\rangle \frac{1}{T_{2C}} \qquad \text{Eq (1.10)}$$

Na figura 1.14, temos a ilustração da rotação do momento de dipolo magnético do núcleo abundante ($\bar{\mu}_H$), provocada pela aplicação do campo de desacoplamento B_{2H} .

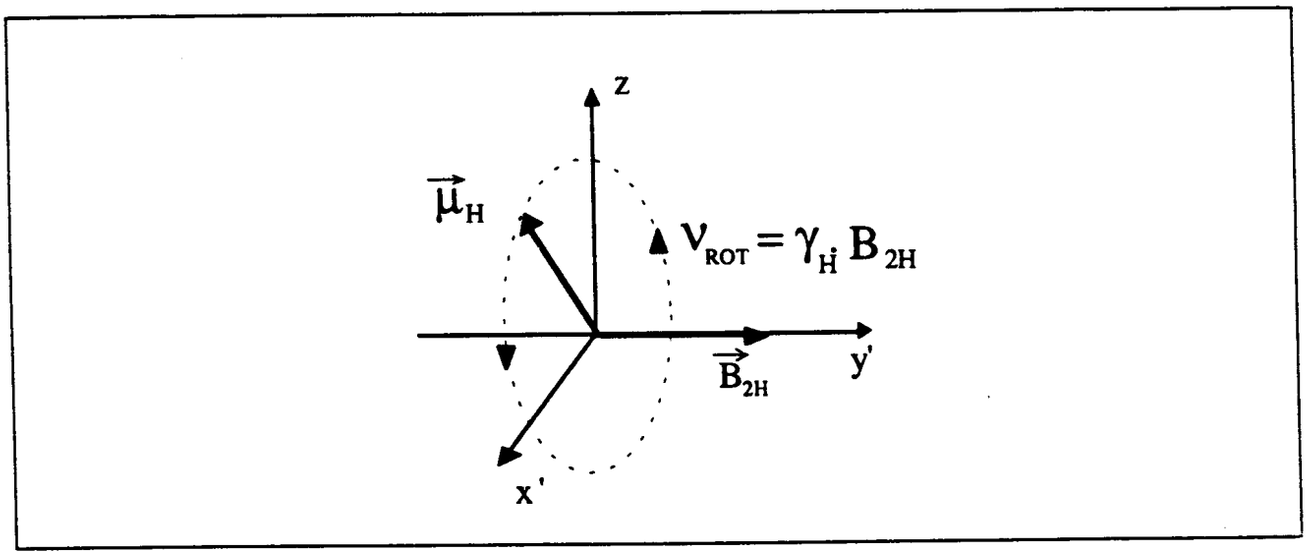

Figura 1.14: Ilustração do efeito do campo de desacoplamento (B_{2H}) sobre o momento magnético (μ_H) do núcleo abundante.

Como vimos nas seções anteriores, o deslocamento químico e a interação dipolar magnética hetero e homonucleares provocam alargamentos de linha em torno das frequências de ressonância dos núcleos.

Assim, se desejamos desacoplar os núcleos abundantes cujas frequências de ressonância espalham-se por uma larga faixa espectral em torno da frequência de ressonância "prevista", $\omega_{0H} = \gamma_H B_0$, devemos excitá-los de tal forma que consigamos satisfazer a condição imposta para a frequência de rotação (equação 1.10) por toda esta larga faixa de frequência.

Isto é realizado com uma forma mais elaborada de desacoplamento : o Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga (DBL), o qual discutiremos mais detalhadamente no próximo capítulo.

1.3.2 - Rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS)

Outro método para a eliminação da interação dipolar magnética e seus efeitos de alargamento de linha espectral, foi proposto em 1959, independentemente, por ANDREW[22] e LOWE[23], e consiste na rotação da amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS, do inglês: "Magic Angle Spinning"), durante a realização do experimento de RMN.

Como visto no item 1.2.2, o campo magnético local produzido pela interação dipolar magnética ($\vec{B}_{dip}$) é diretamente proporcional ao termo (1-

$3\cos^2\theta_{12}$); logo, se este termo fosse nulo, o campo magnético local se anularia e a interação dipolar magnética seria eliminada. Para que este termo seja nulo, devemos ter $\theta_{12} = 54°44'$,que é conhecido como **ângulo mágico, θ_m**[25,26,27].

Como numa amostra sólida temos os ângulos θ_{12} variando entre 0° a 180 °, devemos fazer com que estes ângulos, em média, entrem na condição de ângulo mágico. Para isto, devemos girar a amostra em torno de um eixo cuja inclinação em relação ao campo externo seja igual a θ_m . Fazendo isto, temos que cada vetor internuclear com seu próprio ângulo θ_{ij} , estará girando sobre um cone cujo eixo de rotação está na condição de ângulo mágico, figura 1.15. Desta forma, para altas rotações, obtemos $< \theta_{ij} > = \theta_m$ e a interação dipolar se anula. A frequência de rotação deve ser no mínimo comparável às larguras de linha obtidas sem girar a amostra [46,50].

Outras interações que também dependam do fator geométrico $(1-3\cos^2\theta_{12})$, tais como o deslocamento químico anisotrópico e a interação quadrupolar elétrica, também são eliminadas (ou têm seus efeitos reduzidos) pela rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

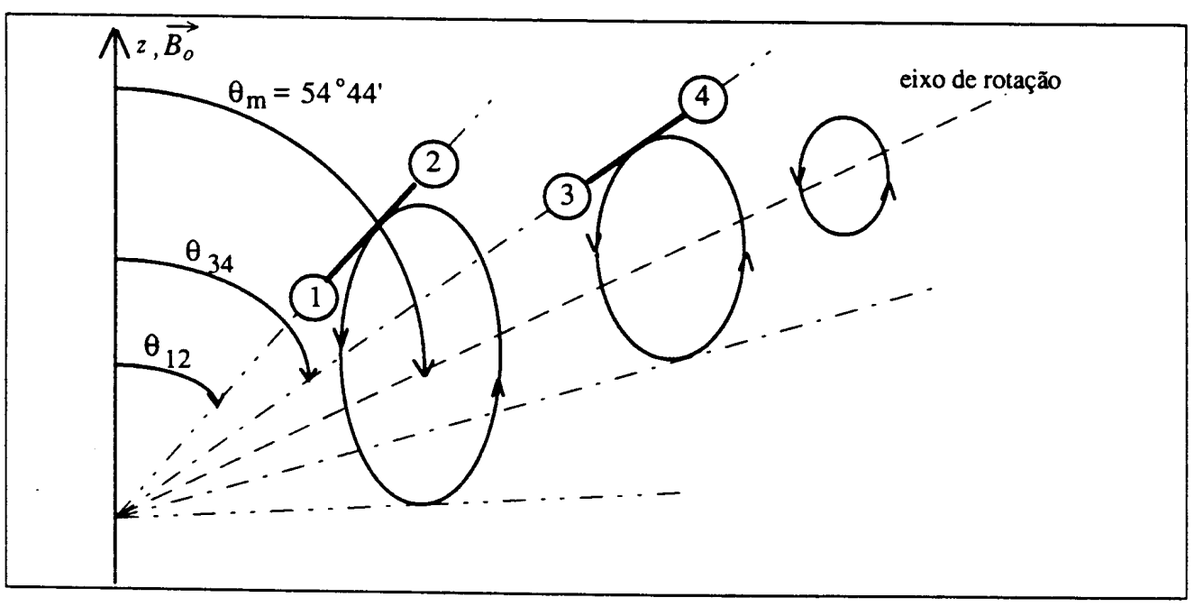

Figura 1.15: Rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

1.3.3 - Polarização Cruzada (CP)

Para amenizar os problemas de baixa sensitividade dos núcleos raros e seus longos tempos de relaxação spin-rede (T_1), foi proposto, por PINES, GIBBY e WAUGH[24] 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 de seus tempos de relaxação spin-rede, possibilitando um tempo de espera menor entre os experimentos, o que possibilita acumular mais dados por unidade de tempo.

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

Consideremos um sistema composto de núcleos raros ^{13}C (com tempo de relaxação longitudinal T_{1C} e 1% de abundância natural), e abundantes ^{1}H (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 [50].

Para aumentarmos a polarização dos núcleos de ^{13}C devemos, de alguma forma, abaixar a temperatura de spin deste sistema (T_{SC}). Para se conseguir abaixar a temperatura de spin dos núcleos raros, devemos colocar o sistema de ^{13}C em contato com o sistema de ^{1}H, previamente colocado num estado de baixa temperatura de spin T_{SH} , e que representa um grande 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 ^{1}H para o de ^{13}C .

Esta transferência de polarização faz com que o sistema de ^{13}C relaxe com um tempo de relaxação $T_{1H} << T_{1C}$. Assim, em um experimento de NMR pulsado poderemos acumular muito mais dados num mesmo intervalo de tempo, pois o tempo de repetição do experimento poderá ser bem menor; além disso, a transferência de polarização induz um aumento na intensidade do sinal de ^{13}C da ordem de $\gamma_C / \gamma_H \sim 4$, o que melhora sobremaneira a relação sinal/ruído (S/R).

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

$$\gamma_C . B_{1C} = \gamma_H B_{1H} \qquad \text{Eq(1.11)}$$

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

Um experimento típico de polarização cruzada é realizado aplicando-se um pulso de RF de $\pi/2$ ao longo da direção $\hat{x}$ do sistema de ^{1}H, com uma intensidade de campo que vale B_{1HX}. A seguir, é realizado o processo de "Spin-Locking" da magnetização do ^{1}H ,para abaixar sua temperatura de spin T_{SH} , aplicando-se um pulso 90° defasado do anterior, e com uma amplitude que vale B_{1HY} (que satisfaz a condição de Hartmann-Hann), juntamente com o campo de RF de excitação do ^{13}C , B_{1C} , possibilitando a transferência de polarização. Após isto, é desligado o campo de RF sobre o ^{13}C, B_{1C} , e procede-se a aquisição do sinal de RMN, podendo-se inclusive manter o campo de RF B_{1HY} para fazer o desacoplamento dos núcleos de ^{1}H. Na figura 1.16 temos um desenho esquemático do experimento de polarização cruzada:

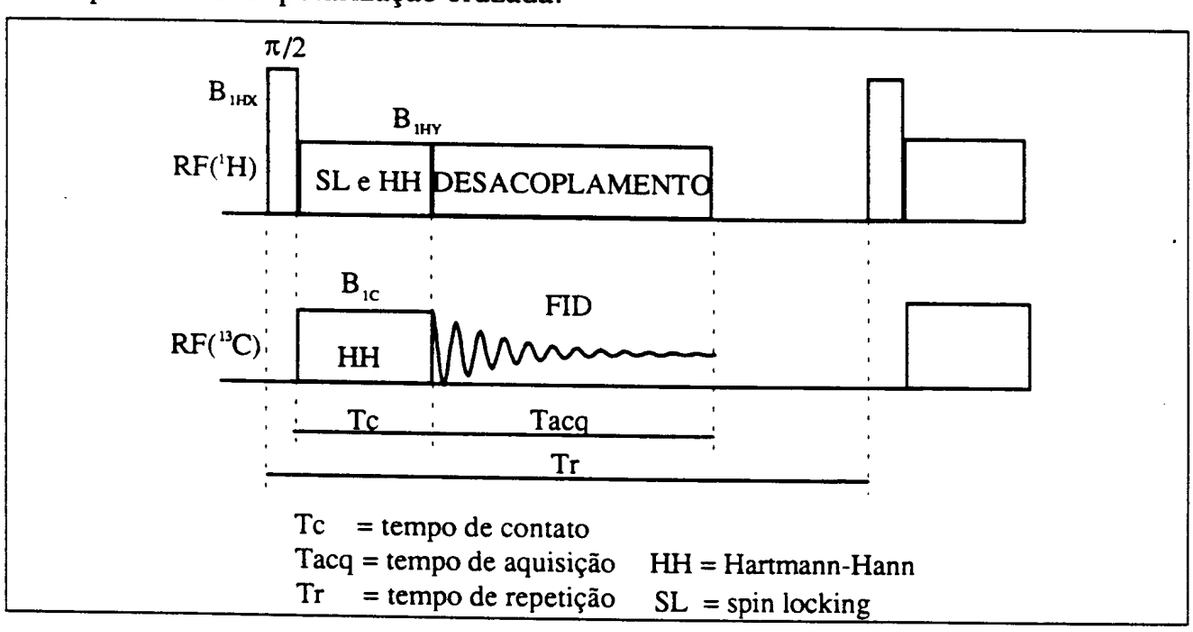

Figura 1.16: Experimento de polarização cruzada .

Na prática, o pulso de $\pi/2$ aplicado sobre o sistema de ^1H é, normalmente, o mais estreito possível (o que implica em se usar $B_{1HXMáximo}$). Para se ajustar a condição de Hartman-Hann, utiliza-se uma amostra de referência que emita um sinal forte o suficiente para a observação do sinal com poucas médias; escolhe-se a intensidade de B_{1HC} (através do nível da RF), e varia-se a intensidade de B_{1HY} até que o sinal apresente um aumento significativo (2 a 4 vezes) em sua amplitude (condição de Hartman-Hann satisfeita).

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

Como este experimento envolve processos ressonantes entre os sistemas de spins (com trocas de energia), seus ajustes são muitas vezes difíceis e requerem uma instrumentação mais cuidadosa que os experimentos de RMN mais usuais.

A combinação das técnicas de polarização cruzada (CP), desacoplamento (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) em apenas um experimento (CPDECMAS), foi proposta por Schaefer e Stejskal[28] em 1976, e marcou o início da espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN [50].

Capítulo 2: DESACOPLAMENTO HETERONUCLEAR EM BANDA LARGA

2.1- Desacoplamento Heteronuclear Simples (CW)

Neste capítulo, analisaremos, sem perda de generalidade, o caso de uma amostra sólida que possua ^{13}C e ^{1}H, onde desejamos observar o deslocamento químico isotrópico dos núcleos de ^{13}C, que é o caso mais frequente em nosso laboratório.

Vamos supor que, para realizar este experimento de RMN, utilizamos a sequência de pulsos apresentada na figura 2.1:

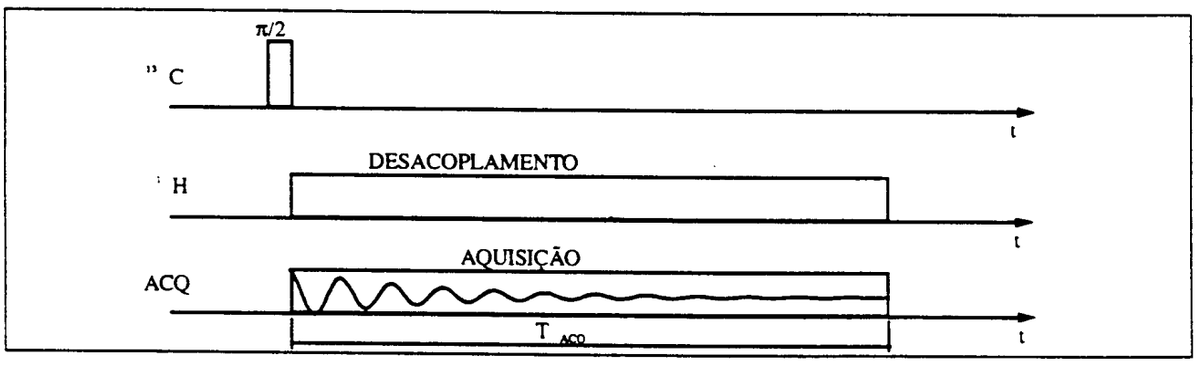

FIGURA 2.1: Sequência de pulsos de um experimento simples onde se deseja medir ^{13}C (pulso $\pi/2$) e realiza-se o desacoplamento do ^{1}H durante a aquisição do sinal (ACQ).

Podemos dividir este experimento em duas etapas: excitação e aquisição. A excitação do ^{13}C é feita através de um pulso de $\pi/2$, que desloca a magnetização da posição de equilíbrio (ao longo do eixo z) para o plano transversal (plano xy). A aquisição começa logo após o pulso de $\pi/2$, e é realizado o desacoplamento do ^{1}H durante toda a sua duração.

Porém, como desejamos obter espectros de alta resolução (larguras de linha da ordem de 1Hz), pelos princípios da Transformada de Fourier[39] devemos adquirir o sinal durante um intervalo de T_{ACQ}= 1/1Hz = 1 seg . Logo, a aquisição deve ter a duração de 1 seg.

Entretanto, se o desacoplamento for realizado com um pulso de RF com uma duração de $T_{DEC}=T_{ACQ}=1seg$, sua distribuição espectral terá a forma de uma [sen(x)/x],com a distância entre os primeiros zeros desta função igual a 2/1seg = 2Hz, figura 2.2.

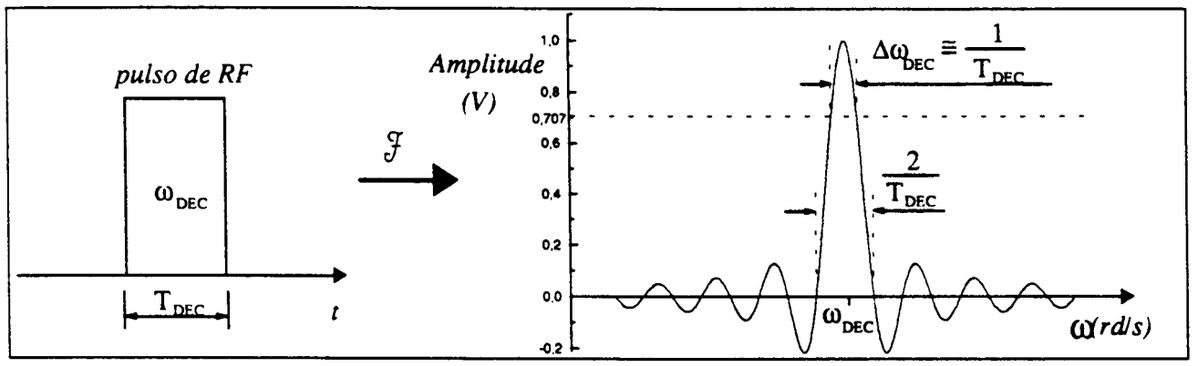

Figura 2.2 - Pulso de RF de desacoplamento com duração T_{DEC} e sua distribuição espectral em torno da frequência de RF utilizada no desacoplamento ω_{DEC}.

Ou seja, a banda espectral efetiva do desacoplamento ($\Delta\omega_{DEC}$), para a qual a potência decai à metade de seu valor máximo (e a tensão decai de um fator 0.707) será igual a:

$$\Delta\omega_{DEC} = 0.88Hz \cong \frac{1}{T_{DEC}} \qquad \text{Eq(2.1)}$$

Como vimos na seção 1.2, a interação dipolar magnética e o deslocamento químico podem provocar alargamentos de linha da ordem de dezenas de KHz.

Isto significa que, se realizarmos o experimento como descrito até agora, iremos desacoplar apenas uma estreita porção dos núcleos de ^{1}H , pois a banda espectral do desacoplamento ($\Delta\omega_{DEC}$) não será larga o suficiente para abranger as frequências de ressonância de todos estes núcleos, e o desacoplamento será "seletivo" e, portanto, pouco eficiente.

O resultado de um desacoplamento ineficiente é a perda de resolução nas linhas de ^{13}C [10], que ficarão mais largas, e também perda de intensidade do sinal, pois a interação dipolar magnética não será totalmente eliminada.

Assim, numa amostra sólida que possua alargamentos de linha da ordem de KHz, o desacoplamento heteronuclear simples (CW, do inglês: "Continuous Wave") e a aquisição de um sinal com alta resolução são incompatíveis.

Uma das "soluções" para se conseguir desacoplar os spins numa faixa maior de frequências, é aumentar bastante a intensidade do campo B_{2H} de desacoplamento (aumentando a amplitude da RF). Assim, os lóbulos laterais de sua banda espectral (figura 2.2) serão mais intensos, conseguindo, para uma faixa de frequências mais ampla em torno de ω_{DEC} , manter os spins em alta rotação, desacoplando-os (vide seção 1.3.1, no Capítulo 1). Mesmo assim, a largura de faixa do desacoplamento permaneceria estreita com relação à banda espectral das frequências de ressonância dos spins.

Além disso, trabalhar com potências muito altas pode provocar alterações na amostra (por aquecimento), degenerando-a, e também pode comprometer o funcionamento do espectrômetro como um todo, pois pode causar muito ruído no sinal adquirido, saturação dos estágios receptores ou até mesmo danos ao equipamento, requerendo circuitos de proteção mais elaborados e um sistema de refrigeração bastante eficiente; assim, procuraremos soluções mais adequadas.

Uma outra solução para este problema é o chamado "Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga" (DBL), o qual veremos a seguir.

2.2- Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga (DBL)

Desacoplamento heteronuclear em banda larga (DBL) é um tipo especial de desacoplamento que, de alguma forma, consegue desacoplar todos os spins que estão dentro de uma larga faixa de frequências em torno da frequência central de desacoplamento, $\omega_{DEC} = \gamma_H . B_0$.

Podemos obter sinais de RF que efetuem o DBL, utilizando técnicas baseadas em um dentre dois princípios diferentes:

- DBL baseado no alargamento da banda espectral da RF de desacoplamento, obtido modulando-se a RF;
- DBL baseado no fenômeno físico de rotação dos spins com a aplicação de pulsos de RF (sequências de pulsos compostos).

IFSC-USP BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

2.2.1- Técnicas de DBL que se baseiam no alargamento espectral da RF de desacoplamento

Para alargar a banda espectral do desacoplamento em torno de sua frequência central , ω_{DEC} , podemos recorrer a dois tipos diferentes de modulação da RF de desacoplamento:

- modulação em amplitude;
- modulação angular (fase ou frequência);

A seguir descreveremos mais detalhadamente estas técnicas de modulação da RF para se realizar o DBL, e faremos considerações sobre sua utilização.

Modulação em Amplitude

Com o intuito de alargar a banda espectral da RF de desacoplamento, poderíamos optar por modular a amplitude desta com um sinal modulante apropriado, pois quando modulamos um sinal de RF (portadora) em amplitude, provocamos um alargamento espectral proporcional à banda espectral do sinal modulante. Porém, a modulação em amplitude possui a desvantagem de variar a potência da RF, requerendo um alto range dinâmico para o amplificador; além disso, estas variações na potência podem produzir oscilações mecânicas na sonda (vibrações), introduzindo ruído no receptor e comprometendo o experimento [1]. Por este motivo, a modulação em amplitude não tem sido utilizada.

Modulação Angular

Outra método que poderíamos utilizar para se alargar a banda espectral do desacoplamento e realizar o DBL é a modulação angular. A modulação angular consiste em variar de algum modo o ângulo da portadora através de um sinal modulador, e possui a grande vantagem de não alterar a amplitude da portadora (que no nosso caso seria a RF de desacoplamento), não provocando, portanto, alteração na potência deste sinal.

Dois métodos são utilizados normalmente na modulação angular: a modulação em fase, PM, (do inglês: "Phase Modulation") e a modulação em frequência, FM, (do inglês: "Frequency Modulation").

Consideremos um sinal senoidal generalizado da forma :

$$f(t) = A.cos\theta\ (t)$$

onde θ é o ângulo do sinal senoidal e é uma função de t. Para um sinal senoidal comum de frequência fixa, temos:

$$f(t) = A\ cos\ (\omega_c t + \theta_o\ )$$

logo,

$$\theta(t) = \omega_c t + \theta_o$$

e

$$\omega_c = \frac{d\theta}{dt} .$$

A frequência ω_c é uma constante dada pela derivada do ângulo θ *(t)*. Em geral, essa derivada pode não ser constante. Na verdade, $d\theta/dt$ expressa o valor instantâneo da frequência, que pode variar com o tempo.

Assim, a frequência instantânea ω_i de uma portadora modulada em fase é dada por [37]:

$$\omega_i = \frac{d\theta}{dt} \qquad \text{Eq(2.2)}$$

Portanto, *a frequência instantânea de uma portadora modulada em fase é proporcional à taxa de variação de sua fase,* ou seja, a banda espectral de um sinal com modulação angular será tão mais larga quanto maior e mais rápido for o desvio provocado na fase da portadora.

Esta característica da modulação angular foi explorada em várias técnicas DBL, como o "Noise Modulation" e o "Square-wave Modulation" , que utilizam o maior desvio de fase possível (180°) no sinal de RF para alargar sua banda espectral.

A seguir, descreveremos estas técnicas DBL, as quais implementamos em nosso laboratório.

2.2.1.1- "Noise Modulation"

Este método de DBL foi proposto por R.R.Ernest em 1966 [1], e durante muito tempo foi o método de DBL mais utilizado (senão o único). Baseia-se na utilização de um forte campo de RF modulado em fase (a fase é deslocada de 180°) através de um sinal digital que possui uma distribuição espectral adequada, a qual veremos mais adiante.

O objetivo deste método é alargar a banda espectral do sinal de desacoplamento utilizando modulação angular. Como vimos na seção sobre modulação angular, a frequência instantânea de um sinal modulado em fase vale $\omega_i = d\theta/dt$; ou seja, para um tempo de transição fixo, o maior desvio em frequência será conseguido quando a variação da fase for máxima (180°).

Desta forma, o modulador irá chavear a fase da RF deslocando-a sempre de 180°; isto facilita muito a consecução do sinal modulante, o qual pode ser um sinal digital que atua sobre o chaveamento da RF da seguinte forma: para o nível lógico "0" provoca-se um desvio de fase de 180° e para o nível lógico "1" não se provoca desvio de fase na RF.

Um sinal de RF assim modulado, com um sinal de frequência fixa, apresenta uma banda espectral da forma apresentada na figura 2.3. Como podemos observar, a banda espectral dependerá da frequência de modulação utilizada, porém o espectro será descontínuo, apresentando grandes "vazios" de frequência entre suas componentes.

A distância entre duas componentes espectrais intensas consecutivas do sinal assim modulado será igual ao dobro da frequência de modulação utilizada, como pode ser visto na figura 2.3.

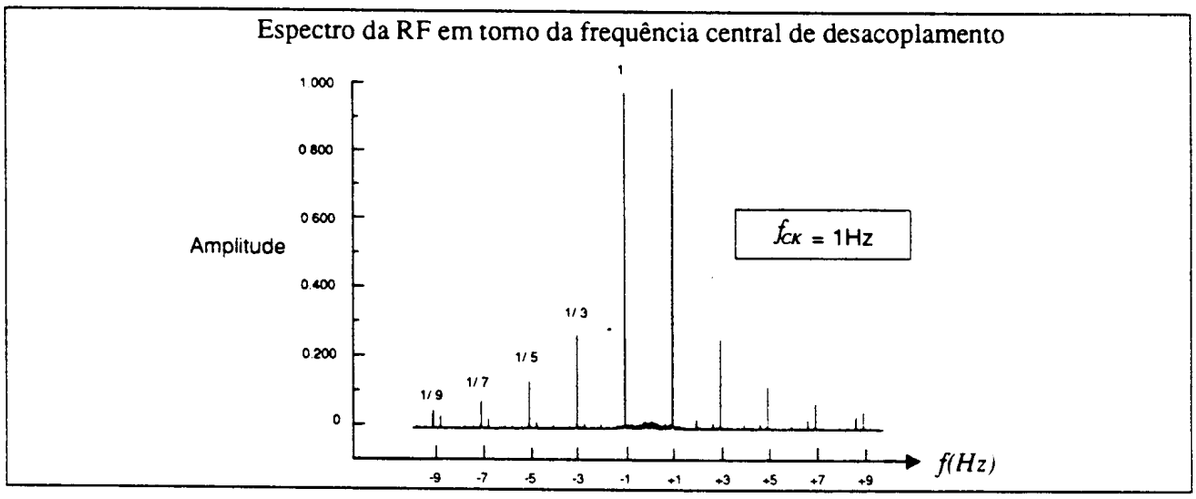

Figura 2.3: Exemplo de alargamento espectral do sinal de RF , provocado pela modulação de fase com um sinal de frequência fixa (1Hz).

Para que o sinal de RF tenha uma continuidade espectral melhor (maior número de componentes espectrais por unidade de frequência), devemos usar um sinal modulante que possua uma banda espectral mais adequada, como um sinal de frequência variável, por exemplo.

Para a produção deste sinal digital, optou-se pela utilização de um gerador de sinal de frequência aleatória, também chamado de gerador de ruído pseudoaleatório, o qual baseia-se em *sequências de bits pseudoaleatórios* (SBPA)

as quais são produzidas por elementos lógicos (registradores de deslocamento) convenientemente realimentados[32].

Um gerador de SBPA e uma fração de uma SBPA, com seus dois possíveis níveis lógicos (0 ou 1), está ilustrada na figura 2.4; estes bits irão modular a fase da RF, como dissemos, desviando-a de 180° quando ocorrer o nível lógico "0".

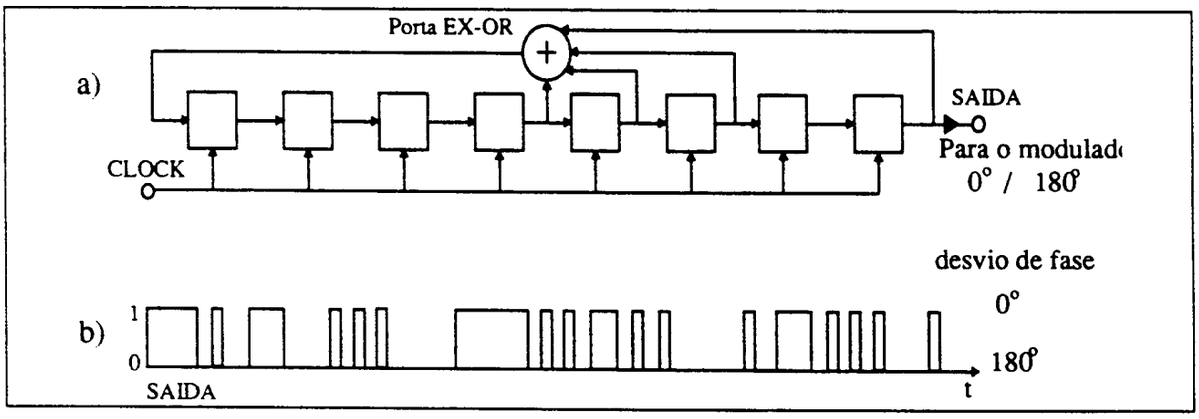

Figura 2.4: Geração de uma sequência binária pseudoaleatória (SBPA): a)Registrador de deslocamento de oito estágios gerando uma SBPA de 255 bits; b) Fração de uma SBPA.

Este gerador produz, apartir de um sinal digital de frequência fixa (f_{CK}), um outro sinal digital de frequência variável (SBPA), cujas componentes em frequência estendem-se desde um valor muito baixo até a frequência f_{CK} utilizada.

A função que determina a envoltória da densidade espectral de uma SBPA finita é dada pela equação 2.3[1,32]:

$$V_S(\omega) \propto \left[\frac{\sin(\omega / 2f_{CK})}{(\omega / 2f_{CK})} \right] \qquad \text{Eq.(2.3)}$$

a qual é idêntica à função densidade espectral de um pulso de duração $1/f_{CK}$, como vimos no item 2.1.

O número de estágios do registrador de deslocamento (N) utilizados no gerador de SBPA, determina a continuidade espectral do sinal de saída, pois a distância entre as componentes espectrais será de:

$$\Delta f = \frac{f_{CK}}{2^N - 1} (Hz)$$

sendo assim, quanto maior for o número de estágios (N), maior será o número de componentes espectrais e melhor será a continuidade espectral do sinal, figura 2.5.

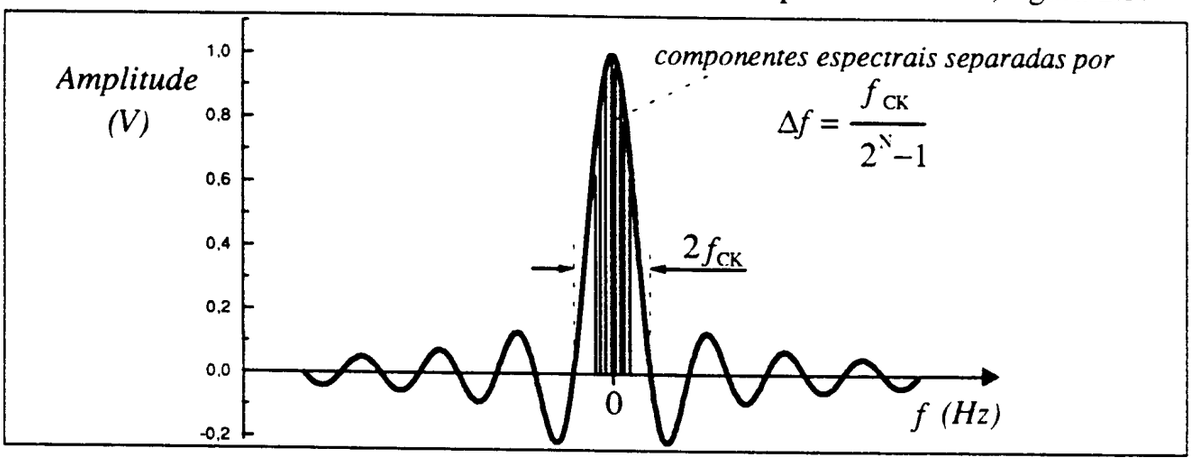

Figura 2.5 : Distribuição espectral do sinal modulante, SBPA.

Quando modulamos a fase da RF com o sinal SBPA, deslocamos sua composição espectral para a frequência de desacoplamento, provocando assim o desacoplamento espectral desejado.

Ou seja, conseguimos fazer com que a banda espectral do pulso de RF (e suas componentes espectrais) não dependa mais da sua duração (para pulsos mais longos que $1/f_{CK}$), mas da frequência f_{CK} que utilizarmos no gerador de SBPA, possibilitando o ajuste da banda espectral que desejarmos. *Podemos, portanto, ajustar a banda espectral do desacoplamento através de* f_{CK} .

A função que determina a densidade espectral de *potência* do sinal de desacoplamento assim modulado, está expresso na equação 2.4:

$$P_S(\omega) \propto \left[\frac{\sin(\omega / 2f_{CK})}{(\omega / 2f_{CK})} \right]^2 \qquad \text{Eq(2.4)}$$

Na figura 2.6, podemos observar como fica o espectro de potências do sinal de desacoplamento assim modulado.

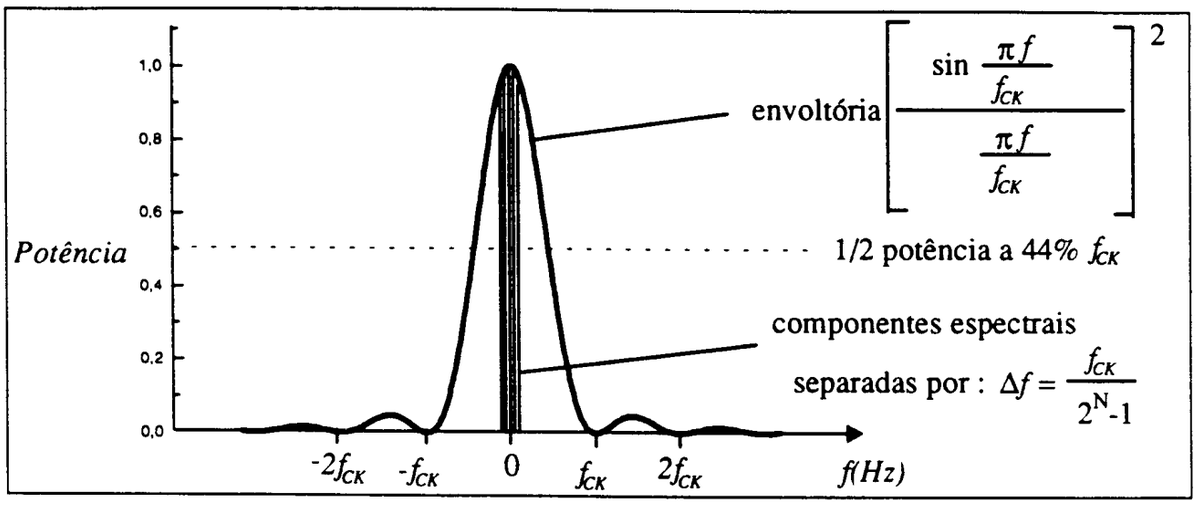

Figura 2.6:Espectro de potências de uma sequência de bits pseudoaleatórios(SBPA) de comprimento 2^N-1.

Como podemos observar na figura 2.6, a queda à meia potência ocorre a uma frequência de $0.44f_{CK}$, ou seja, a banda espectral efetiva do sinal de desacoplamento será de : $\Delta\omega_{DEC}= 2 \times 0.44f_{CK} = 0.88f_{CK}$, análoga à banda espectral de um pulso de RF CW de duração $1/f_{CK}$, como visto na equação 2.1.

Esta técnica permite, portanto, ajustar a banda espectral que desejarmos para a RF de desacoplamento, bastando-nos escolher a f_{CK} desejada e o número de estágios do registrador de deslocamento (N), para definirmos a sua continuidade espectral. Seu maior inconveniente porém, é que, devido ao grande número de componentes espectrais, a potência de cada componente espectral individual é muito pequena em comparação com a potência total utilizada, e cada componente deve ser suficiente para realizar o desacoplamento dos spins que estão naquela frequência. Por isso, com esta técnica, têm-se a necessidade de se trabalhar com níveis bastante elevados de potência (usualmente os maiores possíveis).

Concluindo, "Noise Modulation" é de particular interesse quando as frequências de ressonância dos spins a serem desacoplados espalham-se sobre uma larga faixa espectral e, ao mesmo tempo, quando os acoplamentos dipolares entre os spins são relativamente fracos. No caso de uma faixa espectral estreita e um forte acoplamento dipolar entre os spins, o desacoplamento simples (CW) proporcionará um resultado equivalente[1].

Outras técnicas de DBL derivaram do princípio utilizado primeiramente por R.R.Ernst em 1966; a principal delas é a chamada "Square-wave modulation" a qual veremos a seguir.

IFSC-USP BIBLIOTECA DE INFORMAÇÃO

2.2.1.2- "Square-wave Modulation"

Este método de DBL foi proposto por John B. Grutzner e R. E. Santini em 1975 [3] e consiste em modular a fase de desacoplamento deslocando-a de 180° através de uma onda quadrada de frequência fixa e 50% de "duty cycle", figura 2.7

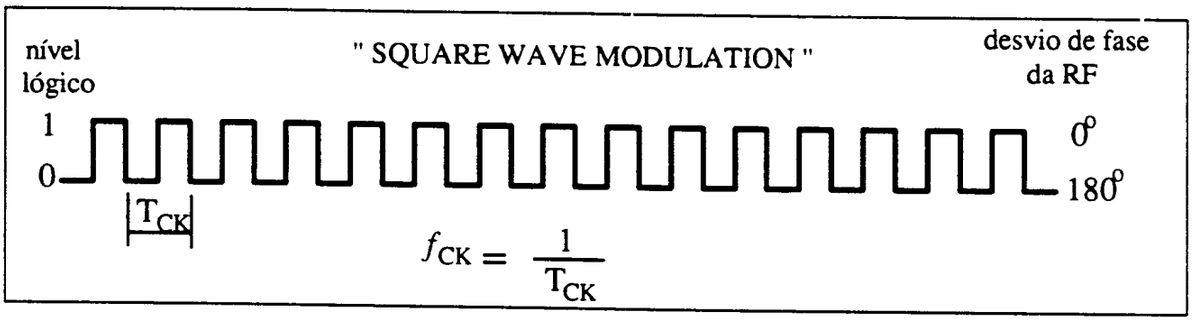

Figura 2.7: Onda quadrada que modula a fase da RF de desacoplamento deslocando-a de 180°.

Como vimos no item anterior, a RF de desacoplamento, assim modulada, apresenta o espectro de frequências mostrado na figura 2.8, o qual possui poucas componentes espectrais (em relação ao "Noise Modulation"), espalhadas numa faixa espectral que depende do valor da f_{CK} utilizada.

Podemos notar que o número reduzido de componentes espectrais faz com que a continuidade espectral seja ruim; todavia, por este mesmo motivo, a intensidade destas componentes espectrais é bem maior que no caso das componentes espectrais do "Noise Modulation" e a eficiência do desacoplamento assim constituído é maior que nos casos CW e "Noise Modulation", ao contrário do que poderíamos esperar devido a sua continuidade espectral ruim.

Da mesma forma que o "Noise Modulation" e o desacoplamento simples CW, o "Square-wave Modulation" também é utilizado empregando-se a maior potência possível, para que suas componentes sejam intensas o suficiente para proporcionar um desacoplamento bastante efetivo.

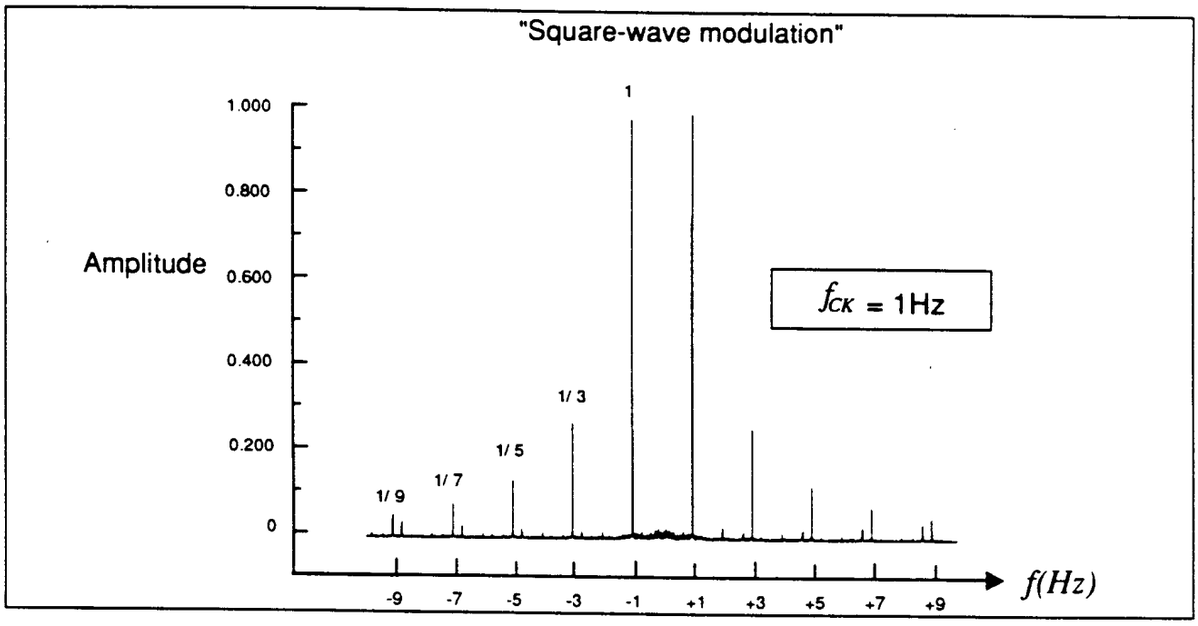

Figura 2.8 : Espectro de frequências em torno da frequência central de desacoplamento (f_{DEC}) para o DBL "Square-wave modulation", utilizando fck = 1Hz (obtido experimentalmente).

As principais vantagens do "Square-wave modulation" sobre o "Noise modulation" são:

- Maior eficiência (o que significa uma maior largura de banda nas frequências dos spins desacoplados, para uma mesma potência utilizada);
- Maior simplicidade de construção;
- Menor custo.

Outras técnicas de DBL que empregam a variação da fase da RF de 180° foram desenvolvidas, visando melhorar a eficiência do DBL. Destas, podemos citar a "Chirp frequency modulation" [2] proposta em 1979, e também a "Square-wave doubly modulated" [4] proposta em 1982, que utiliza duas frequências fixas (f1 e f2 sendo f2 = 4f1) para modular a fase da RF de desacoplamento.

Todas estas técnicas mostraram-se mais eficazes que o desascoplamento simples (CW), pois apresentaram espectros melhor resolvidos para uma mesma quantidade de potência utilizada no desacoplamento.

2.2.2- Técnicas de DBL que se baseiam na aplicação de sequências de pulsos compostos

Durante vários anos os experimentos de RMN que utilizavam desacoplamento em banda larga (DBL) utilizaram algum dentre os métodos descritos anteriormente, como o "Noise modulation" ou o "Square-wave modulation". Nestes casos, a potência do desacoplamento era normalmente a maior possível, dentro das limitações impostas pelos amplificadores de potência, pelo aquecimento da amostra ou pelos dispositivos de proteção e de resfriamento do sistema de RMN (especialmente da sonda de RMN).

A utilização de sequências de pulsos compostos para a obtenção do DBL foi realizada primeiramente por M.H.Levitt, R.Freeman e T.Frenkiel, em 1981 [5].

Como visto no capítulo 1, o desacoplamento heteronuclear é feito reduzindo-se o momento magnético efetivo (médio) do núcleo abundante através da aplicação de um campo de RF, B_2 , *ressonante com o mesmo*, que mantém seu momento de dipolo magnético, $\bar{\mu}$, em alta rotação e fazendo com que seu valor médio seja nulo ($<\mu>=0$).

As sequências de pulsos compostos são baseadas em *pulsos π compostos*, os quais conseguem inverter a magnetização numa ampla faixa de frequências em torno da frequência de ressonância. Isto ocorre porque os pulsos compostos corrigem as pequenas imperfeições que surgem na rotação dos spins que estão fora da ressonância quando aplicamos pulsos de β graus simples sobre eles.

Para avaliarmos o funcionamento das sequências de pulsos compostos para sistemas fora de ressonância, definiremos um parâmetro que indica o quanto fora da ressonância está uma dada parcela da magnetização. Como vimos na equação 1.3, o campo total efetivo, no sistema girante de coordenadas vale:

$$B_{ef} = \left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma}\right)z' + B_1 x'.$$

onde $\Delta B = \left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma}\right)$, representa o quanto distante da ressonância encontra-se uma dada parcela da magnetização, e que de agora em diante será denominado "offset" de ressonância.

Para avaliarmos a eficiência da inversão que os pulsos π compostos proporcionam à magnetização, tendo como parâmetro o "offset" de ressonância,

vamos normalizar este parâmetro de forma que ele leve em conta a potência de RF que utilizarmos, ou seja, a intensidade de campo B_2 aplicado.

Assim, definimos o "offset" de ressonância normalizado como $\frac{\Delta B}{B_2}$.

Esta normalização é importante porque, como veremos mais adiante, a intensidade do campo B_2 é um parâmetro fundamental quando desejamos comparar a eficiência de diferentes tipos de desacoplamento.

Num trabalho anterior [49] , *Tito Bonagamba desenvolveu um programa que* resolve as equações de Bloch numericamente e *determina*, entre outras coisas, *como resulta a magnetização após a aplicação de uma sequência qualquer de pulsos em função do "offset" de ressonância.*

Realizamos algumas alterações neste programa e o utilizamos para realizar **todas** *as simulações das sequências de pulsos compostos, e também de pulsos simples, que estão ilustradas neste capítulo.*

Na figura 2.9 temos a comparação da eficiência da inversão da magnetização para dois tipos diferentes de pulsos π compostos e também para um pulso π simples, com relação ao "offset" de ressonância normalizado, $\Delta B/B_2$.

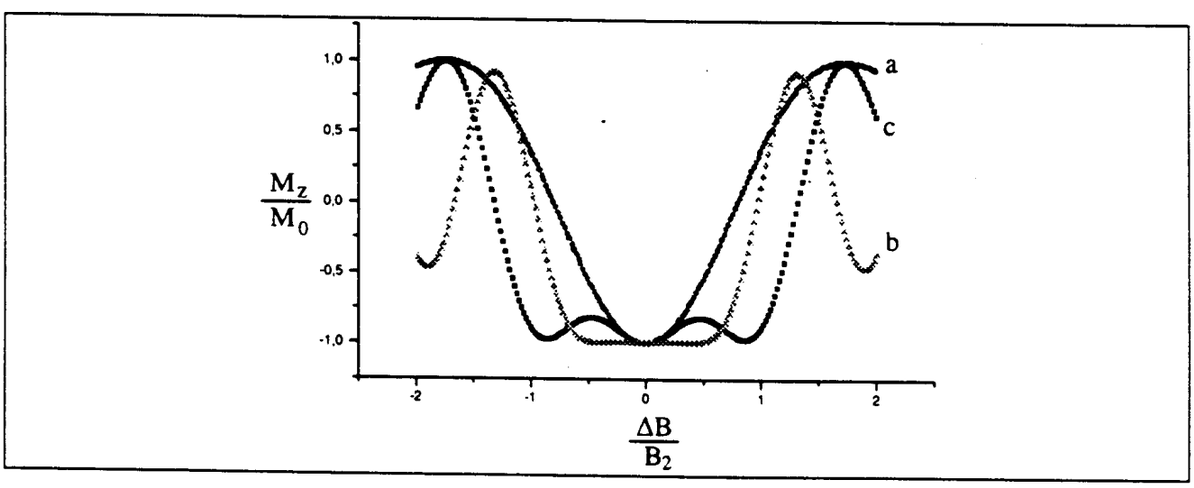

Figura 2.9: Eficiência da inversão da magnetização longitudinal (Mz) para três pulsos diferentes: a)Pulso π simples (180°(x)); b) Pulso π composto 90°(x) 240°(y) 90°(x); c)Pulso π composto 90°(x) 180°(y) 90°(x).

Estes pulsos compostos são geralmente agrupados em ciclos, cujo objetivo é corrigir as pequenas imperfeições dos pulsos compostos isolados. Se denotarmos o pulso π composto: 90°(x) 180°(y) 90°(x) por R, e denotarmos o seu

complementar: 90°(-x) 180°(-y) 90°(-x) por $\overline{R}$, poderemos escrever um ciclo como: $R R \overline{R} \overline{R}$.

A extensão do ciclo básico em um superciclo (composto por vários ciclos numa ordem determinada), possui a vantagem de alargar ainda mais a banda espectral atingida por um único ciclo isoladamente, pois compensa suas pequenas imperfeições para spins fora da ressonância [5,6,7]; estes superciclos são denominados *sequências*.

Modulando-se a RF de desacoplamento com sequências de pulsos compostos apropriados, conseguimos manter em alta rotação até mesmo os spins que estão bastante fora da ressonância, dentro de uma larga faixa espectral em torno de ω_0, desacoplando-os.

A seguir, estudaremos duas das mais importantes famílias de sequências existentes: a família de sequências MLEV e a família de sequências WALTZ, as quais implantamos em nosso equipamento, e faremos considerações a respeito de suas limitações e de seu ajuste.

2.2.2.1 - Sequências MLEV

A utilização de sequências de pulsos compostos para a obtenção do DBL foi realizada primeiramente por M.H.Levitt, R.Freeman e T.Frenkiel, em 1981 [5] ; eles estabeleceram, então, que as sequências de pulsos para realização do DBL devem ser baseadas em três princípios [5]:

- Os spins a serem desacoplados devem sofrer uma perturbação cíclica (rotação) com uma taxa de repetição maior do que o alargamento de linha dos núcleos a serem medidos. Este alargamento de linha é devido, principalmente, à interação dipolar magnética heteronuclear provocada pelo núcleo abundante que desejamos desacoplar (critério de desacoplamento, item 1.3.1.1).

- Seus ciclos devem ser compostos por elementos X e $\overline{X}$, onde X é qualquer perturbação que inverta a magnetização longitudinal, e $\overline{X}$ é a mesma perturbação com inversão das fases dos pulsos de RF que a compõe.

- A utilização de X e $\overline{X}$ deve ser insensível ao parâmetro de "offset" de ressonância, na faixa de frequências de interesse.

Como dissemos, as sequências complexas de pulsos compostos baseiam-se em elementos que se repetem. Estes elementos são os chamados *pulsos*

compostos. O objetivo destes pulsos compostos é conseguir rotacionar até mesmo os spins cujas frequências de ressonância não coincidam com a frequência esperada, $\omega_{DEC} = \gamma B_0$, ou seja, estejam espalhadas numa larga faixa em torno de ω_{DEC}. (fora de ressonância).

O elemento básico das sequências MLEV é um pulso π composto denotado por R , onde R é a sequência de 3 pulsos dada a seguir [5,6]:

$R \equiv 90°(x)...180°(y)...90°(x)$ e sua contraparte $\overline{R}$, que vale:

$\overline{R} \equiv 90°(-x)...180°(-y)...90°(-x)$.

Na figura 2.10 temos a ilustração da aplicação deste elemento básico (R), sobre um sistema cujos spins estão ligeiramente fora da ressonância. Podemos observar que a imperfeição na rotação da magnetização provocada por cada pulso isolado é compensada, e, como resultado final, a magnetização sofre uma rotação de 180° praticamente perfeita.

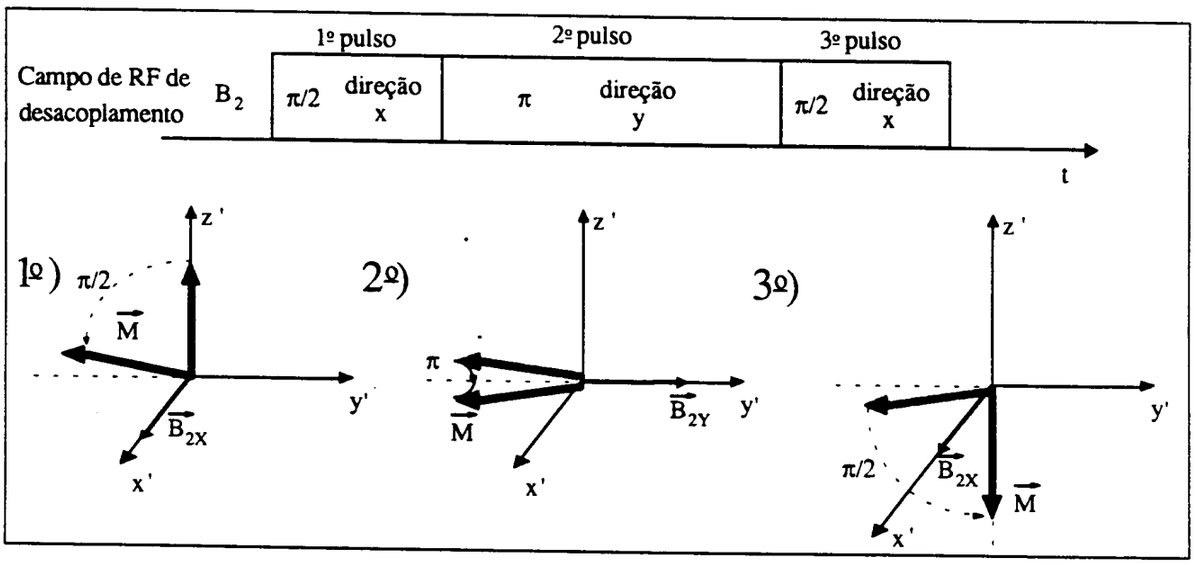

Figura 2.10: Ilustração de um pulso π composto 90°(x) 180°(y) 90°(x), o qual é o pulso básico das sequências MLEV, e do que acontece com a magnetização quando este é aplicado.

Na figura 2.11, temos a ilustração do estado final da magnetização após a aplicação deste pulso π composto e também após a aplicação de um pulso π simples, em função do "offset" de ressonância normalizado. Observe-se como a largura de faixa para a qual se conseguiu inverter a magnetização é bem maior no caso do pulso composto R do que no caso do pulso π simples.

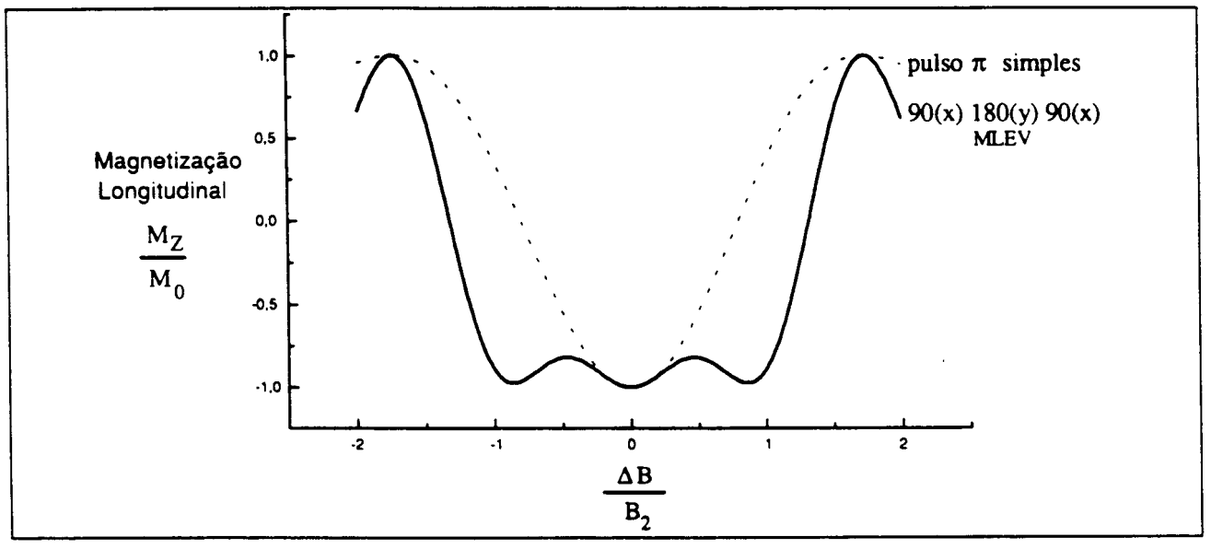

Figura 2.11: Estado final da magnetização após a aplicação de: a) um pulso π simples , b) um pulso π composto da forma: 90(x) 180(y) 90(x), que é o pulso básico das sequências MLEV.

A vantagem de se aplicar um pulso π composto ao invés de se aplicar um pulso π simples, é que o primeiro consegue fazer rotacionar os spins cujas frequências de ressonância estão numa faixa mais larga, em torno de ω_0 , do que o pulso π simples, alargando sua faixa de operação.

Assim, baseados nos princípios de formação de sequências de pulsos compostos, formou-se a sequência (ou ciclo) $R\,R\,\overline{R}\,\overline{R}$ chamada MLEV-4 [5,6].

Na figura 2.12, simulamos a aplicação de duas rotações completas na magnetização, através da aplicação de um ciclo MLEV-4 e de um pulso de 4π simples, e observamos o estado final da magnetização com relação ao "offset" de ressonância normalizado.

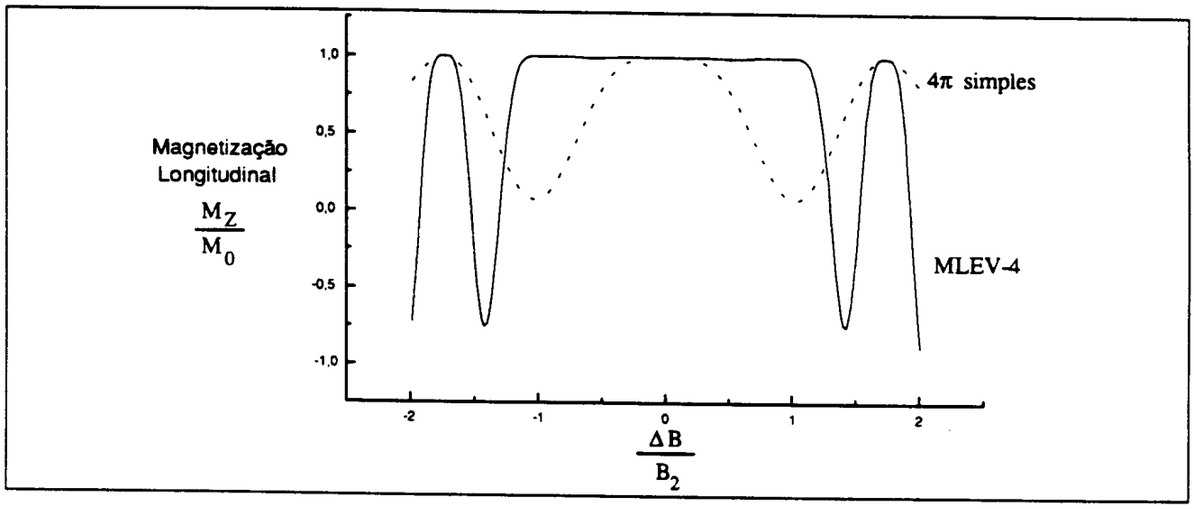

Figura 2.12 : Simulação do que ocorre com a magnetização longitudinal após a aplicação de 4 pulsos π simples e após a aplicação da sequência MLEV-4 : ambas provocam 2 rotações completas na magnetização longitudinal, mas a MLEV-4 tem uma largura de banda muito maior (e mais plana).

O ciclo básico das sequências MLEV (RR, que provoca uma rotação completa na magnetização) deve ter uma alta taxa de repetição (ao longo do DBL) em comparação com o alargamento de linha dos núcleos a serem medidos. Este alargamento de linha é devido, principalmente, à interação dipolar magnética heteronuclear provocada pelo núcleo abundante que desejamos desacoplar (item 1.3.1.1).

Esta informação é importante para que possamos, assim, escolher a largura de pulso máxima e, consequentemente, a potência que devemos utilizar, para garantir um DBL eficiente para a amostra que desejamos medir.

Como este método baseia-se na aplicação de pulsos π e π/2 no sistema de spins que desejamos desacoplar, ele permite uma grande redução na potência de RF de desacoplamento, pois para sua utilização, basta ajustarmos a largura dos pulsos π/2 e π para a potência que desejamos utilizar; isto significa, ou melhor, promete, uma grande redução no nível da potência necessário para obtenção de um bom DBL.

Simulações em computador e trabalhos experimentais levaram M.H.Levitt, R.Freeman e T.Frenkiel a estenderem a idéia original e combinarem o ciclo básico (MLEV-4) para formarem ciclos bem maiores (superciclos), como o MLEV-8, o MLEV-16, o MLEV-32 e o MLEV-64 [7,8,15,16].

Essa idéia ocorreu porque a repetição simples do ciclo básico MLEV-4 degenera a eficiência do DBL, devido as suas pequenas imperfeições; já nos

superciclos, estas imperfeições são compensadas. Por eficiência, neste caso, estamos considerando a largura da banda espectral para a qual os spins sofreram N rotações completas ($\theta_{GIRO}=2N\pi$), o que significa que em toda esta faixa estes foram desacoplados.

A sequência MLEV-64 é a maior sequência da família MLEV, e é aquela que apresenta a mais alta eficiência dentre todas da sua família.

Utilizando a convenção:

$R \equiv 90°(x)...180°(y)...90°(x)$ e

$\overline{R} \equiv 90°(-x)...180°(-y)...90°(-x)$.

Podemos escrever a sequência **MLEV-64** como:

$$\overline{R}\ R\ \overline{R}\ \overline{R}\ \ \overline{R}\ R\ R\ \overline{R}\ \ \overline{R}\ \overline{R}\ R\ R\ \ R\ \overline{R}\ \overline{R}\ R$$
$$R\ R\ R\ \overline{R}\ \ \overline{R}\ \overline{R}\ R\ R\ \ \overline{R}\ \overline{R}\ \overline{R}\ R\ \ R\ R\ \overline{R}\ \overline{R}$$
$$\overline{R}\ \overline{R}\ R\ R\ \ R\ \overline{R}\ \overline{R}\ R\ \ R\ R\ \overline{R}\ \overline{R}\ \ \overline{R}\ R\ R\ \overline{R}$$
$$\overline{R}\ \overline{R}\ \overline{R}\ R\ \ R\ R\ \overline{R}\ \overline{R}\ \ R\ R\ R\ \overline{R}\ \ \overline{R}\ \overline{R}\ R\ R$$

Na figura 2.13 temos a ilustração da eficiência das sequências MLEV-4 e MLEV-64 com relação ao "offset" de ressonância normalizado. Podemos observar que a sequência MLEV-64 possui uma faixa de eficiência mais larga.

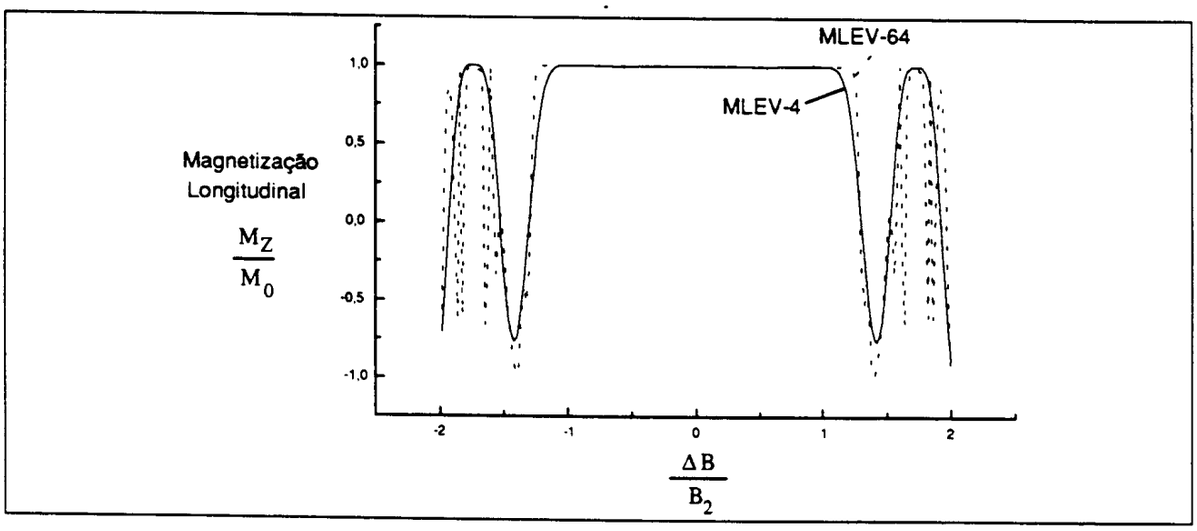

Figura 2.13 : Simulação do estado final da magnetização longitudinal dos prótons, logo após a execução das sequências MLEV-4 e MLEV-64, em função do offset de ressonância.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Porém, para podermos comparar efetivamente estas sequências, devemos igualar o número de rotações que elas provocam na magnetização (repetindo as sequências se for preciso), pois assim podemos fazer uma comparação mais confiável.

Na figura 2.14 temos a comparação entre dois experimentos que possuem a mesma duração e que provocam o mesmo número de rotações na magnetização: uma execução da MLEV-64 e dezesseis repetições da MLEV-4; note-se a degradação que ocorre na largura do "offset" causada por estas repetições da sequência MLEV-4.

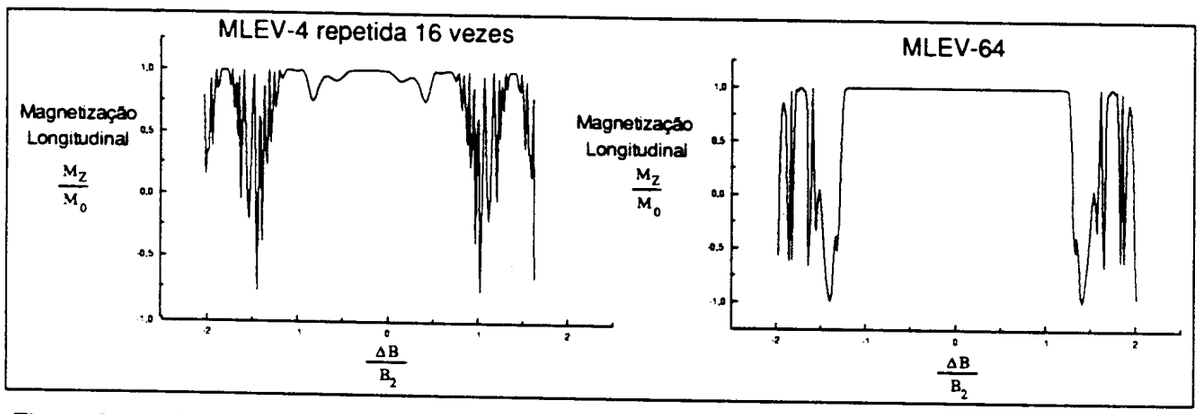

Figura 2.14 : Dois experimentos de mesma duração: a) Sequência MLEV-4 repetida 16 vezes; b) Uma execução da sequência MLEV-64. Os superciclos são bem mais eficientes que a repetição dos ciclos menores.

Nossa simulação comprova a importância de utilizarmos os superciclos (como a MLEV-64) ao invés de utilizarmos os ciclos menores (como a MLEV-4,8,16 ou 32). Logo, a sequência MLEV-64 é mais indicada para a realização do DBL do que suas antecessoras, pois corrige melhor as imperfeições dos ciclos básicos que a compõem; além disso, para uma mesma duração do experimento, se utilizarmos a maior sequência (MLEV-64), esta será repetida um número menor de vezes do se utilizássemos outra sequência menor.

A literatura [5,6,7,8] mostra que esta técnica de DBL é mais eficiente do que o método CW e também ao "Noise Modulation" e ao "Square-wave Modulation", e, além disso, requer potências bem menores para a obtenção de resultados equivalentes. Todavia, dificuldades experimentais e limitações do equipamento podem prejudicar muito o seu funcionamento; discutiremos sobre estas limitações logo após o próximo item.

2.2.2.2 - Sequências WALTZ

A partir das sequências MLEV, progressivas melhoras foram realizadas nas sequências complexas de pulsos. Uma característica comum dos experimentos realizados era tentar melhorar a eficiência da sequência combinando diferentes versões dos ciclos fundamentais e formando novos superciclos.

Foram estabelecidos critérios para se avaliar a qualidade de uma sequência de DBL, e assim direcionar o desenvolvimento de outras mais novas. Este critérios são [9] :

- largura de banda efetiva do DBL para uma dada potência;
- tamanho dos alargamentos residuais nas linhas de ^{13}C, os quais devem ser pequenos em comparação com a largura destas linhas;
- insensibilidade a erros nas larguras dos pulsos e à inomogeneidade do campo B_2 ;
- insensibilidade a erros nos desvios de fase;
- bandas laterais que aparecem no espectro, causadas pela periodicidade da amostragem e do ciclo de repetição da sequência, devem ser desprezíveis;
- simplicidade de programação.

O critério mais importante é o primeiro. De fato, *a largura de banda efetiva do DBL tem sido convencionada como aquela onde os picos das linhas de ^{13}C permanecem com pelo menos 80% de seu valor máximo* [9,10].

Assim, através de simulações em computador e experimentos reais, A.J.Shaka, J.Keeler , T.Frenkiel e R.Freeman chegaram, em 1982, às sequências WALTZ [9,10].

O pulso π composto que é o ciclo básico das sequências WALTZ pode ser denotado por:

$$R \equiv 90°(x)...180°(-x)...270°(x) \equiv 1...\bar{2}...3$$

Na figura 2.15, temos a representação do ciclo básico 1 $\bar{2}$ 3 das sequências WALTZ e a ilustração do que ocorre com a magnetização quando aplicamos este pulso composto.

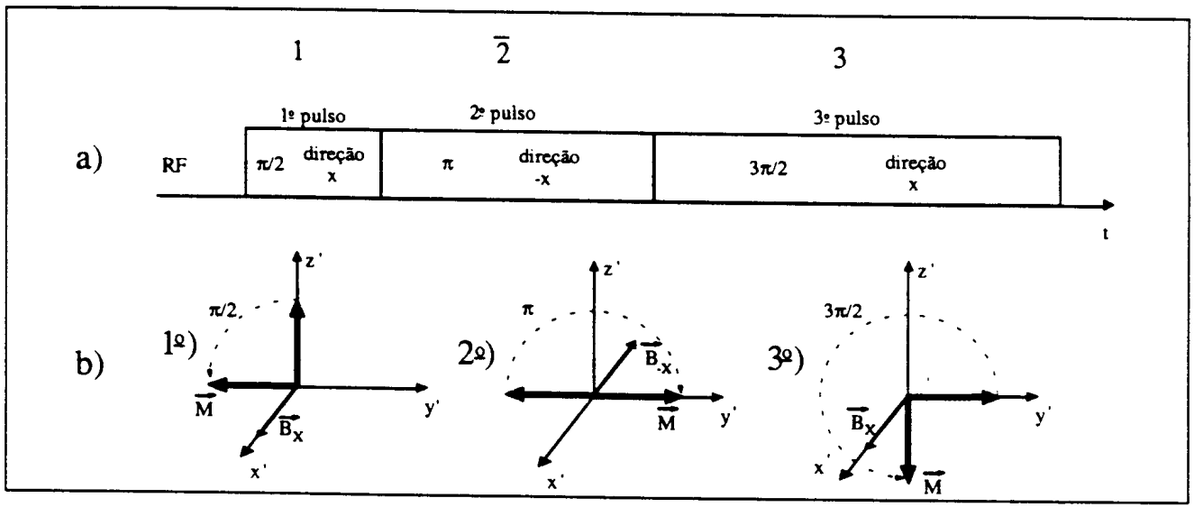

Figura 2.15: a)Ilustração da notação utilizada na representação das sequências WALTZ e de seu equivalente em pulsos de RF. b) Ilustração dos deslocamentos que cada pulso provoca na magnetização.

A superioridade deste ciclo básico sobre o ciclo básico da MLEV e sobre um pulso π simples pode ser visto na simulação ilustrada na figura 2.16.

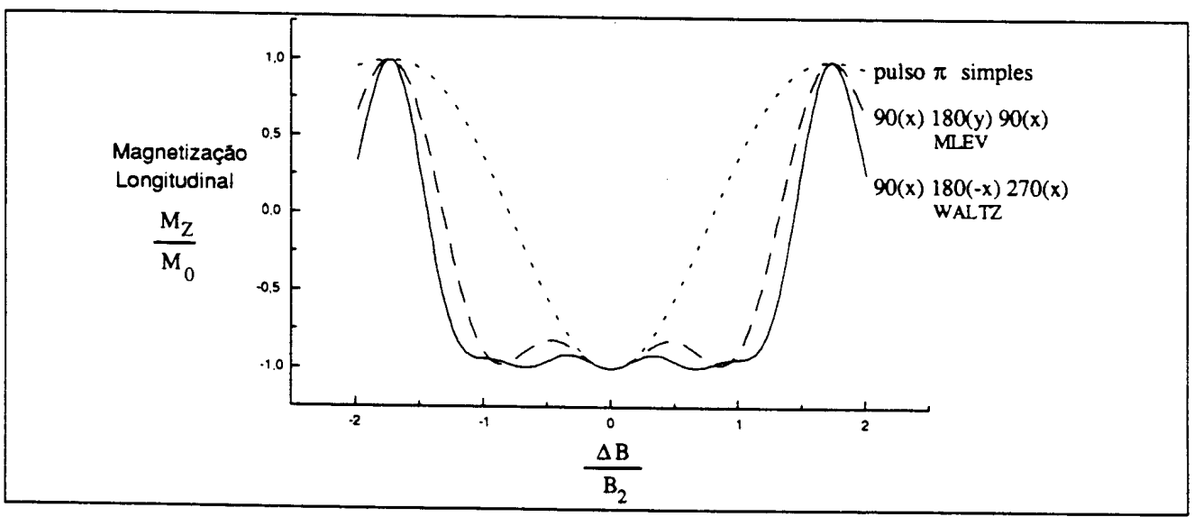

Figura 2.16 :Simulação do estado final da magnetização após a aplicação de: a) um pulso π simples; b) o pulso π composto 90(x) 180(y) 90(x), da sequência MLEV; c) o pulso π composto 90(x) 180(-x) 270(x), da sequência WALTZ.

A partir do ciclo básico (pulso π composto $1\bar{2}3$), desenvolveu-se a sequência WALTZ-4, que podemos representar por:

$$RR\bar{R}\bar{R} \equiv 1\bar{2}3..1\bar{2}3..\bar{1}2\bar{3}..\bar{1}2\bar{3}$$

Da mesma forma e pelos mesmos motivos expostos anteriormente para as sequências MLEV, o ciclo básico da sequência WALTZ-4 foi ampliado formando os superciclos WALTZ-8:

$$K\overline{K}\overline{K}K \equiv \bar{2}4\bar{2}3\bar{1}..2\bar{4}\bar{2}\bar{3}1..2\bar{4}\bar{2}\bar{3}1..\bar{2}4\bar{2}3\bar{1}$$

e, finalmente, WALTZ-16:

$$Q\overline{Q}\overline{Q}Q \equiv \bar{3}4\bar{2}3\bar{1}2\bar{4}\bar{2}\bar{3}..3\bar{4}\bar{2}\bar{3}1\bar{2}\bar{4}\bar{2}3..3\bar{4}\bar{2}\bar{3}1\bar{2}\bar{4}\bar{2}3..\bar{3}4\bar{2}3\bar{1}2\bar{4}\bar{2}\bar{3}$$

Apenas para efeito de ilustração, na figura 2.17 temos a eficiência da rotação da magnetização logitudinal para as sequências WALTZ-4 e WALTZ-16 em relação ao "offset" de ressonância normalizado.

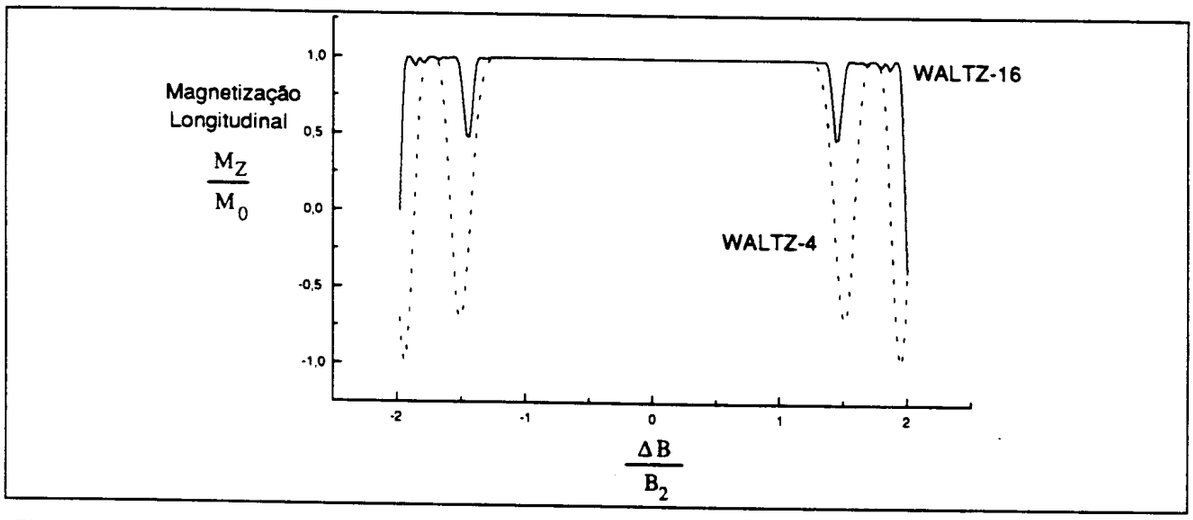

Figura 2.17 : Estado final da magnetização longitudinal dos prótons após uma execução das sequências WALTZ-4 e WALTZ-16.

De modo análogo ao caso da mais longa sequência da família MLEV (MLEV-64), a sequência WALTZ-16 é a que melhor resultado proporciona dentre as sequências WALTZ, pois a repetição simples das sequências menores provoca degenerações em seu funcionamento.

Para termos uma idéia da largura de faixa (em Hz), teoricamente atingida por estas sequências, devemos medir o "offset" de ressonância normalizado ($\Delta B/B_2$) que a sequência atingiu (medindo a faixa plana em torno da ressonância, nas simulações), que é algo em torno de 2 para as sequências MLEV e WALTZ, e fazer o seguinte cálculo:

$$\frac{\Delta B}{B_2} = 2 \rightarrow \Delta B = 2B_2 \rightarrow \Delta f = \gamma.\Delta B = 2.\gamma.B_2 \quad \text{como} \quad \gamma_H = 4258\frac{Hz}{Gauss}, \text{ temos:}$$

$$\Delta f = 8516.B_2[Hz] \qquad \text{Eq(2.5)}$$

para B_2 expresso em Gauss.

Esta previsão teórica é muito maior do que a conseguida experimentalmente, como veremos mais adiante. Basta dizer que para uma intensidade de B_2 = 12.5 Gauss (20W no nosso equipamento), a largura de faixa atingida pelo DBL seria de 100kHz! , muito maior do que o conseguido experimentalmente, como veremos.

2.2.2.3 - Problemas limitantes das sequências de pulsos compostos

Infelizmente, as sequências de pulsos compostos possuem limitações instrumentais muito difíceis de se superar, e que, como veremos, podem provocar grande diminuição na sua eficiência.

Podemos resumir estas limitações entre:

- *precisão das larguras dos pulsos ajustados pelo usuário:* a largura do pulso básico que compõe as sequências é a largura do pulso $\pi/2$, a qual deve ser ajustada para o nível de potência que está sendo utilizado no DBL. Um dos modos de ajuste é através do experimento de polarização cruzada (vide capítulo 1) onde é dado um pulso de $\pi/2$ sobre os prótons. Todavia, o experimento de polarização cruzada não é simples de se executar e a largura de pulso assim obtida pode não ser a melhor a ser usada, como veremos na parte experimental deste trabalho;

- *rapidez e precisão dos desvios de fase realizados pelo equipamento :* normalmente os desvios de fase são feitos por componentes de RF especiais, como "power spliters", "mixers" e "RF switches". Porém, se houver algum desbalanceamento em um destes componentes ou se o circuito eletrônico não for perfeitamente simétrico, o desvio de fase poderá não ser perfeito, o que pode comprometer o DBL. Além disso, a rapidez dos citados componentes é fundamental para que a eficiência do DBL se aproxime da esperada (a qual foi obtida em simulações computacionais);

- *homogeneidade do campo de desacoplamento gerado pela sonda (B_2):* A inomogeneidade do campo B_2 é um problema muito difícil de ser contornado, visto que a própria bobina não consegue gerar um campo totalmente homogêneo ao longo da amostra, e esta não pode ser muito reduzida em tamanho, pois pioraria a

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

relação sinal/ruído (S/R). Esta inomogeneidade, portanto, é um problema de difícil solução, e que contribui para piorar o desempenho das sequências de DBL.

A literatura afirma que a imprecisão dos desvios de fase e das larguras dos pulsos de RF degeneram consideravelmente a eficiência de sequências que utilizam desvios de 90° na fase, como a MLEV [10]. Isso não deve ocorrer, porém, em sequências que utilizam apenas desvios de 180°, como a WALTZ.

Para comprovar este fato, fizemos simulações com erros na ortogonalidade da sequência MLEV-64, e observamos o estado da magnetização após uma execução desta sequência, em função do "offset" de ressonância normalizado.

Na figura 2.18, temos a ilustração da eficiência da inversão da magnetização obtida com a sequência MLEV-64 simulando-se um erro de apenas 0.5° nos desvios de fase de 90° e também 0.5° nos desvios de 180°.

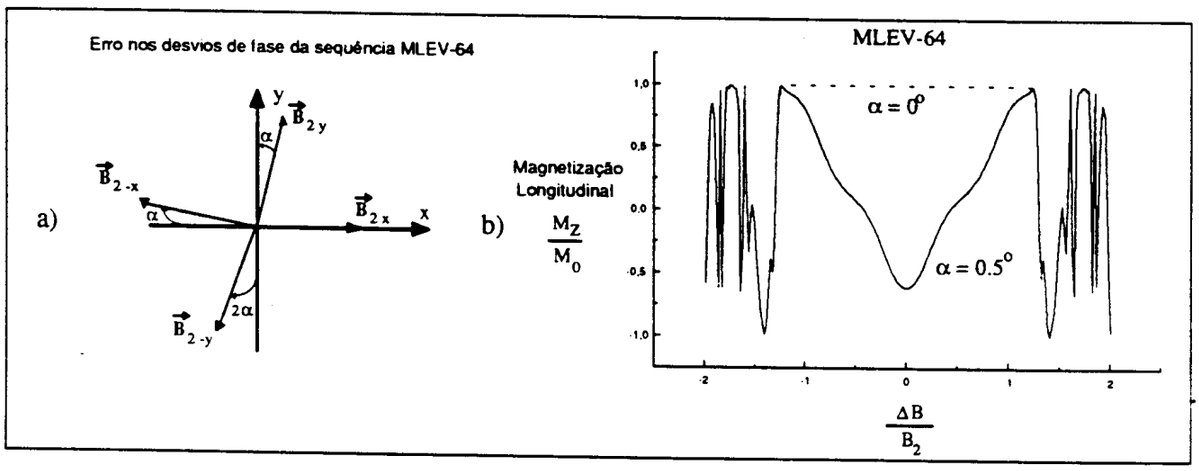

Figura 2.18 : Simulação de erro de 0.5° nos desvios de fase da sequência MLEV-64 (limitação instrumental).

Analogamente, fizemos simulações de erros na inversão de fase da sequência WALTZ-16, figura 2.19:

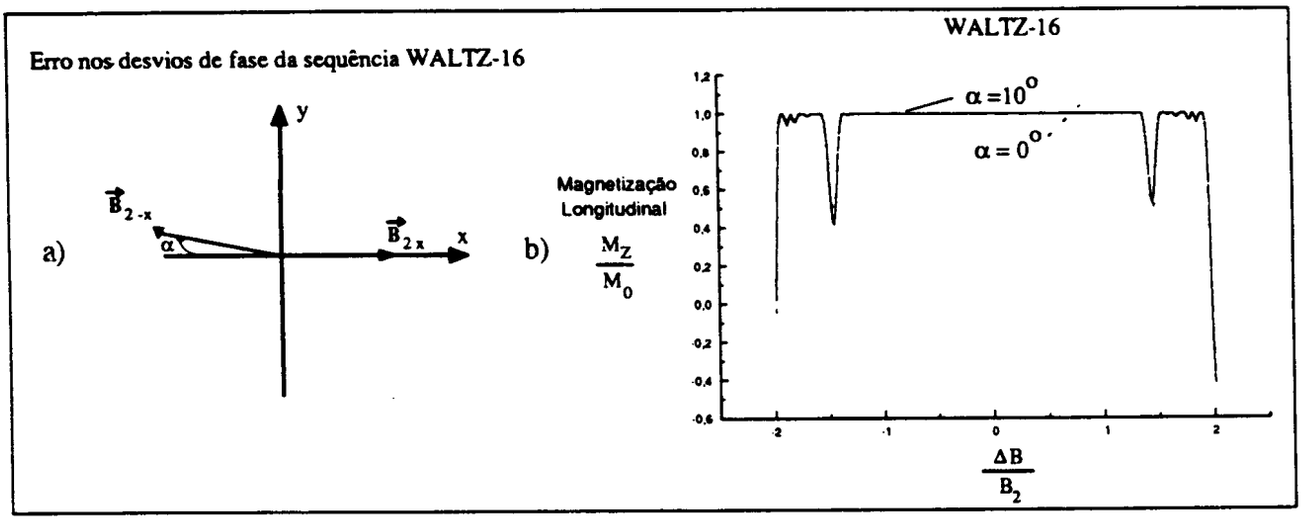

Figura 2.19 :Simulação de erro de 10° nos desvios de fase da sequência WALTZ-16 (limitação instrumental).

Como pudemos observar, a sequência WALTZ-16 é muito mais imune a erros nos desvios de fase que a sequência MLEV-64, pois mesmo com um erro tão acentuado (10°), não se percebe perda de eficiência (as duas curvas são perfeitamente coincidentes).

Simulamos erros na duração ajustada do pulso básico de $\pi/2$, e podemos ver como se comporta a sequência MLEV-64 nas ilustrações da figura 2.20. Este efeito é o mesmo que errar na amplitude da RF, pois no fundo significa aplicar pulsos que deslocam a magnetização de ângulos diferentes dos desejados.

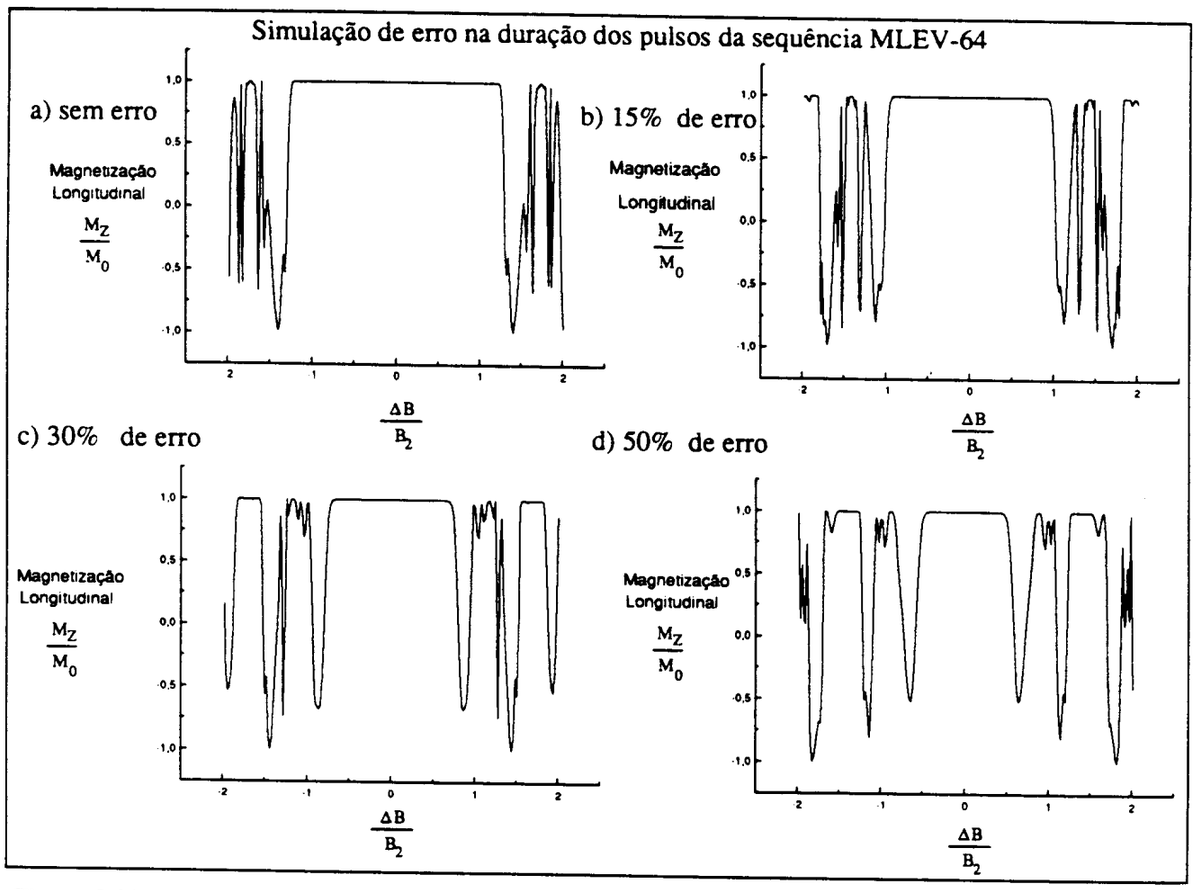

Figura 2.20 : Simulação de erro na duração dos pulsos (ou na amplitude dos pulsos) da sequência MLEV-64: a) sem erro; b) erro de 15% ; c) erro de 30% ; d) erro de 50% . Note-se o estreitamento acentuado da faixa de eficiência da sequência (região central).

Da mesma forma, fizemos simulações de erros na duração dos pulsos da sequência WALTZ-16, e observamos que esta sequência é, de fato, bem mais imune a erros de ajuste na largura dos pulsos, figura 2.21.

Este comportamento é importante pois, como veremos na parte experimental desta dissertação, o ajuste da largura dos pulsos não é simples e está sujeito a diversos erros experimentais.

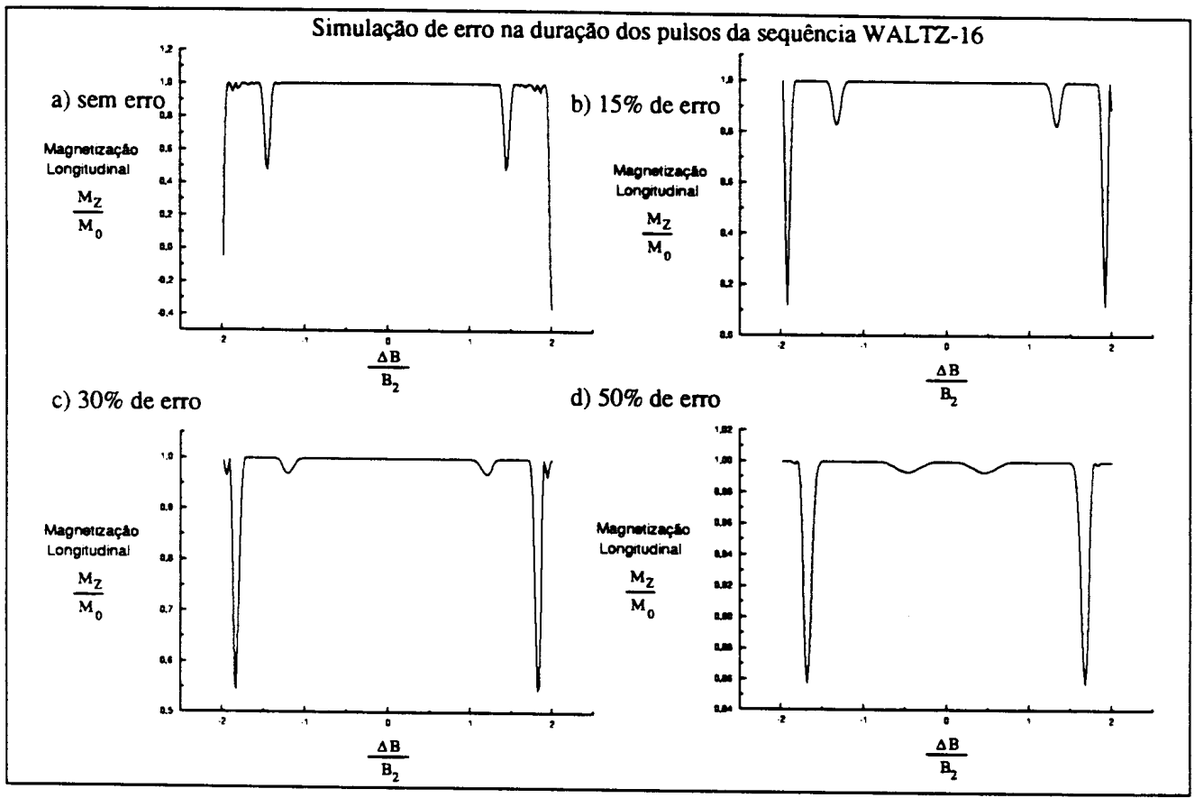

Figura 2.21 : Simulação de erro na duração dos pulsos (ou na amplitude dos pulsos) da sequência WALTZ-16 : a) sem erro ; b) erro de 15% ; c) erro de 30% ; d) erro de 50% . Note-se que a perda de eficiência é muito pequena, mesmo para erros da ordem de 50%.

Logo, como pudemos observar, a sequência MLEV-64 tem sua eficiência muito prejudicada por erros nos desvios de fase e na duração dos pulsos, enquanto que a sequência WALTZ-16 é muito menos sensível a erros nestes parâmetros, sugerindo fortemente a sua utilização, em detrimento da sequência MLEV-64. Todavia, nossos resultados experimentais sugerem que a inomogeneidade do campo B_2 é um fator muito mais limitante, que piora o funcionamento de ambas as sequências, como veremos mais adiante.

Um outro problema que pode aparecer quando utilizamos estas sequências é o aparecimento de bandas laterais (linhas fantasma) nos espectros de RMN de ^{13}C , enquanto fazemos o DBL de prótons, por exemplo [11,12]. . Isto é devido à periodicidade dos superciclos e da amostragem do sinal durante a sua recepção.

Este problema tem sido resolvido utilizando-se dispositivos assíncronos para a geração das sequências de DBL em relação à aquisição do sinal de ^{13}C (como é feito em nosso laboratório). Outro método para a eliminação deste problema é a

utilização de técnicas de permuta dos ciclos internos que formam as sequências [10,11,12].

Outras sequências, foram desenvolvidas a partir destas, como a PAR-75 e a GARP-1 [14,17,18,19,20], sempre visando melhorar a eficiência do DBL. Estas sequências, todavia, não farão parte do nosso estudo.

Concluindo, implementamos em nosso equipamento as seguintes técnicas DBL:

- Randon-noise modulation (ou simplesmente "Noise modulation");
- Square-wave modulation;
- Sequências de pulsos compostos MLEV-64;
- Sequências de pulsos compostos WALTZ-16.

No Capítulo 3, descreveremos mais detalhadamente a instrumentação que desenvolvemos para tornar possível a implementação destas técnicas no nosso espectrômetro de RMN.

Capítulo 3 : O ESPECTRÔMETRO DE RMN

3.1 - Descrição do Espectrômetro de RMN

O espectrômetro de alta resolução por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) existente em nosso laboratório, realiza experimentos de RMN pulsado (controlando a amplitude, a duração e a fase dos pulsos de RF), de dupla ressonância (excitação do núcleo a ser observado e desacoplamento de outro núcleo), e permite a rotação da amostra em torno do ângulo mágico numa frequência de até 5kHz. Além disso, permite variar a temperatura da amostra de -120 °C até +160 °C.

No decorrer deste trabalho, realizamos várias modificações no espectrômetro e em sua operação (introduzimos novas linhas de controle e desenvolvemos novos aparelhos). Porém, apresentaremos neste capítulo somente sua versão atual, deixando para o próximo capítulo uma descrição mais detalhada a respeito da instrumentação que desenvolvemos e que hoje é parte integrante do espectrômetro de alta resolução.

Na figura 3.1, temos o diagrama em blocos simplificado do espectrômetro.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

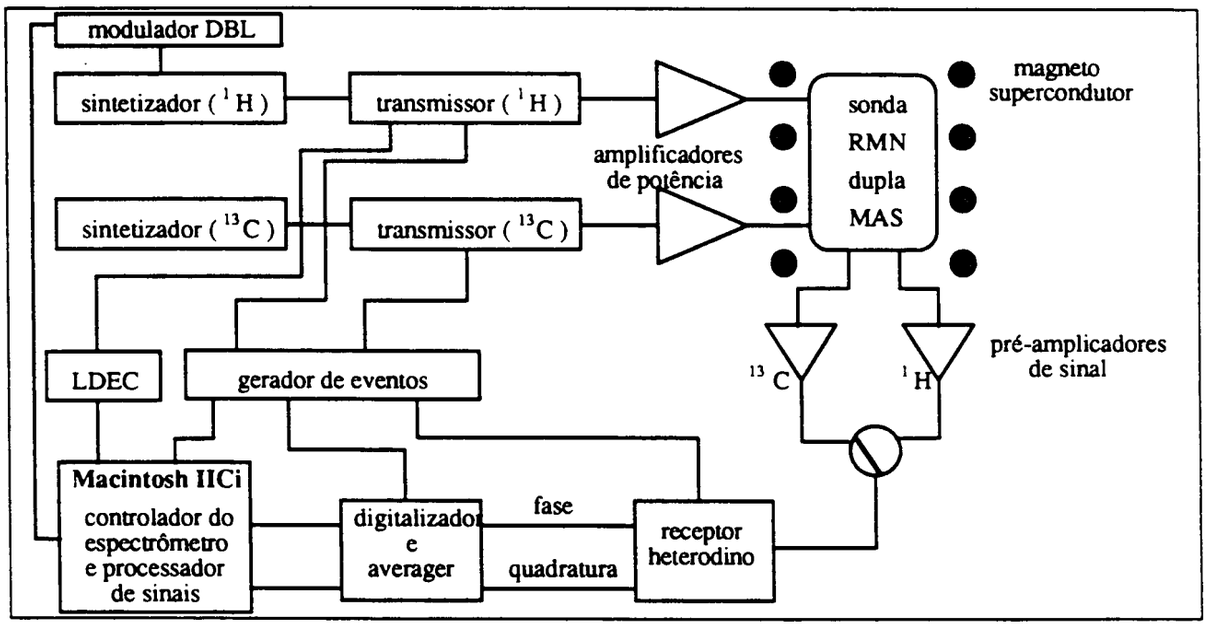

Figura 3.1: Diagrama em blocos simplificado do espectrômetro de alta resolução.

O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor de 2T da Oxford Instruments; com este valor de campo magnético, a frequência de ressonância do núcleo de ^{1}H fica em torno de 85MHz e a do núcleo de ^{13}C fica em torno de 21MHz. Estas frequências são providas pelos sintetizadores.

Os pulsos de RF são produzidos pelos dois transmissores, os quais são controlados pelo gerador de eventos. Estes pulsos são gerados em baixo nível (0dBm), e são amplificados por amplificadores de alta potência e entregues à sonda de RMN de dupla ressonância com MAS.

Após a excitação da amostra, o sinal de RMN (FID) detectado é pré-amplificado antes de passar ao receptor, o qual o demodula para a faixa de áudio e o divide em duas componentes defasadas de 90° (fase e quadratura). Estes sinais são digitalizados e promediados pelo "averager" e enviados ao computador para o devido processamento. O gerador de eventos estabelece toda a temporização do experimento e é programado pelo computador, o qual gerencia todo o espectrômetro via interfaces seriais. Todo o experimento é controlado pelo computador, através de um software dedicado denominado MacNMR.

3.1.1 - O magneto

O magneto supercondutor é da Oxford Instruments, modelo 85/310HR. Este magneto possui uma estabilidade de campo de 0.1 ppm/hora e uma homogeneidade de campo de 0.25ppm numa esfera de 20mm de diâmetro[47]. A homogenização do campo é garantida por intermédio de 7 bobinas supercondutoras e 15 bobinas à temperatura ambiente, propiciando as diversas ordens de correção necessárias ("shimming").

3.1.2 - Sintetizadores e amplificadores de potência

Os sintetizadores que utilizamos são:

- WAVETEK (modelo 5120A): que gera a RF de "baixa frequência", utilizada para excitação do núcleo que desejamos observar (^{13}C);

- PTS300: que gera a RF de "alta frequência", utilizada para o desacoplamento (^{1}H). Este sintetizador possui uma entrada de controle de fase[42] que é utilizada pelo modulador DBL para a produção de desacoplamento em banda larga.

Os amplificadores de potência que utilizamos são os seguintes:

- ENI (modelo 3100L), amplificador classe A de banda larga, com ganho de 50dB e potência máxima de saída igual a 50W; este amplificador é utilizado no canal de "baixa frequência", (LF);

- Henry Radio, classe C sintonizado em 85MHz, com ganho de 40dB e potência máxima de saída igual a 50W; este amplificador é utilizado no canal de "alta frequência", (HF).

3.1.3 - Gerador de eventos, LDEC e Digitalizador : Sistema LIBRA

O espectrômetro de RMN é controlado por um software denominado MacNMR, o qual está instalado em um computador Macintosh IICi. A interface entre o computador e os outros equipamentos é realizada pelo sistema LIBRA[44], da empresa americana TecMag. Basicamente, o LIBRA é composto pelo Gerador de Eventos, pelo LDEC e pelo Digitalizador e Averager.

O Gerador de Eventos (modelo LPUL) é um dispositivo especialmente projetado para aplicações em RMN; ele faz o controle de toda a sequência de

pulsos, controlando a duração dos pulsos, a fase da RF e fazendo o "timing" do experimento[41]. Com resolução de 100ns e podendo gerar pulsos com duração a partir de 200ns, o Gerador de Eventos permite a geração de sequências de até 2048 eventos com 61 linhas de controle independentes. Além disso, dentro destes 2048 eventos, podemos definir 4 "loops" independentes com até 32727 repetições.

O LDEC[41] é um dispositivo especialmente projetado para gerar sequências de pulsos para desacoplamento (sequências programadas pelo usuário, que podem ser, por exemplo, as sequências de DBL). Pode funcionar independentemente do programador de pulsos principal e pode executar sequências de até 2048 passos, síncrona ou assincronamente.

O Digitalizador e Averager (SAKit, modelo F12[41]) é a unidade responsável pela digitalização e amostragem do sinal de RMN que já foi demodulado, pelo receptor, para a faixa de áudio e dividido em dois canais defasados de 90° (fase e quadratura). Estes canais são sempre amostrados simultaneamente com um tempo mínimo de digitalização de 1μs e resolução de 12 bits. Os dados são armazenados ou adicionados (promediados) em uma memória própria para o Averager e posteriormente remetidos para o computador para serem processados pelo software MacNMR, via uma interface de 32 bits.

3.1.4 - Transmissor e receptor de RF

Utilizamos simultaneamente dois tipos de transmissores em nosso espectrômetro. Um construído em nosso laboratório ("batizado" RFKit), utilizado geralmente para o canal de alta frequência (HF, para ^{1}H), e o outro adquirido da empresa TecMag, modelo NMRKit, utilizado para o canal de baixa frequência (LF, geralmente para ^{13}C).

3.1.4.1 - Transmissor de HF : RFKit

O RFKit é um transmissor homodino que foi construído em nosso laboratório para executar, principalmente, o chaveamento dos pulsos de RF de desacoplamento, podendo fornecer pulsos de RF com quatro fases distintas (0° , 90 °, 180° ou 270°), e amplitude controlada. O RFKit pode ser controlado pelo gerador de eventos do MacNMR, pelo LDEC ou por outro aparelho, denominado DECKit, que veremos mais adiante.

Para controlar a amplitude dos pulsos de RF, O RFKit possui atenuadores rotativos que podem controlar a amplitude em até 81dB, em passos de 0.1dB; além deste controle, o RFKit pode também controlar a amplitude do pulsos em até 20dB, com acionamento via software.

No canal de LF, o RFKit faz um chaveamento suplementar nos pulsos de RF provenientes do transmissor do NMRKit, afim de melhorar sua relação ON/OFF. Na figura 3.2, temos o diagrama em blocos do RFKit.

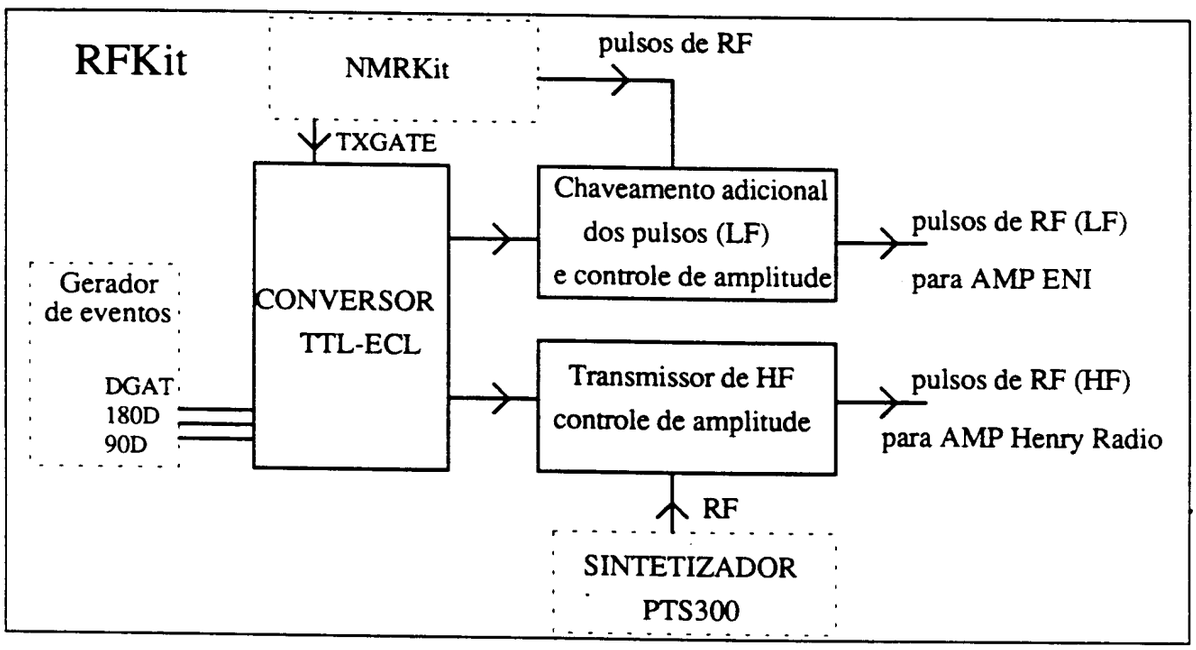

Figura 3.2: Diagrama em blocos do RFKit.

Descreveremos o RFKit mais detalhadamente quando descrevermos a instrumentação desenvolvida, no próximo capítulo.

3.1.4.2 - Transmissor/Receptor de LF : NMRKit

O NMRKit é na verdade composto por três blocos: transmissor do canal de baixa frequência, receptor do sinal de RMN e filtro da faixa de áudio.

O transmissor e o recepetor do NMRKit são heterodinos, e utilizam uma frequência intermediária (FI) de 11.25MHz (disponível com 4 fases distintas: 0°, 90° , 180°e 270°), a qual é gerada a partir de um sinal de referência externo de 10MHz (proveniente do sintetizador), figura 3.3.

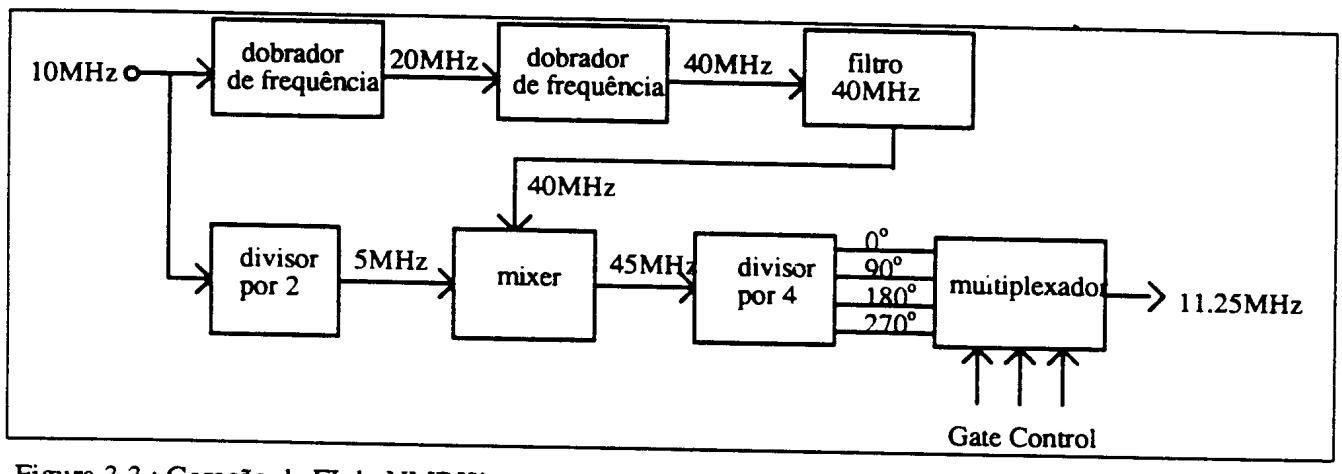

Figura 3.3 : Geração da FI do NMRKit em 11.25MHz, com quatro fases defasadas de 90 graus.

O transmissor gera pulsos de RF com banda única (SSB/SC) na frequência de ressonância desejada, FR, fazendo o batimento (através de misturadores ou "mixers") do sinal de FI com o sinal do sintetizador (FS), de forma a aproveitar a parcela FR = FS - FI; logo, sempre devemos ajustar o sintetizador para uma frequência 11.25MHz maior do que a frequência de ressonância do núcleo que desejamos medir, figura 3.4.

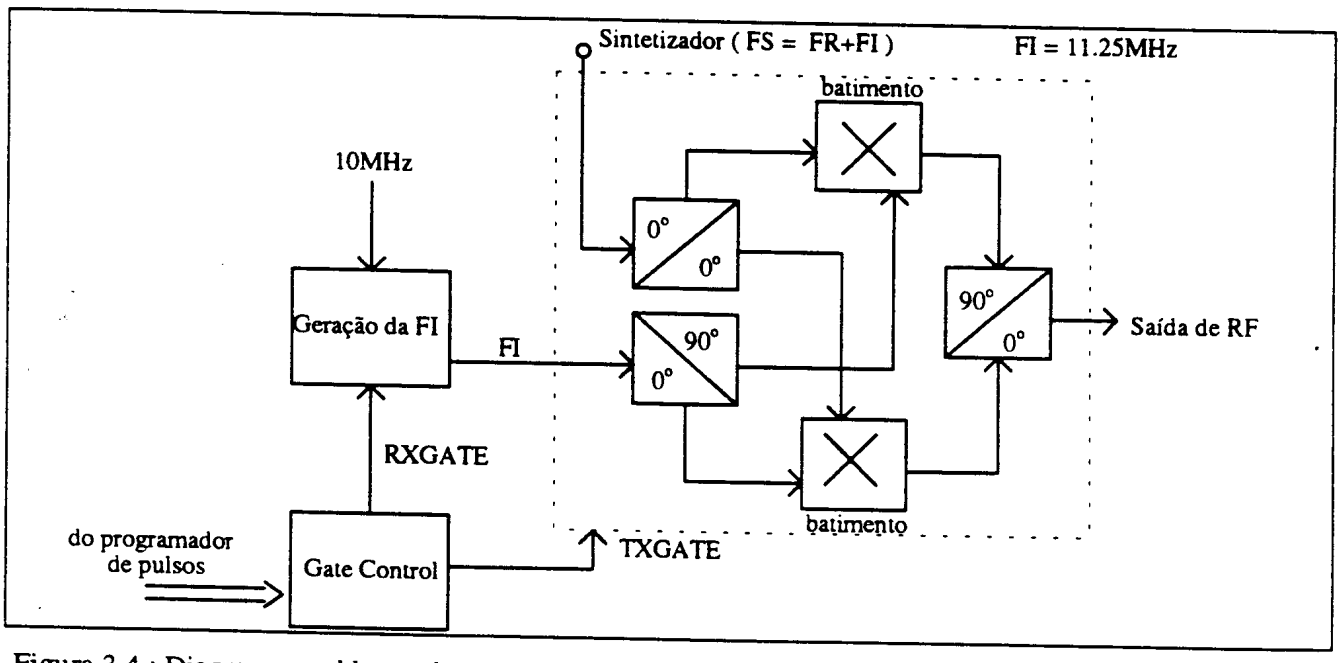

Figura 3.4 : Diagrama em blocos do transmissor do NMRKit.

O NMRKit produz, a partir de linhas de controle enviadas pelo Gerador de Eventos, sinais de controle que selecionam a fase da FI (0° , 90°, 180° ou 270°, tanto para transmissão como para recepção), e controlam a duração dos pulsos de RF. Para evitar a saturação, ou até mesmo a danificação, do receptor, seu sinal de controle, denominado "RXGATE", sempre o desliga 10μs antes da aplicação dos

pulsos de RF em alta potência, ligando-o novamente após um intervalo de tempo programável. Este intervalo de tempo programável corresponde à linha BLKT do programador de eventos do MacNMR; normalmente, o BLKT é ajustado para valores em torno de 50µs. Os sinais que controlam o "timing" da transmissão e da recepção são produzidos por um circuito denominado "Gate Control", a partir do controle enviado pelo computador, e estão ilustrados na figura 3.5.

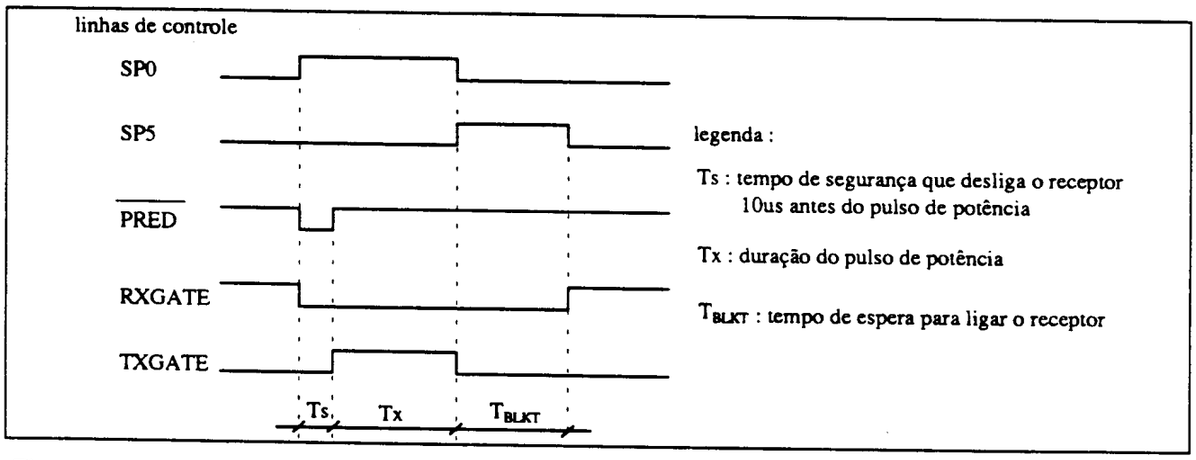

Figura 3.5 : Diagrama de tempo do "timing" da transmissão e da recepção.

O receptor faz a demodulação do sinal de RMN (FR) para a faixa de áudio (FA). Este sinal é inicialmente demodulado para a FI através do batimento de FR com FS, da forma FI = FS - FR. Após passar por um filtro passa-baixa, o sinal é amplificado e então demodulado para a faixa de áudio, sendo dividido em dois canais em fase e quadratura (defasados de 90°). Na figura 3.6, podemos ver o diagrama em blocos do receptor do NMRKit.

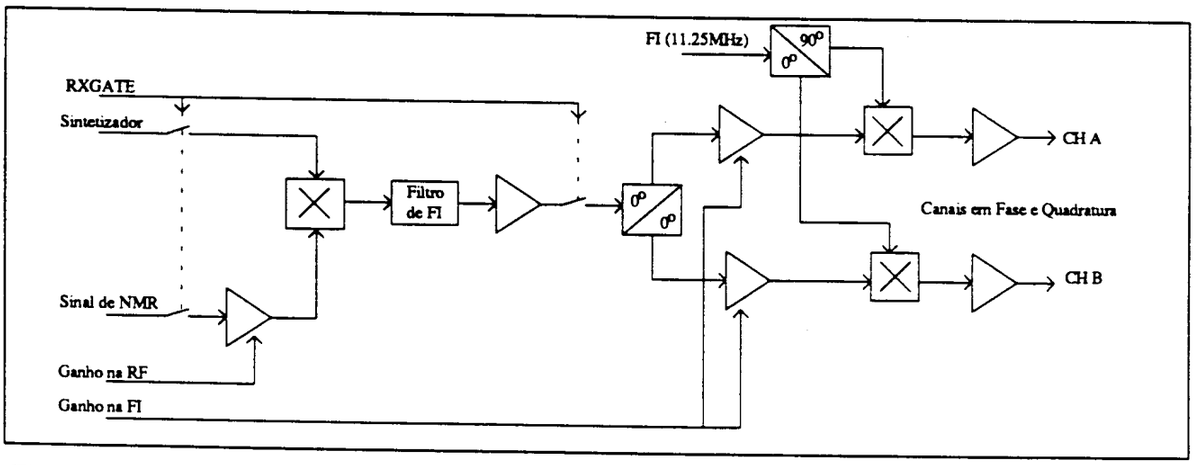

Figura 3.6 : Diagrama em blocos do receptor do NMRKit.

Os sinais de áudio dos canais CHA e CHB são então filtrados e amplificados por filtros ativos de 4 pólos, que podem operar na configuração Bessel ou Butterworth,e são enviados ao digitalizador de sinais e "averager", que irá realizar a amostragem, digitalização e promediação dos sinais de cada canal, enviando os dados para o computador para o devido processamento matemático.

Atualmente, os filtros de áudio do NMRKit estão desativados e estamos utilizando filtros Wavetek ("dual Hi/Lo filter - model 442") que proporcionam um ganho de 20dB na faixa de passagem e uma atenuação de 24dB/oitava na faixa de rejeição (4 pólos). Além disso, estes filtros permitem que a frequência de corte possa ser ajustada entre 10Hz e 1MHz, em passos muito menores que os disponíveis nos filtros do NMRKit.

3.1.5 - A sonda de RMN de dupla ressonância

A sonda de espectrocopia de alta resolução em sólidos por RMN é composta de duas partes: a parte de circuitos de RF de dupla ressonância e a parte de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Discutiremos estas partes separadamente.

3.1.5.1 - O circuito de RF de dupla ressonância

O circuito de RF existente numa sonda de dupla ressonância nada mais é do que a associação de dois circuitos convencionais de uma sonda de sintonia simples. Por esta razão, discutiremos primeiro o circuito de RF de uma sonda de sintonia simples.

Como vimos no capítulo 1 desta dissertação, para excitarmos os núcleos atômicos de uma amostra é necessário colocá-la no interior de uma bobina, geralmente do tipo solenoidal, e aplicar 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, para que a sonda apresente a impedância desejada (50 ohms), a bobina de excitação/recepção deve estar imersa num circuito de casamento de impedâncias[50]. Além disso, faz-se com que a bobina

pertença a um circuito ressonante para intensificar a intensidade do campo de RF que ela produz, e ao mesmo tempo, para que ela seja mais sensível às pequenas variações de fluxo magnético em seu interior (princípio da reciprocidade). O circuito de RF adotado para este fim está ilustrado na figura 3.7.

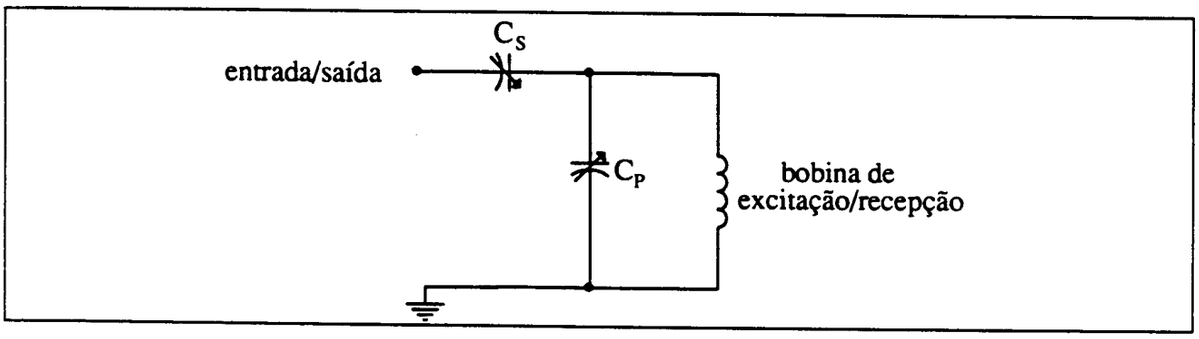

Figura 3.7 :Circuito de RF básico de uma sonda simples

Os capacitores Cs e Cp 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 homogênos possível sobre a amostra e, para experimentos de alta resolução em sólidos, onde deve-se utilizar experimentos de polarização cruzada, a inomogeneidade de campo deve ser a mesma para ambos os canais, o que impõe a utilização de uma única bobina de excitação/recepção[50]. Estas características são conseguidas com um circuito como o esquematizado na figura 3.8.

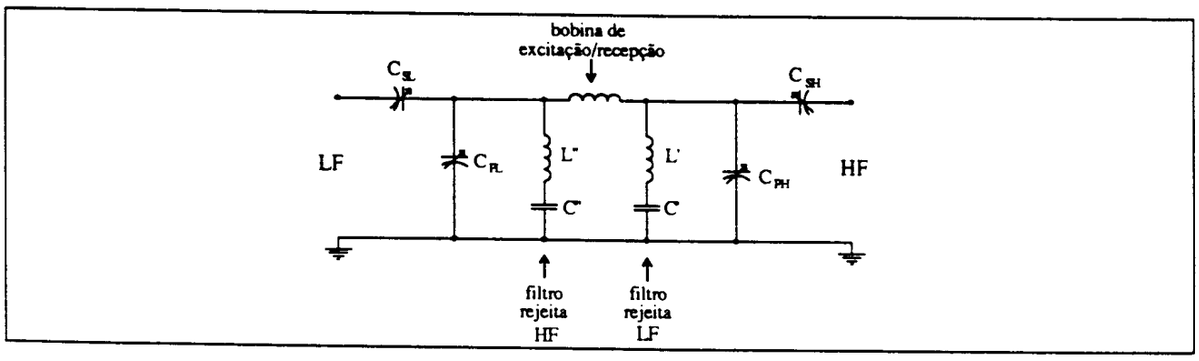

Figura 3.8: Circuito de RF de uma sonda de dupla ressonância

3.1.5.2 - O sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico

Basicamente, quase todos os rotores de alta velocidade atualmente utilizados em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN são sustentados por mancais aerostáticos cilíndricos e propulsionados por jatos de gás comprimido[43,50,51].

O princípio de propulsão do rotor está baseado no esquema da figura 3.9, onde as paletas são propulsionadas pelo jato de gás (ar ou nitrogênio) produzido com alta velocidade por bocais alimentados a gás comprimido à alta pressão.

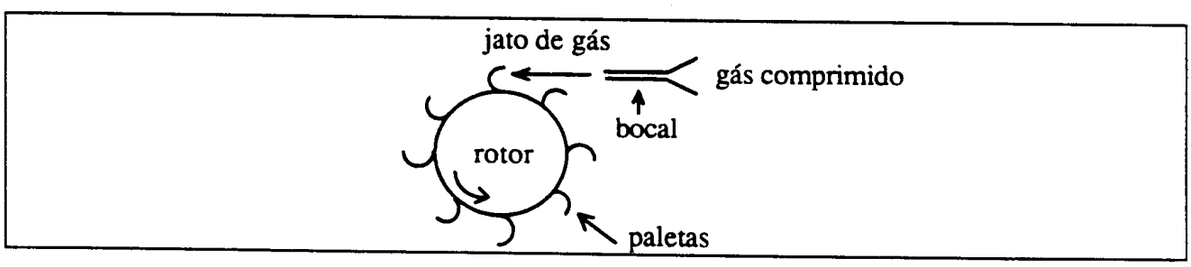

Figura 3.9: Princípio de propulsão do rotor.

O sistema de rotação da amostra é constituído de três partes:

Rotor: é o compartimento que contém a amostra e gira através da propulsão de suas paletas, as quais são confeccionadas em sua tampa.

"Stator": a sustentação do rotor é feita por jatos de gás, os quais forman um mancal aerostático em torno dele, e que serve de lubrificante entre o rotor e a estrutura que contém os bocais do "stator". Além disso, estes jatos de gás servem para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior e aos impulsos sofridos pelas paletas. A produção dos jatos de gás para propulsão , via entradas de gás, é feita pelo "stator", o qual também serve de suporte para a bobina de excitação/recepção da amostra.

"Housing": serve de reservatório de gás comprimido à pressão constante, com alimentação pela feita pela entrada de gás comprimido; o "housing" faz a alimentação dos jatos de propulsão do rotor.

A rotação da amostra é conseguida da seguinte forma: a amostra sólida é pulverizada e uniformemente depositada dentro do rotor ("empacotada"). O rotor, que possui paletas, é colocado no "stator" que, com a utilização de gás comprimido (O_2 ou N_2), forma um mancal aerostático e impulsiona o rotor através de pequeníssimos jatos de gás à alta velocidade[50,51]. A bobina de excitação/recepção é contruída de forma a envolver o rotor, fazendo parte da estrutura do "stator".

O sistema de rotação da amostra é fixado rigidamente à sonda de RMN. Ele possui também um sistema de engrenagens por meio do qual se pode controlar a orientação do eixo de rotação do rotor com relação ao campo magnético estático (ajuste do ângulo mágico).

3.1.6 - A sonda de RMN de dupla ressonância e MAS da Doty

A sonda de RMN da empresa Doty[43] (a qual utilizamos na parte experimental desta dissertação), foi confeccionada com os mesmos padrões de construção dos circuitos de RF e sistema de rotação apresentados anteriormente.

O ponto forte desta sonda é o seu sistema de rotação, o qual pode girar a amostra em até 5kHz, quando bem empacotada no interior do rotor, utilizando nitrogênio gasoso comprimido a uma pressão de 3 atm em temperatura ambiente. Seu sistema de rotação possui também um sistema de monitoração da frequência de rotação[43,50].

O mesmo nitrogênio gasoso comprimido, utilizado para a propulsão do rotor, pode ser utilizado para variar a temperatura da amostra de -120 °C até +160 °C. Além disso, a sonda permite um ajuste do ângulo entre o campo externo e o eixo de rotação (ângulo mágico) num intervalo de 54.7° ± 3°.

O canal de HF pode ser sintonizado num intervalo de 10MHz, centrado em 85MHz, que permite excitar ^{1}H e ^{19}F. O canal de LF cobre o intervalo de sintonia de 18 a 35MHz, bastando que se faça a escolha do capacitor móvel correspondente à frequência desejada; isso permite a excitação de diversos núcleos, tais como: ^{13}C,^{11}B,^{27}Al,^{29}Si,^{7}Li,^{23}Na,^{31}P,^{63}Cu,^{131}Cs, entre outros.

Além disso, a isolação entre o canal de HF e o canal de LF é da ordem de 50dB, o que nos permite trabalhar com potências de desacoplamento da ordem de 40W, sem saturar os estágios receptores.

O esquema elétrico da sonda Doty pode ser visto na figura 3.10.

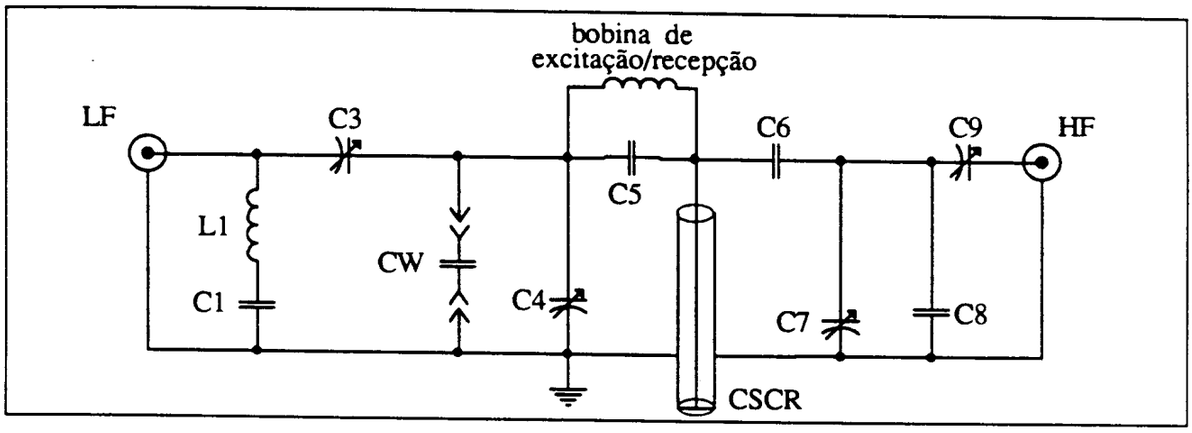

Figura 3.10: Esquema elétrico da sonda Doty.

Este circuito é muito similar ao descrito anteriormente. As principais diferenças entre eles são:

- a utilização de um capacitor (C5) em paralelo com a bobina de excitação/recepção, formando um conjunto que apresenta uma indutância equivalente que facilita a confecção dos demais circuitos de isolação dos canais de HF e LF. O fabricante afirma que a isolação conseguida entre os canais aumenta significativamente utilizando este dispositivo[43];

- utilização de um cabo $\lambda/4$ para HF (CSCR), curto-circuitado em sua extremidade, no lugar do circuito ressonante anteriormente utilizado para impedir a passagem do sinal de LF;

- utilização de um capacitor móvel (CW), que posui baixas perdas e suporta alta potência, para possibiltar a sintonia do canal de LF para vários núcleos (dentro da faixa de 18 a 35MHz).

3.1.7 - Instalação da sonda no espectrômetro de RMN

A sonda de dupla ressonância é conectada ao transmissor de baixa frequência (LF) e ao de alta frequência (HF), e ao receptor, através de vários dispositivos de proteção, como ilustrado na figura 3.11.

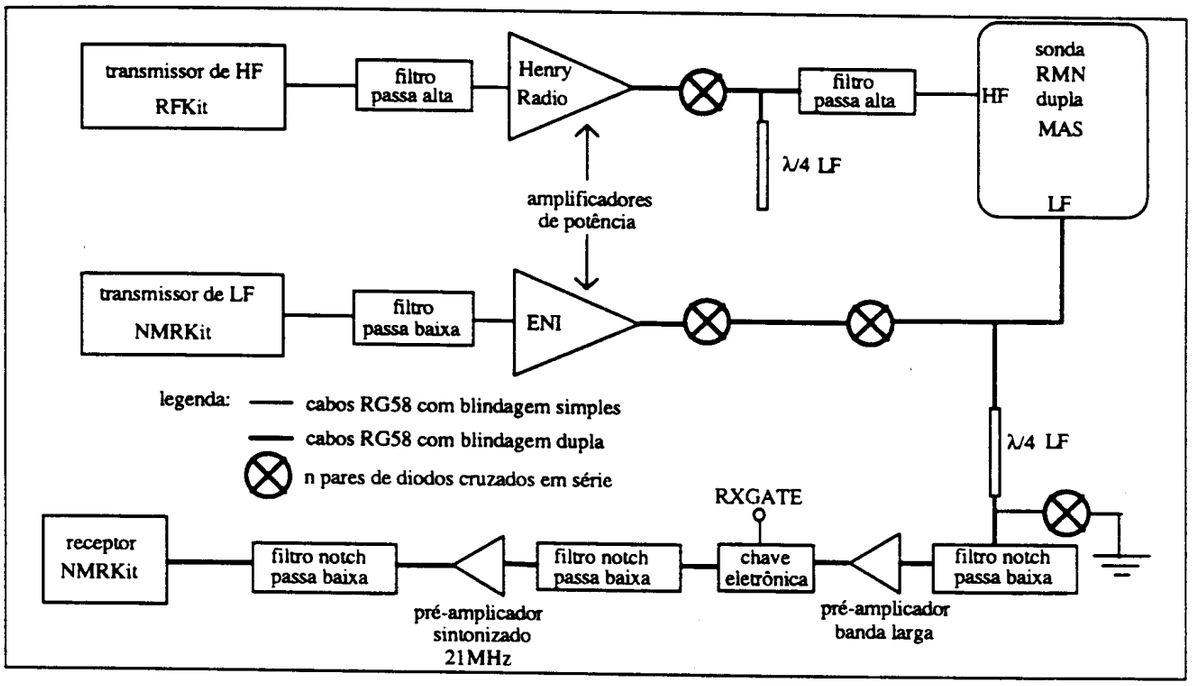

Figura 3.11 : Diagrama em blocos da conexão da sonda ao espectrômetro.

Para compreendermos melhor o sistema de proteção, faremos uma breve introdução sobre o funcionamento dos cabos de comprimento λ/4 e sobre os pares de diodos cruzados.

Diodos cruzados e cabos λ/4

Os diodos cruzados são montagens que utilizam N pares de diodos em oposição, conectados em paralelo, como ilustrado na figura 3.12.

Os diodos cruzados são utilizados para impedir a passagem do sinal de baixo nível (que pode ser um sinal espúreo gerado pelo amplificador ou o sinal de RMN), permitindo somente a a passagem de sinal com nível suficiente para para romper a barreira de potencial das junções PN do conjunto (N x Vγ); no nosso caso, o sinal de alto nível é composto pelos pulsos de RF de excitação da amostra.

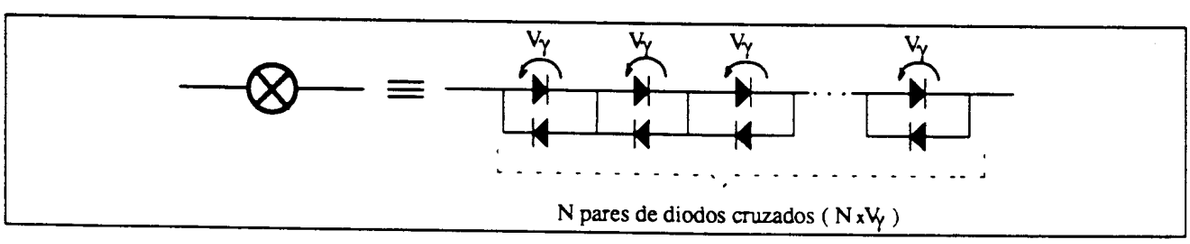

Figura 3.12 : Conjunto de diodos cruzados.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Normalmente, utilizamos diodos de silício (1N4148) para a confecção dos conjuntos de diodos cruzados. Para aumentar a capacidade de corrente da configuração, colocamos dois ou três conjuntos em paralelo.

Os cabos de comprimento igual a $\lambda/4$ do comprimento de onda da frequência utilizada, funcionam como um transformadores de impedâncias, obedecendo à relação dada na equação 3.1:

$$Z_0 = \sqrt{Z_E . Z_S} \qquad \text{Eq (3.1)}$$

onde Z_0 é a impedância característica do cabo (usualmente 50 ohms), Z_E é a impedância "vista" na entrada e Z_S é a impedância colocada na outra extremidade do cabo (saída).

Podemos reescrever a equação 3.1 como:

$Z_E = \frac{(Z_0)^2}{Z_S}$, que expressa a impedância vista na extremidade de entrada em função da impedância colocada na extremidade de saída.

Quando temos $Z_0 = Z_E = Z_S$, há casamento de impedâncias e o cabo se comporta apenas como caminho para o sinal.

Se Z_S for igual a zero (curto circuito na extremidade de saída do cabo), a impedância apresentada na outra extremidade do cabo será muito alta (Z_E >>50 ohms).

Se Z_S for muito alta (circuito aberto na extremidade do cabo), a impedância apresentada pelo cabo na outra extremidade será muito baixa (Z_E ≈ 0 ohm).

Como exemplo, vamos analizar o funcionamento da montagem ilustrada na figura 3.13.

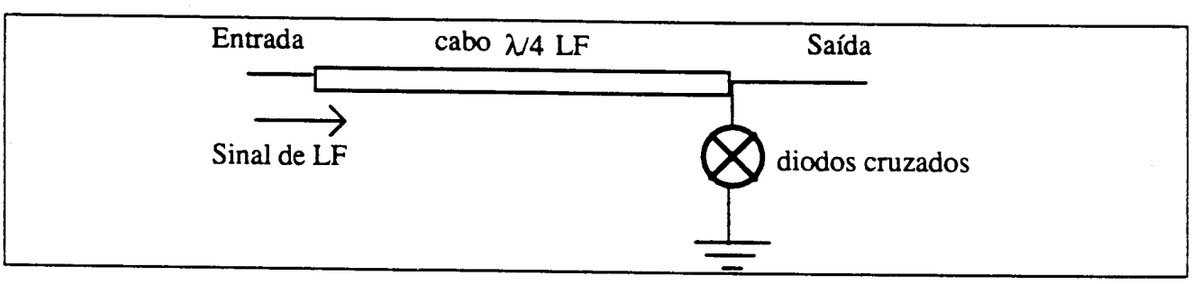

Figura 3.13 : Exemplo de utilização do cabo $\lambda/4$ e diodos cruzados.

Com este circuito, estaremos permitindo a passagem do sinal de LF de baixo nível e bloqueando, ou melhor, dificultando a passagem do sinal de LF de alto nível. Isto ocorre porque o sinal de baixo nível não consegue fazer os diodo cruzados conduzirem e o cabo $\lambda/4$ se comporta como um cabo normal, pois as impedâncias estarão casadas) enquanto que para o sinal de alto nível os diodos conduzirão transformando, como vimos, a impedância de entrada para um valor muito elevado, dificultando a passagem deste sinal.

Visto isso, iremos agora estudar os ramos de HF e de LF do nosso espectrômetro.

Ramo de excitação em HF

Após o transmissor de HF (RFKit), temos um filtro passa alta PHP50, da MiniCircuits[40], para evitar a passagem de sinal na faixa de LF até o amplificador de potência (Henry Radio). Logo após o amplificador, temos um conjunto de 5 pares de diodos cruzados em série, cujo objetivo é impedir que passe sinal de baixo nível durante o intervalo entre pulsos (caso a relação ON/OFF dos pulsos fique ruim), e depois temos um cabo de comprimento $\lambda/4$ para LF ($\approx$2.5m) em aberto e um filtro passa alta com frequência de corte em 50MHz (e atenuação em 21MHz de 30dB), para impedir que o canal de HF introduza sinal na faixa de LF na sonda.

Todo este sistema de proteção contra a entrada de sinal na faixa de LF pelo canal de HF é necessário porque, como o amplificador de potência para HF é classe C, ele produz ruído justamente na faixa de LF (ainda mais porque no caso, de ^{13}C e ^{1}H, temos HF = 4 LF), o qual poderia ser detectado pela bobina e destruir a medida. Não podemos esquecer que durante a recepção do sinal de RMN (que é da ordem de μV na faixa de LF), aplicamos, na mesma bobina de excitação/recepção, uma grande potência de desacoplamento (usualmente 30W, que corresponde a 40V).

Ramo de excitação em LF

Após o transmissor de LF (NMRKit), temos um filtro passa baixa PLP30, da MiniCircuits[40], para impedir a passagem de sinais de frequência muito alta para o amplificador de potência (ENI). Após o amplificador, temos dois conjuntos de pares de diodos cruzados, que impedem que passe sinal de baixo nível quando não se estiver pulsando, e depois temos um cabo $\lambda/4$ para LF ligado ao terra através dos diodos cruzados (como visto no nosso exemplo), que desvia o sinal de alta potência para a sonda e desvia o sinal de baixo nível proveniente da sonda (sinal de RMN) para os estágios receptores.

Ramo de recepção do sinal de RMN (LF)

Logo após o cabo $\lambda/4$ para LF, temos três filtros passa baixa com rejeição de 50dB em HF (notch) intercalados com um pré-amplificador banda larga da Doty (modelo LN-2L, com ganho de 31dB e figura de ruído de 1dB), uma chave eletrônica que só permite a passagem do sinal quando o receptor for ligado (sinal RXGATE, proveniente do NMRKit) e também um pré-amplificador sintonizado em 21MHz, desenvolvido em nosso laboratório. Após estes estágios, o sinal de RMN, já pré-amplificado, chega ao receptor (NMRKit).

Além disso, utilizamos cabos coaxiais duplamente blindados em todos os ramos onde o sinal é muito intenso, para evitar irradiação, e nos estágios receptores, para evitar captação por indução.

Apesar de todos estes cuidados, quando utilizamos potências superiores a 45W durante o desacoplamento, podemos ter problemas como saturação dos estágios receptores devido à passagem de sinal de HF através da sonda de RMN e dos filtros, prejudicando (ou até mesmo impedindo) a detecção do sinal de RMN. Este problema é muito maior quando a sonda está ligeiramente fora de sintonia, como veremos na parte experimental deste trabalho.

3.1.8 - Sintonia da sonda de RMN de dupla ressonância

Devemos colocar a amostra no interior da sonda e ligar o sistema de rotação em torno do ângulo mágico (se desejamos utilizá-lo no experimento), ajustando a frequência de rotação desejada, antes de proceder a sintonia.

Utilizando um gerador de varredura (Hewllet Packard, 8690B), um circuito divisor de potência da MiniCircuits (PSC2-1[40]) e uma carga de 50 ohms, devemos fazer a montagem ilustrada na figura 3.14, para cada canal da sonda (um de cada vez).

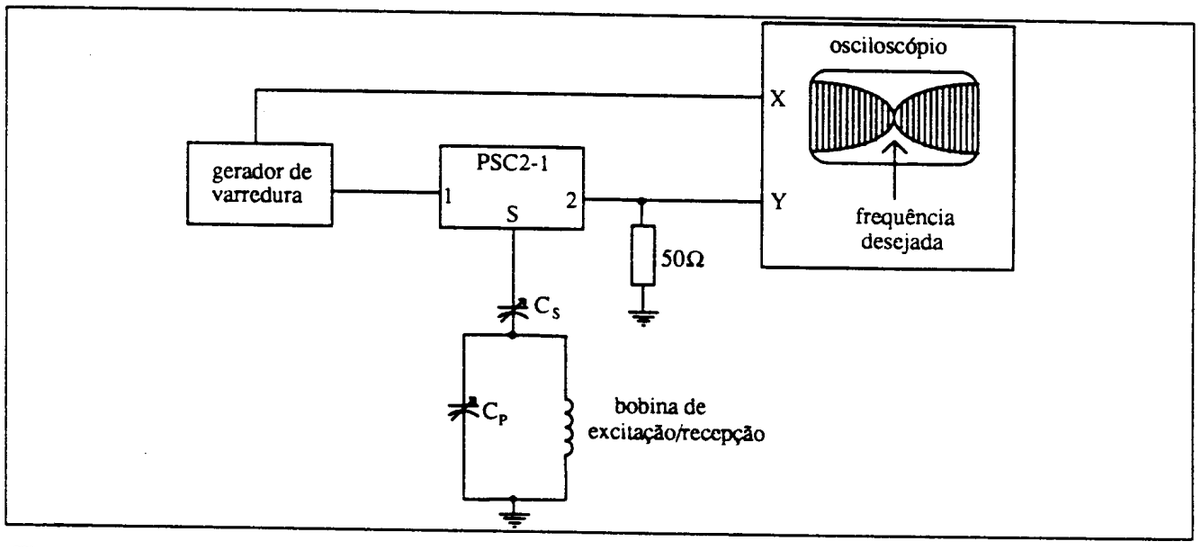

Figura 3.14 : Montagem para sintonia da sonda (deve ser realizada para um canal de cada vez).

O divisor de potência (PSC2-1) é utilizado como detetor de impedância (ou sintonia), pois quando a impedância vista pela sua porta S (sonda de RMN) é igual a 50 ohms, ele isola as portas 1 e 2 de 30dB; ou seja, na frequência em que a sonda estiver sintonizada, a amplitude da RF na tela do osciloscópio será mínima (sintonia por reflexão).

O gerador de varredura injeta no divisor de potência um sinal cuja frequência varia entre dois extremos conhecidos, e também envia uma "marca" na frequência que desejamos sintonizar a sonda.

Devemos iniciar a sintonia pelo canal de HF (pois este interfere ligeiramente na sintonia do canal de LF). Atuando sobre seus dois capacitores de ajuste, devemos fazer com que o ponto de mínimo se aproxime da "marca" da frequência de sintonia, e devemos fazer com que este ponto tenha a menor intensidade possível.

Feito isso, devemos repetir o processo para o canal de LF, utilizando as frequências correspondentes no gerador de varredura.

Para fazer um ajuste mais preciso da sintonia (ajuste fino), devemos substituir o gerador de varredura pelo sintetizador e utilizar o osciloscópio no modo normal, sintonizando cada canal para a frequência com a qual iremos trabalhar (primeiro o de HF e depois o de LF), atuando sobre os capacitores até obter a mínima amplitude na tela do osciloscópio, como ilustrado na figura 3.15. Quando os circuitos estão sintonizados, a isolação entre os canais é máxima.

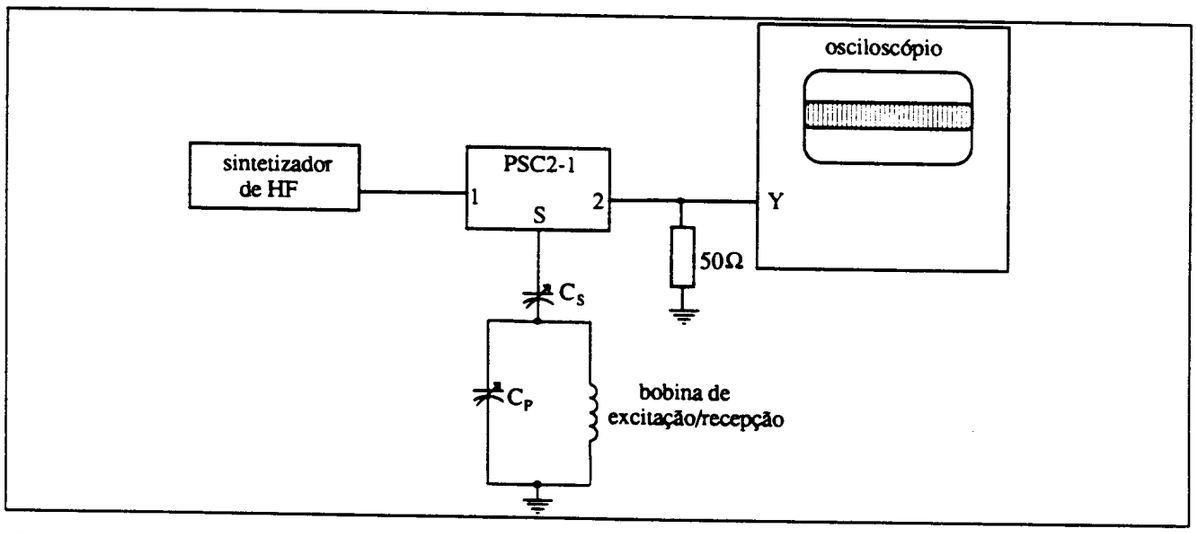

Figura 3.15 : Ajuste fino da sintonia (exemplo para o canal de HF).

Assim, com os canais de LF e HF da sonda de RMN sintonizados, podemos realizar o experimento.

3.1.8.1 - Sintonia da sonda por reflexão de potência

Para experimentos que utilizam grande intensidade de potência (>15W) durante um periodo de tempo longo (da ordem de segundo), como os de espectroscopia de alta resolução em sólidos (aquisição longa e potência desacoplamento bastante alta), tornam-se necessários cuidados maiores com a sintonia da sonda.

A aplicação de alta potência por um período longo no ramo de desacoplamento (HF), faz com que a sonda "esquente", alterando levemente os valores das capacitâncias e indutâncias, tirando a sonda de sintonia. Este problema pode ser minimizado aumentando-se a ventilação utilizada para resfriar a sonda, porém, muitas vezes ainda assim torna-se necessário realizar a sintonia *com a aplicação da potência de desacoplamento.*

Para realizarmos este processo de sintonia, devemos introduzir um aparelho denominado *acoplador direcional* (BIRD METER, model 4314B[45]) no ramo de HF, e medir a potência refletida pela sonda, o qual é devido ao descasamento de impedância. O circuito 3.16 ilustra a montagem que devemos realizar.

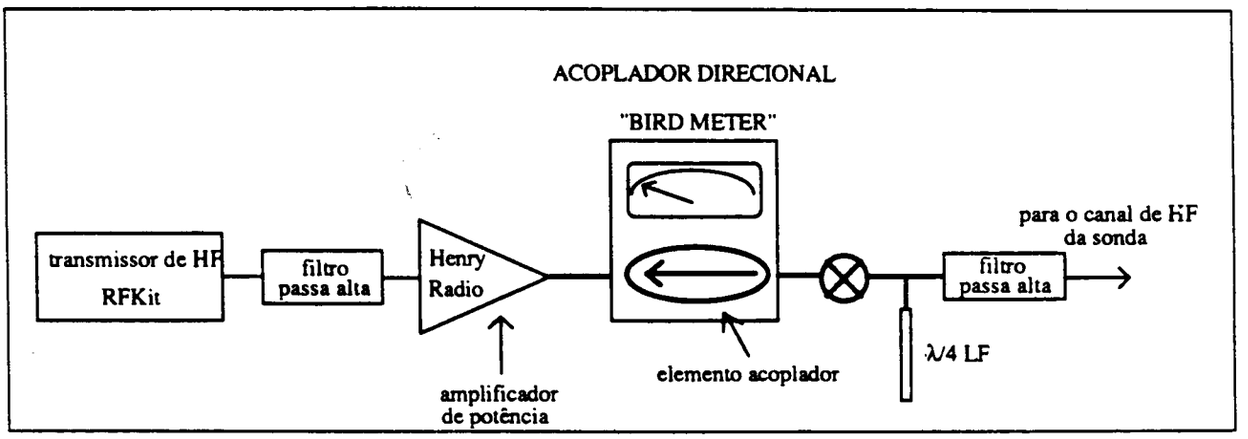

Figura 3.16: Esquema de montagem para sintonia com potência do canal de HF.

Com a aplicação dos pulsos de RF com duração da ordem de segundo, reajustamos os capacitores de sintonia do canal de HF até obtermos um mínimo de potência refletida, sempre observando o medidor do acoplador direcional.

Para medir a potência dos pulsos de RF que estão sendo entregues à sonda, basta inverter a direção do elemento acoplador (figura 3.16).

Na parte experimental deste trabalho (Capítulo 5), realizamos este tipo de sintonia, e mantivemos a potência de desacoplamento sob constante monitoração. Assim, realizamos experimentos com potência refletida da ordem de 1% da potência total aplicada.

3.1.9 - Diagrama completo do Espectrômetro de RMN

Um diagrama em blocos completo do espectrômetro de RMN, com todos os aparelhos que o integram (com exceção do sistema de proteção) pode ser visto na figura 3.17.

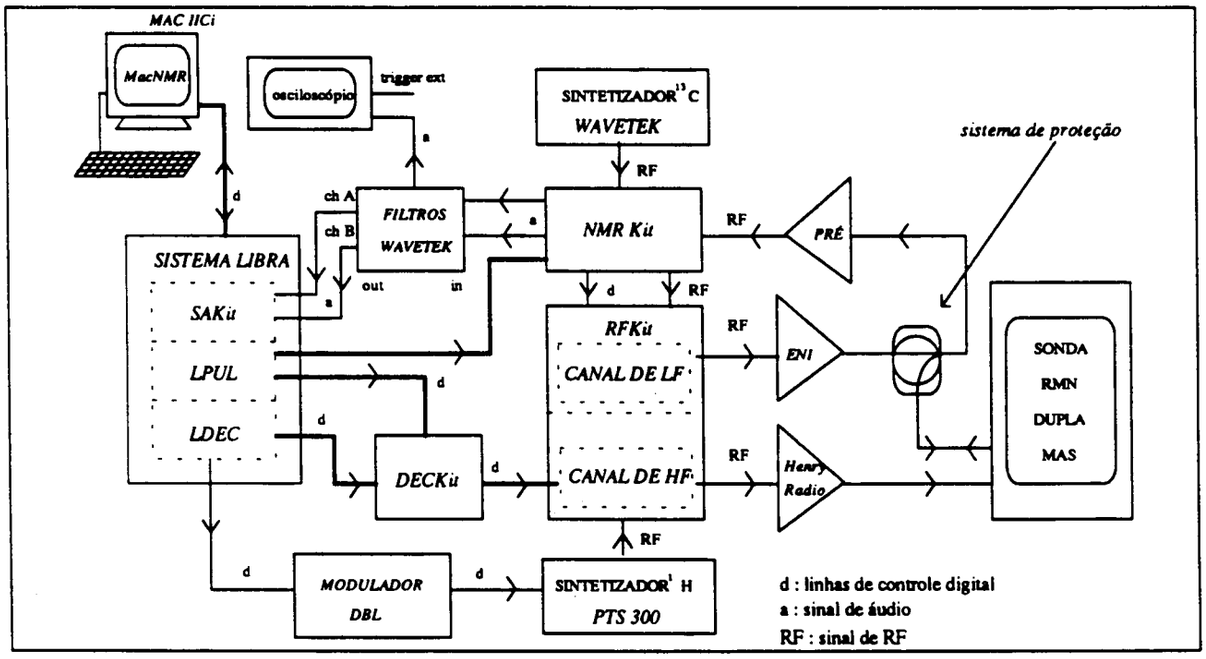

Figura 3.17: Diagrama em blocos completo do espectrômetro de RMN do laboratório LEAR.

No próximo capítulo, descreveremos qual foi nossa contribuição para que hoje o espectrômetro esteja como mostrado na figura 3.17, e descreveremos a instrumentação que desenvolvemos para isso.

Capítulo 4 : INSTRUMENTAÇÃO DESENVOLVIDA

Neste trabalho, desenvolvemos a seguinte instrumentação:

- reforma do DECKit, que possuía problemas sérios de estabilidade térmica, e instalação do DECKit no espectrômetro;
- desenvolvimento da parte de desacoplamento do RFKit, de sua parte de controle de amplitude e de sua parte de controle digital;
- desenvolvimento do Modulador DBL, circuito que possibilita ao sistema realizar o DBL pelos métodos: "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation";
- programação das sequências de DBL "WALTZ-16" e "MLEV-64" e da técnica "Square-wave Modulation" para serem geradas via software (pelo Ldec(as)).
- controle, via gerador assíncrono de sequências de desacoplamento (Ldec(as), no MacNMR) e via programador de eventos do MacNMR, dos aparelhos citados acima.

A seguir, descreveremos mais detalhadamente esta instrumentação.

4.1 - DECKit

O DECKit[41] é um aparelho produzido pela empresa TecMag, dedicado à realização do desacoplamento (homo ou heteronuclear) em experimentos de RMN. Pode ser totalmente controlado pelo computador (através do software MacNMR) e oferece recursos como controle da amplitude da RF em 100 níveis distintos (com uma variação total de 20dB), inclusive com a possibilidade de mudança da amplitude da RF *durante* a realização da sequência dos pulsos de excitação para ^1H (canal de HF). Além disso, o DECKit possui, pré-programadas em sua parte digital, as sequências WALTZ-16 e MLEV-64 e STD ("Square-wave modulation" de 2kHz) para realização do DBL.

A primeira atividade que executamos foi a instalação do aparelho DECKit no espectrômetro, a fim de nos valermos de suas características. Nossa intenção era utilizar o controle de amplitude dos pulsos de RF (20dB em 100 passos), o qual pode ser acionado via software através da linha LEV1/2 do programador de eventos do MacNMR, e realizar experimentos de polarização cruzada com um ajuste muito mais preciso da condição de Hartmann Hann, e utilizar as sequências pré-programadas em sua parte digital para realizar experimentos de DBL. Na figura 4.1 temos o diagrama em blocos do DECKi .

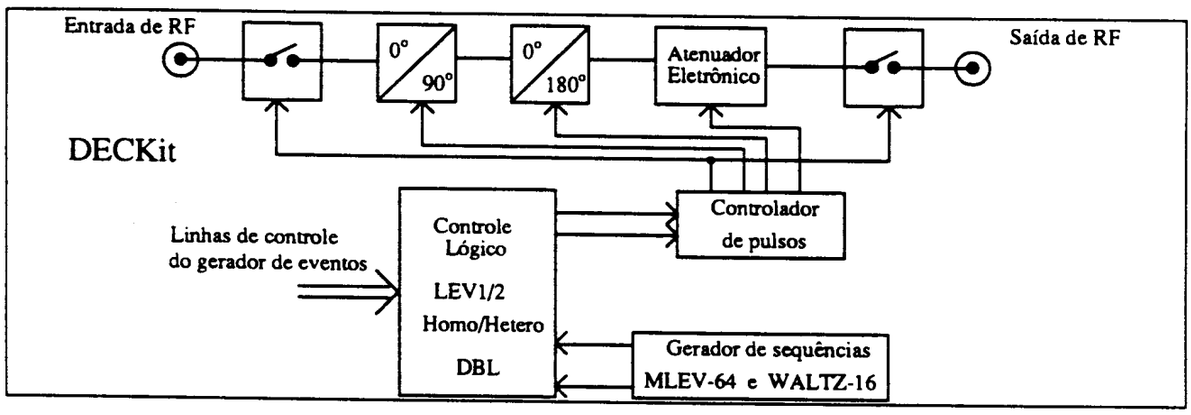

Figura 4.1: Diagrama em blocos do DECKit.

Todavia, ao instalarmos o DECKit e realizarmos os primeiros testes, observamos que ele apresentava sérios problemas de funcionamento.

Os problemas de funcionamento que o DECKit apresentava eram:

- grandes variações da amplitude de RF de saída causadas por pequenas variações de temperatura (a amplitude da RF de saída podia variar em até 50% com variações de temperatura da ordem de 5°C);
- desbalanceamento nas amplitudes dos pulsos de RF de fases diferentes.

Para solucionar o problema de variação da amplitude de RF com a temperatura, estudamos o circuito elétrico do DECKit e levantamos as funções de transferência de todos os circuitos que participavam do controle da amplitude do sinal de saída, fazendo testes práticos no próprio aparelho.

O controle da amplitude da RF era feito da seguinte maneira: através de "Thumb-Wheels" do painel frontal era possível selecionar o nível desejado, ajustando em seu marcador um valor entre 00 e 99. As saídas dos "Thumb-Wheels" passavam a um conversor digital/analógico (D/A) que as transformava em tensão de

referência (V_{REF}). A saída escolhida pelo usuário, via linha LEV1/2 do programador de eventos do MacNMR, passava a um circuito amplificador-logarítmico que produzia uma tensão de controle (V_{CTRL}) e, consequentemente, uma corrente de controle (I_{CTRL}). Esta corrente de controle atuava sobre um atenuador eletrônico PAS-1, da empresa americana Mini-Circuits[40], o qual controlava o nível da RF de desacoplamento, figura 4.2.

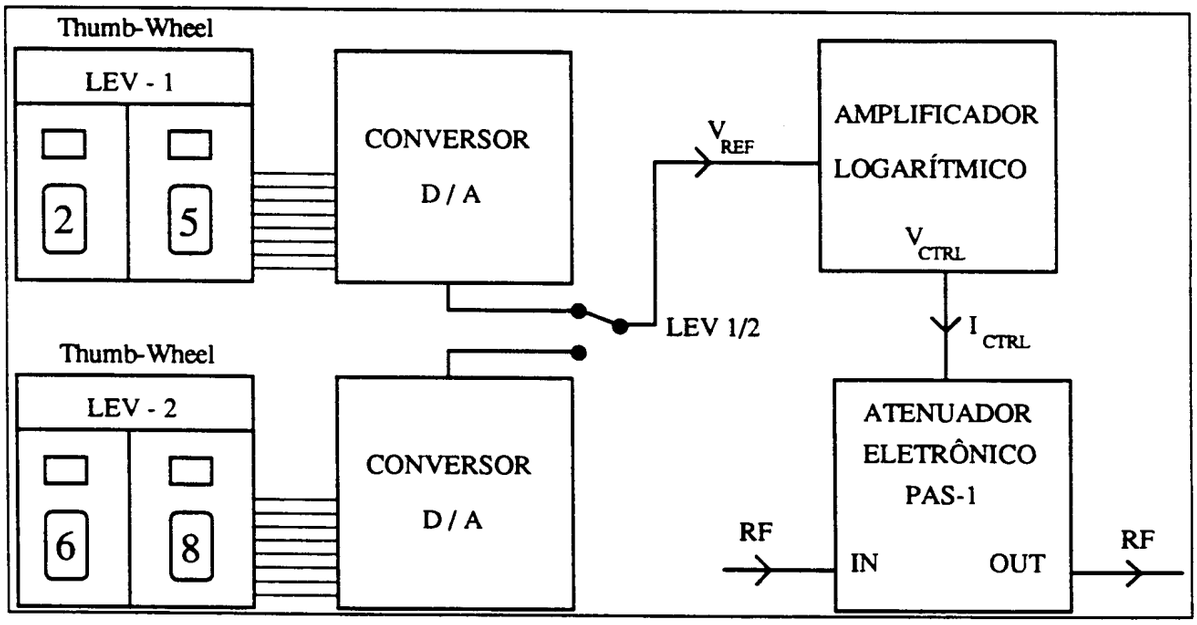

Figura 4.2: Diagrama em blocos do circuito de controle de amplitude da RF de desacoplamento do DECKit.

Esta configuração dupla de controle da amplitude permite a mudança do nível da RF de desacoplamento *durante* a realização de *uma sequência* do experimento, realizando o chaveamento entre os pares de "Thumb-Wheels" de ajuste (dois níveis distintos, ajustados em "LEV - 1" e "LEV - 2"); este chaveamento é, como dissemos, realizado via software, através da linha LEV1/2 do gerador de eventos do MacNMR e é o único modo de mudarmos a amplitude da RF através do computador.

Descobrimos que a causa da variação da amplitude com a mudança de temperatura era causada por um amplificador logarítmico existente logo após o conversor D/A.

A grande sensibilidade térmica deste amplificador reside no fato dele possuir, em sua malha de realimentação, um par "casado" de transistores, figura 4.3.

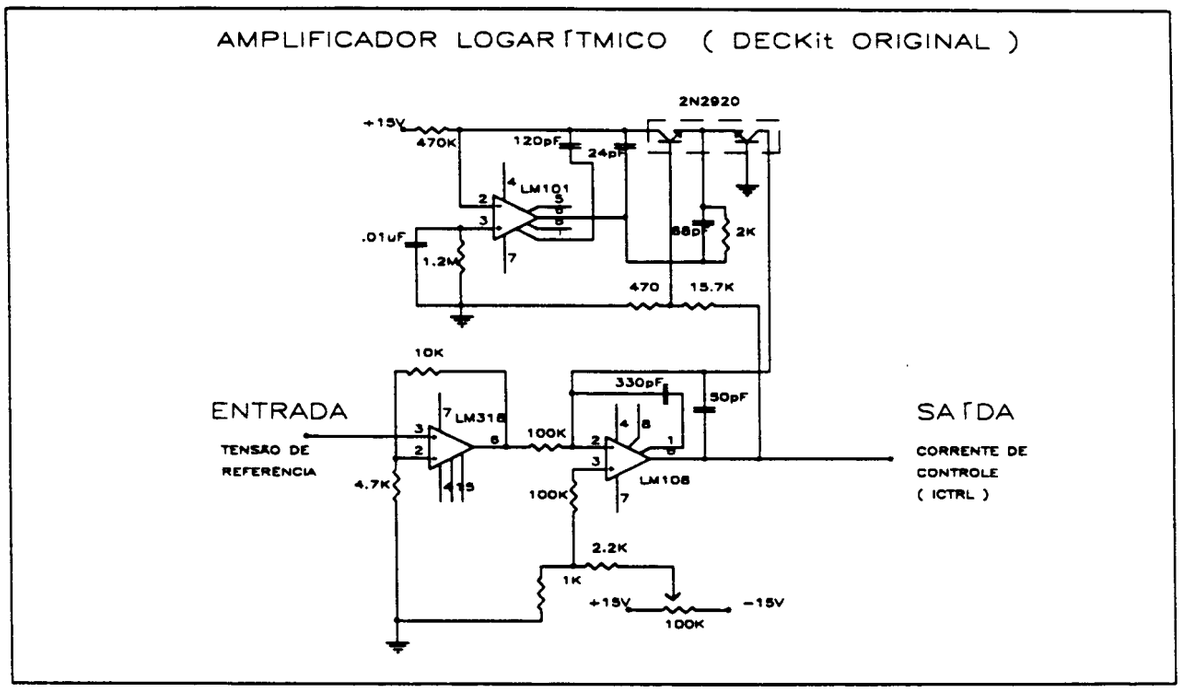

Figura 4.3: Circuito original de geração da corrente de controle (I_{CTRL}) do atenuador eletrônico, no DECKit.

Este amplificador logarítmico produzia, como dissemos, a corrente de controle (I_{CTRL}) que atuava sobre o atenuador eletrônico PAS-1, controlando o nível da RF de saída.

Montamos, separadamente, um circuito utilizando o atenuador eletrônico PAS-1 com a mesma configuração do circuito do DECKit, e levantamos sua função de transferência, figura 4.4. Constatamos que há uma região quase linear que abrange uma grande faixa de atenuação e decidimos trabalhar nesta região.

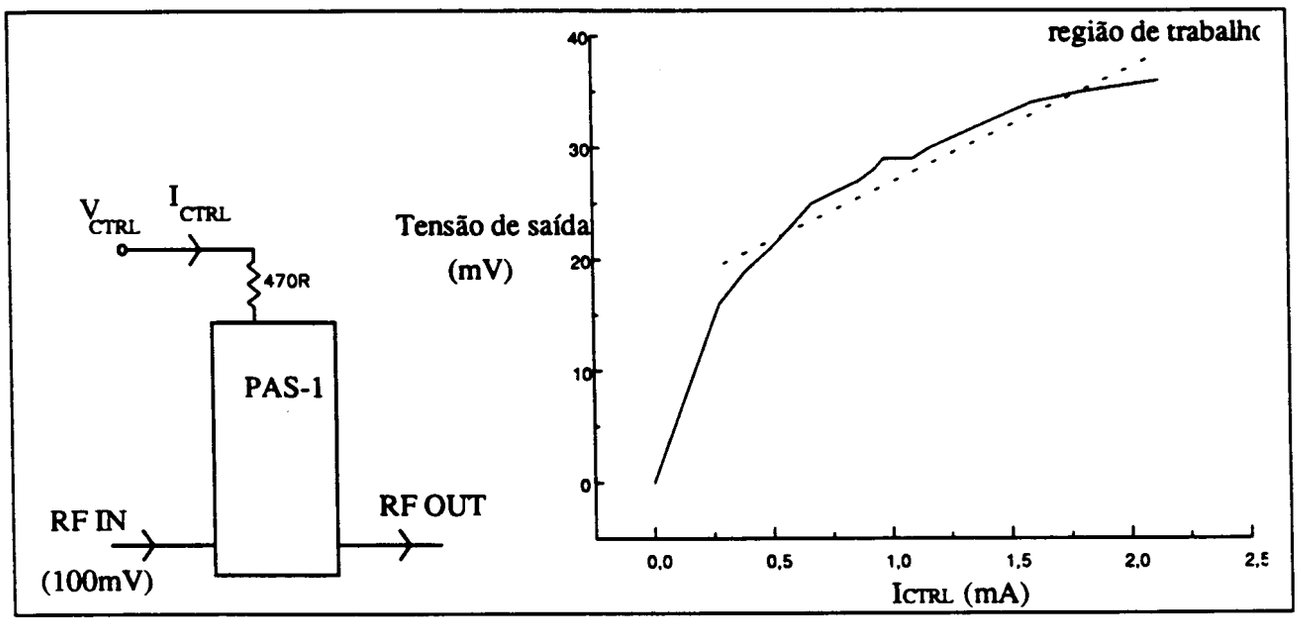

Figura 4.4: Atenuador eletrônico PAS-1 e sua curva de transferência.

Assim, determinamos qual a função transferência que o circuito amplificador deveria obedecer e desenvolvemos um circuito eletrônico muito mais simples que o anterior (pois agora é composto somente por dispositivos lineares) e que reproduz com vantagens o funcionamento dos circuitos por ele substituídos, pois não apresenta variação térmica, figura 4.5.

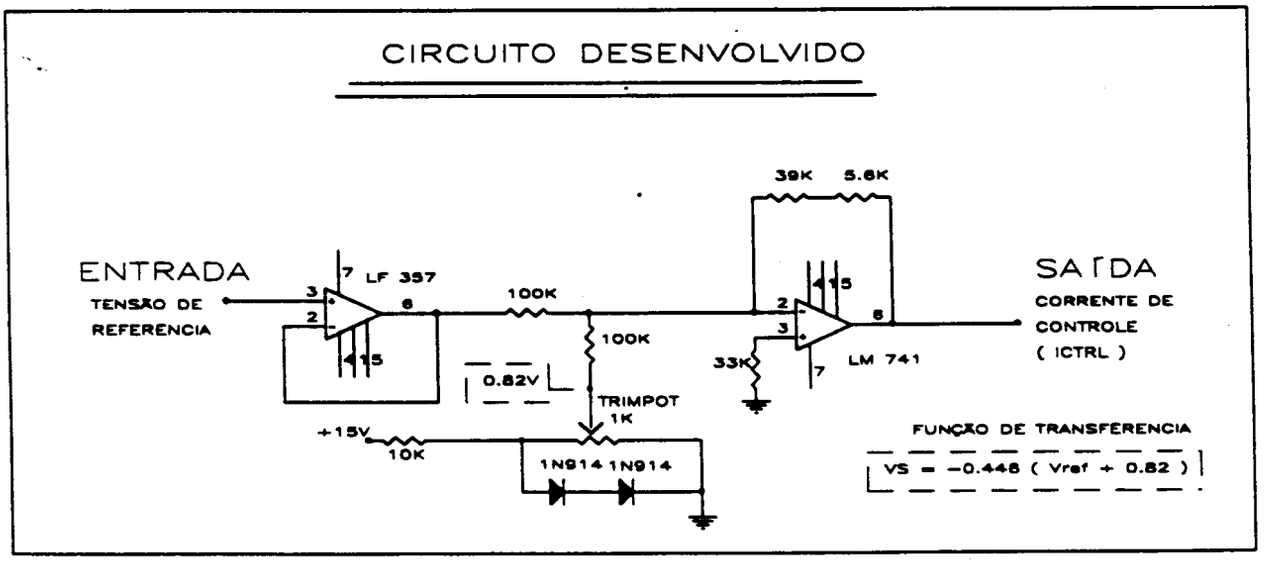

Figura 4.5: Circuito desenvolvido para substituir o "amplificador logarítmico" e sua função de transferência.

Solucionado o problema de variação térmica da amplitude da RF de saída, descobrimos outro problema sério existente no DECKit: o desbalanceamento das

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

amplitudes dos pulsos com diferentes fases (0°,90°,180° ou 270°). No melhor ajuste, o DECKit apresenta uma diferença de 15% na amplitude de uma das fases, mas essa diferença muda de acordo com o nível de atenuação ajustado no "Thumb-Wheel"); este é um problema grave, pois provoca erros durante a execução de algumas sequências de pulsos de desacoplamento onde se muda a fase do sinal, como a MLEV-64 e a WALTZ-16, por exemplo.

Após várias tentativas, não conseguimos eliminar este desbalanceamento das amplitudes dos pulsos de fases diferentes, pois ele é causado por uma falha no projeto da placa de circuito impresso da parte de RF do DECKit. Por isso, desistimos de utilizar a parte de RF do DECKit, aproveitando apenas sua parte digital, a qual controla o chaveamento dos pulsos e a escolha da fase do sinal (entre 0°,90°,180° ou 270°), e pode fornecer as sequências pré-programadas WALTZ-16, MLEV-64 ou STD (que corresponde ao DBL "Square-wave Modulation" na frequência de 2kHz), e desenvolvemos o aparelho RFKit, que passou a executar o chaveamento da RF de desacoplamento (excitação do sistema de HF), no lugar do DECKit.

Resumindo, fizemos com que o DECKit trabalhe apenas com sua parte digital, podendo executar as seguintes tarefas:

- controlar a amplitude da RF de desacoplamento, gerando a corrente de controle (I_{CTRL}) do atenuador construído no interior do RFKit (do mesmo tipo do que existe no DECKit);

- gerar as sequências de DBL (WALTZ-16, MLEV-64 ou STD de 2kHz);

Na execução de sequências de desacoplamento programadas no computador e que utilizem quaisquer das quatro fases (0°,90°,180° ou 270°), o DECKit funciona apenas como um caminho para as linhas de controle provenientes do gerador de pulsos.

Quando instalamos a placa LDEC no sistema LIBRA, a qual, como veremos, é capaz de gerar as sequências de DBL programadas pelo usuário, deixamos de utilizar as sequências pré-programadas existentes no DECKit, e este passou a executar somente o controle da amplitude (via software) dos pulsos de RF do canal de HF. Atualmente, o DECKit não realiza nem 10% das tarefas que nos levaram a instalá-lo no espectrômetro.

Como dissemos, o chaveamento da RF do canal de HF (geração dos pulsos de RF com fase entre 0°,90°,180° e 270°) passou a ser executado por outro aparelho que desenvolvemos, o RFKit, o qual descreveremos no próximo item.

4.2 - RFKit

O RFKit é um aparelho que nós projetamos e construímos inteiramente. Suas funções básicas são:

- produzir os pulsos de RF para excitação do canal de HF (excitação do sistema de ^1H), de acordo com o controle enviado pelo MacNMR, obedecendo à programação feita no gerador de eventos ou no LDEC (que utiliza o Ldec(as) para gerar as sequências de DBL).

- controlar os níveis de RF dos canais de LF e de HF, através de atenuadores rotativos que podem atenuar estes sinais em até 81dB, em passos de 0.1dB.

- fazer o controle do nível da RF do canal de HF obedecendo ao ajuste dos "Thumb-Wheels" do DECKit e ao controle feito pelo programador de eventos do MacNMR, através da linha LEV1/2;

- executar um chaveamento suplementar nos pulsos de RF do canal de LF, os quais provém do NMRKit, afim de melhorar sua relação ON/OFF;

Na figura 4.6, temos o diagrama em blocos do RFKit.

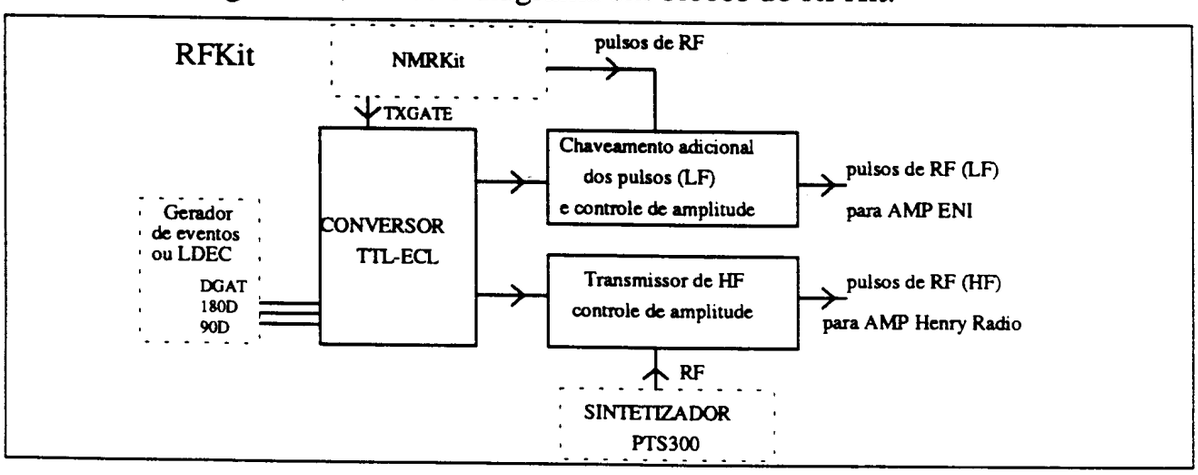

Figura 4.6: Diagrama em blocos do RFKit

Para facilitar a compreensão do RFKit, vamos dividí-lo em duas partes: a parte de transmissão de HF e a parte de transmissão de LF.

4.2.1 - RFKit : Transmissor de HF

O diagrama em blocos do transmissor de HF do RFKit pode ser visto na figura 4.7.

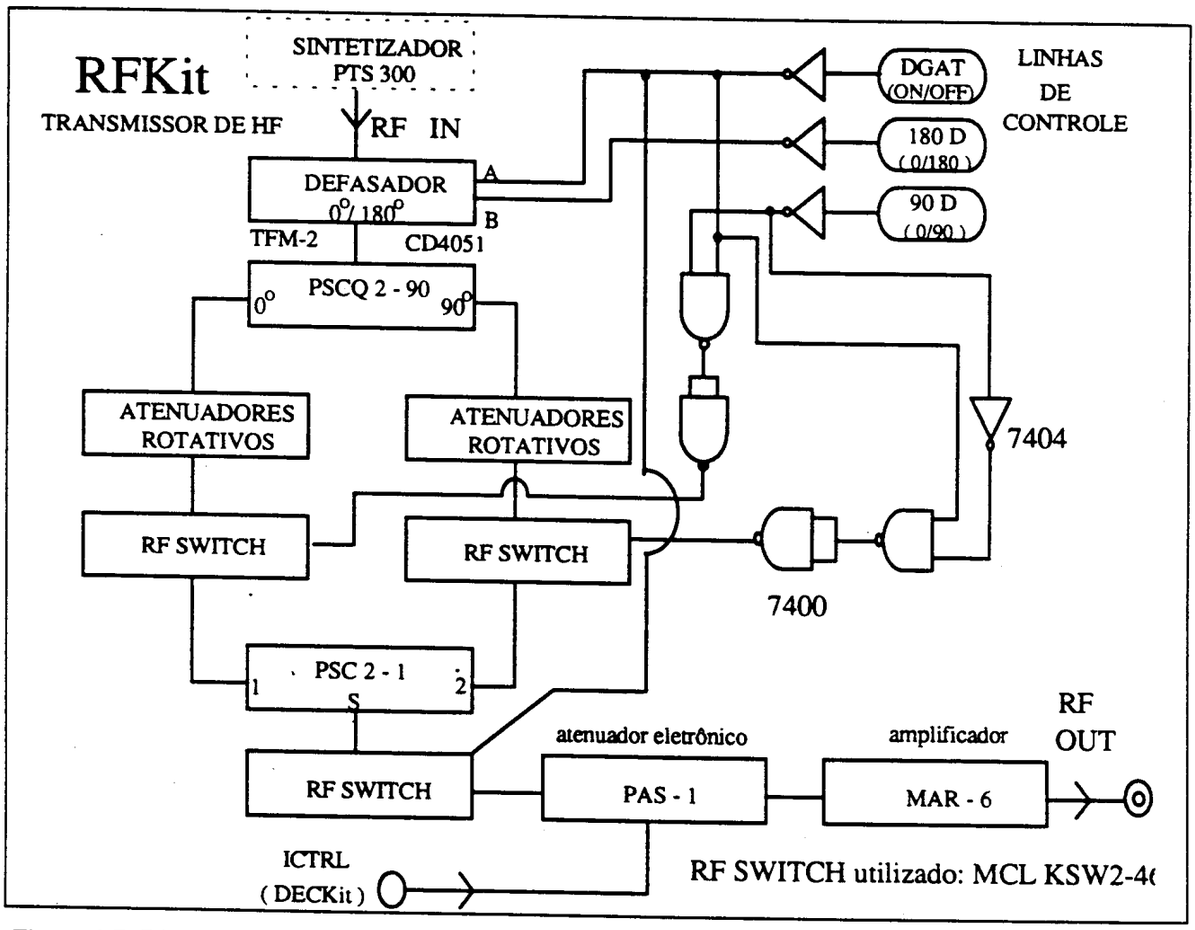

Figura 4.7: Diagrama em blocos do transmissor de HF do RFKit.

O sintetizador PTS300 gera a RF para o canal de HF, num nível máximo de 13dBm; no RFKit a RF passa por um circuito denominado "Defasador", que desloca a fase da RF de 0° ou de 180°, dependendo do controle enviado pelas linhas 180D e 90D, e também faz o chaveamento da RF, impedindo sua passagem, quando o controle de pulso (DGAT) assim o requerer, figura 4.8.

Depois disso, a RF passa por um divisor ("Power-spliter" PSCQ 2-90 da Mini-Circuits[40]) que divide o sinal em dois, defasados de 90° (fase e quadratura). Para cada ramo (0° ou 90°), pode ser feito o controle de amplitude através dos atenuadores rotativos, que podem atenuar o sinal em até 81dB, em passos de 0.1dB. Depois disso, é feito o chaveamento dos sinais pelos "RF Switches" MCL KSW2-46", da MiniCircuits, que selecionam qual dos ramos está ativo, escolhendo, assim, a fase da RF.

Os sinais são somados ("Power-spliter combiner" PSC 2-1, da Mini-Circuits) e o sinal resultante passa por outra "RF Switch", que melhora ainda mais a relação ON/OFF dos pulsos de RF (conseguimos uma relação ON/OFF de 70dB com este esquema de ligação, além de realizar o chaveamento em apenas 200 ns, enquanto que o chaveamento analógico do DECKit tinha uma relação ON/OFF de 40dB e um tempo de chaveamento de 700 ns); após isto, a RF passa pelo atenuador eletrônico PAS-1, que controla o seu nível numa faixa de 20dB (10 vezes), em 100 passos lineares.

Com tantos componentes passivos, o nível do sinal teve de ser aumentado, para que o amplificador de potência (DOTY) pudesse proporcionar sua saída máxima quando a atenuação fosse mínima. Por isso, introduzimos um circuito amplificador baseado no componente MAR-6, da Mini-Circuits, que proporciona um ganho de 13dB ao sinal.

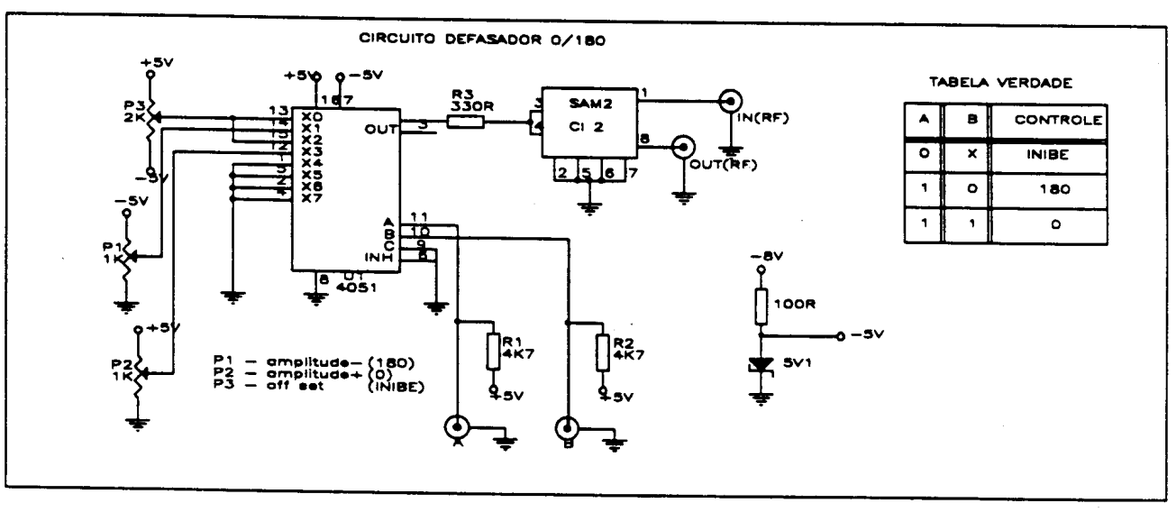

Figura 4.8 : Circuito defasador (0°/180°).

Para que pudéssemos utilizar as rápidas "RF Switches" MCL KSW2-46 no chaveamento da RF, foi necessário fazer a conversão dos pulsos de controle, pois

estes são pulsos TTL (0 e +5V) e as chaves funcionam com pulsos ECL (0 e -8V). Assim, montamos o conversor TTL/ECL mostrado na figura 4.9.

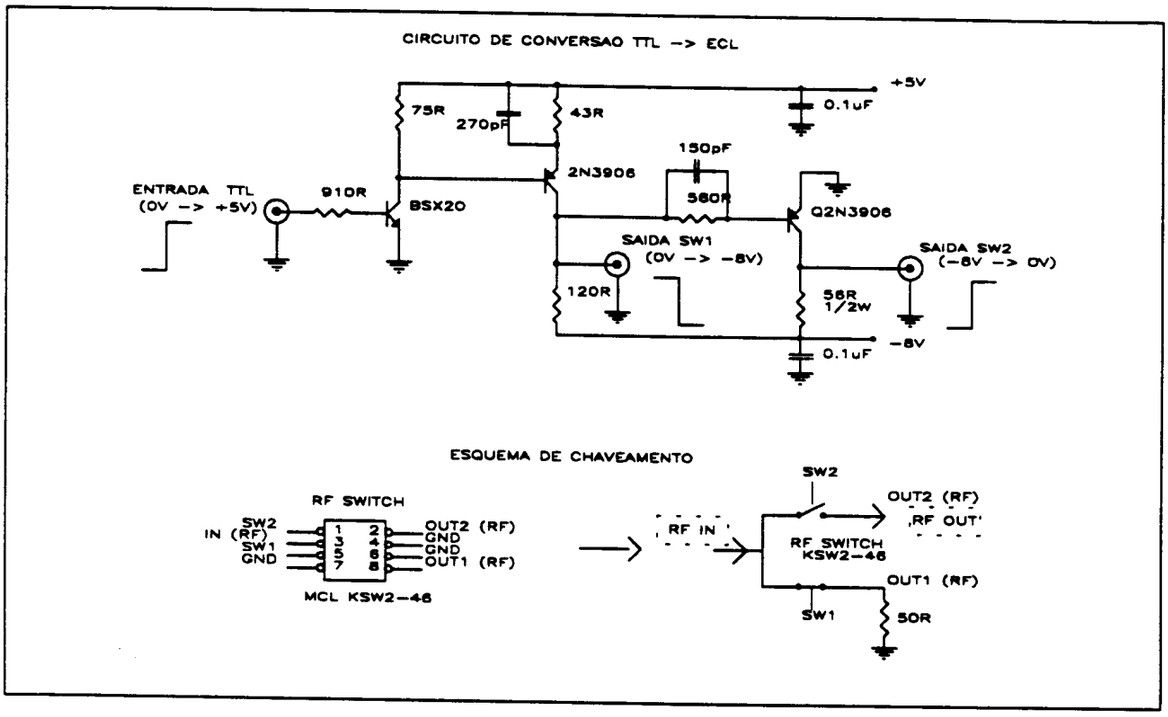

Figura 4.9 : Circuito conversor TTL/ECL e esquema de ligação da RF SWITCH.

Como vimos, o controle da fase e o chaveamento dos pulsos da RF pode ser feito através das linhas de controle provenientes do DECKit, que são: 90D e 180D e DGAT. Como o RFKit também pode ser controlado pelo LDEC (quando se utiliza o Ldec(as) no MacNMR) ou pelo gerador de eventos do MacNMR (nestes casos o DECKit é apenas parte do caminho), tivemos de compatibilizar o seu controle para todos estes dispositivos, e fizemos também pequenas mudanças nas linhas de saída do LDEC.

O resultado final destas modificações é a correspondência perfeita entre as fases dos diferentes equipamentos, como descrito na tabela 4.1:

Programador de eventos (MacNMR)	Ldec(as) (MacNMR)	DECKit 90D	DECKit 180D	Fase da RF no RFKit
+x	0 0	0	0	0°
+y	0 1	0	1	90°
-x	0 2	1	0	180°
-y	0 3	1	1	270°

Tabela 4.1: Correspondência entre as fases representadas no computador (Programador de eventos e Ldec(as) no MacNMR), os bits que controlam o RFKit (DECKit) e a fase da RF no RFKit.

Como pudemos perceber, o transmissor de HF que desenvolvemos (RFKit) realiza todas as funções que a parte de RF do DECKit deveria realizar, só que ainda melhor do que este último, pois seus pulsos são mais rápidos e possuem uma relação ON/OFF melhor. Com a instalação do RFKit ao sistema, a qualidade de nossos experimentos melhorou significativamente.

4.2.2 - RFKit : Transmissor de LF

Como vimos, os pulsos de excitação do sistema de ^{13}C (LF) são gerados do seguinte modo: faz-se a programação dos pulsos no programador de eventos do MacNMR, o qual controla o gerador de pulsos (LPUL) do sistema LIBRA. O LPUL envia os sinais de controle para o NMRKit que executa os pulsos de RF, incluindo controle de fase e chaveamento; o sinal passa então para a parte de transmissão de LF do RFKit.

Na parte de transmissão de LF, o RFKit trabalha apenas fazendo um chaveamento suplementar nos pulsos de RF provenientes do NMRKit, com o objetivo de melhorar sua relação ON/OFF; faz também o controle da amplitude destes pulsos, antes da sua amplificação final pelo amplificador de potência Henry Radio.

O controle do chaveamento da RF é feito por um pulso TTL, proveniente do NMRKit, denominado TXGATE. O controle da amplitude dos pulsos de RF é feito por um conjunto de dois atenuadores rotativos que podem atenuá-los em até 80dB, em passos de 1 dB (o nível de saída máximo do transmissor de LF é de 5dBm).

Em outras palavras, o RFKit não produz os pulsos de excitação de LF, apenas melhora sua relação ON/OFF (que passou de 30dB para 70dB, devido à

utilização das "RF Switches") e faz o controle de sua amplitude através dos atenuadores rotativos.

Na figura 4.10 temos o diagrama em blocos do transmissor de LF do RFKit.

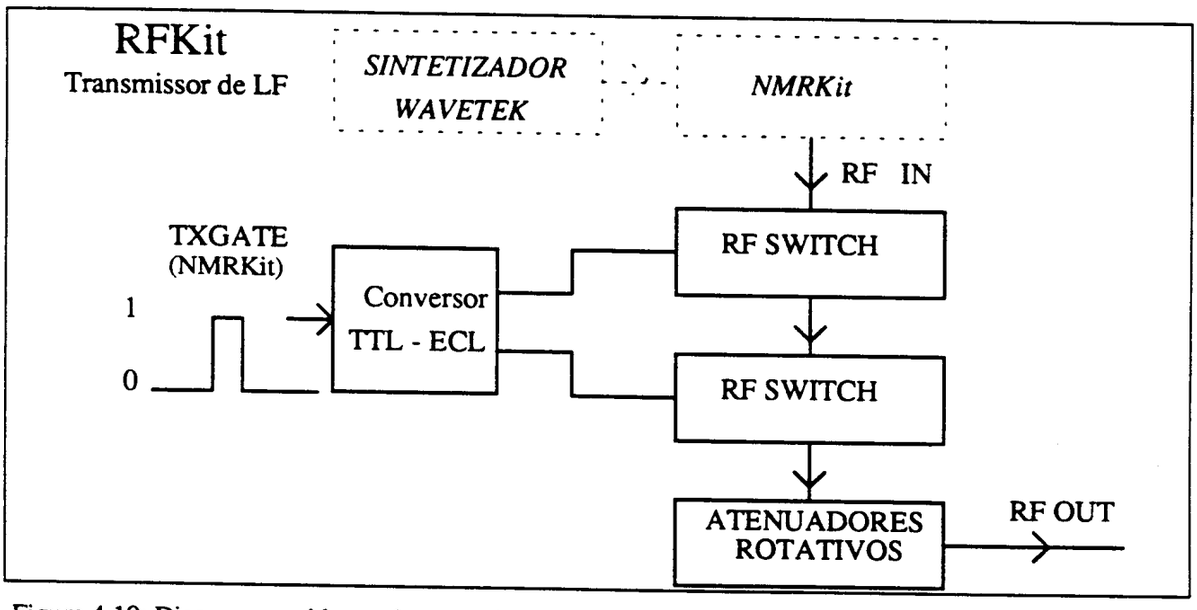

Figura 4.10: Diagrama em blocos do transmissor de LF do RFKit.

4.3 - Modulador DBL

Para possibilitar a realização dos métodos de DBL "Noise Modulation" e "Square-wave Modulation", tivemos que desenvolver os circuitos que geram os sinais digitais que caracterizam estes tipos de DBL, e que vão modular a fase da RF variando-a de 180°, como descrito no Capítulo 2 desta dissertação.

"Square-wave Modulation"

Para gerar o sinal modulador do "Square-wave Modulation", bastou-nos a construção de um circuito oscilador, utilizando um circuito integrado (CI) LM555, próprio para este tipo de aplicação. Fazendo o chaveamento entre 10 bancos de resistores, e utilizando uma outra chave para comutação de capacitores (chave multiplicadora, x10), desenvolvemos o circuito que gera o sinal modulador da "Square-wave Modulation" com 19 frequências de "clock" (f_{CK}) possíveis, figura 4.11.

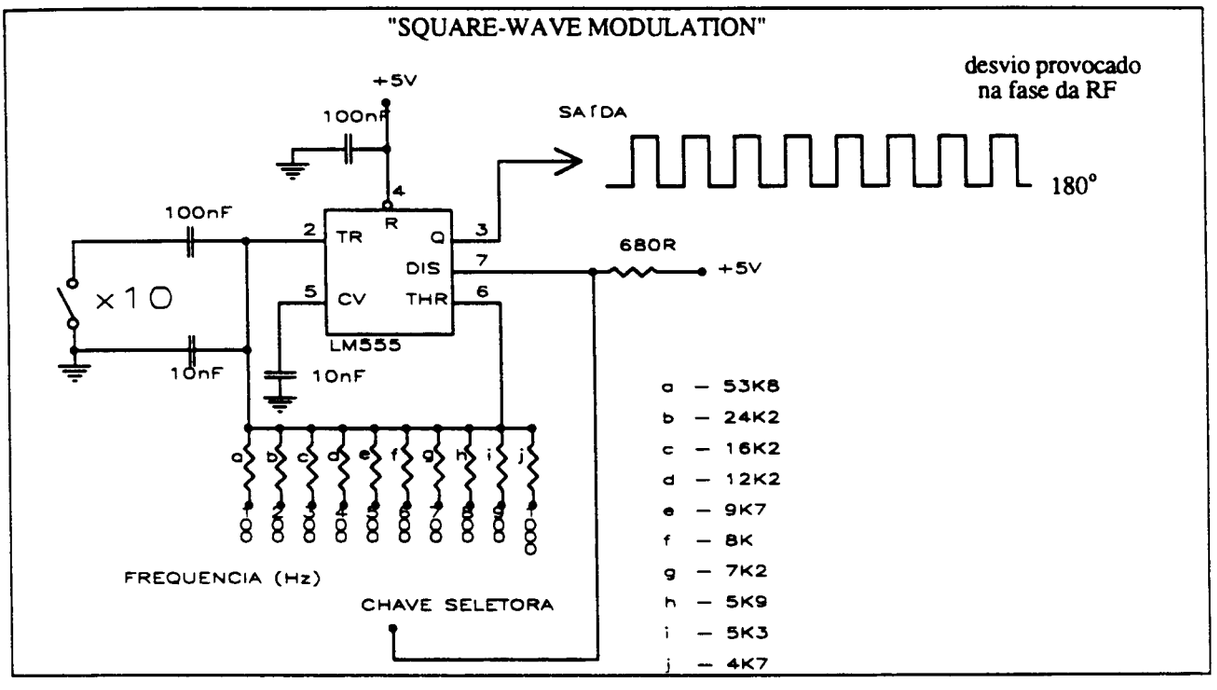

Figura 4.11: Circuito gerador do sinal modulador do método de DBL "Square-wave Modulation".

"Noise Modulation"

Para gerar o sinal digital que caracteriza o método de DBL "Noise Modulation" , desenvolvemos um circuito que gera uma sequência de bits pseudo-aleatórios (SBPA), utilizando dois circuitos integrados 74164, que são registradores de deslocamento de 8 bits cada, totalizando 16 bits, figura 4.12. Um circuito com esta configuração nos permite gerar um sinal com excelente continuidade espectral, com $2^N - 1 = 65535$ componentes espectrais entre 0Hz e f_{CK} (vide capítulo 2 desta dissertação).

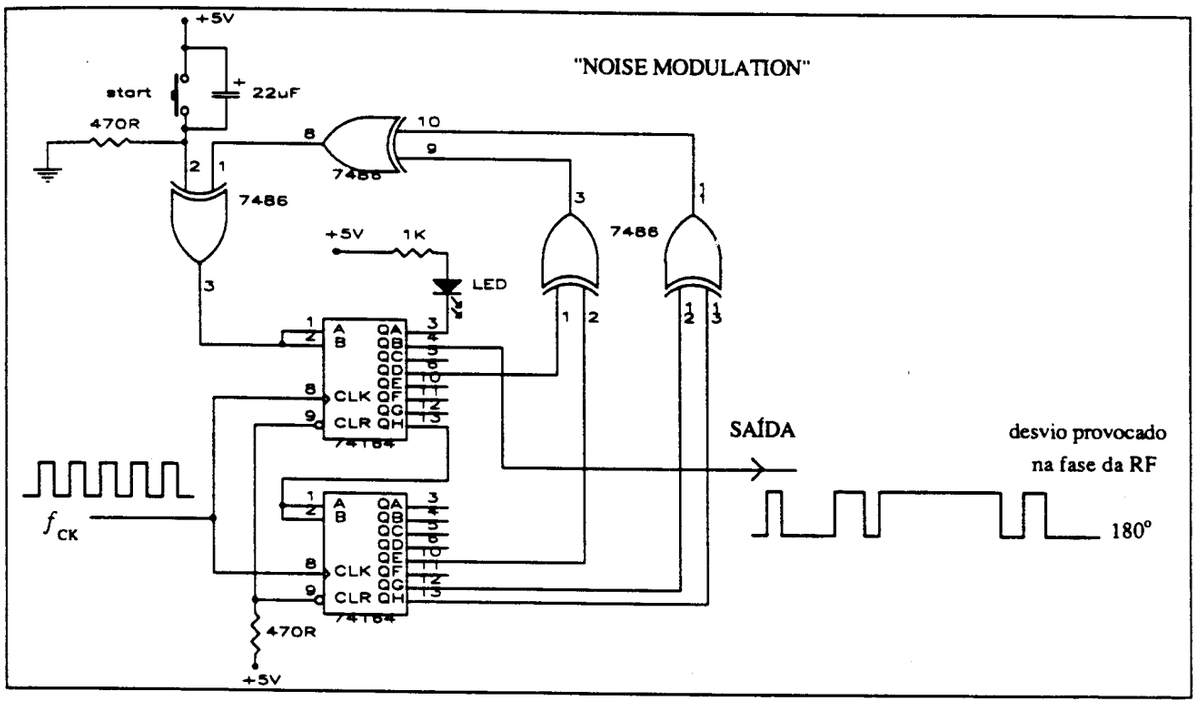

Figura 4.12: Circuito gerador do sinal modulador do método de DBL "Noise Modulation".

Modulador DBL

Assim, combinamos os dois circuitos e chegamos ao circuito final do modulador DBL, que pode gerar um sinal TTL de frequência fixa (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1k, 2k, 3k, 4k, 5k, 6k, 7k, 8k, 9k ou 10kHz) ou gerar um sinal de frequência aleatória com frequência de "Clock" dentre as listadas, figura 4.13.

Com o uso deste circuito podemos produzir sinais que tenhas as bandas espectrais apropriadas para a realização dos métodos de DBL "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation". A seleção da frequência de "clock" é manual, feita através da da chave seletora (rotativa) existente no painel frontal do modulador DBL.

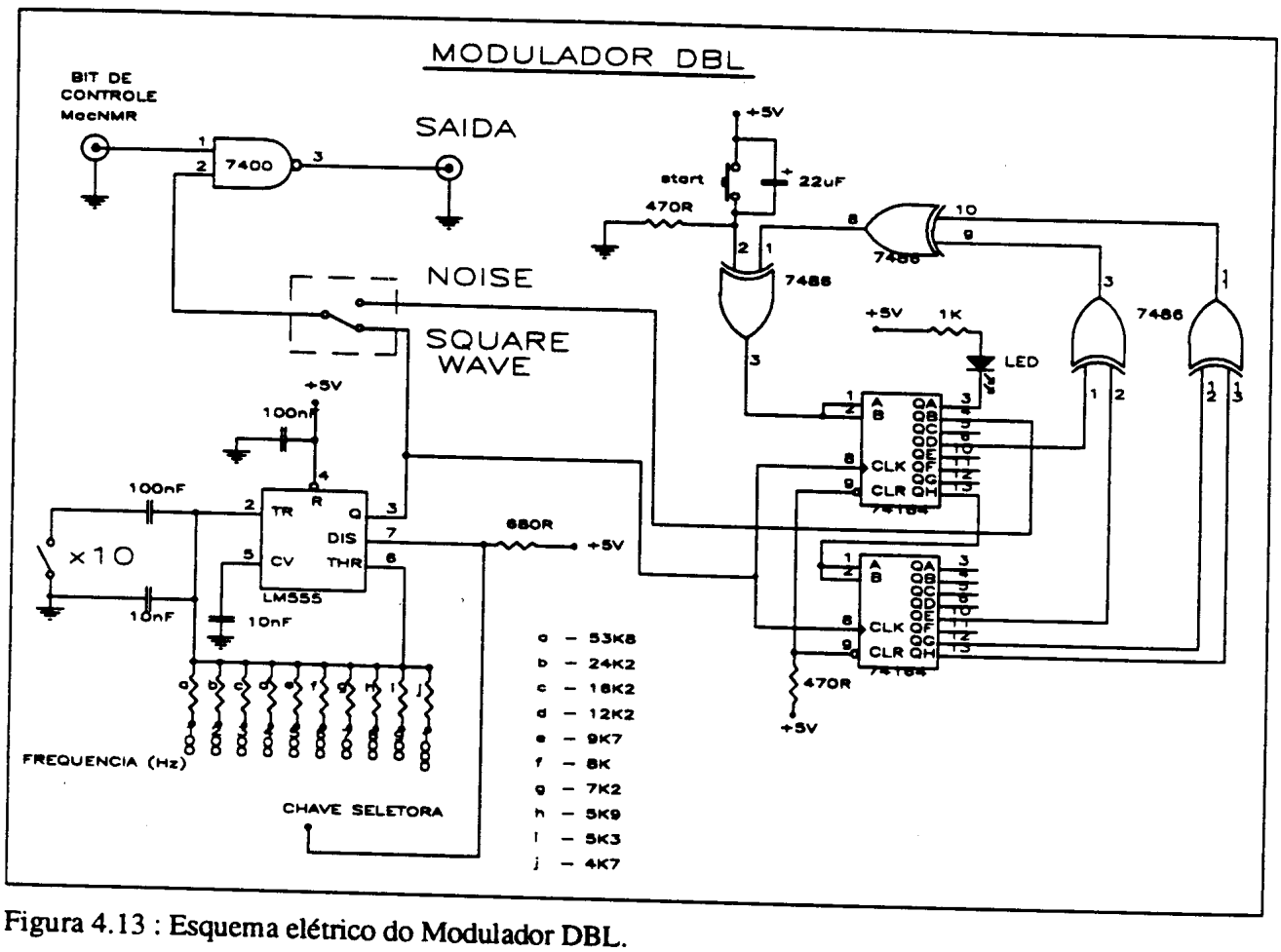

Figura 4.13 : Esquema elétrico do Modulador DBL.

Nossa intenção inicial era utilizar o modulador DBL para modular a fase da RF de desacoplamento atuando sobre as linhas de controle que atuam sobre o RFKit, DGAT e 180D. Todavia, estudando mais detalhadamente o manual do sintetizador PTS300[42], que é utilizado para o desacoplamento, percebemos que este possui, em seu painel traseiro, linhas de controle TTL que possibilitam a mudança de fase do sinal de RF em passos de 0.225°, 2.25° ou 22.5°, e seus múltiplos (1,2,4,8), ou seja, permite a variação da fase da RF entre 0° e 180° diretamente.

As linhas de controle da fase no sintetizador PTS300 encontram-se num conector tipo D de 15 pinos que existe no painel traseiro do aparelho. Internamente, todas as linhas de controle estão conectadas ao nível lógico "1" , correspondente a 0 ° de desvio de fase (lógica negativa). Para programar um desvio de fase específico, os pinos correspondentes devem ser levados ao nível lógico "0".

Na tabela 4.2 temos a correspondência entre cada pino do conector de controle de fase do sintetizador PTS300, e o incremento que este pino proporciona na fase da RF quando ativado.

Pino	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Incremento de fase (graus)	.225	.45	.90	1.8	2.25	4.5	9.0	18	22.5	45	90	180	GND	LE	LE

Tabela 4.2: Descrição dos pinos de controle de fase do conector tipo D existente no painel traseiro do sintetizador PTS300, lógica negativa. (LE=Latch Enable).

Para se fazer desvios de fase iguais à combinação de duas ou mais linhas, utiliza-se as linhas 14 e 15 (LE), que funcionam como habilitadoras das demais neste modo de operação.

Como desejamos efetuar apenas desvios de fase de 180° na RF, utilizamos apenas as linhas 12 (180°) e 13 (GND), conectando a saída do modulador DBL a estas linhas.

Dada a facilidade da mudança de fase executada pelo sintetizador através de suas linhas de controle e a possibilidade de utilizarmos a saída do circuito Modulador DBL para atuar diretamente sobre a linha de controle de fase 180° do sintetizador, optamos em realizar a modulação do DBL desta forma, em detrimento de nossa intenção inicial de atuar sobre as linhas de controle 90D e 180D e DGAT, anteriormente descrita.

Para controlarmos o funcionamento (liga/desliga) do Modulador DBL através do computador, inserimos uma linha de controle no programador de eventos do MacNMR, denominada "BBD(PTS)" . O acionamento desta linha de controle envia um bit de controle até o Modulador DBL, habilitando-o ou desabilitando-o, figura 4.14.

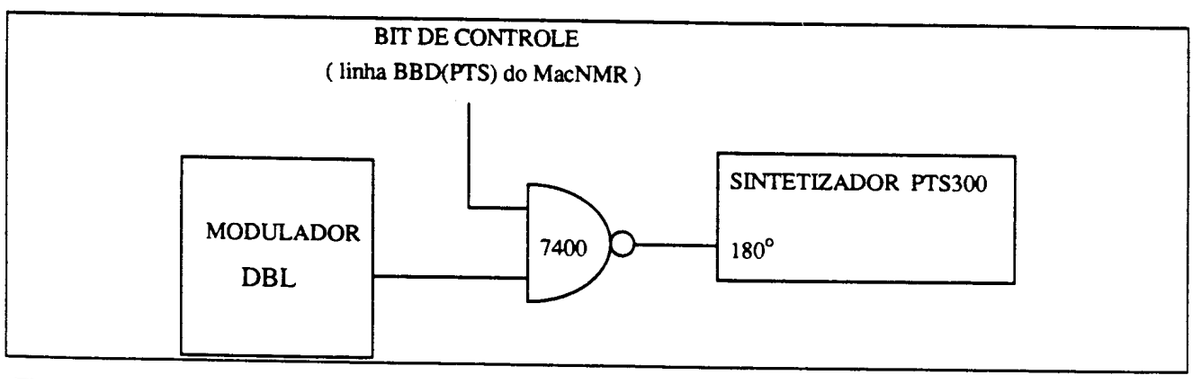

Figura 4.14 : Ilustração do controle de habilitação do Modulador DBL.

Através deste controle, podemos realizar experimentos de polarização cruzada com desacoplamento em banda larga, pois ligaremos o DBL somente durante a aquisição do sinal (não prejudicando a condição de Hartman-Hann).

Na figura 4.15, temos os espectros de frequência da RF modulada diretamente no sintetizador pelo Modulador DBL, para os casos de frequência fixa ("Square-wave Modulation") e frequência variável ("Noise Modulation"), ambos para f_{CK}=100Hz.

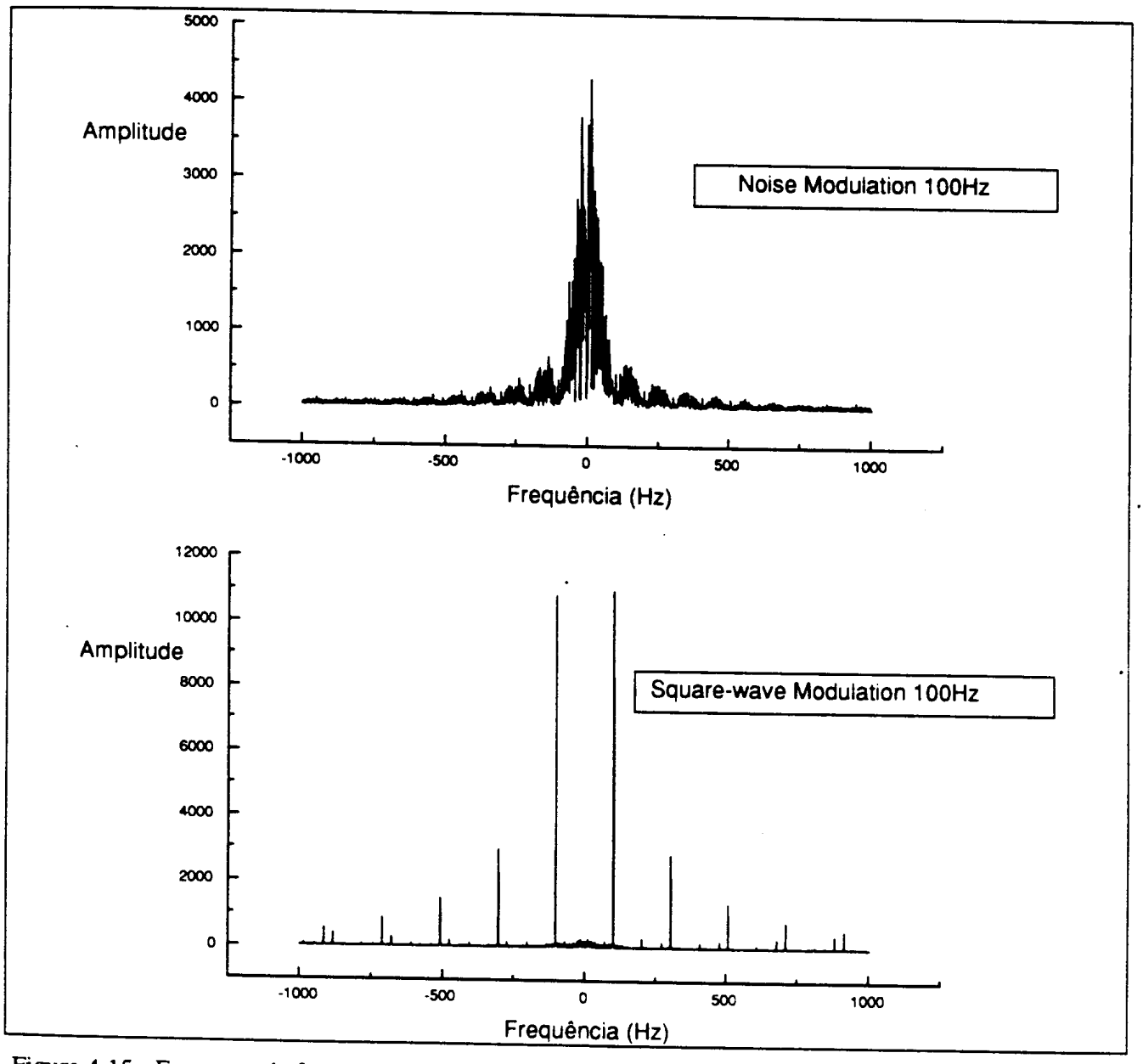

Figura 4.15 : Espectros de frequência da RF de desacoplamento modulada diretamente no sintetizador pelo Modulador DBL, utilizando-se f_{CK}= 100Hz. A frequência 0 é a frequência central de desacoplamento, 84.878.800Hz.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

4.4 - Programação das sequências de DBL e das linhas de controle do LDEC

Para podermos utilizar o software MacNMR para realizar as sequências DBL WALTZ-16 e MLEV-64, programamos estas sequências sob a forma de arquivos.

A leitura e execução destes arquivos é feita pelo LDEC[41], o qual faz parte do sistema LIBRA, da empresa americana TecMag.

Como vimos, o LDEC é um modulador universal para desacoplamento, que permite a realização de sequências programadas pelo usuário para a realização do desacoplamento.

O LDEC é controlado pelo software MacNMR. Pode funcionar independentemente do programador de pulsos principal e pode executar sequências de até 2048 passos, síncrona ou assincronamente.

O modo assíncrono é ativado pelo dispositivo Ldec(as), existente no software MacNMR. Neste modo, a sequência escolhida é armazenada numa tabela e o usuário digita o intervalo desejado entre cada passo da sequência, num valor entre 1μs e 999μs. Quando estiver sendo executada, a sequência armazenada será lida numa taxa determinada pelo intervalo escolhido. Se a sequência terminar durante o desacoplamento, o Ldec(as) volta ao seu começo e a repete, até que o desacoplamento termine.

No modo síncrono, o intervalo de contagem é desabilitado e a leitura da sequência é controlada diretamente pelo programador de eventos do software MacNMR.

Para a realização das sequências DBL (WALTZ-16 e MLEV-64 e o método "Square-wave Modulation"), utilizamos o modo assíncrono.

Fizemos modificações nas linhas de controle dos equipamentos (LDEC, DECKit e RFKit) de modo a estabelecer a correspondência entre os bits de controle do DECkit e do RFKit, as linhas de controle do programador de eventos e o padrão exigido pelo Ldec(as), ilustrada na tabela 4.3.

Programador de eventos (MacNMR)	Ldec(as) (MacNMR)	DECKit 90D	180D	Fase da RF no RFKit
+x	0 0	0	0	0°
+y	0 1	0	1	90°
-x	0 2	1	0	180°
-y	0 3	1	1	270°

Tabela 4.3: Correspondência entre os bits de controle do DECkit e do RFKit, as linhas de controle do programador de eventos e o padrão exigido pelo LDEC (Ldec(as)).

Assim, programamos as sequências MLEV-64 e WALTZ-16 e o modo DBL "Square-wave Modulation" em arquivos ASCII que têm as suas 16 primeiras linhas dadas a seguir:

MLEV-64	WALTZ-16	Square-wave
0 0	0 2	0 0
0 1	0 2	0 0
0 1	0 2	0 2
0 0	0 0	0 2
0 0	0 0	
0 1	0 0	
0 1	0 0	
0 0	0 2	
0 2	0 2	
0 3	0 0	
0 3	0 0	
0 2	0 0	
0 2	0 2	
0 3	0 0	
0 3	0 0	
0 2 ...	0 2 ...	

Como já foi dito, as sequências são lidas numa taxa que o usuário escolhe digitando o intervalo de contagem (dado em μs). Este intervalo estabelece quanto tempo demora entre a execução de cada linha do arquivo escolhido.

Desta forma, para as sequências MLEV-64 e WALTZ-16, este intervalo deve ser igual à largura do pulso $\pi/2$ para a potência que será utilizada (os pulsos π, $3\pi/2$ e 2π existentes nas sequências são realizados através de repetições do pulso

$\pi/2$, como pode ser observado nas 16 primeiras linhas das sequências, mostradas anteriormente). Para o "Square-wave", o intervalo escolhido deve ser igual à metade do período correspondente à frequência desejada ; por exemplo, para inverter a fase da RF a uma taxa de 1kHz, deve-se utilizar um intervalo de 500μs.

Assim, através deste programador de sequências para desacoplamento, o LDEC, podemos, via software, gerar as sequências MLEV-64 e WALTZ-16 e também o método DBL "Square-wave Modulation", com qualquer duração de pulso entre 1μs e 999μs.

Foi através deste sistema que realizamos os experimentos que utilizaram as sequências MLEV-64 e WALTZ-16. Os experimentos que utilizaram os métodos DBL "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation" foram realizados utilizando-se o modulador DBL que construímos, já descrito anteriormente.

As linhas de controle que partem do painel traseiro do LDEC para o DECKit e deste para o RFKit, e as que partem para o modulador DBL estão esquematizadas na figura 4.16.

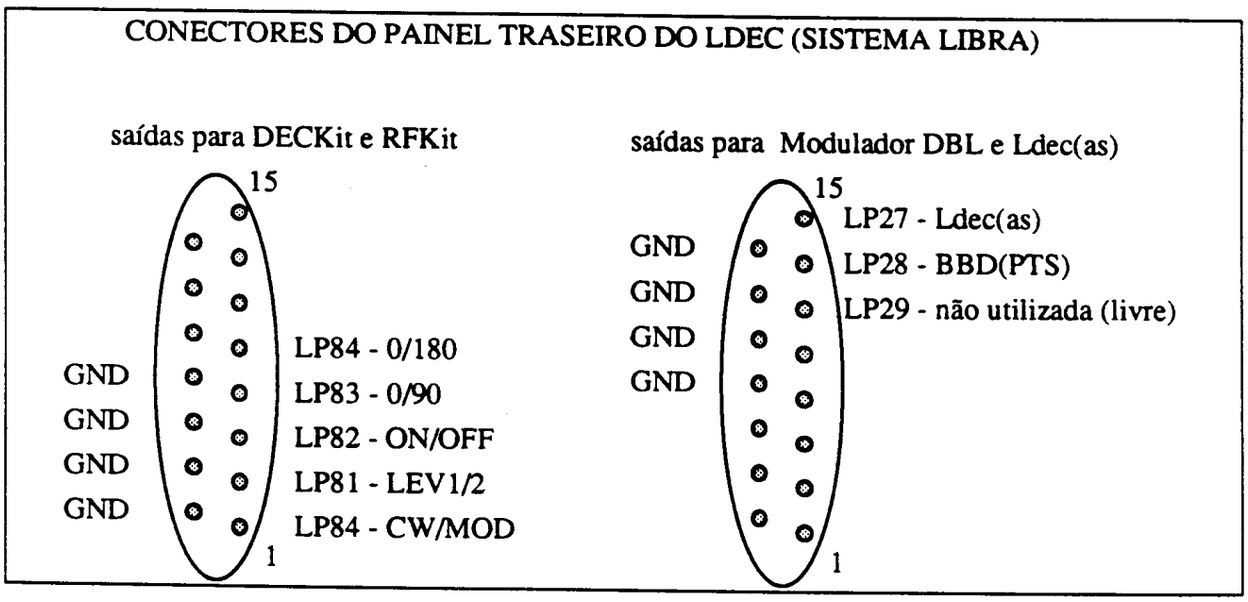

Figura 4.16: Linhas de controle que saem do painel traseiro do LDEC (sistema LIBRA) para controle do DECKit (e do RFKit) e do modulador DBL.

Para ativar estas linhas de controle, tivemos de realizar modificações nas linhas de controle do programador de eventos do software MacNMR, criando novas linhas de controle (as quais controlam as linhas TTL mostradas na figura 4.16).

Na figura 4.17, mostramos a tela do programador de eventos do MacNMR, com o exemplo de programação de um experimento de polarização cruzada, com variação do nível da potência através da linha LEV1/2 (ajuste da condição de Hartmann-Hann), com a utilização da técnica de DBL "Square-wave Modulation" (ativado pela linha BBD(PTS)), ambas introduzidas por nós no programador de eventos.

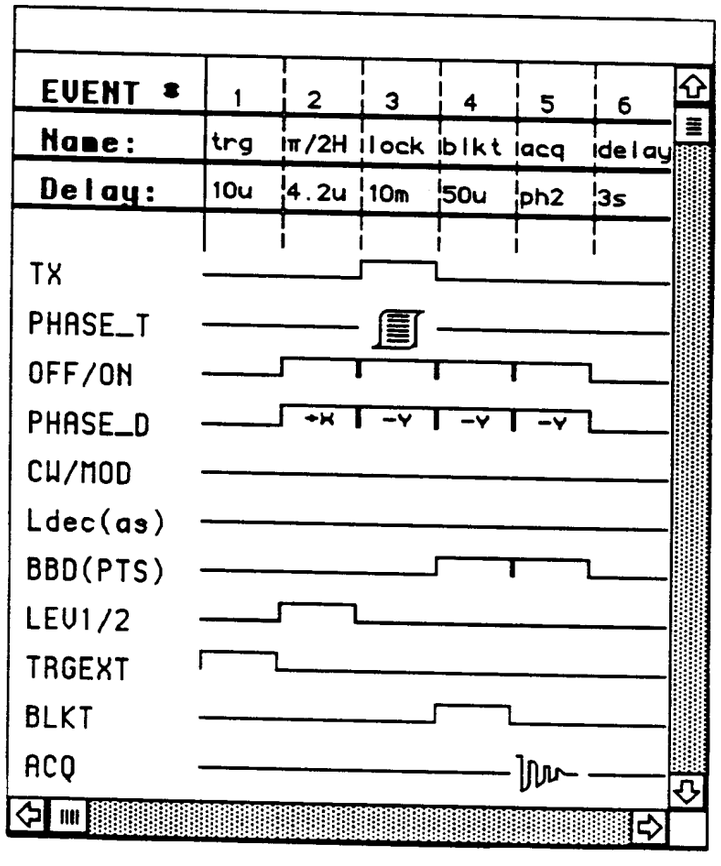

Figura 4.17: Programador de eventos do software MacNMR ilustrando a sequência experimental de um experimento de polarização cruzada com a utilização da técnica de DBL "Square-wave Modulation".

Depois destas modificações, o nosso sistema pode realizar diferentes experimentos de RMN, utilizando desacoplamento em banda larga por quatro métodos distintos (MLEV-64, WALTZ-16, "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation") com quase todos os parâmetros sendo controlados pelo computador.

4.5 - Conclusão sobre a instrumentação desenvolvida

Como dissemos, o nosso objetivo inicial era instalar o DECKit no espectrômetro para alcançarmos dois objetivos:

1o: realizarmos experimentos com desacoplamento em banda larga utilizando as sequências WALTZ-16 e MLEV-64 e também a Square-wave modulation de 2kHz.

2o: possibilitar a realização de experimentos com variação do nível da RF do canal de HF *durante* a execução de uma sequência de pulsos, através de uma linha de controle no software MacNMR (LEV1/2).

Devido aos problemas apresentados pelo DECKit, desenvolvemos outros aparelhos para a realização destes objetivos, o RFKit, o modulador DBL e programamos as sequências WALTZ-16 e MLEV-64 para serem executadas pelo LDEC (via Ldec(as)).

O RFKit consegue realizar muito bem as funções a que foi destinado, com um desempenho muito maior que o do DECKit. Além disso, o RFKit melhorou a relação ON/OFF dos pulsos de excitação de LF (^{13}C).

O modulador DBL consegue produzir os métodos de desacoplamento em banda larga "Noise Modulation"e "Square-wave Modulation" com até 19 frequências de "clock"; foi incorporado ao espectrômetro e apresentou resultados surpreendentes.

Para a realização das sequências de DBL "WALTZ-16"e "MLEV-64", programamos os arquivos apropriados.

Para uma correspondência perfeita entre as fases geradas pelos moduladores e as utilizadas no "software" (no gerador de eventos do MacNMR e no Ldec(as)), fizemos o ajuste das linhas de controle de cada dispositivo (RFKit, LDEC e DECKit). A correspondência entre as linhas de controle é fundamental, pois qualquer erro na codificação das fases dos pulsos pode fazer com que os experimentos deixem de funcionar. Além disso, esta correspondência facilita a compreensão para o usuário, facilitando a programação de outras sequências.

Logo, nossos objetivos foram mais do que satisfeitos.

Gostaria de deixar expresso, novamente, que na construção destes aparelhos contei com a grande ajuda do Eng. Edson Luiz Géa Vidoto e do técnico eletrônico João Gomes da Silva.

Capítulo 5: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 - A amostra utilizada

Em todos os experimentos que realizamos, a amostra utilizada foi o ADAMANTANO ($C_{10}H_{16}$), figura 5.1.

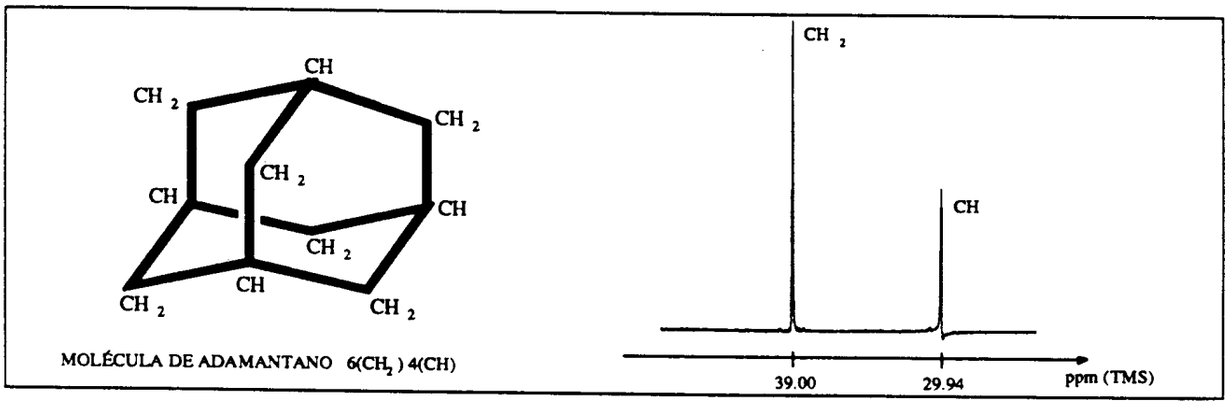

Figura 5.1 : Representação da molécula de adamantano e o correspondente espectro do deslocamento químico isotrópico do ^{13}C obtido por RMN, em relação ao TMS.

O parâmetro que escolhemos para comparar a eficiência dos diferentes tipos de desacoplamento (CW e os vários tipos de DBL), foi a largura da linha de ^{13}C do grupo CH_2 do adamantano, pois esta linha é 1.5 vezes mais intensa que a do grupo CH, possuindo, portanto, uma melhor relação sinal/ruído. Quanto menos eficiente for o desacoplamento, maior será a largura destas linhas, pois maior será o efeito da interação dipolar magnética heteronuclear produzido pelos núcleos de ^{1}H sobre os de ^{13}C.

A maior vantagem de se utilizar o adamantano como referência é o forte sinal de RMN que ele proporciona (em comparação com outras amostras que possuem ^{13}C), o que nos permitiu fazer experimentos com um número menor de médias (20), e assim acumular mais dados em menos tempo (cada experimento teve a duração de aproximadamente 1 minuto). Se utilizássemos outra amostra que

possuísse ^{13}C, a qual emitisse um sinal mais fraco, deveríamos realizar um número maior de médias, prolongando a duração do experimento.

A escolha do adamantano contribuiu para realizarmos um número maior de experimentos diferentes.

5.2 - Calibração do sistema

5.2.1 - Calibração do sistema de baixa frequência (utilizando ^{13}C)

Para conhecermos a intensidade do campo B_1 gerado pela sonda (Doty) sobre o sistema de ^{13}C (canal de LF), utilizamos o experimento que utiliza desacoplamento simples e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (DECMAS), esquematizado na figura 5.2.

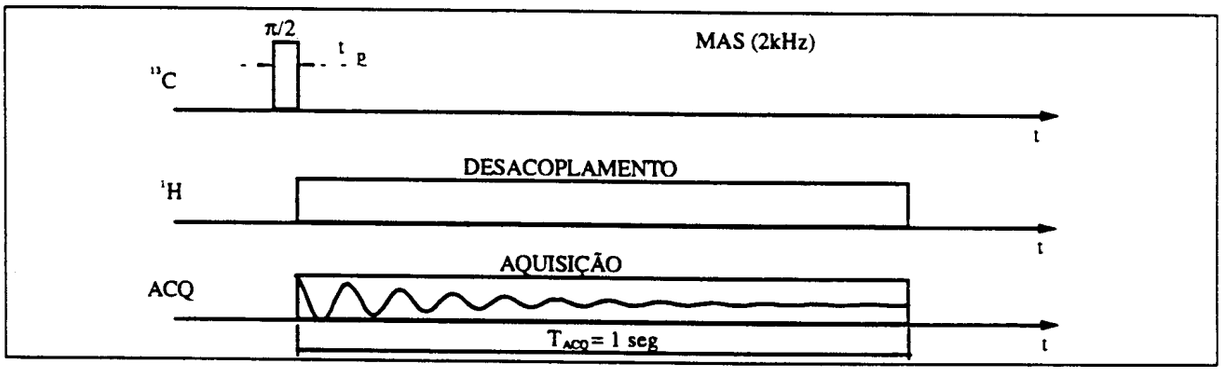

Figura 5.2: Experimento utilizado para levantar a curva de calibração do canal de baixa frequência da sonda Doty (excitação do sistema de ^{13}C).

Para vários valores de potência de RF de excitação do sistema de ^{13}C (B_1 , pulso $\pi/2$), e mantendo a potência de desacoplamento (B_2) e a frequência de rotação da amostra constantes, realizamos o experimento ilustrado na figura 5.2.

Para cada valor de potência utilizado, determinamos a largura de pulso (tp) necessária para que a magnetização seja deslocada de $\beta = \pi/2$ (na verdade, determinamos a largura de pulso necessária para se aplicar um pulso π, que é muito mais fácil de se determinar, e dividimos o valor encontrado por dois, pois supomos que B_1 é constante durante sua aplicação).

Como sabemos que:

$$\beta = \gamma \int_0^{t_p} B_1 dt \quad \text{e} \quad \text{para } B_1 = \underline{cte}, \qquad \beta = \gamma . B_1 . t_p$$

e para o nosso caso : $\beta = \pi/2$ então: $B_1 = \dfrac{\pi}{2.\gamma.t_p}$

como $\gamma_C = 6726 \dfrac{rad}{s.G}$, então temos que :

$$B_{1C} = \frac{233.5}{t_p(\mu s)}[Gauss] \qquad \text{Eq(5.1)}$$

Assim, determinamos a correspondência entre a potência utilizada no canal de baixa frequência (excitação do sistema de ^{13}C), a largura de pulso necessária para obtermos $\beta=\pi/2$ e a intensidade do campo B_{1C} efetivamente gerado, tabela 5.1.

Potência ^{13}C (W)	tp (μs), para $\beta=\pi/2$	B_{1C} (Gauss)
55	7.5	31
47	8.4	28
24.5	11.4	20.5
12	15.8	14.8
5.7	22.5	10.4
2.8	32.7	7.1

Tabela 5.1: Correspondência entre a potência aplicada ao canal de baixa frequência ("C), a largura de pulso necessária para obter $\beta=\pi/2$ e o campo de RF (B_{1c}) gerado.

A partir destes dados, levantamos a curva B_{1C} x Potência, que ilustra o comportamento do canal de baixa frequência da sonda de RMN Doty, figura 5.3.

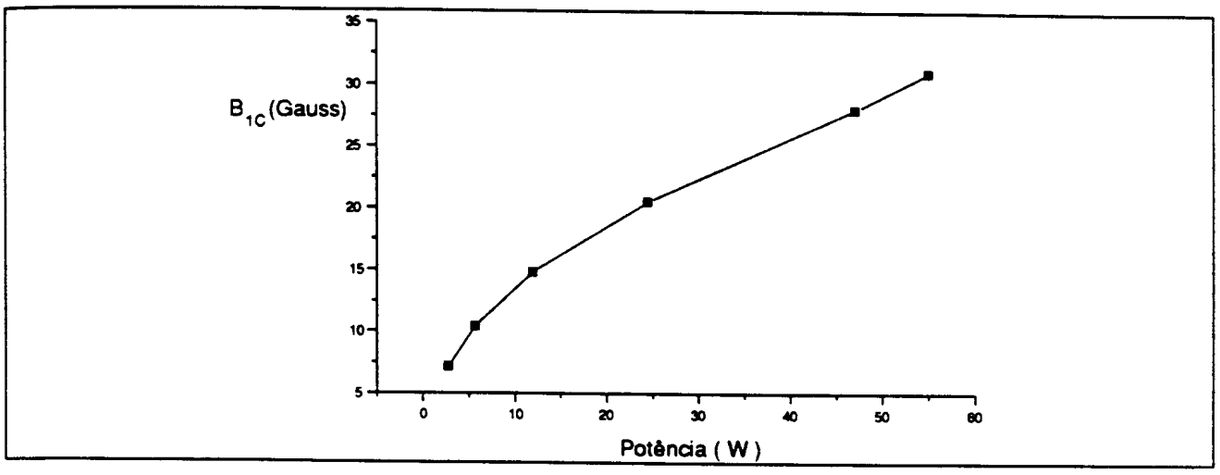

Figura 5.3: Curva de calibração da intensidade do campo gerado pela sonda no canal de baixa frequência (^{13}C) e a potência de RF aplicada a este canal, para a sonda Doty.

5.2.2 - Calibração do sistema de alta frequência (utilizando ^1H)

Para conhecermos a intensidade do campo B_2 que iremos utilizar nos experimentos de desacoplamento em banda larga, fizemos uma medida indireta desta intensidade.

Para valores distintos da potência de RF de excitação do ^1H (pulso $\pi/2$), realizamos o experimento de polarização cruzada, figura 5.4, e avaliamos a largura do pulso através do sinal de ^{13}C, pois se desejássemos medir diretamente o sinal de ^1H para determinar o pulso , teríamos que mudar as conexões de nosso sistema.

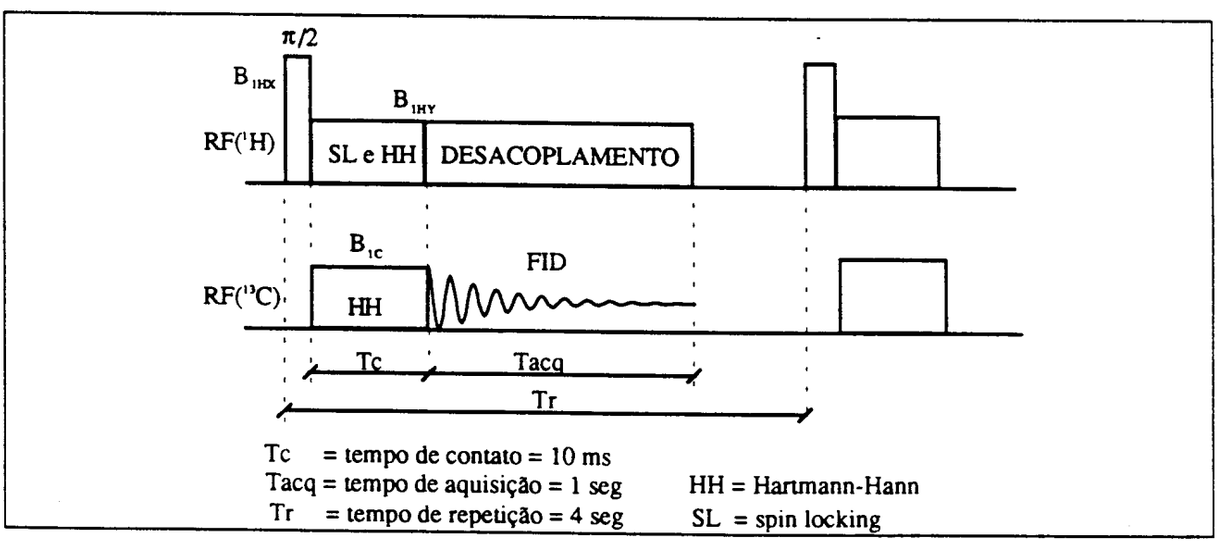

Figura 5.4 : Experimento de polarização cruzada utilizado para levantar a curva de calibração do canal de alta frequência da sonda Doty (excitação do sistema de ^1H).

Para cada valor de potência utilizado, determinamos a largura de pulso (tp) necessária para que a magnetização seja deslocada de $\beta = \pi/2$ (na verdade, novamente determinamos a largura de pulso necessária para se aplicar um pulso π, que é muito mais fácil de se determinar, e dividimos o valor encontrado por dois, pois supomos que B_{1H} é constante durante sua aplicação).

De modo análogo ao sistema de baixa frequência, para o sistema de alta frequência (HF, excitação dos núcleos de ^1H) temos que:

$$\beta = \gamma \int_0^{t_p} B_1 dt \qquad \text{e, para } B_1 = \underline{cte}\,, \quad \beta = \gamma . B_1 . t_p$$

e para o caso : $\beta = \pi/2$ então: $B_1 = \dfrac{\pi}{2.\gamma.t_p}$

como $\gamma_H = 26751 \dfrac{rad}{s.G}$, temos que :

$$B_{1H} = \frac{58.72}{t_p(\mu s)}[Gauss] \qquad \text{Eq(5.2)}$$

Assim, para cada nível de potência aplicada no canal de alta frequência da sonda Doty, determinamos a intensidade do campo B_{1H} correspondente, tabela 5.2.

Potência (W)	tp (μs)	B_{1H} (Gauss)
35	4.2	14
20	4.7	12.5
17	5.0	11.7
12.5	6.3	9.3
8.8	8.5	6.9
4.0	12	4.9
2.0	16	3.7
1.0	21	2.8

Tabela 5.2 : Correspondência entre a potência de RF aplicada ao canal de alta frequência (^1H), a largura de pulso (tp) necessária para conseguir $\beta = \pi/2$ sobre o sistema de ^1H, e a intensidade do campo de RF (B_{1H}) gerado.

A partir destes dados, levantamos a curva B_{1H} x Potência, que ilustra o comportamento do canal de alta frequência da sonda de RMN Doty, figura 5.5:

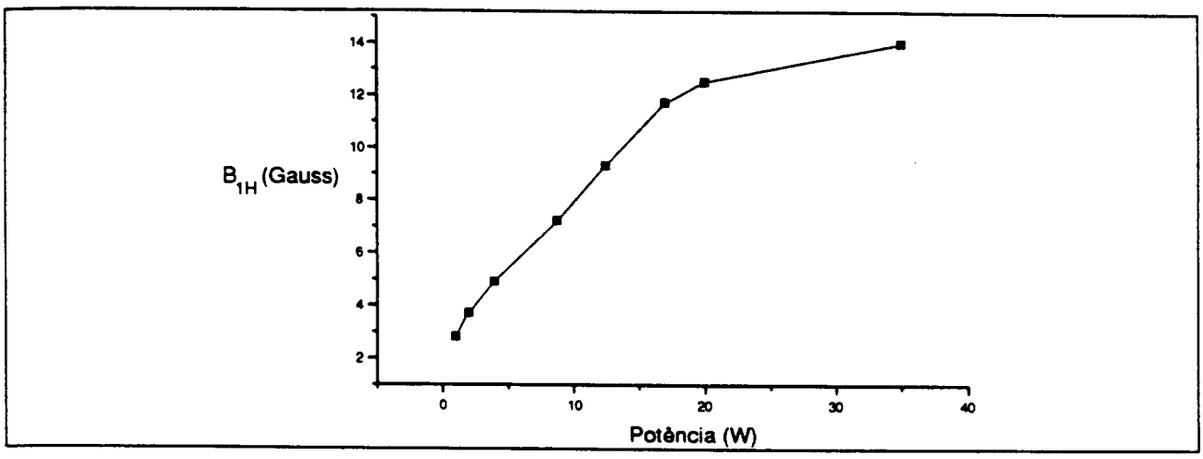

Figura 5.5: Curva de calibração da intensidade do campo gerado pela sonda no canal de alta frequência (^{1}H) e a potência de RF aplicada a este canal.

Para determinarmos com precisão qual é a frequência de desacoplamento que proporciona o melhor resultado, ou seja, a frequência que, no modo CW, consegue desacoplar um número maior de núcleos de ^{1}H, realizamos um experimento como o ilustrado na figura 5.2 e, para uma intensidade de campo de desacoplamento bem baixa (B_{2H} = 2.8 Gauss, procuramos a frequência que proporcionava a menor largura de linha. A frequência encontrada, que chamaremos *frequência central de desacoplamento*, vale: f_{DEC}= *84878800 Hz*.

Para avaliarmos a importância da intensidade do campo de RF de desacoplamento, realizamos medidas utilizando o desacoplamento simples, CW (figura 5.6), para cada um dos níveis indicados na tabela 5.1.

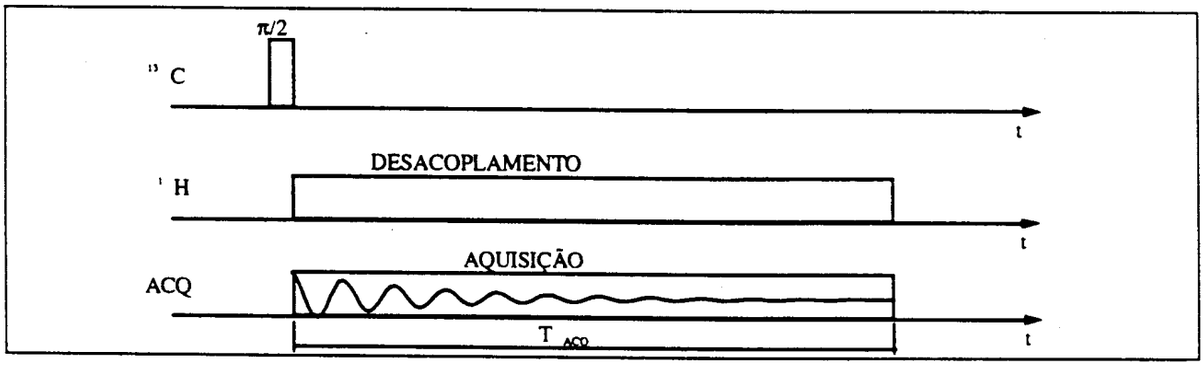

FIGURA 5.6 : Sequência de pulsos de um experimento que utiliza desacoplamento simples (CW) enquanto se deseja medir ^{13}C (pulso π/2). Realiza-se o desacoplamento do ^{1}H com um sinal de frequência constante durante toda a aquisição do sinal (ACQ).

Utilizando rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) na frequência de 2kHz, para cada intensidade da potência de desacoplamento variamos

o valor da frequência de desacoplamento desde 84863800Hz até 84893800Hz, em passos de 1kHz, ou seja, numa faixa de 30kHz em torno da frequência central de desacoplamento, f_{DEC}= 84878800Hz. Para cada valor de frequência e intensidade de B_2, ou seja, para cada ponto da curva, foram realizadas 20 repetições do experimento (20 médias), figura 5.7.

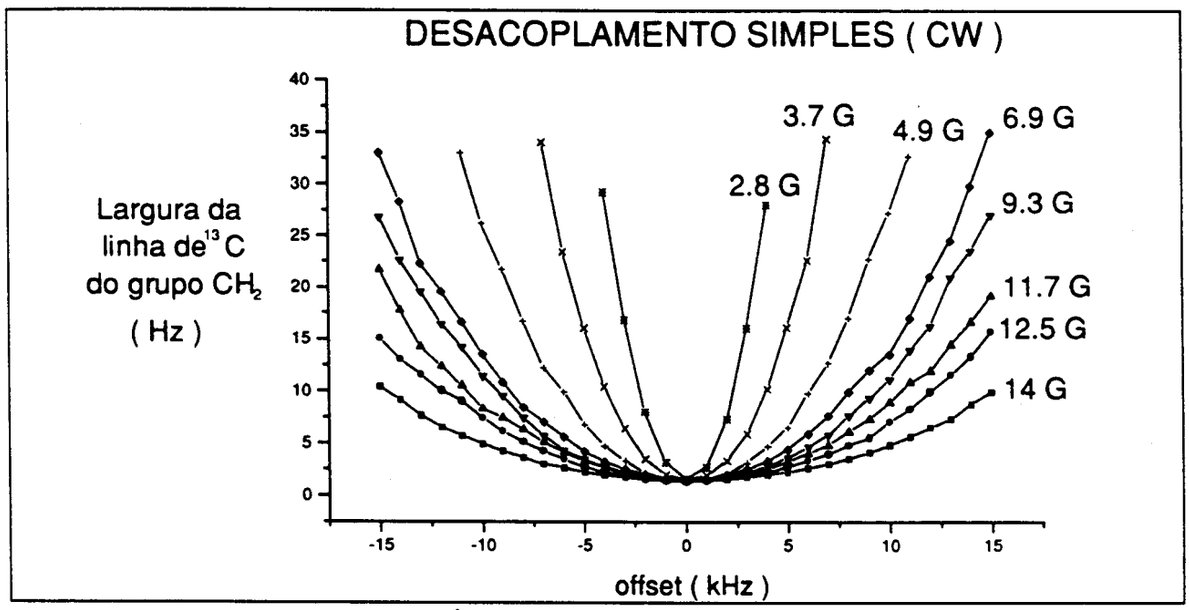

Figura 5.7 : Medida da largura da linha de "C do grupo CH_2 do adamantano, para diferentes intensidades do campo de desacoplamento (utilizando-se o modo CW), em um "offset" de 30kHz em torno da frequência central de desacoplamento.

5.3 - Resultados Experimentais das Técnicas de DBL

Realizamos diversos experimentos variando o método utilizado no desacoplamento, a frequência de "clock" utilizada, e a intensidade do campo B_2 de desacoplamento. Como vimos no item anterior, a intensidade do campo B_2 (potência do desacoplamento) é um fator fundamental para que possamos fazer qualquer comparação entre a eficiência de cada um dos diferentes métodos. Por isso, repetimos todos os experimentos para quatro níveis de potência distintos, 20W, 35W, 8.8W e 2W, que correspondem a B_2=12.5Gauss, B_2=14Gauss, B_2=6.9Gauss e B_2=3.7Gauss, respectivamente.

Para todos os experimentos realizados, utilizamos os seguintes parâmetros experimentais:

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

- rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) na frequência de 2kHz;
- intensidade do campo aplicado sobre o sistema de ^{13}C: 31 Gauss (55W);
- largura do pulso aplicado sobre o sistema de ^{13}C: 7.5μs;
- frequência de excitação do sistema de ^{13}C: 21343480Hz;
- número de pontos da aquisição: 2048;
- intervalo de amostragem: 0.0005 segundos;
- tempo de aquisição (e de desacoplamento): 1.02 segundos;
- tempo de espera ("last delay"): 2 segundos;
- duração do experimento: 3.02 segundos;
- frequência de corte dos filtros analógicos: 1kHz;
- número de aquisições ("scans"): 20.

Repetimos este experimento para:

- cada método de DBL implementado;
- cada intensidade de campo de desacoplamento: B_2=14Gauss, B_2=12.5Gauss, B_2=6.9Gauss e B_2=3.7Gauss (35W, 20W, 8.8W e 2W, respectivamente);
- cada frequência de desacoplamento, variando-a desde 84863800Hz até 84893800Hz, em passos de 1kHz, ou seja, numa faixa de 30kHz em torno da frequência central de desacoplamento, f_{DEC}= 84878800Hz.

Além disso, para todos os experimentos que realizamos neste trabalho, monitoramos a potência de desacoplamento durante todas as medidas, para garantirmos que a potência não variou no decorrer do experimento. Além disso, para garantir uma boa sintonia, sintonizamos a sonda com a aplicação da potência de trabalho, através do método de sintonia por reflexão de potência descrito no Capítulo 3 desta dissertação.

As medidas da largura da linha do grupo CH_2 obedeceram o seguinte procedimento (realizado no "software" MacNMR):

- aquisição do FID;

- correção da linha de base;
- aumento do número de pontos (completando com zeros);
- FFT;
- ajuste da fase da parte real do espectro;
- seleção da linha do grupo CH_2 e medição da largura de linha à meia altura pela aproximação à linha Lorentziana.

A seguir, analizaremos os resultados obtidos tendo como parâmetro as larguras de linha obtidas dentro do "offset" estipulado, para cada nível de potência de desacoplamento (P_{DEC}) utilizado. Ao final, faremos comparações entre os melhores resultados que cada técnica de DBL proporcionou.

5.3.1 - B_2 = 12.5 Gauss (P_{DEC} = 20W)

5.3.1.1 - "Noise Modulation" para B_2 = 12.5 Gauss

Para determinarmos qual a frequência de "clock" (f_{CK}) para a qual o método de DBL denominado "Noise Modulation" apresenta os melhores resultados, repetimos o experimento para 9 valores diferentes de f_{CK}.

Os valores obtidos para a largura da linha do ^{13}C do grupo CH_2 do adamantano, estão representados na figura 5.8.

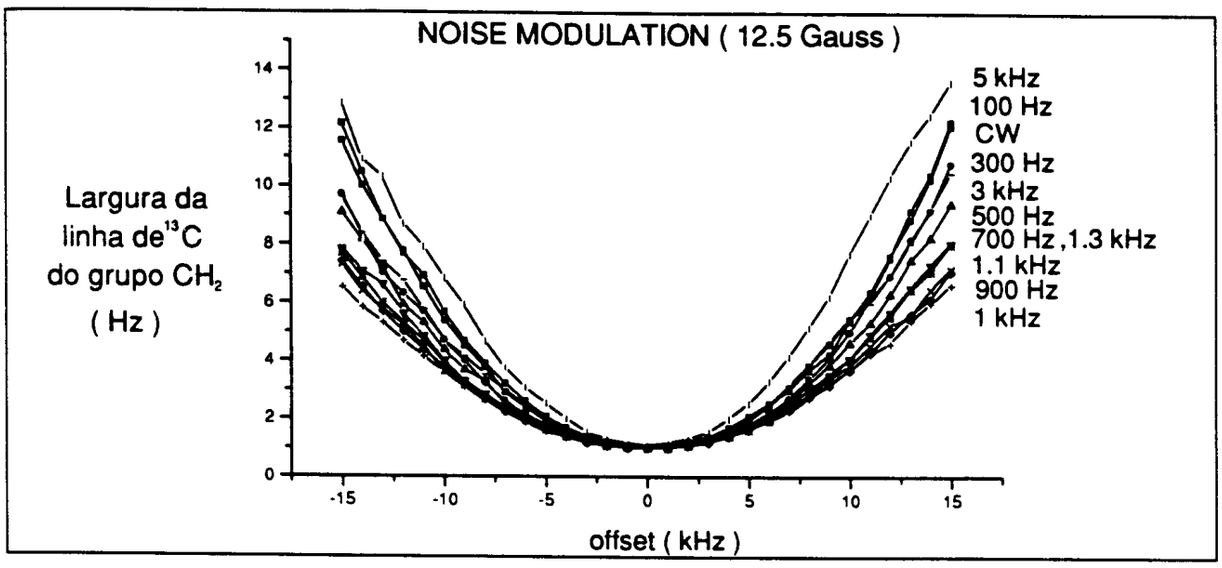

Figura 5.8 : Largura da linha de "C do grupo CH_2 do adamantano, em função do offset de frequência, para diferentes valores de f_{CK} do "Noise Modulation"; valores comparados com o desacoplamento simples, CW, todos com B_2 = 12.5Gauss .

Podemos perceber que os melhores resultados ocorreram para f_{CK} = 1kHz. Para facilitar a visualização destes resultados, dividimos o gráfico acima em dois, um para $f_{CK} \leq$ 1kHz, figura 5.9 e outro para $f_{CK} \geq$ 1kHz , figura 5.10.

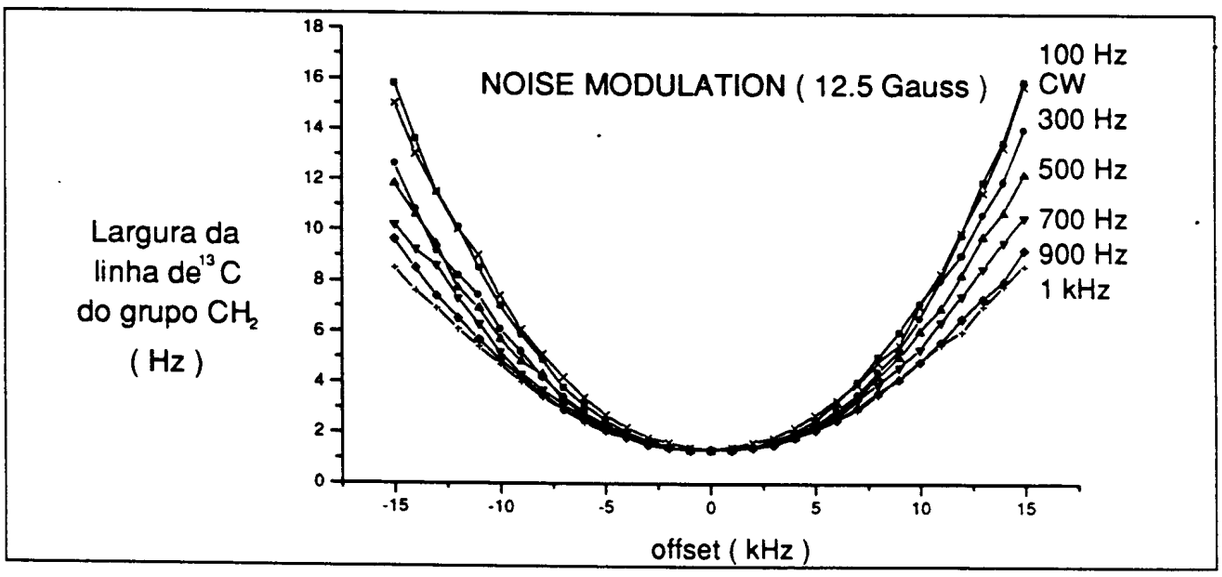

Figura 5.9 : Eficência do "Noise Modulation", para valores de $f_{CK} \leq$ 1kHz, para a potência de B_2=12.5Gauss . Note-se que o melhor resultado foi obtido para f_{CK} = 1kHz (menores larguras de linha).

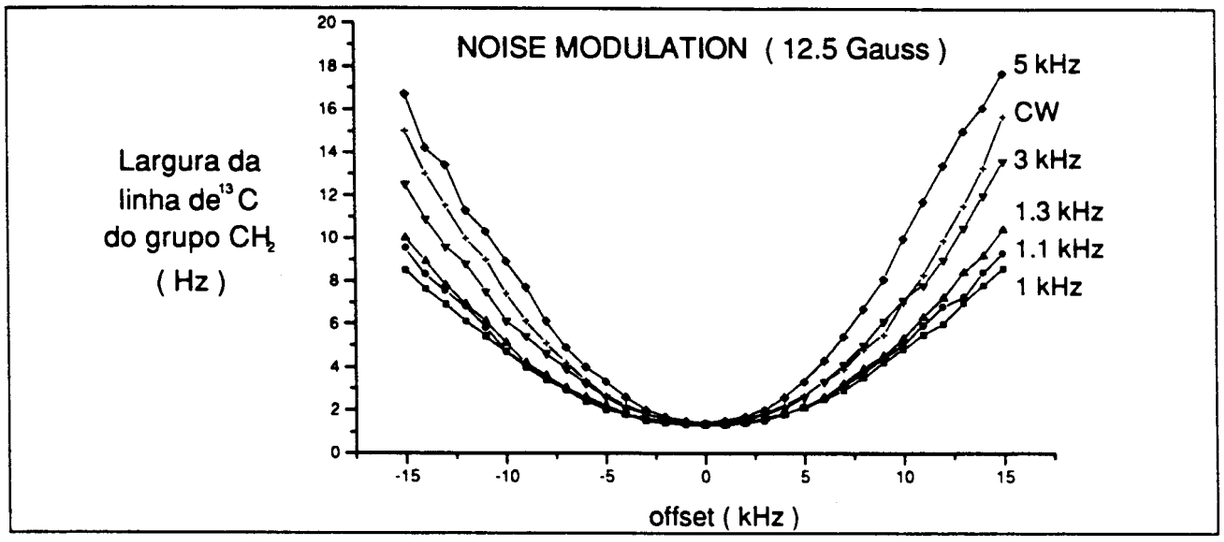

Figura 5.10: Eficência do "Noise Modulation", para valores de $f_{CK} \geq$ 1kHz, para a potência de B_2=12.5Gauss . Note-se que o melhor resultado foi obtido para f_{CK} = 1kHz.

Como pudemos observar, a frequência f_{CK}= 1kHz apresentou os melhores resultados. Entretanto, podemos notar também que *para quase todas as frequências utilizadas a eficiência do DBL "Noise Modulation" foi superior à do desacoplamento simples, CW*, comprovando, assim, a eficiência desse método de DBL.

Para ilustrar a determinação da melhor f_{CK}, calculamos a largura média da linha observada, para os 31 pontos que compõem cada curva, figura 5.11.

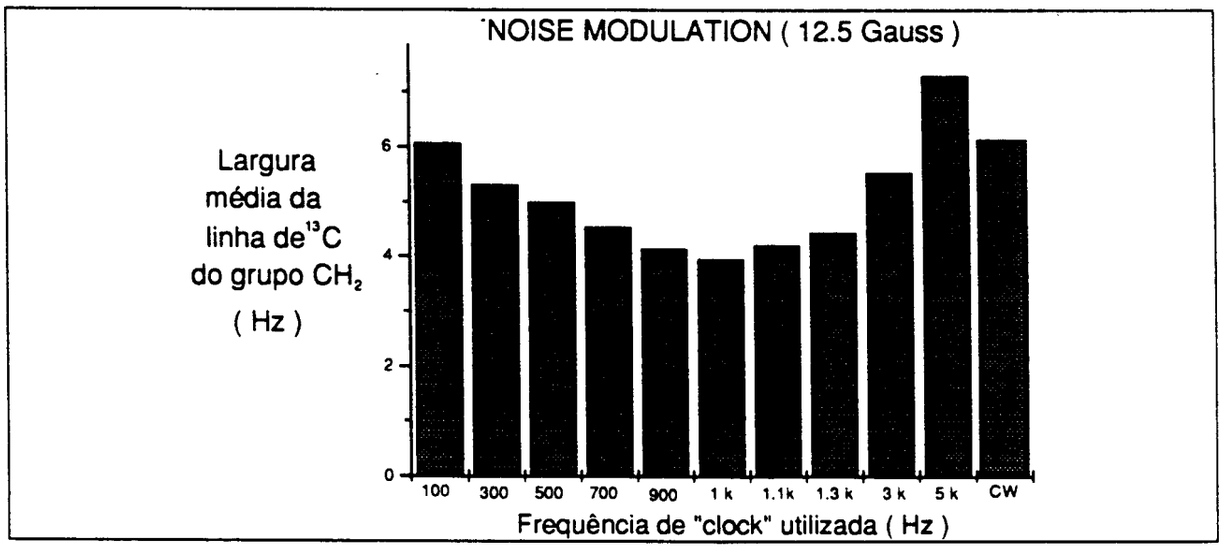

Figura 5.11: Largura média da linha de "C do grupo CH_2 do adamantano, para as diferentes frequências de "clock"(f_{CK}) utilizadas na execução do método "Noise Modulation" , para B_2=12.5Gauss.

Assim, pudemos observar que a técnica de DBL "Noise Modulation", para uma intensidade de B_2=12.5 Gauss, é mais eficaz que o desacoplamento simples (CW) e apresenta seus melhores resultados para f_{CK}= 1kHz.

5.3.1.2 - "Square-wave Modulation" para B_2 = 12.5 Gauss

Para o método DBL "Square-wave Modulation", realizamos os mesmos experimentos que para o "Noise Modulation". Monitoramos a potência durante todo o experimento, mantendo-a constante. O nosso objetivo era determinar qual a frequência ótima para este método de DBL, e se este método era melhor ou pior do que o desacoplamento simples (CW) ou que o "Noise Modulation". Na verdade, não esperávamos que este método fosse superior ao anterior, mas sua eficiência nos surpreendeu, figura 5.12.

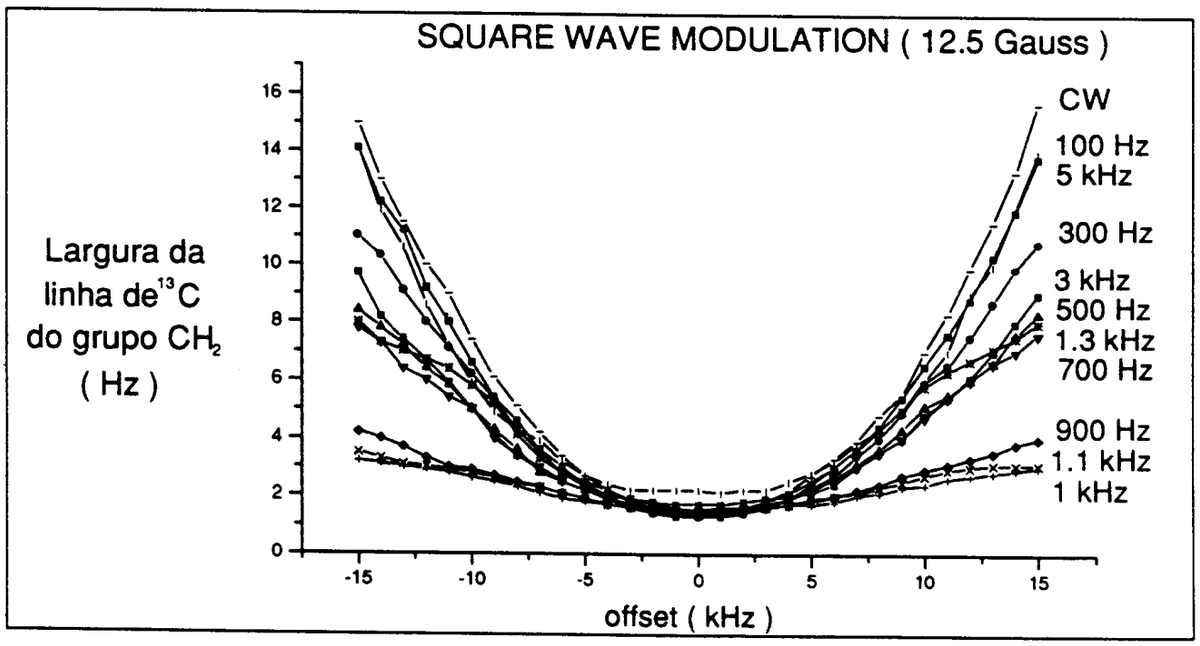

Figura 5.02: Resultados experimentais para o DBL "Square-wave Modulation", para uma potência de 20W (B_2=12.5 Gauss). Podemos notar que para todas as frequências de modulação, este método de DBL foi superior ao desacoplamento simples (CW).

Assim como no caso do "Noise Modulation", a frequência de modulação que apresentou melhores resultados foi 1kHz. Para facilitar a análise dos resultados, dividimos as curvas em dois grupos: um para f ≤ 1kHz, figura 5.13, e outro para f ≥ 1kHz, figura 5.14.

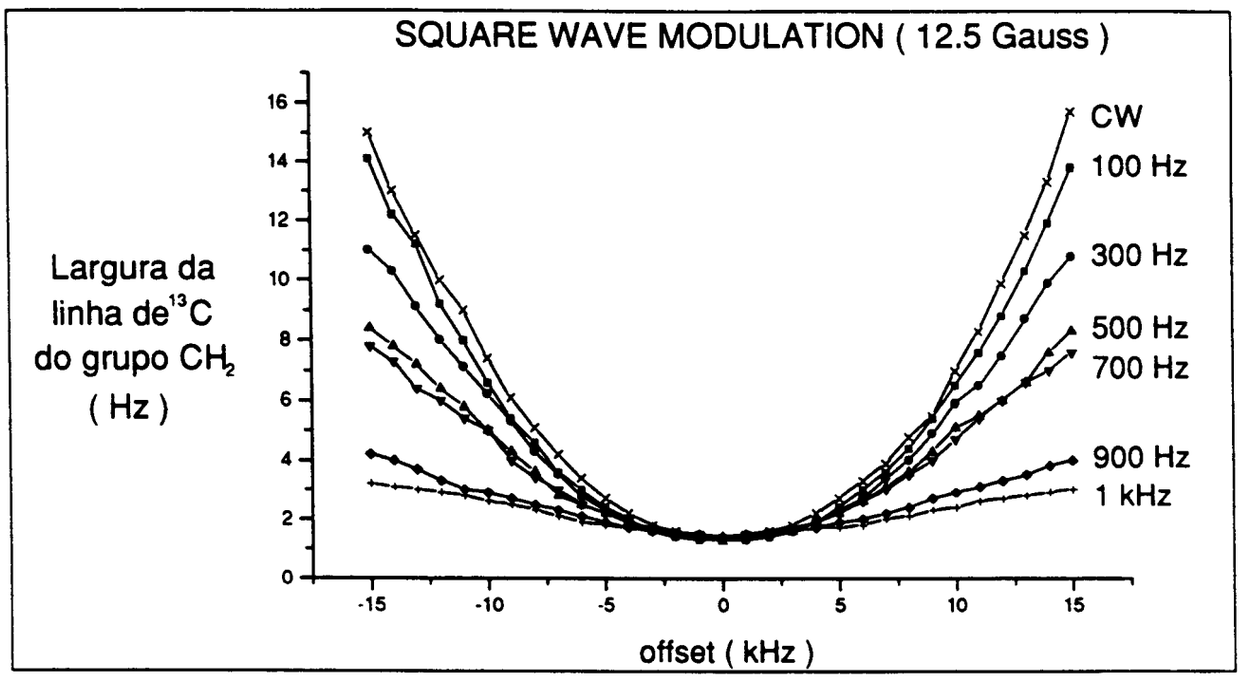

Figura 5.13: Resultados para o DBL "Square-wave Modulation", para $f_{CK} \leq$ 1kHz.

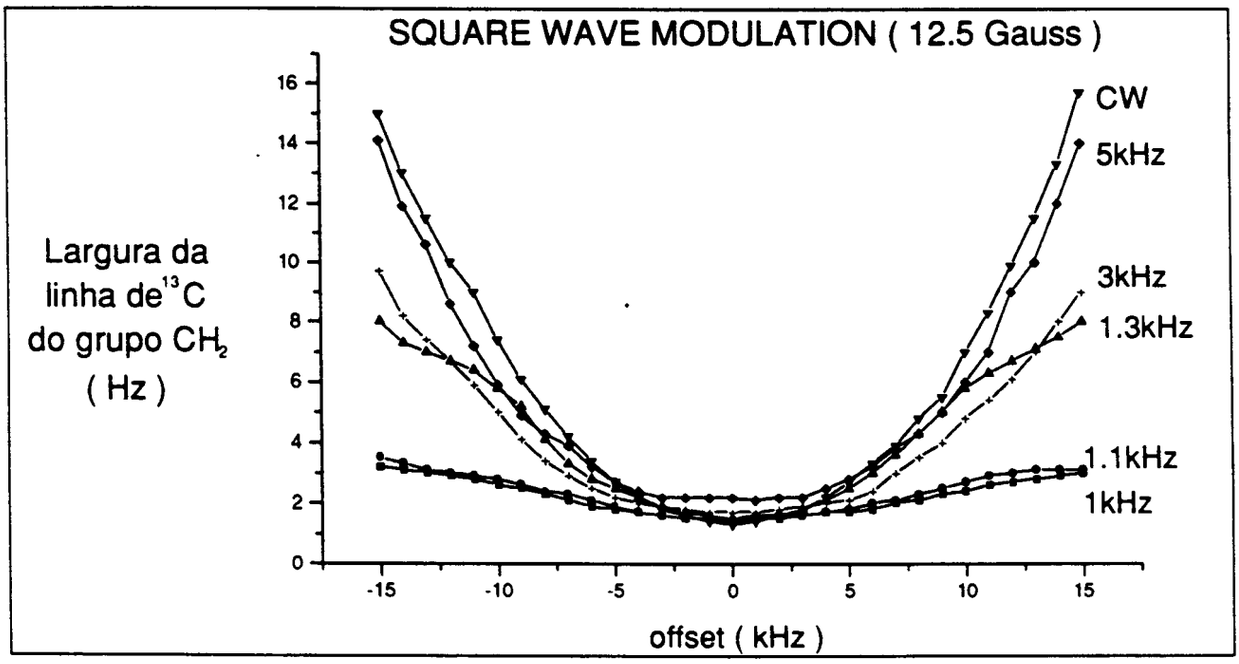

Figura 5.14: Resultados obtidos para o DBL "Square-wave Modulation", para $f_{CK} \geq$ 1kHz.

Como podemos ver nas curvas das figuras 5.13 e 5.14, para a frequência f_{CK} = 1kHz foram obtidos os melhores resultados. Devemos notar a grande diferença entre a eficiência desse método de DBL e do modo CW. Para ilustrar ainda melhor

os resultados obtidos, calculamos a largura média da linha de ^{13}C do grupo CH_2 , para os 31 pontos que compõem cada curva, figura 5.15.

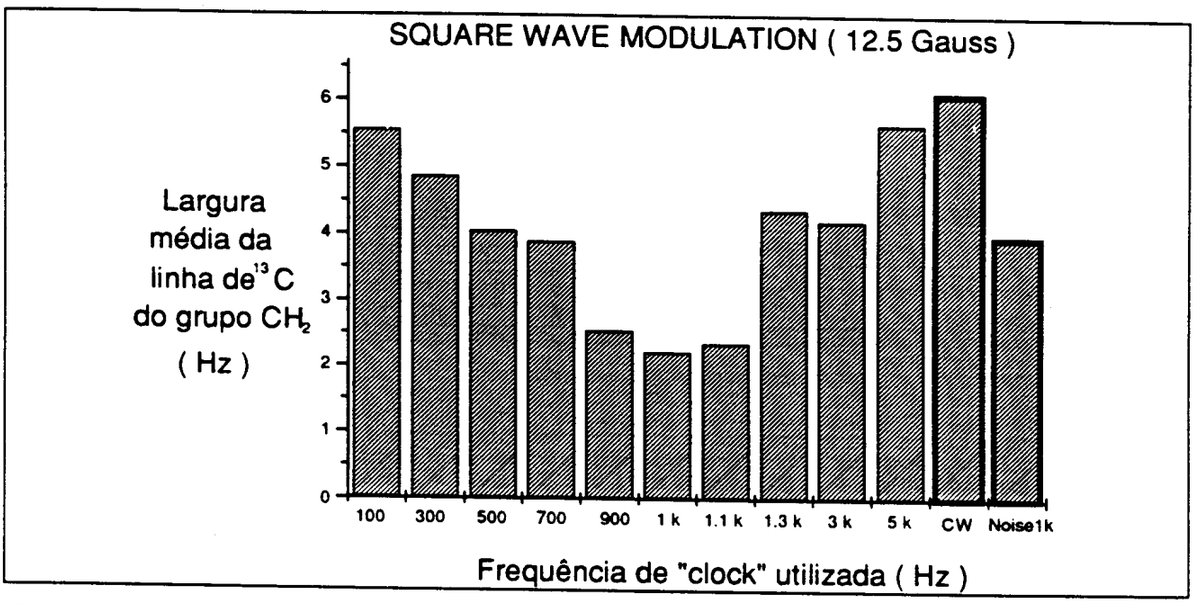

Figura 5.15 : Ilustração da eficiência do "Square-wave Modulation", para as diferentes frequências de modulação. Comparação com o "Noise Modulation" de 1kHz (melhor caso) e com o CW.

5.3.1.3 - Sequência MLEV-64 para B_2 = 12.5 Gauss

Para podermos utilizar a sequência de pulsos compostos MLEV-64, devemos ajustar a largura do pulso $\pi/2$ para a potência que desejamos utilizar, para estabelecermos o intervalo de contagem do dispositivo gerador de sequências (o Ldec(as)).

Utilizando a polarização cruzada, determinamos que para B_2=12.5Gauss, a largura do pulso $\pi/2$ sobre o sistema de ^1H deveria ter uma duração de 4.7μs.

Todavia, utilizando esta largura de pulso (4.7μs), o desempenho da sequência MLEV-64 foi muito ruim, bem pior que o desacoplamento simples (CW), figura 5.16.

Assim, para ajustar uma largura de pulso mais apropriada, procedemos da seguinte maneira: para cada largura de pulso realizamos o experimento utilizando a própria frequência central de desacoplamento (f_{DEC}= 84878800Hz, "offset" = 0), e medimos a largura da linha. Os resultados foram surpreendentes e estão mostrados na tabela 5.3.

tp (us)	4	5	6	7	8	9	9.5	10	10.5	11	12	13	14	15
Largura de linha (Hz)	22	17	7.2	6.8	6.0	4.1	3.4	2.2	2.2	3.0	3.2	6.8	7.0	9.8

Tabela 5.3: Para cada valor de duração de pulso, medimos a largura da linha de "C do grupo CH_2 , para um "offset" nulo (f_{DEC} = frequência central de desacoplamento = 84878800Hz).

Logo, resolvemos utilizar 10μs de largura de pulso e obtivemos um resultado muito superior que o anterior (obtido com tp = 4.7μs), sendo também muito superior que o modo CW de desacoplamento, figura 5.16.

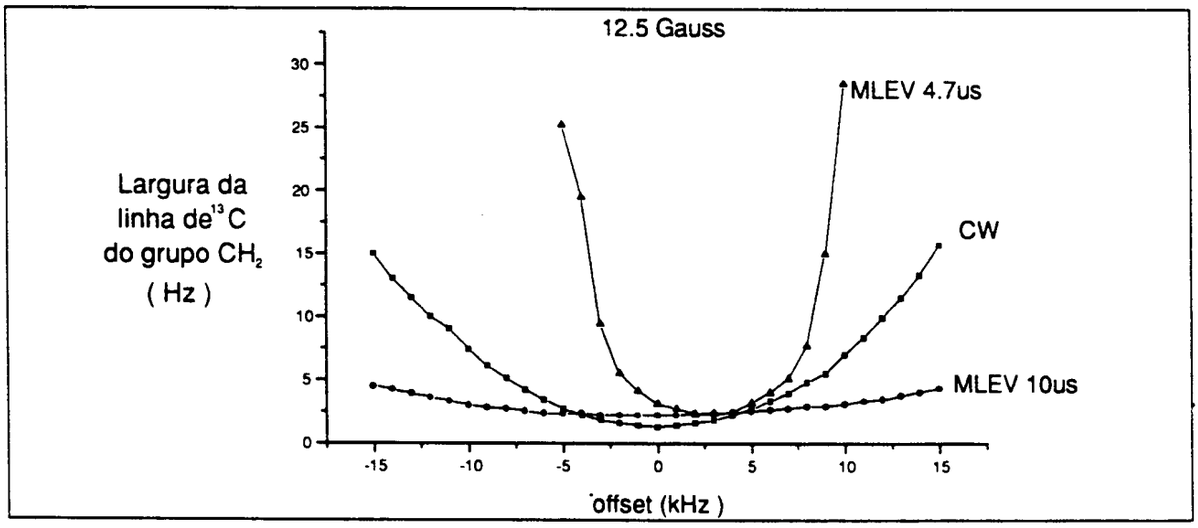

Figura 5.16: Resultados experimentais que comprovam a importância do ajuste da largura do pulso π/2. O valor 4.7μs foi ajustado pela polarização cruzada; o valor 10μs foi ajustado utilizando-se a própria sequência MLEV-16 com "offset" = 0.

Esta experiência nos ensinou a importância do ajuste da largura de pulso, e como devemos proceder para ajustar a largura de pulso da sequência MLEV-64.

5.3.1.4 - Sequência WALTZ-16 para B_2 = 12.5 Gauss

De modo análogo à sequência MLEV-64, para podermos utilizar a sequência de pulsos compostos WALTZ-16, devemos ajustar a largura do pulso π/2 para a potência que desejamos utilizar, para estabelecermos o intervalo de contagem do dispositivo gerador de sequências (o Ldec(as)).

Como sabemos, através da polarização cruzada determinamos que a largura do pulso $\pi/2$ sobre o sistema de ^1H deveria ter uma duração de 4.7μs, para B_2=12.5Gauss.

Com o objetivo de ajustar uma largura de pulso mais correta, resolvemos utilizar a própria sequência WALTZ-16, e procedemos da seguinte maneira: ajustamos a frequência de desacoplamento para 84878800Hz, ou seja, para um "offset" nulo, e medimos a largura de linha para várias durações de pulso, e montamos a tabela 5.4.

tp (us)	1	2	3	4	4.4	4.7	5	6	7	8	9	10
Largura de linha (Hz)	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

Tabela 5.4: Para cada valor de duração de pulso da sequência WALTZ-16, medimos a largura da linha de ^{13}C do grupo CH_2, para um "offset" nulo.

Os resultados expressos na tabela 5.4 não indicam nenhuma largura de pulso preferencial, assim optamos por repetir o processo utilizando um "offset" de +10kHz na frequência de desacoplamento (f_{DEC} = 84888800Hz), e levantamos os dados da tabela 5.5.

tp (us)	1	2	3	4	4.4	4.7	5	6	7	8	9	10
Largura de linha (Hz)	12	4.9	6.3	2.8	2.8	2.7	7.6	8.7	7.6	7.9	6.8	9.2

Tabela 5.5: Para cada valor de duração de pulso, medimos a largura da linha de ^{13}C do grupo CH_2, para um "offset"= +10kHz (f_{DEC}= 84888800Hz).

Neste caso, os resultados comprovaram a largura de pulso "prevista" pela polarização cruzada, que vale 4.7μs.

Para comprovar se esta largura era a mais apropriada realmente, realizamos experimentos utilizando três valores diferentes de largura de pulso: tp = 4.7μs, tp = 4.4μs e tp = 6μs. Os resultados obtidos estão ilustrados na figura 5.17.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

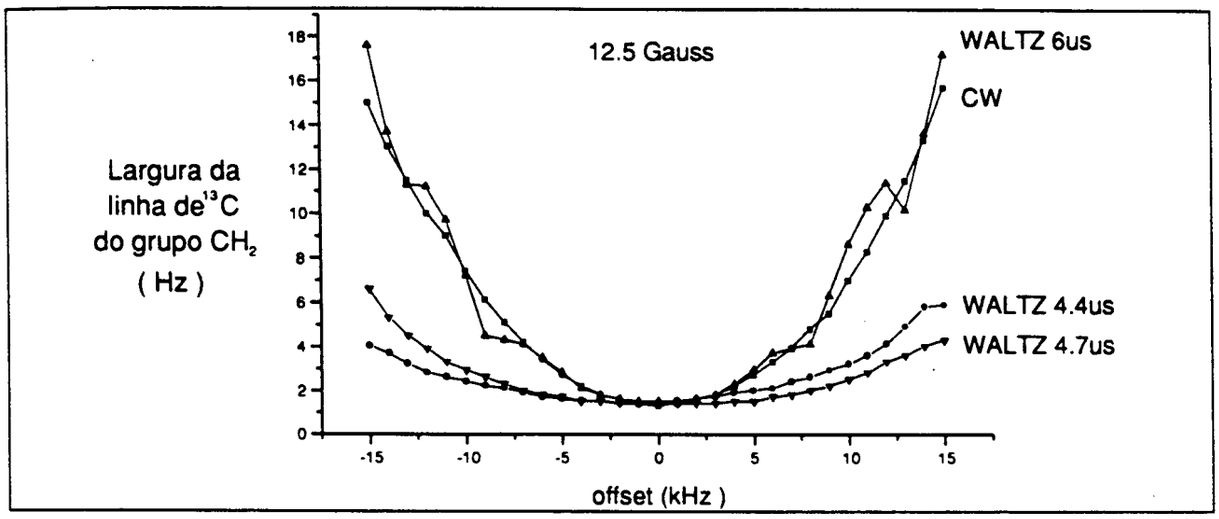

Figura 5.17:.Resultados experimentais que comprovam a importância do ajuste da largura do pulso $\pi/2$ para a utilização da sequência WALTZ-16.

Como podemos observar na figura 5.17, a melhor largura de pulso (4.7μs) coincidiu com a largura de pulso "prevista" pela polarização cruzada; além disso, o desempenho da sequência de DBL WALTZ-16 foi muito superior ao desacoplamento CW.

Além disso, pudemos perceber que o ajuste da largura de pulso é um fator de fundamental importância para o bom desempenho das sequências de pulsos compostos, merecendo, portanto, um ajuste bastante cuidadoso.

5.3.1.5 - Melhores resultados obtidos para B_2 = 12.5 Gauss

A fim de compararmos os diferentes métodos de desacoplamento, juntamos, numa só figura, o melhor resultado obtido para cada método, para a intensidade de B_2= 12.5 Gauss (20W), figura 5.18

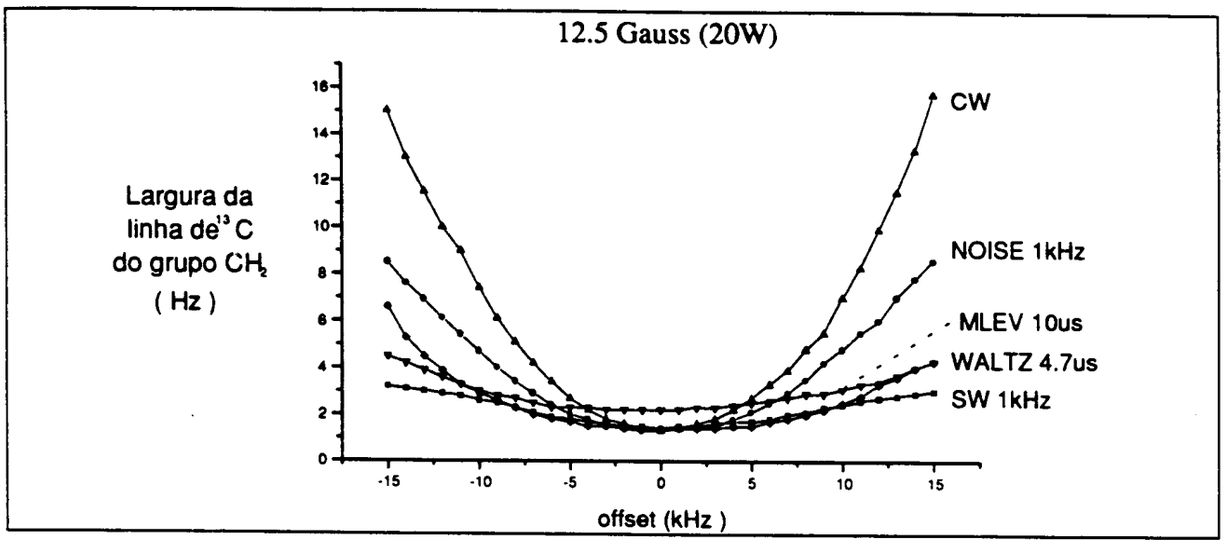

Figura 5.18: Melhores resultados obtidos para B_2 = 12.5 Gauss, para cada tipo de DBL.

Como pudemos ver, os melhores resultados foram obtidos para a técnica de DBL "Square-wave Modulation" com f_{CK} = 1kHz, que, surpreendentemente, apresentou a menor largura de linha durante todo o intervalo de "offset".

Para ilustrar de outra forma a superioridade da técnica "Square-wave Modulation" (SW), calculamos a largura de linha média para cada técnica, para os 31 pontos de que é composta cada curva, figura 5.19.

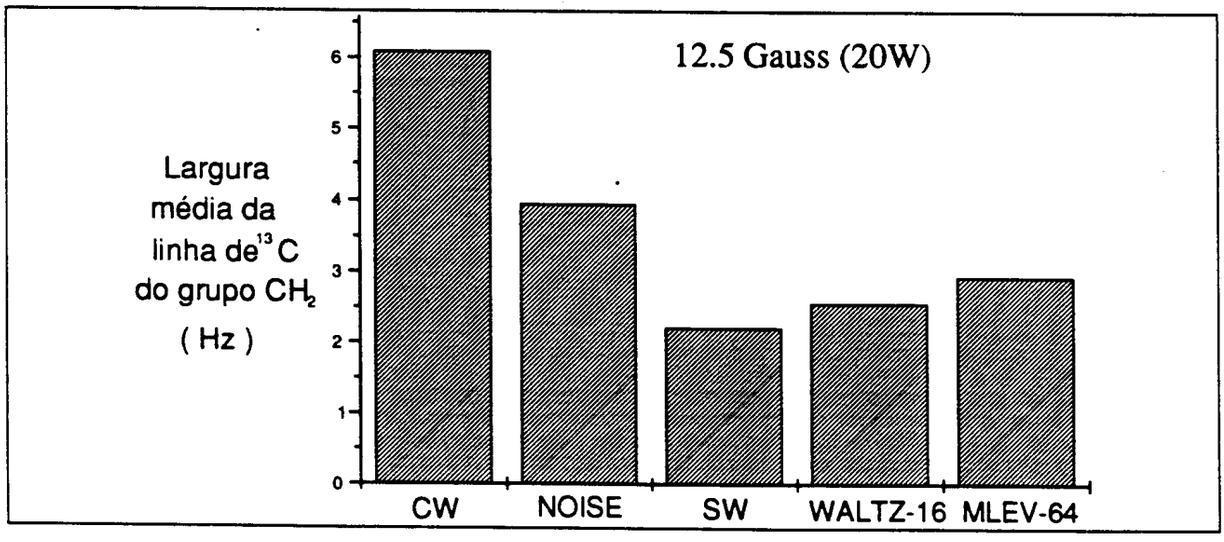

Figura 5.19 : Largura de linha média para os melhores casos de cada tipo de DBL, para B_2= 12.5 Gauss.

Como podemos observar nas figuras 5.18 e 5.19, o método de DBL "Square-wave Modulation" (SW) com f_{CK}=1kHz, mostrou-se muito superior ao "Noise Modulation" de 1kHz e também ao modo CW; mostrou-se também

ligeiramente superior à WALTZ-16 e à MLEV-64 para esta intensidade de campo de desacoplamento (B_2=12.5 Gauss).

Para continuarmos nossa avaliação, vamos agora observar o desempenho destas técnicas de DBL para a intensidade de campo de 14Gauss (35W).

5.3.2 - B_2 = 14 Gauss (P_{DEC} = 35W)

A fim de continuarmos nossa avaliação sobre o desempenho das técnicas de DBL desenvolvidas, repetimos as mesmas experiências para uma potência de desacoplamento maior, P_{DEC} = 35W, que corresponde, no nosso equipamento, a um campo B_2 = 14 Gauss.

Como as técnicas de DBL "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation" não requerem ajuste nenhum (uma vez que já determinamos a frequência de "clock" para seu melhor desempenho , f_{CK}=1kHz), sua utilização é direta.

Todavia, como mudamos a potência de desacoplamento, e consequentemente a intensidade do campo de RF de desacoplamento, B_2 , devemos ajustar novamente a largura dos pulsos das sequências MLEV-64 e WALTZ-16, antes de utilizá-las.

5.3.2.1 - Ajuste das larguras dos pulsos para MLEV-64 e WALTZ-16

MLEV-64

Para ajustarmos a largura de pulso da sequência MLEV-64, procedemos de modo análogo ao descrito anteriormente.

Através do experimento de polarização cruzada, determinamos que o pulso $\pi/2$ sobre o sistema de ^1H deve ter a duração de 4.2μs para uma intensidade de campo B_2 = 14Gauss.

Como no caso anterior (B_2 = 12.5 Gauss) a largura de pulso "prevista" pela polarização cruzada não funcionou para a sequência MLEV-64, resolvemos utilizar a própria sequência para determinar a largura de pulso a ser utilizada.

Para um "offset" = 0 na frequência de desacoplamento, variamos a largura dos pulsos da sequência MLEV-64 e medimos a largura de linha de ^{13}C do grupo CH_2 correspondente, tabela 5.6.

tp (us)	3.4	4	6	7	8	9	10
Largura de linha (Hz)	7.3	4.1	3.4	2.4	2.0	2.5	3.0

Tabela 5.6: Ajuste da largura de pulso da sequência MLEV-64, através de medidas variando-se a largura de pulso para um "offset" nulo na frequência de desacoplamento.

Novamente, o melhor valor obtido para a largura de pulso da sequência MLEV-64 (tp = 8μs) é bem diferente do valor "previsto" pela polarização cruzada (tp = 4.2μs). Em nosso experimento, utilizamos a largura de pulso tp = 8μs para a sequência MLEV-64.

WALTZ-16

De modo análogo ao caso anterior, para a sequência WALTZ-16, determinamos a largura de pulso utilizando a própria sequência, variando a largura de pulso e medindo a largura de linha correspondente, para um "offset" de +10kHz em relação à frequência central de desacoplamento, tabela 5.7.

tp (us)	3.4	3.8	4.0	4.2	5.0
Largura de linha (Hz)	3.0	2.8	3.1	3.3	4.2

Tabela 5.7: Determinação da largura de pulso para a sequência WALTZ-16, para um "offset"de +10kHz.

O valor que melhor resultado apresentou foi tp = 3.8μs, que está próxmo ao "previsto" pela polarização cruzada, 4.2μs. Na utilização da sequência WALTZ-16, utilizamos uma largura de pulso tp = 3.8μs.

5.3.2.2 - Resultados obtidos para B_2 = 14 Gauss

A fim de compararmos o desempenho das diferentes técnicas de desacoplamento para B_2 = 14 Gauss (35W), realizamos experimentos com as técnicas de DBL que implementamos, utilizando f_{CK} = 1kHz para as técnicas

"Square-wave Modulation" e "Noise Modulation" , e para as sequências MLEV-64 e WALTZ-16, as larguras de pulso tp = 8μs e tp = 3.8μs, respectivamente.

Da mesma forma que nos experimentos anteriores, realizamos a sintonia da sonda (canal de HF) com aplicação de potência, e monitoramos a potência de RF de desacoplamento, a fim de mantê-la fixa em 35W, durante todos os experimentos. Além disso, repetimos fielmente os demais parâmetros experimentais, como frequência de rotação da amostra, ganho dos amplificadores, intervalos de tempo do experimento, etc..

Os resultados que obtivemos estão ilustrados na figura 5.20.

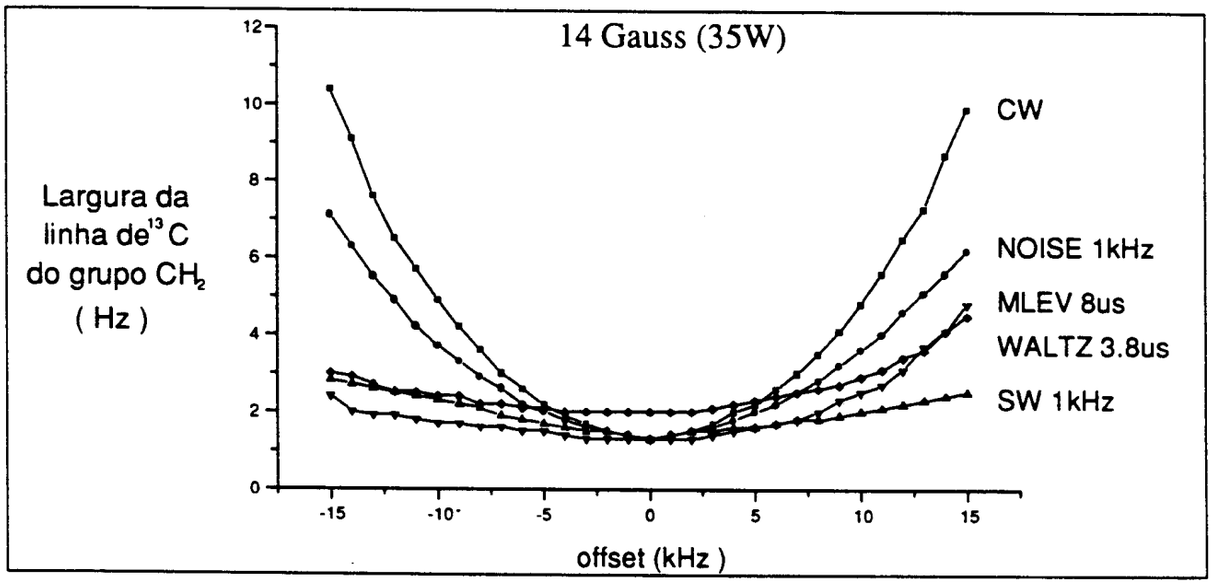

Figura 5.20 : Comparação dos melhores casos de cada técnica de DBL implementada, para B_2=14Gauss.

Novamente, a técnica de DBL "Square-wave Modulation" apresentou os melhores resultados. Na verdade, estes resultados são perfeitamente compatíveis com os obtidos para B_2 = 12.5 Gauss, confirmando os anteriores.

Para ilustrar melhor os resultados obtidos, calculamos a largura de linha média para os 31 pontos de cada curva e montamos o gráfico ilustrado na figura 5.21.

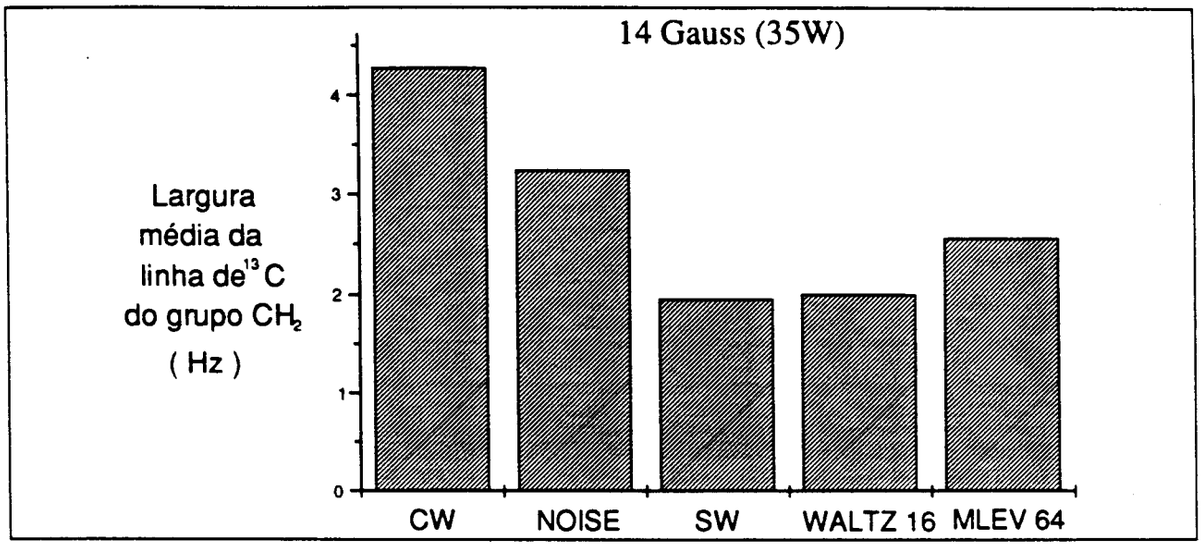

Figura 5.21 : Largura média da linha de "C do grupo CH_2 do adamantano para os métodos de DBL implementados, para o melhor ajuste dos pulsos e utilizando fck=1kHz.

Novamente, como podemos observar, o método DBL "Square-wave Modulation" (utilizando f_{CK} = 1kHz) foi o que apresentou os melhores resultados, superando a todos os demais.

5.3.3 - B_2 = 6.9 Gauss (8.8W)

A fim de continuarmos nossa avaliação sobre o desempenho das técnicas de DBL desenvolvidas, repetimos as mesmas experiências para uma potência menor, 8.8W, que corresponde, no nosso equipamento, a um campo B_2= 6.9 Gauss.

Novamente, utilizamos as técnicas de DBL "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation" empregando f_{CK}=1kHz.

Como mudamos o nível da potência utilizada no desacoplamento, devemos ajustar a largura dos pulsos das sequências MLEV-64 e WALTZ-16, antes de utilizá-las. A largura de pulso "prevista" pela polarização cruzada para B_2=6.9 Gauss é de 8.5μs.

5.3.3.1 - Ajuste das larguras dos pulsos para MLEV-64 e WALTZ-16

MLEV-64

Com a frequência do sintetizador ajustada para 84878800Hz ("offset"=0), medimos a largura de linha para vários valores de largura de pulso para a sequência MLEV-64, tabela 5.8.

tp (us)	5	6	7	8.4	9	10	12	13	14	14.5	15	16	20
Largura de linha (Hz)	46	9	10	42	22	27	10	5.4	1.9	2.0	2.0	2.9	9.6

Tabela 5.8: Ajuste da largura de pulso da sequ6encia MLEV-64 para B_2 = 6.9 Gauss.

Logo, a largura de pulso que apresentou os melhores resultados foi 14μs, que é bem diferente do valor previsto pela polarização cruzada (novamente).

WALTZ-16

Com a frequência do sintetizador ajustada para 84888800Hz ("offset" = +10kHz), variamos a largura de pulso da sequência WALTZ-16 e medimos a largura da linha de ^{13}C do grupo CH_2 , tabela 5.9.

tp (us)	6.0	6.5	6.8	7.0	7.2	7.5	7.7	8.4	9.0
Largura de linha (Hz)	17	18	17	11.6	11.8	11.7	12.5	16.2	20

Tabela 5.9: Determinação da largura de pulso para a sequência WALTZ-16, com "offset" = +10kHz, para B_2= 6.9 Gauss (8.8W).

A largura de pulso que apresentou o melhor resultado foi tp = 7μs, a qual utilizamos em nossos experimentos.

5.3.3.2 - Resultados obtidos para B_2 = 6.9 Gauss

A fim de compararmos o desempenho dos diferentes métodos de desacoplamento para B_2 = 6.9 Gauss (8.8W), realizamos experimentos com as

técnicas de DBL que implementamos, utilizando para as técnicas "Square-wave Modulation" (SW) e "Noise Modulation" f_{CK} = 1kHz, e para as sequências MLEV-64 e WALTZ-16, as larguras de pulsos de 14μs e 7μs, respectivamente.

Da mesma forma que nos experimentos anteriores, monitoramos a potência de RF de desacoplamento a fim de mantê-la fixa em 8.8W, e repetimos fielmente os demais parâmetros experimentais.

Os resultados experimentais obtidos estão ilustrados na figura 5.22.

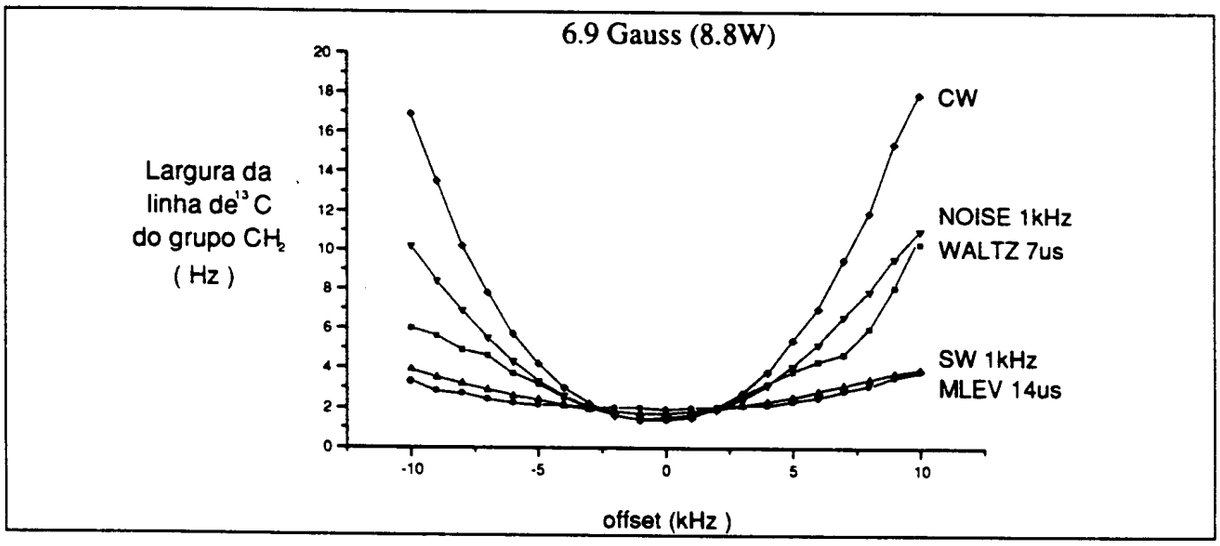

Figura 5.22: Resultados experimentais obtidos para B_2 = 6.9 Gauss (8.8W).

Para ilustrar melhor estes resultados, calculamos a largura de linha média para os 21 pontos que compõem cada curva e fizemos o gráfico da figura 5.23:

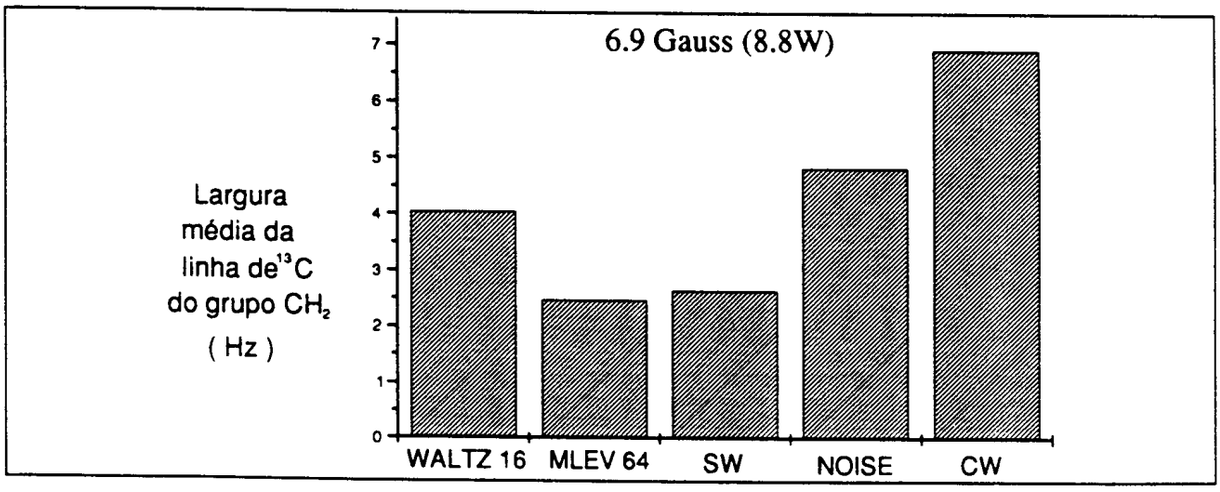

Figura 5.23: Largura de linha média para as técnicas de DBL implementadas; B_2 = 6.9 Gauss (8.8W).

Desta vez, a sequência MLEV-64 apresentou o melhor resultado, porém a técnica "Square-wave Modulation" apresentou resultados igualmente satisfatórios.

A sequência WALTZ-16 teve seu desempenho reduzido para esta intensidade de B_2, provavelmente devido à largura de pulso utilizada. Novamente percebemos a importância de um ajuste preciso da largura de pulso das sequências de DBL, ao contrário do que prevê a teoria (veja o Capítulo 2 desta dissertação).

O método de desacoplamento "Noise Modulation" com f_{CK} = 1kHz, apresentou resultados bem superiores ao modo CW; todavia, seus resultados ainda são bem inferiores aos demais métodos de DBL que implementamos.

5.3.4 - B_2 = 3.7 Gauss (2W)

Realizamos os experimentos para B_2 = 3.7 Gauss, para comprovarmos se as sequências de DBL WALTZ-16 e MLEV-64 realmente apresentam um desempenho superior nesta situação (como previsto na teoria exposta no Capítulo 2 desta dissertação).

Novamente, para os métodos de DBL "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation", utilizamos f_{CK} = 1kHz.

Como estamos utilizando uma nova intensidade de potência de desacoplamento, fomos obrigados a determinar as larguras dos pulsos necessárias para as sequências MLEV-64 e WALTZ-16. Para esta situação (B_2 = 3.7 Gauss), a largura de pulso prevista pela polarização cruzada é de 16μs.

5.3.4.1 - Ajuste das larguras dos pulsos para MLEV-64 e WALTZ-16

MLEV-64

Para ajustar a largura dos pulsos da sequência MLEV-64, repetimos o mesmo procedimento utilizado anteriormente: variamos a largura dos pulsos e medimos a largura da linha de ^{13}C, para um "offset" = 0, tabela 5.10.

tp (us)	10	20	25	27	28	30	35	40
Largura de linha (Hz)	90	45	6.3	4.9	4.9	5.9	9.3	11.8

Tabela 5.10: Determinação da largura de pulso para a sequência MLEV-64, para B_2= 3.7Gauss.

Logo, utilizaremos a largura de pulso tp = 27.5μs para a sequência MLEV-64 com B_2 = 3.7 Gauss.

WALTZ-16

Da mesma forma, determinamos a melhor largura de pulso para a sequência WALTZ-16, variando a largura de pulso em torno do valor previsto pela polarização cruzada (tp = 16μs), e medindo a largura de linha para um "offset" da frequência de desacoplamento de -10kHz, tabela 5.11.

tp (us)	13	16	18	19	20	22
Largura de linha (Hz)	30	26	28	19	28	33

Tabela 5.11: Determinação da largura de pulso da sequência WALTZ-16 para B_2 = 3.7 Gauss.

Logo, utilizaremos a largura de pulso tp = 19μs para a sequência WALTZ-16.

5.3.4.2 - Resultados obtidos para B_2 = 3.7 Gauss

Utilizando os métodos "Square-wave Modulation" e "Noise Modulation" com f_{CK}= 1 kHz, e as sequências MLEV-64 e WALTZ-16 com larguras de pulso respectivamente iguais a 28μs e 19μs, realizamos os experimentos variando a frequência de desacoplamento entre 84868800Hz e 84898800Hz, ou seja, numa faixa de 20kHz em torno da frequência central de desacoplamento.

Os resultados experimentais obtidos estão ilustrados na figura 5.24.

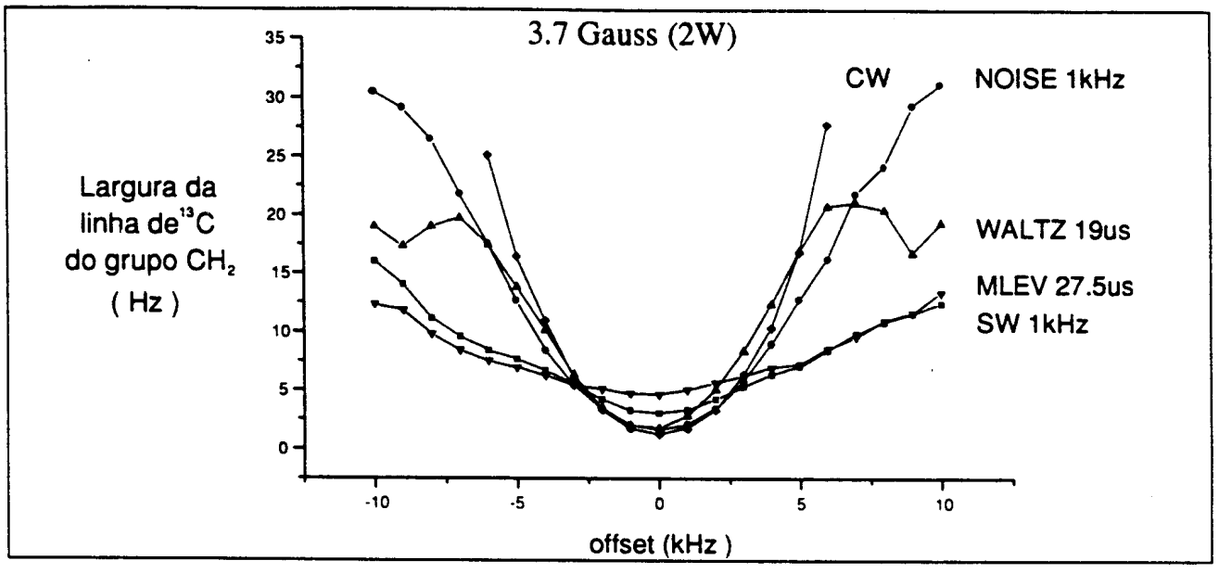

Figura 5.24: Resultados experimentais obtidos para B_2=3.7 Gauss.

Considerando todo o intervalo de medida, as técnicas "Square-wave Modulation" (SW1kHz) e a sequência MLEV-64 apresentaram os melhores resultados.

Porém, se considerarmos uma estreita faixa em torno da frequência central de desacoplamento, ou seja, desde "offset"= -3kHz até +3kHz, perceberemos que o desacoplamento simples (CW) proporcionou os melhores resultados, figura 5.25.

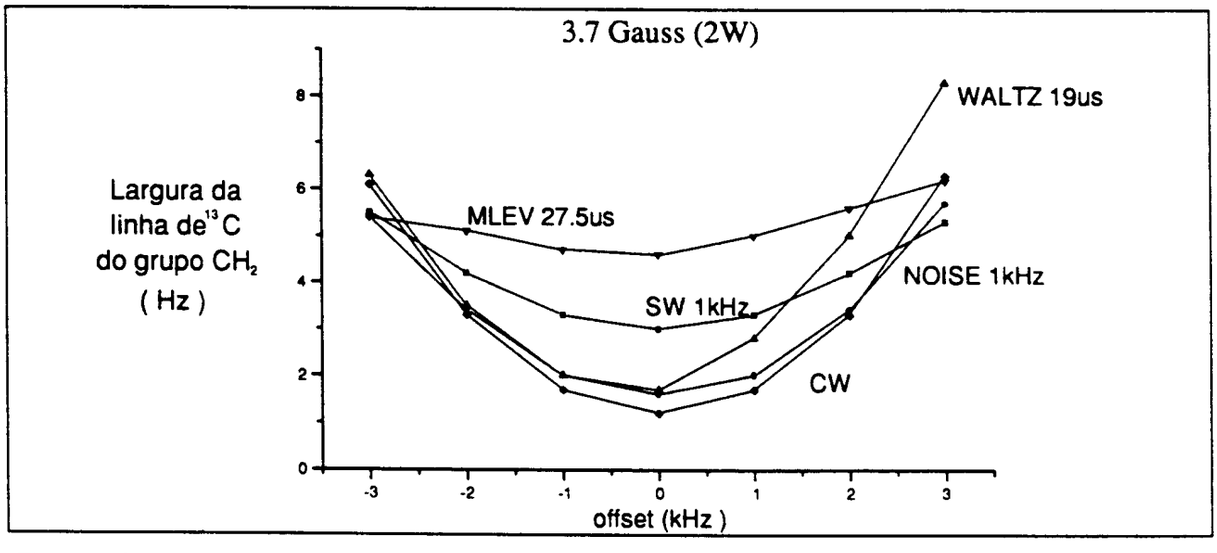

Figura 5.25: Detalhamento dos resultados obtidos para um pequeno "offset" em torno da frequência central de desacoplamento.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Na verdade, percebemos que para uma potência de desacoplamento tão baixa, o desacoplamento só funciona adequadamente para uma faixa muito estreita em torno da frequência central de desacoplamento; fora desta faixa, as linhas são muito mais largas.

De fato, percebemos que quanto mais alta a potência de desacoplamento, melhor o resultado. Todavia, talvez não seja necessário trabalhar no limite de potência do equipamento.

Isto é o que pretendemos mostrar no próximo item.

5.3.5 - Comparação entre 12.5 Gauss e 14 Gauss

Para podermos comparar o desempenho das técnicas de DBL para as intensidades de B_2 = 12.5 Gauss (20W) e B_2 = 14 Gauss (35W), colocamos numa só figura os melhores resultados obtidos para as diferentes técnicas de DBL, figura 5.26.

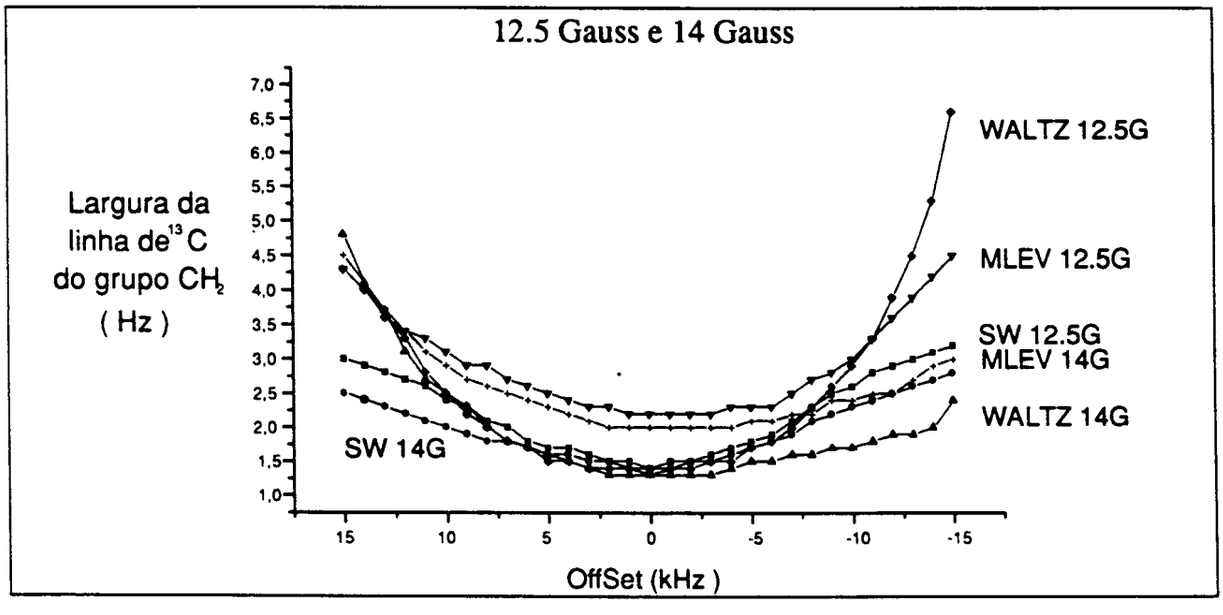

Figura 5.26: Melhores resultados experimentais obtidos para B_2 = 14Gauss (35W) e B_2 = 12.5Gauss (20W).

Para podermos avaliar melhor os resultados, calculamos a largura de linha média para os 31 pontos de cada curva, figura 5.27.

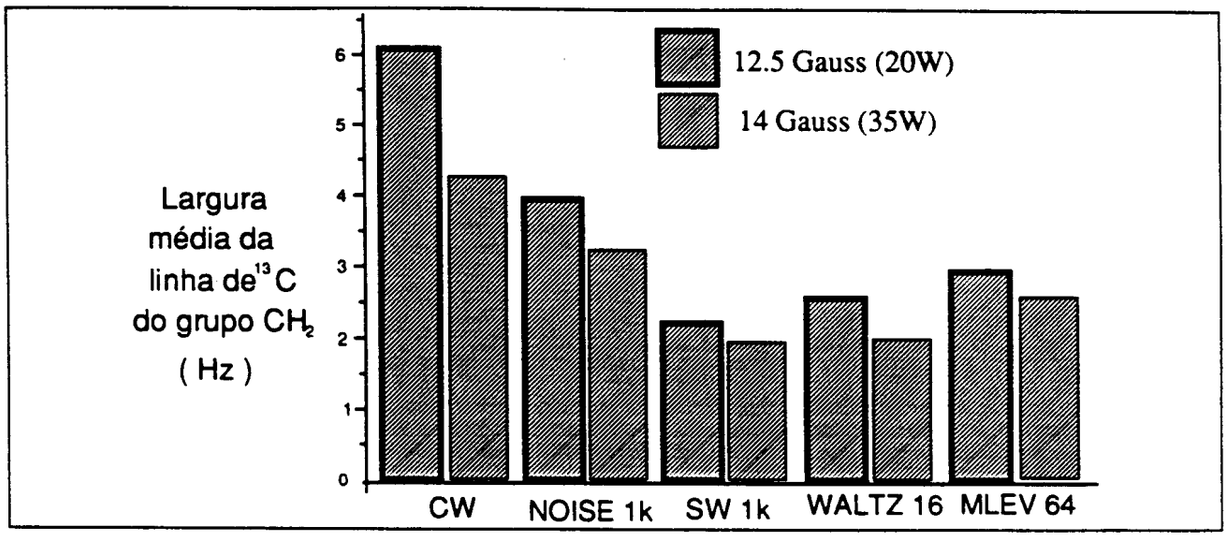

Figura 5.27: Largura de linha média para os melhores casos com B_2 = 14 Gauss (35W) e B_2 = 12.5 Gauss (20W).

Como podemos observar, no caso da técnica "Square-wave Modulation" , os resultados obtidos com os dois níveis de potência são muito próximos, e estão entre os melhores.

Para podermos observar com mais detalhes, vamos ilustrar somente os quatro melhores resultados, figura 5.28.

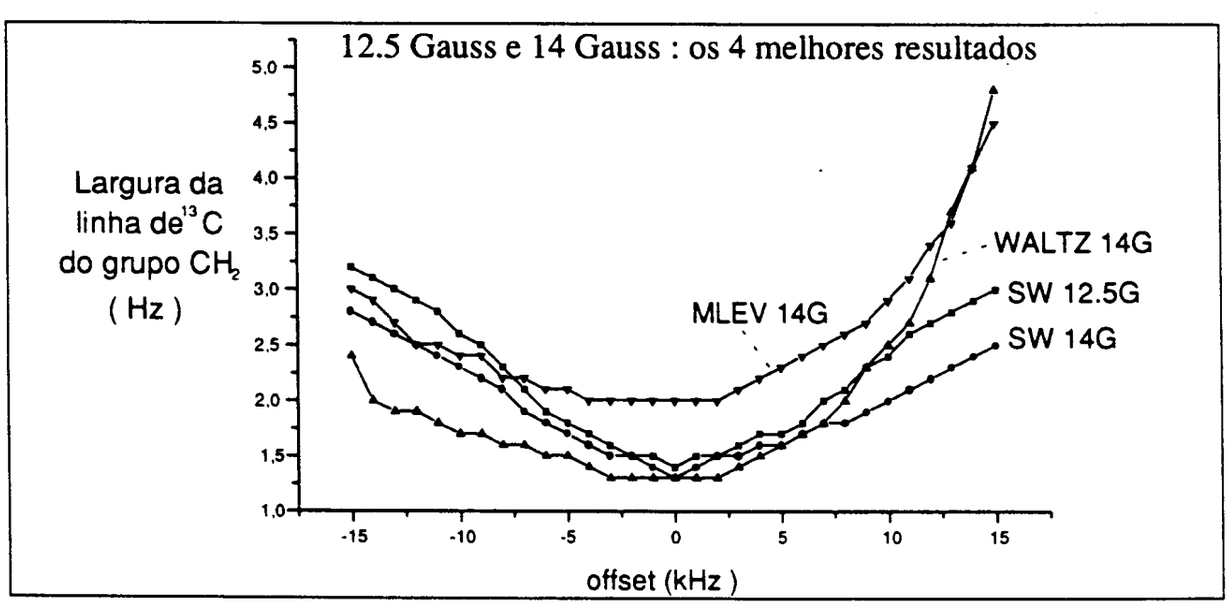

Figura 5.28: Os quatro melhores resultados para as potências de 35W (14Gauss) e 20W (12.5Gauss).

Como podemos observar, o método de desacoplamento "Square-wave Modulation" de 1kHz é superior aos demais, proporcionando um desacoplamento bastante efetivo numa larga faixa em torno da frequência central de desacoplamento.

Mesmo para uma potência de 20W, a técnica "Square-wave Modulation" apresentou resultados muito próximos dos obtidos com as técnicas WALTZ-16 e MLEV-64, quando estas utilizaram 35W.

Como trabalhar com grandes quantidades de potência sempre é mais difícil, pois requer uma sintonia mais cuidadosa (sintonia com potência) e uma ventilação mais intensa (para resfriar a sonda), a opção de se trabalhar com níveis de potência menores do que 35W é muito interessante.

No próximo item, exporemos nossas conclusões a respeito das técnicas de DBL implementadas, a partir dos resultados experimentais que obtivemos.

5.4 - Conclusões sobre os resultados experimentais

Analizando os resultados experimentais, pudemos tirar conclusões a respeito de cada técnica de desacoplamento utilizada.

CW

A técnica de desacoplamento heteronuclear mais comumente utilizada nos espectrômetros, a técnica CW, apresentá um desempenho muito inferior a todas as técnicas de DBL que implementamos.

Normalmente, a utilização da técnica CW era realizada aplicando-se o maior nível de potência de desacoplamento possível (o limite era estabelecido pela saturação dos estágios receptores), e nem sempre os resultados obtidos eram satisfatórios.

"Noise Modulation" com f_{CK} = 1kHz

A técnica de DBL "Noise Modulation" utilizando f_{CK} = 1kHz, apresenta um desempenho significativamente superior ao modo CW, porém , este desempenho é baixo se comparado às demais técnicas de DBL implementadas. Acreditamos que o principal motivo para a baixa eficiência desta técnica com relação à técnica "Square-wave Modulation", seja a baixa intensidade de suas inúmeras componentes

espectrais. Logo, a excelente continuidade espectral desta técnica, que inicialmente pensamos que seria uma vantagem, revelou-se como uma desvantagem.

WALTZ-16 e MLEV-64

As técnicas de DBL WALTZ-16 e MLEV-64 apresentaram resultados muito superiores ao modo CW e à técnica "Noise Modulation", mas o ajuste da largura dos pulsos demonstrou ser um fator determinante para a obtenção de bons resultados, e também demonstrou não ser muito simples de se realizar. Outro fator contrário à utilização destas sequências é que, caso a potência fornecida pelo amplicador varie durante a execução do experimento (o que ocorre com frequência, pois os experimentos normalmente são longos), o seu desempenho certamente será menor.

Além disso, estas técnicas de DBL apresentaram resultados muito inferiores aos previstos em teoria.

Como vimos na Equação 2.5 (Capítulo 2, item 2.2.2.2), o "offset" teórico previsto para o funcionamento das sequências de pulsos pode ser calculado por:

$\Delta f = 2.\gamma_H.B_2 = 8516.B_2[Hz]$, logo, para B_2 = 12.5 Gauss, deveríamos ter obtido um desacoplamento satisfatório num intervalo de aproximadamente 100 kHz em torno da frequência central de desacoplamento, mas obtivemos algo em torno de 20 kHz!!

Se repetirmos estes cálculos para as demais intensidades de B_2 utilizadas (B_2 = 14, 6.9 e 3.7 Gauss), ficaremos igualmente decepcionados com a diferença entre o desempenho previsto e o desempenho medido.

Outro fator que pode ter provocado esta diferença no desempenho previsto e o observado, além da largura de pulso ajustada, é a inomogeneidade do campo B_2 gerado pela bobina de excitação/recepção[10]. Este fator é praticamente incontrolável, pois depende das características de construção da bobina.

"Square-wave Modulation" com f_{CK} = 1kHz

A técnica de DBL "Square-wave Modulation" (SW) com f_{CK} = 1kHz apresentou os melhores resultados em quase todos os experimentos que realizamos.

Se comparamos os resultados obtidos para a técnica de DBL "Square-wave Modulation" (SW) utilizando f_{CK} = 1kHz e B_2 = 12.5 Gauss (20W), com os resultados obtidos com o modo CW para B_2 = 14 Gauss (35W), perceberemos que a

técnica de DBL proporciona resultados muito superiores, mesmo utilizando uma potência de RF muito menor.

Este fato, por si só, já justifica a utilização desta técnica de desacoplamento em detrimento do tradicional modo CW (o qual era utilizado em nosso laboratório).

Mesmo com relação aos resultados obtidos com as técnicas de DBL WALTZ-16 e MLEV-64 para B_2 = 14 Gauss (35W), a técnica de DBL SW com B_2=12.5 Gauss (20W) proporciona resultados equivalentes, mesmo para esta potência bem menor.

Na verdade, observamos uma queda muito pequena no desempenho desta técnica de desacoplamento quando comparamos os resultados obtidos para P_{DEC}=35W e P_{DEC} = 20W. Como a utilização de potências muito elevadas requer uma sintonia mais cuidadosa (a sintonia por reflexão de potência torna-se fundamental), e também uma ventilação mais intensa (o que pode representar um custo considerável se estivermos utilizando nitrogênio gasoso para impulsionar o rotor e ventilar a sonda), a possibilidade de se utilizar uma intensidade de potência mais baixa e obter bons resultados é muito interessante.

Além disso, a utilização da técnica "Square-wave Modulation" é extremamente simples, pois não requer calibração do equipamento, nem ajustes complicados, como ocorre na utilização das sequências de pulsos compostos WALTZ-16 e MLEV-64.

Por tudo isso, atualmente esta é a técnica de desacoplamento heteronuclear utilizada em nosso laboratório quando realizamos experimentos de espectrocopia de alta resolução.

CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi plenamente cumprido. Desenvolvemos e implementamos as técnicas de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga: "Noise Modulation", "Square-wave Modulation", "WALTZ-16" e "MLEV-64", e constatamos que seu desempenho é muito superior em relação ao do desacoplamento heteronuclear simples (CW), que era o método anteriormente utilizado em nossos experimentos de espectroscopia de alta resolução.

A técnica "Square-wave Modulation" mostrou-se a técnica mais simples de se implementar (eletrônicamente) e de se utilizar nos experimentos, pois não necessita de ajustes para a sua utilização. Além disso, foi a técnica que apresentou os melhores resultados para a maior parte dos experimentos, apresentando resultados muito superiores ao modo CW. Atualmente, a "Square-wave Modulation" é a técnica de desacoplamento que está sendo utilizada em nosso laboratório nos experimentos de espectroscopia de alta resolução.

As técnicas "WALTZ-16" e "MLEV-64" também apresentaram bons resultados, porém levemente inferiores aos obtidos com a "Square-wave Modulation". A grande desvantagem destas técnicas no entanto, reside na dificuldade de ajuste da duração dos pulsos que as compõem, que demonstrou ser de fundamental importância no seu desempenho.

O instrumental que precisou ser desenvolvido para possibilitar a implementação destas técnicas, acabou tornando o espectrômetro muito mais versátil, capaz de realizar experimentos de RMN pulsada de dupla ressonância com a utilização de múltiplos pulsos, possibilitando a realização de qualquer sequência experimental que desejemos.

Uma possível continuação deste trabalho pode ser a implementação (programação) de outras sequências de desacoplamento em banda larga, como as sequências PAR-75 e GARP-1[14,17,18,19,20], ou de sequências de desacoplamento homonuclear. Além disso, abrimos a possibilidade de se trabalhar com os fundamentos teóricos do desacoplamento em banda larga, os quais não foram explorados neste trabalho.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

O desenvolvimento científico proporcionado ao aluno foi muito significativo: com formação em engenharia elétrica, o aluno precisou aprender os fundamentos e as técnicas de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN. Todavia, não perdeu seu perfil de engenheiro eletrônico, pois, para que pudesse desenvolver a instrumentação necessária, precisou se familiarizar com todos os equipamentos que integram um espectrômetro de RMN, o que incluiu a aquisição de muitos conhecimentos na área de circuitos eletrônicos de rádio-frequência, e também na área de circuitos de controle digital.

Todos os equipamentos desenvolvidos foram incorporados ao espectrômetro de alta resolução por ressonância magnética nuclear existente no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR), do Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos, USP, e estão sendo utilizados rotineiramente nos experimentos de espectroscopia de alta resolução.

REFERÊNCIAS

a) ARTIGOS

[1]- Ernst, R. R.; *J. Chem. Phys.* **45**, 3845-3861 (1966).

[2]- Basus, V. J., Ellis, P. D., Hill, H. D. W., and Waugh, J. S.; *J. Magn. Reson.* **35**, 19-37 (1979).

[3]- Grutzner, J. B., and Santini, R. E.; *J. Magn. Reson.* **19**, 173-187 (1975).

[4]- Dykstra, R. W.; *J. Magn. Reson.* **46**, 503-513 (1982).

[5]- Levitt, M. H., and Freeman, R.; *J. Magn. Reson.* **43**, 502-507 (1981).

[6]- Levitt, M. H., Freeman, R.,and Frenkiel, T.; *J. Magn. Reson.* **47**, 328-330 (1982).

[7]- Levitt, M. H., Freeman, R., and Frenkiel, T.; *J. Magn. Reson.* **50**, 157-160 (1982).

[8]- Freeman, R., Frenkiel, T., and Levitt, M. H.; *J. Magn. Reson.* **50**, 345-348 (1982).

[9]- Shaka, A. J., Keeler, J., Frenkiel, T., and Freeman, R.; *J. Magn. Reson.* **52**, 335-338 (1983).

[10]- Shaka, A. J., Keeler, J., and Freeman, R., *J. Magn. Reson.* **53**, 313-340 (1983).

[11]- Shaka, A. J., Barker, P. B., Bauer, C. J., and Freeman, R.; *J. Magn. Reson.* **67**, 396-401 (1986).

[12]- Dykstra, R. W.; *J. Magn. Reson.* **82**, 347-351 (1989).

[13]- Dykstra, R. W., and Markham, G. D.; *J. Magn. Reson.* **81**, 191-195 (1989).

[14]- Shaka, A. J., Barker, P. B., and Freeman, R.; *J. Magn. Reson.* **64**, 547-552 (1985).

[15]- Waugh, J. S.; *J. Magn. Reson.* **50**, 30-49 (1982).

[16]- Waugh, J. S.; *J. Magn. Reson.* **49**, 517-521 (1982).

[17]- Sklenár, V., and Starcuk, Z.; *J. Magn. Reson.* **62**, 113 (1985).

[18]- Fung, M.B.; *J. Magn. Reson.* **60**, 424-429 (1984).

[19]- Fung, M.B.; J. Magn. Reson. **59**, 275-281 (1984).

[20]- Fujiwara, T., Nagayama, K.; *J. Magn. Reson.* **77**, 53-63 (1988).

[21]- Sarles, L.R., Cotts, R.M.; *J. Magn. Reson.* **72**, 467 (1987).

[22]- Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G.; *Nature,* **183**, 1802 (1959).

[23]- Lowe, I.J.; *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 285 (1959).

[24]- Pines, A., Gibby,M.G., Waugh, J.S.; *J. Chem. Phys.*, **59**, n2, 569 (1973).

[25]-Anderson, W.A., Arnold, J.T.; *Phys. Rev.*, **94**, 497 (1954).

[26]- Andrew E.R.; *Progr. NMR Spectr.* **8**, 1 (1971).

[27]- Andrew E.R., Bradbury, A., Eades, R.G.; *Nature,* **182**, 1659 (1958).

[28]- Schaefer, J., Stejskal, E.O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, n4, 1031 (1976).

[29]- Yannoni, C.S.; *Acc. of Chem. Res.*, **15**, 201 (1982).

b) LIVROS

[30]- Fyfe, C.A.; *Solid State NMR for Chemists,* Canada, CFC Press, 1983.

[31]- Fukushima, E., Roeder, S.B.W., *Experimental Pulse NMR : a nuts and bolts approach*, USA, Addison-Wesley, 1981.

[32]- Horowitz, P., Hill, W.; *The Art of Electronics*, Cambridge University Press, 1980.

[33]- Slichter, C.P.; *Principles of Magnetic Resonance*, Germany, Springer-Verlag, 1990.

[34]- Chandrakumar, N.,Subramanian, S.; *Modern Tecnics in High Resolution FT-NMR,* Spriger-Verlag, 1987.

[35]- Mehring, M.; *Principles of High Resolution NMR in Solids,* Springer- Verlag, 1983.

[36]- Gil, V. M. S. , Geraldes, C. F. G. C. ; *Ressonância Magnética Nuclear*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

[37]- Lathi, B. P.; *Sistemas de Comunicação*, Guanabara, 1983.

[38]- Gadian, D.G.; *Nuclear Magnetic Resonance and its aplications to living systems*, Clarendom Press, Oxford, 1982.

[39]- Brigham, E. O.; *The Fast Fourier Transform* ,Prentice Hall, 1974.

c) MANUAIS

[40]- "RF/IF Signal Processin Guide", USA, Mini-Circuits.

[41]- "User's Manuals Tecmag", USA, Tecmag, Inc..

[42]- "PTS 300 Instruction Manual", USA, Programmed Test Sources, Inc..

[43]- "Doty Scientific user's manual for Magic-Angle Spinning Solids Probes", USA, Doty Scientific, Inc..

[44]- "LIBRA, MacintoshII-based Real Time NMR Station" , USA, Tecmag, Inc..

[45]-"Instruction Book for model 4314B, RF directional thruline wattmeter", USA, Bird Electronic Corporation.

[46]-"CXP Application Note: High Resolution NMR in solids by Magic Angle Spinning", West Germany, Bruker Instruments.

[47]-"Users Manuals Oxford Instruments of an 85/310HR horizontal magnet system with room temperature shims and gradients", England, Oxford Instruments Limited.

d) OUTROS

[48]- Foerster, B.; *Técnicas de Aquisição Rápida em Tomografia por Ressonância Magnética Nuclear,* São Carlos, Instituto de Física de São Carlos (IFQSC-USP), 1994, Dissertação de mestrado.

[49]- Bonagamba, T.J.; *Seleção de Planos em Tomografia por Ressonância Magnética Nuclear*, São Carlos, Instituto de Física de São Carlos (IFQSC-USP), 1986, Dissertação de mestrado.

[50]- Bonagamba, T.J.; *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC-USP), 1991, Tese de doutorado .

[51]- Moretto, G.; *Instrumentação para Implementação da Técnica de Rotação em Torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN*, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC-USP), 1991, Dissertação de Mestrado .

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO