Tese de

Livre-Docência

Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico utilizando-se Freqüências Baixas e Variáveis

FFI-IFSC-USP

USP / IFQSC / SBI
8-2-001170

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Tito José Bonagamba

Apparent rari nantes in gurgite vasto…

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Janice e às minhas filhas Vitória e Júlia, as quais estão compreensiva e eternamente me ajudando e apoiando...

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Horácio C. Panepucci, ao Engenheiro Eletrônico e Mestre em Física Aplicada Edson L. G. Vidoto, aos Técnicos João G. da Silva e Odir A. Canevarollo e aos Estudantes de Mestrado Ednalva A. Vidoto, Gilberto Moretto e Jair C. C. de Freitas. Às Instituições IFSC-USP, FAPESP, CNPq, FINEP e CAPES.

A todos pela participação direta ou indireta no desenvolvimento teórico e experimental do Método de Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico utilizando-se Freqüências Baixas e Variáveis durante o processo de promediação do sinal de Ressonância Magnética Nuclear.

ÍNDICE

Resumo.....v
Abstract.....vi
Introdução.....1
Referências Bibliográficas.....2
Capítulo I: Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN.....4
I.1. Introdução.....4
I.2. Interações do Spin Nuclear.....6
I.3. Técnicas de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos.....7
I.3.1. Desacoplamento.....8
I.3.2. Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico.....9
I.3.3. Polarização Cruzada.....12
I.4. O Experimento de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos.....14
Referências Bibliográficas.....16
Capítulo II: A Hamiltoniana de Spin Nuclear e a Forma dos Espectros de RMN.....18
II.1. Representação Cartesiana da Hamiltoniana de Spin Nuclear.....18
II.2. Representação da Hamiltoniana através dos Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis.....21
II.3. A Forma dos Espectros de RMN.....23
Referências Bibliográficas.....26
Capítulo III: Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico.....27
III.1. Efeito da Rotação da Amostra sobre a Hamiltoniana Interna Secular.....27
III.2. Ecos Rotacionais e Bandas Laterais.....30
Referências Bibliográficas.....40
Capítulo IV: Supressão de Bandas Laterais.....41
IV.1. Introdução.....41
IV.2. Supressão de Bandas Laterais através da Rotação da Amostra com Freqüências Baixas e Variáveis.....42
IV.3. Outras Técnicas de Supressão de Bandas Laterais.....45
Referências Bibliográficas.....47
Capítulo V: O Espectrômetro de Alta Resolução em Sólidos e Instrumentação para Rotação da Amostra com Freqüência Variável.....48
V.1. O Espectrômetro de Alta Resolução em Sólidos.....48
V.2. O Sistema de Rotação da Amostra.....49
V.3. O Sistema de Rotação com Freqüência Variável.....51
V.3.1. A Válvula de Agulha.....52
V.3.2. O Acoplamento entre a Válvula de Agulha e o Motor de Passo.....53
V.3.3. O Motor de Passo.....53
V.3.3.1. O Controle do Motor de Passo através do Circuito Digital Dedicado.....55
V.3.3.2. O Controle do Motor de Passo através do Microcomputador.....56
V.4. Caracterização do Sistema de Rotação com Freqüência Variável.....59
V.4.1. Tempo de Resposta do Sistema de Rotação.....59
V.4.2. Monitoramento Instantâneo da Freqüência de Rotação.....60
Referências Bibliográficas.....63
Capítulo VI: Resultados Experimentais e Discussões.....65
VI.1. Espectros de ^{13}C.....66
VI.1.1. Hexametilbenzeno.....67
VI.1.2. Tirosina.....68
VI.1.3. Lignina.....70
VI.1.4. Ácido Húmico.....71
VI.2. Espectros de ^{79}Br.....73
VI.2.1. KBr.....73
VI.2.2. NaBr+KBr.....77
Referências Bibliográficas.....78
Conclusões e Perspectivas.....80
Referências Bibliográficas.....83
Apêndice (Cópias dos artigos diretamente relacionados com o tema desta tese).....85

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

Resumo

A ocorrência de bandas laterais em experimentos de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS-NMR) é um fato comum em espectrômetros de alto campo magnético ou sistemas de rotação de baixa freqüência. Embora as bandas laterais possam ser utilizadas para a obtenção de informação sobre as interações anisotrópicas, como deslocamento químico anisotrópico e interação dipolar magnética, é necessário eliminá-las para a obtenção dos espectros de deslocamentos químicos isotrópicos. Existem vários métodos para suprimir as bandas laterais. Entre eles a amostragem síncrona do FID com a rotação da amostra, seqüências de pulsos especiais e o processamento computacional envolvendo espectros obtidos com diferentes freqüências de rotação. Estes métodos implicam na utilização de "hardware" e "software" adicionais, além de uma grande estabilidade na freqüência de rotação. O propósito deste trabalho é apresentar um novo método simples e o respectivo aparato para a supressão de bandas laterais. Este novo método, que foi denominado Supressão de Bandas Laterais utilizando-se freqüências de rotação baixas e variáveis, baseia-se na dependência da posição da banda lateral com a freqüência de rotação da amostra. Ele consiste em variar continuamente a freqüência de rotação da amostra durante o processo de promediação do FID. Após um grande número de aquisições, normalmente utilizado para melhorar a relação sinal ruído do espectro, o espectro isotrópico é somado continuamente enquanto as bandas laterais não, visto que suas posições se alteram à cada aquisição. Desta forma, após este processo de aquisição do FID, obteremos um espectro onde a intensidade das bandas laterais será praticamente dividida pelo número de aquisições quando comparada com a intensidade das linhas isotrópicas. O aparato utilizado, o qual pode ser facilmente adaptado a qualquer espectrômetro, consiste basicamente de uma válvula de agulha controlada por um motor de passo e inserida em série ao circuito de gás comprimido que propulsiona o rotor que contém a amostra. O controle do motor de passo pode ser efetuado ou por um circuito digital dedicado ou por um microcomputador de pequeno porte. Desde que o método não envolve cálculos com sinais individualmente adquiridos, a relação sinal ruído e a resolução das bandas laterais não representam limitações à aplicação do método. Além disso, desde que a supressão das bandas laterais e a promediação do sinal ocorrem simultaneamente, o tempo necessário para a obtenção do espectro desejado é equivalente àquele requerido para a obtenção dos espectros de alta resolução no limite de altas freqüências de rotação. No entanto, como o método apenas reduz a intensidade das bandas laterais, a obtenção do espectro isotrópico com intensidades corretas dependerá de quão alto for o intervalo de freqüências utilizado. Para ilustrar o método obtivemos espectros com bandas laterais suprimidas para um conjunto de amostras contendo núcleos de ^{13}C e ^{79}Br. Concluindo, acreditamos que o método proposto é uma forma muito simples para estender a utilidade de sondas de NMR-MAS em aplicações que requerem a rápida identificação dos espectros isotrópicos de amostras sólidas.

Abstract

Sidebands in Magic-Angle-Spinning Nuclear-Magnetic-Resonance (MAS-NMR) experiments are a common problem for high field spectrometers or low spinning frequency systems. Although these sidebands may be used to gain information about the anisotropic interactions, such as chemical shift anisotropy and dipole-dipole couplings, it is necessary to eliminate them to simplify the interpretation of the desired isotropic chemical shift spectra. There are several ways to suppress sidebands. Among these are synchronous sampling of the FID, special pulse sequences, and computer processing involving spectra obtained at different spinning frequencies All these techniques need additional hardware, software, and very stable spinning frequency. The purpose of this work is to describe a new simple method and apparatus to suppress the spinning sidebands in MAS-NMR experiments. This new method, that we called Variable low speed sideband suppression (VIABLE), relies on the spinning frequency dependence of the sideband position. It consists in averaging the Fid's acquired while the spinning frequency is being continuously swept between a maximum and a minimum value. After a large number of acquisitions, normally used to increase the sensitivity, the isotropic spectrum adds continuously while the sidebands do not, because their positions change. The signal averaging process will then produce a spectrum where the intensity of the sidebands is practically divided by the number of scans. The apparatus, that can be easily adapted to any MAS-NMR spectrometer, is basically composed of a stepping motor actuated needle valve that controls the gas flow in the high pressure line, driving the sample rotor. The control of the stepping motor can be accomplished either by a dedicated hardwired pulse generator or by the use of a microcomputer. Since the method does not involve calculations on the individual signals, the signal to noise ratio and the sideband resolution are not direct limitations to its applicability. Further, since the spinning sideband suppression and the signal averaging process occur simultaneously, the necessary time to obtain the sideband free spectrum is equivalent to that required to obtain the spectrum in the very fast spinning limit. However, as the method does not eliminate the formation of the sidebands but merely reduces them, the obtainment of the correct intensity of the isotropic lines will depend on the spinning frequency range and will approach the true values as it increases. To illustrate the method we recorded MAS-NMR spectra of a variety of samples containing ^{13}C and ^{79}Br nuclei. In conclusion, we believe that this method is a very simple way to usefully extend the use of modest MAS-NMR probes for applications that require the quick identification of isotropic spectra in solid samples.

Comment on "Suppression of sidebands by variable speed magic angle sample spinning in solid state NMR"

Bonagamba, T.J., ***Panepucci, H., Vidoto, E.A.***
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369, CEP 13560-970 - São Carlos, São Paulo, Brazil

---

Abstract

Here we point out that the recently proposed simple method to suppress the spinning sidebands in MAS-NMR experiments named Variable-Speed-Magic-Angle-Sample-Spinning (VSMAS) is exactly the same as that known as Variable Low Speed Magic Angle Spinning (VIABLE), and therefore does not justify the use of a new name or acronym.

In a recent paper by Madhu et al[1], a simple method to suppress the spinning sidebands in MAS-NMR experiments was proposed and named Variable-Speed-Magic-Angle-Sample-Spinning (VSMAS). This method relies on the speed dependence of the sideband positions. It basically consists of averaging a sufficient number of FIDs acquired with different rotor speeds. After a large number of acquisitions, normally used to increase sensitivity, the centerbands add continuously while the sidebands do not, because their positions change. The signal average process will then produce a spectrum where the ratio of the centerband to sidebands intensity is of the order of the number of acquisitions.

The basic idea described above is the same as that described by Bonagamba et al[2-4] who proposed the Variable-Low-Speed Magic-Angle-Spinning technique known as VIABLE, and demonstrated its use for suppressing spinning sidebands in the CPMAS spectra of various different samples, including tyrosine.

Therefore the only significant difference between the earlier proposed VIABLE technique[2-4] and that of reference [1] consists of the way in which the spinning speeds are controlled, a difference that is simply an accessory while the

fundamental idea behind the method remains the same, not justifying the use of a different name or acronym.

It should be pointed out also that the beauty of the method resides in its simplicity and therefore does not require sophisticated equipment. In reference [3] a simple apparatus that allows implementation of the VIABLE method even in the simplest MAS-NMR spectrometers was published, although this publication did not come to the attention of the authors of reference [1].

The question of the inclusion of the zero spinning frequency in the averaging process was also addressed in reference [3]. There it was pointed out that, since the VIABLE method does not actually eliminate the formation of sidebands, but merely reduces them through a signal averaging process, the intensities and widths of the resulting spectral lines will approach the true values as the spinning speed sweep range increases. Therefore one should use a range that comprises the highest available rotor speeds. In reference [4] the effect of increasing the spinning speed sweep range was demonstrated using the much more complex spectrum of humic acid, where other spinning sideband suppression methods fails.

Finally, the applicability of the method to the case of quadrupolar nuclei was also pointed out in reference [2]

References

[1] Madhu, P.K., Pratima, R., Kumar, A., Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 87.

[2] Bonagamba, T.J., Panepucci, H., J. Magn. Reson. A 103 (1993) 103.

[3] Bonagamba, T.J., Panepucci, H., Vidoto, E.A., Rev. Sci. Instrum. 66(7) (1995) 3994.

[4] Bonagamba, T.J., Panepucci, H., Vidoto, E.A., Vidoto, E.L.G., Bull. Magn. Reson. 17(1-4) (1995) 286.

[5] Sarles, L.R.; Cotts, R.M.; Double NMR and the dipole interaction in solids, **Phys. Rev., v.111, n.3, 853, 1958.**

[6] Andrew, E.R.; Bradbury, A.; Eades, R.G.; Removal of dipolar broadening of NMR spectra of solids by specimen rotation, **Nature, 183, 1802, 1959.**

[7] Lowe, I.J.; Free induction decays of rotating solids, **Phys. Rev. Lett., v.2, 285, 1959.**

[8] Pines, A.; Gibby, M.G.; Waugh, J.S.; Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids, **J. Chem. Phys., v.59, 569, 1973.**

[9] Schaefer, J.; Stejskal, E.O.; Carbon-13 NMR of polymers spinning at the magic angle, **J. Am. Chem. Soc., v.98, n.4, 1031, 1976.**

[10] Maricq, M.M.; Waugh, J.S.; NMR in rotating solids, **J. Chem. Phys., 70(7), 3300, 1979.**

[11] Fyfe, C.A.; Solid State NMR for Chemists, **Canadá, CFC Press, 1983.**

[12] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Variable-low-speed magic-angle-spinning. A simple method to suppress spinning sidebands, **J. Magn. Res., 103, 103, 1993.**

[13] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Vidoto, E.A.; Apparatus and Method for Sideband Suppression by variable Low Speed MAS-NMR experiments, **Rev. Sci. Instrum., 66(7), 3994, 1995.**

[14] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Vidoto, E.A.; Vidoto, E.L.G.; Quick spinning sideband suppression in MAS-NMR experiments, **Bull. Magn. Res., 17(1-4), 286, 1995.**

Capítulo I
Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear

I.1. Introdução

No início da década de 50, dando continuidade aos primeiros experimentos de Ressonância Magnética Nuclear, Arnold et al[1] substituiram água por etanol (CH_3CH_2OH) como amostra. Para a surpresa de todos, foram observadas três linhas espectrais para o núcleo do átomo de Hidrogênio em vez de uma só como na água, Figura I-1. As três linhas espectrais, com razão de intensidades 3:2:1, correspondiam à existência na molécula de núcleos do átomo de Hidrogênio distribuídos nos três grupos químicos na mesma proporção: 3 no grupo CH_3, 2 no grupo CH_2 e um no grupo OH. Tal fenômeno foi denominado *deslocamento químico*.

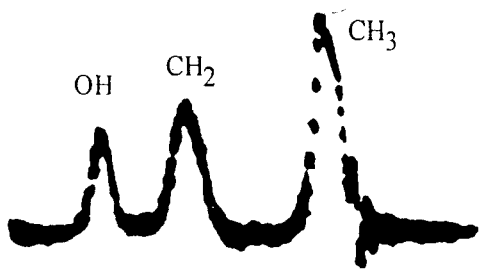

Figura I-1: Espectro do álcool etílico obtido por Arnold, Dharmatti e Packard em 1951.

O deslocamento químico[2,3] é causado pela interação das nuvens eletrônicas com o campo magnético externo aplicado, $\vec{B}_0$. O campo externo aplicado induz a circulação de elétrons nas nuvens eletrônicas, as quais geram campos magnéticos locais secundários nos diferentes sítios dos núcleos atômicos. Estes novos campos magnéticos podem se opor ou se somar a $\vec{B}_0$, deslocando suas freqüências de ressonâncias na forma $\omega = \gamma(1-\sigma)B_0$, onde γ é o fator giromagnético do núcleo atômico e σ é uma grandeza adimensional denominada *proteção magnética*. No caso de líquidos, σ é uma constante devido à promediação dos diferentes campos locais produzidos pela reorientação temporal das nuvens eletrônicas. Por esta razão, no caso de líquidos, esta interação é denominada *deslocamento químico isotrópico*. O valor de σ varia em função dos diferentes grupos químicos nos quais os núcleos em análise estão situados. O seu valor pode variar em torno de 10^{-5} para átomos de Hidrogênio até 10^{-2} para átomos de elevada massa atômica. Deste modo, as freqüências de ressonância dos núcleos atômicos mais estudados por RMN, tais como ^1H e ^{13}C, sofrem deslocamentos químicos da ordem de partes por milhão (ppm) em relação à freqüência Zeeman, ou seja de alguns Hz até centenas de Hz.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Basicamente, a denominação *Espectroscopia de Alta Resolução* em Ressonância Magnética Nuclear está associada à determinação dos diferentes deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos atômicos situados em diferentes grupos químicos.

Por esta razão, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) divide com outros ramos da espectroscopia, o perpétuo desejo de aumentar a resolução de seus espectros[4]. Uma parte do alargamento de linha é sempre devida ao equipamento utilizado, enquanto outra parte provém das propriedades físicas das amostras que temos em mãos. Nos anos pioneiros de RMN de alta resolução em líquidos, a inomogeneidade de campo magnético foi um severo problema. Atualmente, para RMN em líquidos, este problema pode ser considerado como resolvido para a maioria dos propósitos práticos. No entanto, a limitação instrumental da resolução de um espectro ainda é uma das mais importantes especificações de um espectrômetro de alta resolução em líquidos por RMN.

A dificuldade na obtenção de espectros de alta resolução em sólidos se deve ao fato de que, normalmente, as linhas de RMN são extremamente alargadas pelas interações dipolares magnéticas (homo e heteronucleares), quadrupolar elétrica e o deslocamento químico, levando a larguras de linha na faixa de unidades de KHz até alguns MHz. As contribuições anisotrópicas destas três interações também estão presentes nos líquidos mas, felizmente, têm suas contribuições eliminadas no espectro de RMN pelo rápido movimento isotrópico browniano das moléculas. Além disso, as interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica não alteram a posição das linhas espectrais no caso de líquidos, ou seja, apresentam termos isotrópicos nulos.

A técnica de eliminação destes problemas por meio da solubilização dos sólidos provê uma séria limitação para um grande número de problemas físicos e químicos. Existem importantes substâncias que são pouco solúveis ou mesmo insolúveis. Geralmente, amostras que existem somente na fase sólida, são dramaticamente modificadas em sua estrutura molecular durante complicados processos de dissolução. Mesmo que seja fácil dissolver a amostra, e[illegible]te a possibilidade de que as interações soluto-solvente venham alterar a estrutura molecul[illegible] modificando o espectro de RMN. Um outro fator é que os físicos e os químicos estão f[illegible]entemente interessados nas propriedades típicas dos sólidos, como por exemplo estrutu[illegible] mobilidade em polímeros e cristais. Portanto, o desenvolvimento de métodos para elimin[illegible] os problemas que limitam a observação de espectros de alta resolução em sólidos por RMN é de vital importância. Assim, mesmo nos dias atuais, a contribuição instrumental para

o alargamento de linha de um espectro de sólido é usualmente muito pequena quando comparada com os alargamentos de linha devidos a fenômenos puramente físicos.

I.2. Interações do Spin Nuclear

Para introduzir os princípios básicos das técnicas de espectroscopia de alta resolução em sólidos a serem apresentadas, dividiremos os núcleos atômicos *mais estudados* por RMN em dois grupos. O primeiro, denominado por ***grupo I***, engloba os núcleos ^{1}H e ^{19}F, os quais apresentam uma abundância natural de 100% e grandes fatores giromagnéticos. O segundo, denominado por ***grupo II***, engloba todos os núcleos restantes, os quais apresentam abundâncias naturais variadas e pequenos fatores giromagnéticos. A razão entre o menor fator giromagnético do grupo I, $\gamma_{Flúor}$, e o maior do grupo II, $\gamma_{Fósforo}$, é de 2.32, mostrando que as freqüências de ressonância dos dois grupos são bem distintas, principalmente para os campos magnéticos utilizados em espectroscopia de alta resolução, atualmente maiores que 7 Teslas. Neste caso, o ^{19}F apresenta uma freqüência de ressonância da ordem de 280 MHz e o ^{31}P de 120 MHz.

Para analisar a interação dipolar magnética nuclear tomaremos como exemplo uma amostra sólida simples, constituída basicamente por um núcleo do grupo I e outro do grupo II, onde queremos medir o sinal de RMN do núcleo do grupo II. Nestes materiais, a interação dipolar magnética que os núcleos do grupo II sofrem é devida, predominantemente, à presença dos núcleos do grupo I, sempre naturalmente 100% abundantes na amostra e de intenso fator giromagnético.

A interação dipolar magnética heteronuclear consiste no acoplamento magnético entre os núcleos I e II. O núcleo II pode experimentar, além do campo magnético externo $\vec{B}_0$ aplicado ao longo da direção z, utilizado para magnetizar a amostra e definir a freqüência de Larmor dos núcleos atômicos, um campo magnético dipolar também ao longo da direção z, $\vec{B}_{dip}$, produzido pelo momento magnético nuclear, $\vec{\mu}_I$, do núcleo I, situado a uma distância $\vec{r}$. A intensidade do campo magnético dipolar, B_{dip}, depende da distância internuclear, r, do ângulo θ entre o vetor internuclear e o campo externo, $\vec{B}_0$, e do momento magnético do núcleo atômico I, μ_I, na forma: $B_{dip} = \mu_I\left(3\cos^2\theta - 1\right)/r^3$. Deste modo, alargamentos de linha por interação dipolar magnética sempre ocorrem em sólidos policristalinos, pois os pares nucleares podem estar a todas as distâncias internucleares e orientações θ possíveis e,

portanto, teremos várias freqüências de ressonância e uma larga linha espectral de forma complexa.

Devido à natureza espacialmente anisotrópica da distribuição dos elétrons nas nuvens eletrônicas, é também aparente que esta interação deva apresentar uma componente anisotrópica. Em uma amostra policristalina, cada grupo molecular está orientado em qualquer possível direção com relação ao campo externo. Como resultado, uma larga linha de ressonância será observada.

As interações quadrupolares elétricas estão presentes somente quando núcleos com spin $I>1/2$ estão sendo estudados. Tais núcleos possuem uma distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presentes internamente na amostra. No caso de um spin $I=3/2$, existem três transições possíveis, a central $(-1/2 \leftrightarrow +1/2)$ e as duas satélites $(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2)$. As linhas satélites têm suas posições, definidas pela correção de primeira ordem das energias Zeeman, dependentes das orientações relativas do gradiente de campo elétrico e o campo externo aplicado, resultando também no alargamento da linha de ressonância para amostras policristalinas. A linha central não é afetada em primeira ordem pela interação quadrupolar elétrica, porém, sofre uma alteração com a correção de segunda ordem que depende do inverso do valor do campo magnético externo, $\vec{B}_0$. Neste caso, a linha central sofre um alargamento com a diminuição do valor do campo magnético externo aplicado. No caso de núcleos de baixa abundância natural do grupo II, denominados **raros** (^{13}C, ^{29}Si, ^{15}N ...), o alargamento espectral devido às interações do spin nuclear não constitui a única dificuldade na obtenção de espectros de alta resolução em sólidos. Além da pequena magnetização transversal produzida por estes núcleos, os tempos de relaxação longitudinais muito longos criam um grave problema de sensibilidade, pois, nestas condições, o método de RMN pulsada não é eficiente.

I.3. Técnicas de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos

Nos últimos anos muitos esforços foram feitos para superar os alargamentos de linha em sólidos que impedem a observação de espectros definidos apenas pelo deslocamento químico isotrópico. O intuito deste longo trabalho foi de elaborar métodos que permitissem uma "manipulação experimental" dos componentes anisotrópicos das interações de spin nuclear de modo a resolver os espectros de deslocamento químico isotrópico dos sólidos. A combinação de diferentes métodos produziu um grande impacto nesta área. Hoje, especialmente para os núcleos com fatores giromagnéticos menores que o do ^{19}F, é possível a

obtenção de espectros de alta resolução comparáveis aos espectros de líquidos. Esta nova possibilidade estendeu extraordinariamente as aplicações de um espectrômetro de RMN, permitindo que cientistas de várias áreas de pesquisa utilizem esta técnica no estudo de amostras no estado sólido. Tais técnicas são denominadas: *Desacoplamento Heteronuclear (DEC), Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS) e Polarização Cruzada (CP),* as quais discutiremos a seguir de forma simplificada.

I.3.1 Desacoplamento

Para apresentar esta técnica, tomemos o caso da amostra utilizada como exemplo anteriormente. Para o estudo de núcleos do grupo II, a eliminação do alargamento de linha dipolar magnético heteronuclear devido aos núcleos do grupo I é relativamente simples, e foi proposta por Sarles e Cotts[5] em 1958. O desacoplamento é feito através da redução do campo magnético efetivo produzido pelo dipolo magnético do núcleo I ao longo da direção z, a partir da aplicação de um campo de radiofreqüência (RF) contínuo, que mantém o momento de dipolo magnético do mesmo, μ_I, em alta rotação. Deste modo, o valor médio do campo dipolar magnético, $\vec{B}_{dip}$, torna-se nulo, Figura I-2, e a interação dipolar magnética não afeta o espectro de RMN do núcleo II.

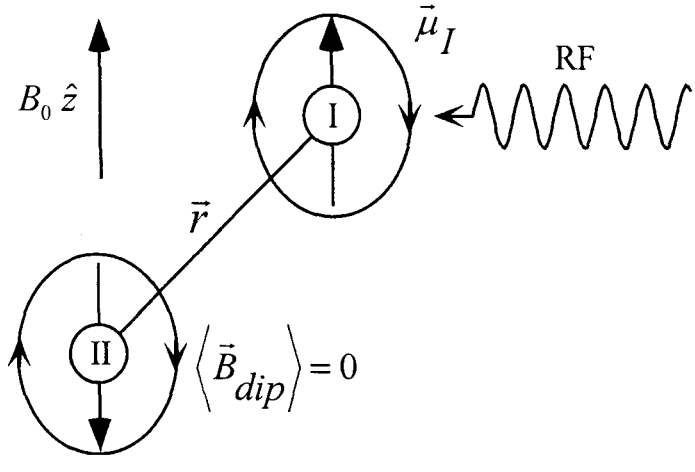

Figura I-2: Efeito do desacoplamento heteronuclear . Devido à rápida rotação do momento magnético do núcleo I, o seu campo dipolar local, $\vec{B}_{dip}$, é reduzido em média a zero no sítio do núcleo II.

O desacoplamento heteronuclear é feito durante a aquisição do sinal do núcleo II, e não introduz grandes problemas experimentais, pois as freqüências de ressonância dos dois núcleos são muito distintas.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

I.3.2. Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico

Em 1959, Andrew et al[6] e Lowe[7] propuseram, independentemente, um método tal que a interação dipolar magnética hetero ou homonuclear poderia ser, a princípio, eliminada pela rotação da amostra em torno do Ângulo Mágico. Em 1962, Andrew e Eades[8] mostraram que também era possível eliminar outras interações anisotrópicas com MAS.

Podemos sumarizar um fato comum presente nas três interações de spin nuclear discutidas acima. Tanto a interação dipolar magnética quanto o deslocamento químico e a perturbação de primeira ordem devida à interação quadrupolar elétrica dependem do fator $\left(3\cos^2\theta - 1\right)$. Para cada uma delas, θ representa o ângulo entre $\vec{B}_0$ e o eixo principal z do sistema de eixos principais do tensor que representa cada uma destas interações.

Para descrever este método, tomemos como exemplo uma amostra onde ocorre a interação dipolar magnética hetero ou homonuclear. O campo dipolar magnético local produzido pelo núcleo 1 no sítio do núcleo 2 ao longo da direção z, $\vec{B}_{dip}$, é diretamente proporcional ao termo $\left(3\cos^2\theta - 1\right)$, o qual descreve a anisotropia da interação dipolar magnética. Se este termo fosse nulo, os campos locais dipolares se anulariam. Igualando-o a zero, encontramos que $\theta = 54{,}74^0$, onde tal ângulo é conhecido como *ângulo mágico*, θ_m.

Sabemos que, na prática, todos os ângulos θ podem ocorrer em um sólido policristralino e, conseqüentemente, largas linhas de ressonância surgem. Devemos então, de algum modo, levar todos estes ângulos em média para a condição de ângulo mágico. Para isto devemos girar a amostra em torno de um eixo que está inclinado de um ângulo θ_m com relação ao campo magnético externo $\vec{B}_0$, Figura I-3.

O efeito da rotação da amostra em torno do ângulo mágico pode ser visto na Figura I-4, onde os diferentes vetores internucleares com distintos θ_{ij} são girados sobre cones diversos mas, devido à alta rotação, suas direções permanecem em média ao longo do eixo de rotação, o qual é comum a todos. Desta forma obtemos $<\theta_{ij}>=\theta_m$ e a interação dipolar se anula.

O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as interações deslocamento químico anisotrópico e quadrupolar elétrica de primeira ordem.

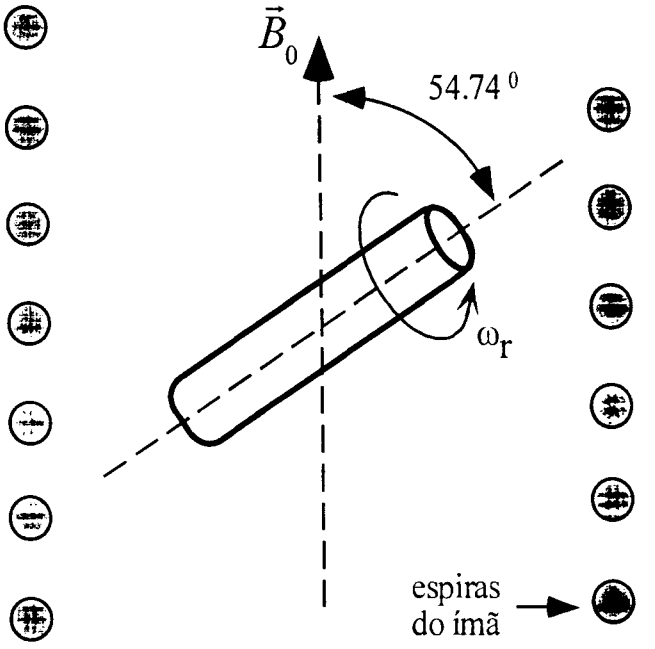

Figura I-3: Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo, $\vec{B}_0$, sob a condição de ângulo mágico.

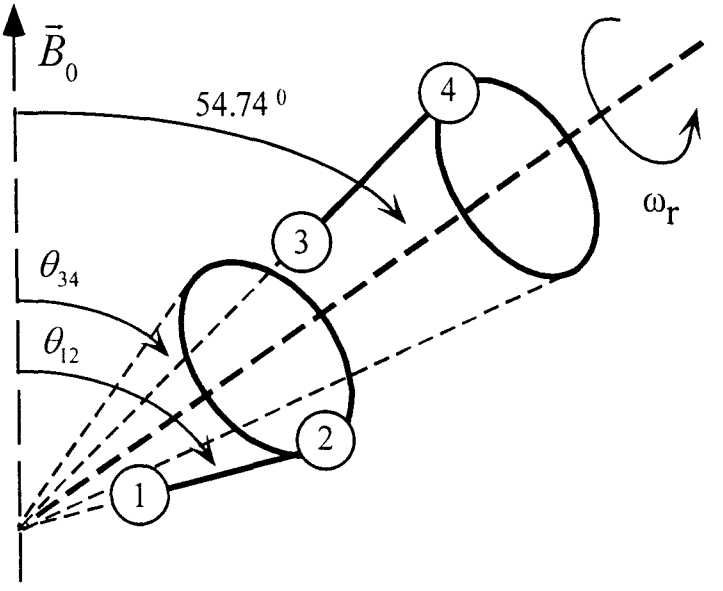

Figura I-4: Pela rotação em torno do ângulo mágico o valor médio de todos os ângulos torna-se igual a 54,74^0, $<\theta_{12}> = <\theta_{34}> = 54{,}74^0$ sendo que $\theta_{12} \neq \theta_{34}$.

A freqüência de rotação deve ser no mínimo comparável às larguras de linha obtidas da amostra estática. Como o $\vec{B}_{dip}$ produzido pela interação dipolar magnética é diretamente proporcional ao momento magnético $\vec{\mu}$, e este por sua vez é proporcional ao fator giromagnético γ, os núcleos que apresentarem altos valores de γ (^1H,^{19}F) implicarão em altas freqüências de rotação para a aplicação de MAS.

Quando o núcleo sob medida pertence ao grupo II, a largura de linha é predominantemente devida à interação dipolar magnética deste com algum núcleo abundante

do grupo I. Neste caso, podemos utilizar o desacoplamento heteronuclear para estreitar a linha e utilizar, simultaneamente, a rotação em ângulo mágico com uma freqüência bem mais baixa.

Desde que o deslocamento químico é dependente do valor do fator giromagnético e da intensidade do campo externo $\vec{B}_0$, as freqüências de rotação são proporcionais aos mesmos e, geralmente, tecnicamente acessíveis para vários núcleos atômicos.

No caso da interação quadrupolar elétrica, os alargamentos das linhas satélites são geralmente muito intensos (dezenas de KHz) tornando quase que impossível girar a amostra em freqüências tão altas.

Nos casos em que se necessita girar a amostra com freqüências da ordem da realidade instrumental (~10 KHz), a resolução final do espectro, que é comparável à dos líquidos, depende somente de quanto é preciso o ajuste do ângulo mágico.

O efeito da rotação da amostra em torno do ângulo mágico e do desacoplamento heteronuclear sobre a largura de linha espectral do ^{13}C do adamantano, devido à eliminação da interação dipolar com o ^{1}H e deslocamento químico anisotrópico, está mostrado na Figura I-5.

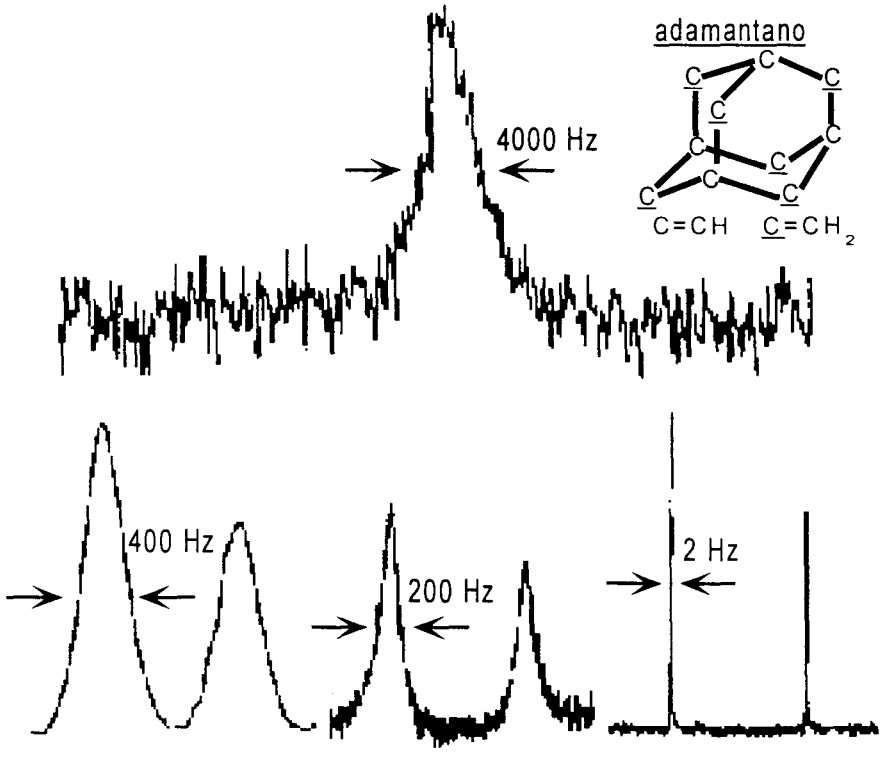

Figura I-5: Efeito de diferentes condições experimentais sobre o espectro de ^{13}C do adamantano: a) sem DEC e MAS, b) apenas com DEC, c) apenas com MAS e d) com DEC e MAS[4].

Para os casos onde a máxima freqüência de rotação da amostra é menor que a banda espectral da amostra estática, surgem no espectro as indesejadas *bandas laterais*, resultantes da modulação lenta das interações do spin nuclear em estudo. Estas bandas laterais dificultam muito a interpretação do espectro porém, podem ser eliminadas através de uma técnica

especial a ser apresentada nesta tese denominada *Supressão de Bandas Laterais através da Rotação da Amostra com Velocidades Baixas e Variáveis.*

I.3.3. Polarização Cruzada

Após uma perturbação (pulso $\pi/2$, por exemplo) a magnetização nuclear retorna ao equilíbrio, ao longo de $\vec{B}_0$, após um tempo característico denominado tempo de relaxação longitudinal, T_1. Para medirmos o sinal de RMN com a máxima magnetização nuclear em experimentos repetitivos, é necessário esperar aproximadamente $5T_1$ entre cada aquisição. O extraordinário sucesso da técnica de RMN por Transformada de Fourier se deve à obtenção de sinais de RMN, tipicamente de baixa intensidade, com alta relação sinal/ruído (S/R). Isto se deve ao fato de que, nesta técnica, o sinal de RMN é freqüentemente produzido, medido e promediado, resultando em uma grande melhora na S/R. Logo, quanto menor for T_1 maior será o ganho na S/R para um dado tempo fixo de medida.

Para superar os problemas relativos à baixa sensibilidade dos núcleos raros do grupo II e seus longos tempos de relaxação longitudinais, foi proposto por Pines et al[9] em 1973, o método de dupla ressonância denominado *Polarização Cruzada*. A idéia básica deste método é explorar a interação dipolar magnética existente entre os núcleos do grupo I e II, de modo a permitir uma transferência da polarização entre ambos. Desta técnica resulta um sinal de maior intensidade para os núcleos do grupo II e os experimentos podem ser realizados com um tempo de repetição definido pelo T_1 do núcleo do grupo I, o qual em geral é menor que o apresentado pelo núcleo do grupo II.

O experimento de polarização cruzada é melhor entendido considerando-se o conceito de temperatura de spin para um sistema de dois níveis (spin I=1/2). A razão das populações dos níveis de energia superior, N_-, e inferior, N_+, é dada pela distribuição de Boltzmann por $N_-/N_+ = \exp(-\gamma B_0/KT_S)$, onde T_S é conhecida como temperatura de spin de um dado núcleo. A partir da distribuição de Boltzmann observamos que uma menor temperatura de spin implica em uma maior polarização dos momentos magnéticos (maior diferença de população entre os níveis) e vice-versa[10,11].

Consideremos, como exemplo, um sistema composto de núcleos raros ^{13}C (grupo II) e ^{1}H (grupo I), ambos com spin 1/2 , fatores giromagnéticos γ_C e γ_H respectivamente e acoplados entre si via interação dipolar magnética. Para aumentarmos a polarização dos núcleos de ^{13}C devemos de alguma forma abaixar a temperatura de spin deste sistema.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

O resfriamento de um sistema de spins requer transferência de energia do mesmo para o meio envolvente denominado rede. Este processo caracteriza o fenômeno de relaxação longitudinal. Como indicado pelas flechas na figura I-6, o tempo de relaxação para o sistema de ^{13}C, T_{1C}, é muito maior que o do sistema de ^{1}H, T_{1H}. Porém, este resfriamento envolve a temperatura da amostra ou rede.

Um outro modo de se resfriar o sistema de spins raros consiste em colocar o sistema de ^{13}C, em geral com alta temperatura de spin T_{SC}, em contato com o sistema de ^{1}H, previamente colocado em um estado de baixa temperatura de spin, T_{SH}. O sistema de ^{1}H representa um grande reservatório de "polarização" como indicado pelo grande quadrado na Figura I-6. Deste contato resulta um grande decréscimo na T_{SC} e, conseqüentemente, um ligeiro acréscimo na T_{SH} devido a grande capacidade térmica do sistema de ^{1}H. Com o decréscimo em T_{SC} ocorre um considerável ganho de polarização no sistema de ^{13}C e uma desprezível perda de polarização no sistema de ^{1}H.

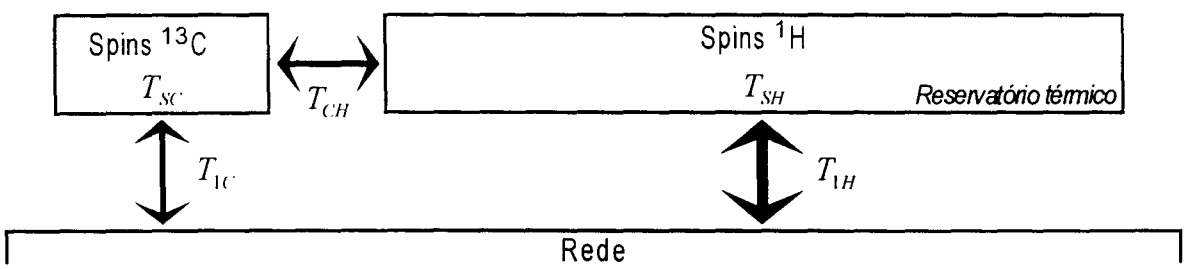

Figura I-6: Experimento de Polarização Cruzada[4].

Este processo de transferência de polarização é denominado Polarização Cruzada e tem uma duração determinada pelo tempo de Relaxação Cruzada T_{CH}, o qual, em condições especiais de contato térmico, é bem curto quando comparado com os tempos de relaxação T_{1C} e T_{1H}. Como a magnetização final de ^{13}C depende da magnetização de ^{1}H, o tempo de repetição do experimento será determinado pelo T_{1H}, permitindo um número muito maior de dados acumulados em um dado intervalo de tempo fixo. Além disso, a transferência de polarização pode induzir um aumento máximo na intensidade do sinal de RMN do ^{13}C de um fator $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$, relativo à magnetização que seria obtida através da polarização da magnetização ao longo de $\vec{B}_0$ e posterior pulso $\pi/2$. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas se a condição de Hartmann-Hahn, $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$, é satisfeita, quando os campos de RF para ^{1}H e ^{13}C, $\vec{B}_{1H}$ e $\vec{B}_{1C}$ respectivamente, são aplicados simultaneamente[12-14].

O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a freqüência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de $\vec{B}_0$. Em tal sistema, a freqüência de precessão de Larmor γB_0 é eliminada, o que significa o desaparecimento de $\vec{B}_0$. O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de $\vec{B}_0$ no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma freqüência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Portanto, torna-se possível a troca de energia entre os núcleos de ^{1}H e ^{13}C, já que ambos se comportam como núcleos idênticos nesta situação, Figura I-7.

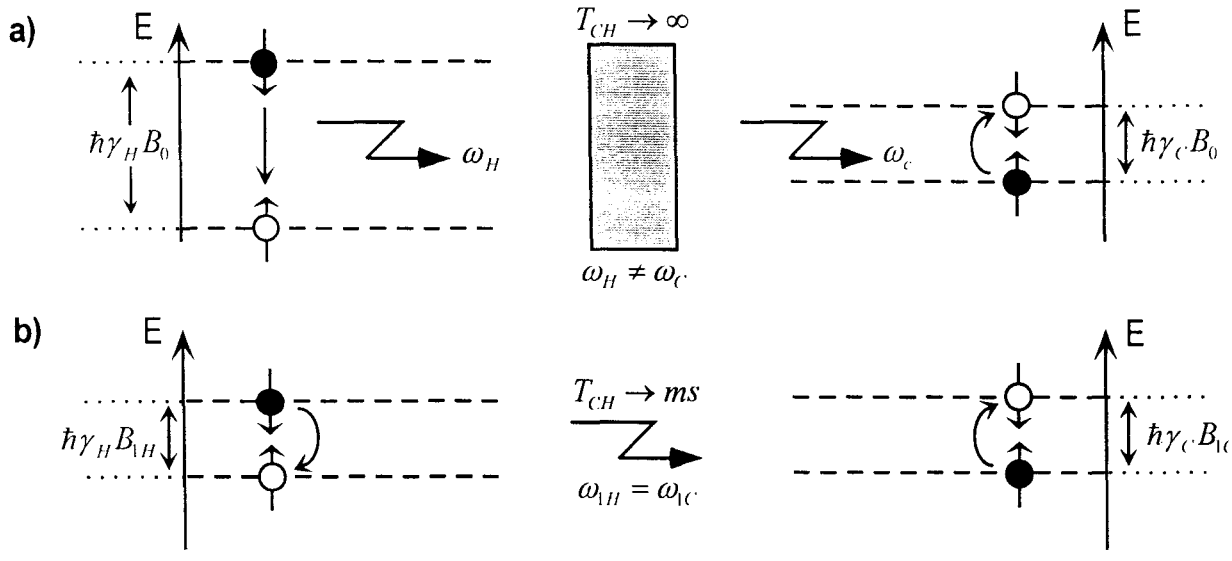

Figura I-7: Níveis de energia: a) Referencial de Laboratório e b) Referencial Girante [101].

I.4. O Experimento de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos

A combinação das técnicas CP, DEC e MAS em apenas um experimento foi proposta por Schaefer e Stejskal[15] em 1976 e marcou o início da espectroscopia de alta resolução em sólidos. As figuras I-8 e I-9 mostram os detalhes experimentais que permitem a aplicação simultânea das 3 técnicas acima apresentadas. Existem 4 passos a serem considerados:

I. Inicialmente a magnetização nuclear de ^{1}H, $\vec{M}_H^0$, é produzida ao longo do campo magnético externo $\vec{B}_0$.

II. A intensa magnetização $\vec{M}_H^0$ é levada à direção y do sistema girante de coordenadas pela ação de um pulso de RF de $\pi/2$. Neste exato momento, um segundo campo de RF, $\vec{B}_{1H}$, é aplicado ao longo de $\vec{M}_H^0$ mantendo-a fixa ao longo da direção y. Por esta

razão, este processo é denominado "spin-locking". Deste modo conseguimos preparar um estado de baixa temperatura de spin para os ^{1}H, desde que agora teremos uma intensa magnetização $\vec{M}_H^0$, que foi produzida por um campo $\vec{B}_0$ intenso (10^5 Gauss), alinhada com um campo $\vec{B}_{1H}$ muito pequeno (~1Gauss). Isto significa que temos uma baixíssima temperatura de spin T_{SH} (~0.01K), ou seja, alta polarização de ^{1}H no sistema girante de coordenadas. No início do processo de "spin-locking" não existe magnetização nuclear de ^{13}C, $\vec{M}_C$, no plano *xy* do sistema girante de coordenadas, o que corresponde a um alto valor de T_{SC}.

III. Em um terceiro passo, o contato térmico entre os dois sistemas de núcleos é estabelecido. Durante o processo de "spin-locking", é ligado também o campo de RF $\vec{B}_{1C}$ satisfazendo a condição de Hartmann-Hahn em conjunto com o campo $\vec{B}_{1H}$. Desta forma ocorre a transferência de polarização e, a magnetização $\vec{M}_C$ aumenta rapidamente, em alguns milisegundos, enquanto que ocorre um pequeno decréscimo na $\vec{M}_H$. Este período, onde ocorre o contato térmico, é denominado tempo de contato, T_C.

IV. O último passo do experimento de Polarização Cruzada é então a observação do sinal de ^{13}C, intensificado pela transferência de Polarização. Nesta situação, o campo de RF $\vec{B}_{1C}$ é desligado e, durante a observação do sinal, o campo de RF $\vec{B}_{1H}$ é mantido ligado para fazer agora a função de desacoplamento heteronuclear, reduzindo o alargamento de linha discutido anteriormente.

A rotação da amostra em ângulo mágico é mantida durante todo o experimento e, com um efeito combinado de todas as técnicas propostas, podemos obter um espectro de alta resolução em sólidos com boa relação sinal/ruído.

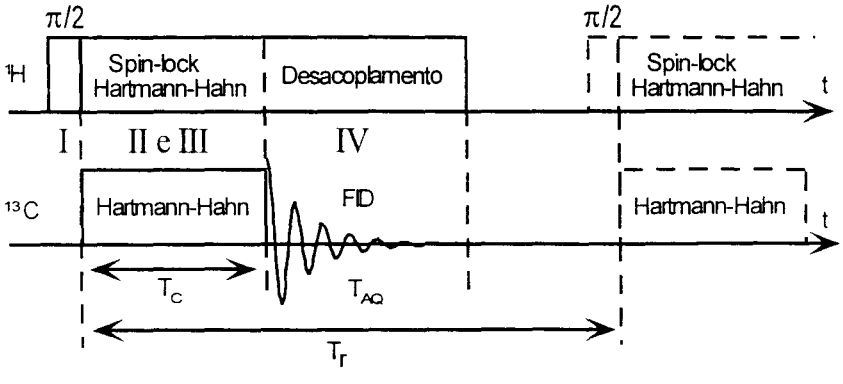

Figura I-8: Seqüência de pulsos para um experimento de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN. T_C = tempo de contato térmico, T_{AQ} = tempo de aquisição e T_r = tempo de repetição do experimento.

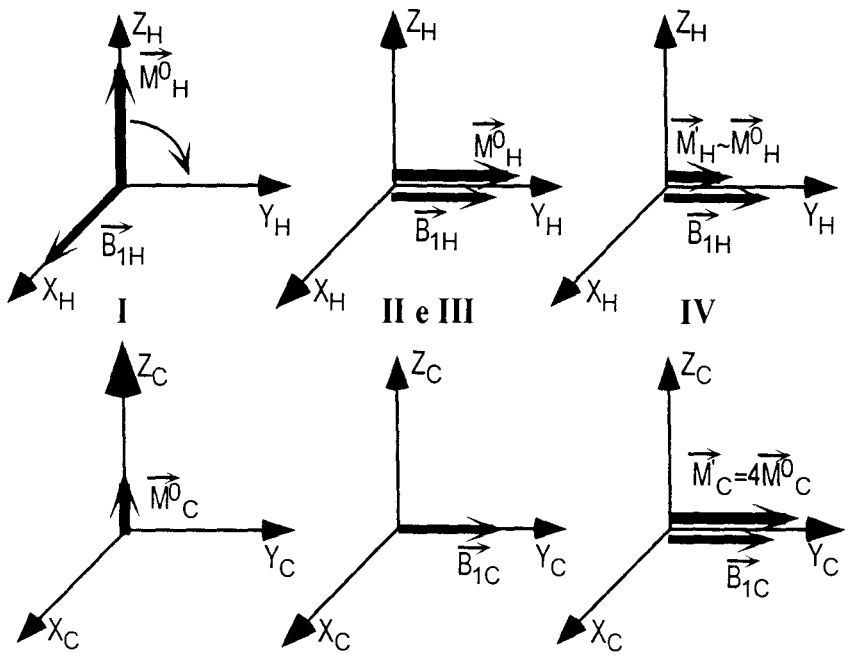

Figura I-9: Evolução dos vetores magnetização dos núcleos ^{1}H e ^{13}C durante a seqüência de pulsos da Figura I-8

O experimento de alta resolução em sólidos poderá também ser efetuado utilizando uma combinação particular de cada uma das técnicas descritas anteriormente e que agora denominaremos e descreveremos:

- *SIMPLES*: somente excitação convencional do núcleo via pulsos de 90°;
- *MAS*: excitação convencional do núcleo via pulsos de 90° e utilização da rotação da amostra em torno do ângulo mágico;
- *DEC*: excitação convencional do núcleo via pulsos de 90° e utilização do desacoplamento dipolar;
- *DECMAS*: excitação convencional do núcleo via pulsos de 90° e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico;
- *CPDECMAS*: excitação do núcleo via transferência de polarização e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Referências Bibliográficas

[1] Arnold, J.T.; Dharmatti, S.S.; Packard, M.E.; Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds, **J. Chem. Phys., 19, 507, 1951.**

[2] Slichter, C.P.; Principles of Magnetic Resonance, **USA, Springer Verlag, (Springer Series in Solid State Sciences 1), 1990.**

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

[3] Gil, V.M.S.; Geraldes, C.F.G.C.; Ressonância Magnética Nuclear. Fundamentos, métodos e aplicações, **Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.**

[4] CXP Application Note: High Resolution NMR in Solids by Magic Angle Spinning, **Germany, Bruker Instruments.**

[5] Sarles, L.R.; Cotts, R.M.; Double NMR and the dipole interaction in solids, **Phys. Rev., 111, n.3, 853, 1958.**

[6] Andrew, E.R.; Bradbury, A.; Eades, R.G.; Removal of dipolar broadening of NMR spectra of solids by specimen rotation, **Nature, 183, 1802, 1959.**

[7] Lowe, I.J.; Free induction decays of rotating solids, **Phys. Rev. Lett., v.2, 285, 1959.**

[8] Andrew, E.R.; Eades, R.G.; Possibilities for high resolution NMR spectra of crystals, **Discuss. Faraday Soc., v.34, 38, 1962.**

[9] Pines, A.; Gibby, M.G.; Waugh, J.S.; Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids, **J. Chem. Phys., v.59, 569, 1973.**

[10] Goldman, M.; Spin temperature and NMR in solids, **England, Oxford University Press, 1970.**

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

[12] Hartmann, S.R.; Hahn, E.L.; Nuclear double resonance in the rotating frame, **Phys. Rev., v.128, 2042, 1962.**

[13] Lurie, F.M.; Slichter, C.P.; Spin temperature in nuclear double resonance, **Phys. Rev., v.133, n.4a, A1108, 1964.**

[14] Redfield, A.G.; Nuclear spin thermodynamics in the rotating frame, **Science, v.164, n3883, 1015, 1969.**

[15] Schaefer, J.; Stejskal, E.O.; Carbon-13 NMR of polymers spinning at the magic angle, **J. Am. Chem. Soc., v.98, n.4, 1031, 1976.**

Capítulo II

A Hamiltoniana de Spin Nuclear e a Forma dos Espectros de RMN

II.1. Representação Cartesiana da Hamiltoniana de Spin Nuclear

A Hamiltoniana de spin nuclear consiste de termos que estão relacionados com as condições experimentais empregadas e as propriedades magnéticas e elétricas da amostra. Alguns destes termos determinam a intensidade do sinal, enquanto outros definem a posição e a forma da linha espectral, dependendo do estado físico da amostra.

A Hamiltoniana de spin nuclear total pode ser decomposta em uma soma de várias parcelas correspondentes as diversas interações[1-9]:

$$H = H_Z + H_{\mathrm{RF}} + H_{\mathrm{DQ}} + H_{\mathrm{D}} + H_{\mathrm{Q}} \qquad \text{Eq. II-1}$$

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

- H_Z, a Hamiltoniana Zeeman, que consiste no acoplamento do momento magnético nuclear $\vec{\mu}^i = \gamma\hbar\vec{I}^i$ com o campo magnético externo estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$, é dada por:

$$H_z = -\sum_i \vec{\mu}^i . \vec{B}_0 = -\sum_i \hbar\left(\gamma^i B_0\right) I_z^i = -\hbar\sum_i \omega_0^i I_z^i \qquad \text{Eq. II-2}$$

onde γ^i é o fator giromagnético e $\omega_0^i = \gamma^i B_0$ é a freqüência de Larmor do i-ésimo núcleo. A soma sobre *i* cobre todos os núcleos da amostra.

- H_{RF}, a Hamiltoniana de Radiofreqüência (RF), que trata do acoplamento do spin nuclear com o campo de RF aplicado perpendicularmente a $\vec{B}_0$, $\vec{B}_{RF} = \left[B_1(t)\cos\left(\omega t + \varphi(t)\right)\right]\hat{x}$, é dada por:

$$H_{RF} = -\sum_i \vec{\mu}^i . \vec{B}_{RF} = -\hbar\cos\left(\omega t - \varphi(t)\right)\sum_i \left[\gamma^i B_1(t)\right] I_x^i \qquad \text{Eq. II-3}$$

onde $B_1(t)$, ω e $\varphi(t)$ são, respectivamente, a amplitude, a freqüência e a fase do campo de RF.

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

$$H_{DQ} = -\sum_i \vec{\mu}^i \cdot \left(\tilde{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0\right) = -\gamma^i\hbar\sum_i \vec{I}^i \cdot \tilde{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0 \qquad \text{Eq. II-4}$$

onde, $\tilde{\sigma}_i$ é um tensor de segunda ordem simétrico característico para cada sítio nuclear i, denominado tensor de deslocamento químico, e $\tilde{\sigma}^i \vec{B}_0$ é o campo magnético induzido pelos elétrons no sítio do i-ésimo núcleo devido a presença do campo magnético externo $\vec{B}_0$.

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

$$H_D = \sum_{i<k}\left(-2\gamma^i\gamma^k\hbar\right)\sum_{\alpha,\beta=1}^{3}\vec{I}_\alpha^i\cdot\tilde{D}_{\alpha\beta}\cdot\vec{I}_\beta^k \qquad \text{Eq. II-5}$$

onde $\tilde{D}_{\alpha\beta}$ é o tensor de segunda ordem, simétrico e de traço nulo, que representa a interação dipolar magnética.

- H_Q, a Hamiltoniana Quadrupolar Elétrica, que expressa o acoplamento do momento de quadrupolo elétrico de um dado núcleo atômico $\vec{I}^i$ com o gradiente de campo elétrico presente na amostra, é dada por:

$$H_Q = \sum_i \frac{eQ^i}{6\hbar I^i\left(2I^i-1\right)}\vec{I}^i\cdot\tilde{V}^i\cdot\vec{I}^i \qquad \text{Eq. II-6}$$

onde eQ^i é o momento de quadrupolo elétrico do i-ésimo núcleo e $\tilde{V}^i$ é o tensor de segunda ordem, também simétrico e de traço nulo, que representa a derivada segunda do potencial elétrico no sítio do i-ésimo núcleo.

As duas primeiras Hamiltonianas, H_Z e H_{RF}, dependem de fatores externos, por isso, são denominadas Hamiltonianas externas, as demais, H_{DQ}, H_D e H_Q, são denominadas de Hamiltonianas internas.

As Hamiltonianas internas apresentam uma estrutura em comum. Desprezando as somas sobre os núcleos, elas podem ser expressas na forma generalizada:

$$H_\lambda = C^\lambda\sum_{\alpha,\beta=1}^{3}\vec{I}_\alpha^\lambda\cdot R_{\alpha\beta}^\lambda\cdot\vec{A}_\beta^\lambda = C^\lambda\sum_{\alpha,\beta=1}^{3}R_{\alpha\beta}^\lambda.T_{\beta\alpha}^\lambda \qquad \text{Eq. II-7}$$

onde, λ representa uma das possíveis interações (λ=DQ para o deslocamento químico, λ=D para a interação dipolar magnética e λ=Q para a interação quadrupolar elétrica) , C^λ depende somente de constantes fundamentais $(\hbar, e)$ e das propriedades dos núcleos atômicos (I, γ, Q). $\vec{I}_\alpha^\lambda$ é sempre um vetor spin nuclear e $\vec{A}_\beta^\lambda$ pode ser o mesmo vetor spin nuclear $(\lambda = D,Q)$, um outro spin nuclear $(\lambda = D)$, ou o campo magnético externo $(\lambda = DQ)$. O termo $T_{\beta\alpha}^\lambda$ é um produto diádico construído a partir dos vetores $\vec{I}_\alpha^\lambda$ e $\vec{A}_\beta^\lambda$. O termo $R_{\alpha\beta}^\lambda$ é um tensor cartesiano de segunda ordem que depende da configuração eletrônica e nuclear no sítio do núcleo que está sendo estudado. Embora os tensores cartesianos nos levem à uma direta compreensão física do fenômeno em observação, será mais conveniente expressar estes tensores em uma

base esférica. Introduziremos então uma representação esférica para tensores de segunda ordem.

Os 9 componentes, $R^{\lambda}_{\alpha\beta}$, do tensor cartesiano podem ser decompostos em um escalar

$$R^{\lambda(0)}_{\alpha\beta} = \frac{1}{3}\sum_{\alpha} R^{\lambda}_{\alpha\alpha}\,, \qquad \text{Eq. II-8}$$

um tensor antissimétrico de primeira ordem com 3 componentes e de traço nulo

$$R^{\lambda(1)}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(R^{\lambda}_{\alpha\beta} - R^{\lambda}_{\beta\alpha}\right) \qquad \text{Eq. II-9}$$

e um tensor simétrico de segunda ordem com 5 componentes e de traço nulo

$$R^{\lambda(2)}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(R^{\lambda}_{\alpha\beta} + R^{\lambda}_{\beta\alpha}\right) - \frac{1}{3}\sum R^{\lambda}_{\alpha\alpha}\,. \qquad \text{Eq. II-10}$$

Isto nos leva a uma soma de três tensores na forma:

$$R^{\lambda}_{\alpha\beta} = R^{\lambda(0)}_{\alpha\beta} + R^{\lambda(1)}_{\alpha\beta} + R^{\lambda(2)}_{\alpha\beta}\,. \qquad \text{Eq. II-11}$$

As interações Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica são representadas por tensores simétricos de traço nulo, ou seja $R^{\lambda(1)}_{\alpha\beta} = R^{\lambda(0)}_{\alpha\beta} = 0$. A interação de Deslocamento Químico possui, em princípio, os 3 termos da Eq.II-11. No entanto, somente os termos $R^{\lambda(0)}_{\alpha\beta}$ e $R^{\lambda(2)}_{\alpha\beta}$ das interações de spin nuclear são mensuráveis por técnicas espectroscópicas. Deste modo, ignoraremos os eventuais constituintes antissimétricos e trataremos $R^{\lambda}_{\alpha\beta}$ sempre como um tensor simétrico.

Para cada uma das interações analisadas existe um sistema de eixos principais (SEP) para $R^{\lambda}_{\alpha\beta}$, onde este se diagonaliza. Estes SEP's estão fixos em algum sistema de referência cristalino ou molecular e, eventualmente, se move junto com a molécula ou cristal. Os elementos diagonais de $R^{\lambda}_{\alpha\beta}$ no SEP são denominados componentes principais e definidos por R^{λ}_{xx}, R^{λ}_{yy} e R^{λ}_{zz}. Geralmente, torna-se conveniente utilizar os três novos parâmetros:

$$\tau^{\lambda} = \frac{1}{3}\left(R^{\lambda}_{xx} + R^{\lambda}_{yy} + R^{\lambda}_{zz}\right) \textit{(traço do tensor)} \qquad \text{Eq. II-12}$$

$$\delta^{\lambda} = R^{\lambda}_{zz} - R^{\lambda} \textit{(fator de anisotropia)} \qquad \text{Eq. II-13}$$

$$\eta^{\lambda} = \frac{R^{\lambda}_{yy} - R^{\lambda}_{xx}}{\delta^{\lambda}} \textit{(parâmetro de simetria)} \qquad \text{Eq. II-14}$$

IFSC-USP BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Façamos agora uma análise geral destes termos no SEP. Vejamos inicialmente o traço do tensor, τ^{λ}. Já sabemos que este termo é nulo para as interações Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica. No entanto, para a interação de Deslocamento Químico, este termo não se anula e é denominado deslocamento químico isotrópico, cujo símbolo mais conhecido é σ. Este é o termo mais importante dos espectros de alta resolução em sólidos.

Analisemos agora o fator de anisotropia, δ^{λ}. Para a interação dipolar temos que $\delta^{D} = r_{ik}^{-3}$. Na interação quadrupolar, $\delta^{Q} = eq$, onde eq é o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo. Para a interação de deslocamento químico, o termo δ^{DQ} não dispõe de uma denominação específica.

Finalmente, analisemos o parâmetro de simetria, η^{λ}. Como a interação Dipolar Magnética entre 2 núcleos é axialmente simétrica em torno do vetor internuclear, temos sempre $\eta^{D} = 0$. Já para as interações Deslocamento Químico e Quadrupolar Elétrica, η^{λ} dependerá da simetria do sítio onde se encontra o núcleo em estudo.

II.2. Representação da Hamiltoniana através dos Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis

Todas as técnicas utilizadas para promediação seletiva de alguma interação em RMN, envolvem rotações das hamiltonianas internas. O comportamento sob rotações de qualquer propriedade física pode ser mais facilmente estudada quando esta propriedade é expressa em termos dos componentes dos Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis (OTEI), denotados por $T_{l,m}^{\lambda}$ ou $R_{l,m}^{\lambda}$ [1-3].

A forma equivalente da hamiltoniana de spin nuclear em termos dos OTEI's é:

$$H_{\lambda} = C^{\lambda} \sum_{l} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^{m} R_{l,-m}^{\lambda} . T_{l,m}^{\lambda} \qquad \text{Eq. II-15}$$

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

Os componentes de um operador tensorial esférico irredutível de ordem 2, O_{lm}, são dados em termos dos componentes do operador tensorial cartesiano pelas expressões :

$$O_{0,0} = -\frac{1}{\sqrt{3}}\left(O_{xx} + O_{yy} + O_{zz}\right) \qquad \text{Eq. II-16}$$

$$O_{1,0} = -\frac{i}{\sqrt{2}}\left(O_{xy} - O_{yx}\right) \qquad \text{Eq. II-17}$$

$$O_{1,\pm1} = -\frac{1}{2}\left[O_{zx} - O_{xz} \pm i\left(O_{zy} - O_{yz}\right)\right] \qquad \text{Eq. II-18}$$

$$O_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[3O_{zz} - \left(O_{xx} + O_{yy} + O_{zz}\right)\right] \qquad \text{Eq. II-19}$$

$$O_{2,\pm1} = \mp\frac{1}{2}\left[O_{xz} + O_{zx} \pm i\left(O_{yz} + O_{zy}\right)\right] \qquad \text{Eq. II-20}$$

$$O_{2,\pm2} = \frac{1}{2}\left[O_{xx} - O_{yy} \pm i\left(O_{xy} + O_{yx}\right)\right] \qquad \text{Eq. II-21}$$

Como trabalharemos somente com tensores simétricos de segunda ordem cartesianos, somente os componentes do tensor $R^{\lambda}_{l,-m}$ com $l = 0,2$ serão diferentes de zero. Se considerarmos os tensores $R^{\lambda}_{\alpha\beta}$ em seus respectivos SEP's, teremos componentes diferentes de zero somente para $m = 0,\pm2$, já que os termos cruzados se anulam neste referencial. Como futuramente trabalharemos apenas com os termos seculares das hamiltonianas, serão utilizados somente os seguintes componentes do tensor O_{lm}: $O_{0,0}$ e $O_{2,0}$.

Denotaremos os componentes de $R^{\lambda}_{l,m}$ em seus respectivos SEP's, por $\rho^{\lambda}_{l,m}$. As relações entre os termos $\rho^{\lambda}_{l,m}$ e os termos R^{λ}, δ^{λ} e η^{λ} são:

$$\rho^{\lambda}_{0,0} = -\sqrt{3}\tau^{\lambda} \qquad \text{Eq. II-22}$$

$$\rho^{\lambda}_{2,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \delta^{\lambda} \qquad \text{Eq. II-23}$$

$$\rho^{\lambda}_{2,\pm2} = \frac{1}{2} \cdot \eta^{\lambda}\delta^{\lambda} \qquad \text{Eq. II-24}$$

Como expressaremos os $T^{\lambda}_{l,m}$ no referencial de laboratório, já que $\bar{I}^{\lambda}_{\alpha}$ e $\bar{A}^{\lambda}_{\beta}$ estão diretamente ligados a este sistema de referência, deveremos também expressar os $R^{\lambda}_{l,-m}$ neste referencial. Sendo OTEI's, eles podem ser expressos no referencial de laboratório em termos dos $\rho^{\lambda}_{l,m}$, e das matrizes de rotação de Wigner: $\wp^{l}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)$:

$$R^{\lambda}_{l,m} = \sum_{m=-l}^{l} \wp^{l}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)\rho^{\lambda}_{l,m} \qquad \text{Eq. II-25}$$

onde α, β e γ são os ângulos de Euler pelos quais o referencial de laboratório (SLAB) é colocado em coincidência com o SEP.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

A única matriz de Wigner necessária para o nosso contexto será a $\wp^{2}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)$, tabela II-1, já que $\wp^{0}_{0,0}(\alpha,\beta,\gamma)=1$. Podemos agora discutir o fator $T^{\lambda}_{l,m}$. Os elementos do produto diádico $T^{\lambda}_{\beta\alpha}=\vec{I}^{\lambda}_{\alpha}*\vec{A}^{\lambda}_{\beta}$ formam uma base de dimensão 9, que pode ser reduzida à desejada base irredutível $T^{\lambda}_{l,m}$. Os resultados desta redução estão listados na tabela II-2 para todas as interações discutidas neste texto, tomando apenas os termos com $m=0$. Este formalismo nos permite expressar todas as hamiltonianas internas em termos dos invariantes rotacionais C'^{λ}, dos OTEI's $\rho^{\lambda}_{l,m}$ e $T^{\lambda}_{l,m}$ e dos elementos de matriz de Wigner $\wp^{2}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)$.

Tabela II-1: Matriz de rotação de Wigner $\wp^{2}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)$

$\downarrow m'$, $m\rightarrow$	2	1	0	-1	-2
2	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4}e^{2i(\gamma+\alpha)}$	$\frac{1+\cos\beta}{2}sen\beta e^{i(2\gamma+\alpha)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}sen^2\beta e^{2i\gamma}$	$\frac{1-\cos\beta}{2}sen\beta e^{i(2\gamma-\alpha)}$	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4}e^{2i(\gamma-\alpha)}$
1	$-\frac{1+\cos\beta}{2}sen\beta e^{i(2\alpha+\gamma)}$	$\left[\cos^2\beta-\frac{1-\cos\beta}{2}\right]e^{i(\alpha+\gamma)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}sen2\beta e^{i\gamma}$	$\left[\frac{1+\cos\beta}{2}-\cos^2\beta\right]e^{i(\gamma-\alpha)}$	$\frac{1-\cos\beta}{2}sen\beta e^{i(\gamma-2\alpha)}$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}}\cdot sen^2\beta\cdot e^{2i\alpha}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}\cdot sen2\beta\cdot e^{i\alpha}$	$\frac{3\cos^2\beta-1}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\cdot sen2\beta\cdot e^{-i\alpha}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\cdot sen^2\beta\cdot e^{-2i\alpha}$
-1	$-\frac{1-\cos\beta}{2}sen\beta e^{i(2\alpha-\gamma)}$	$\left[\frac{1+\cos\beta}{2}-\cos^2\beta\right]e^{i(\alpha-\gamma)}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}}sen2\beta e^{-i\gamma}$	$\left[\cos^2\beta-\frac{1-\cos\beta}{2}\right]e^{-i(\alpha+\gamma)}$	$\frac{1+\cos\beta}{2}sen\beta e^{-i(2\alpha+\gamma)}$
-2	$\frac{(1-\cos\beta)^2}{4}e^{2i(\alpha-\gamma)}$	$-\frac{1-\cos\beta}{2}sen\beta e^{i(\alpha-2\gamma)}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}sen^2\beta e^{-2i\gamma}$	$-\frac{1+\cos\beta}{2}sen\beta e^{-i(\alpha+2\gamma)}$	$\frac{(1+\cos\beta)^2}{4}e^{-2i(\alpha+\gamma)}$

Tabela II-2 : Bases irredutíveis $T^{\lambda}_{l,0}$

Interação	$T^{\lambda}_{0,0}$	$T^{\lambda}_{2,0}$
Dipolar Magnética	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\vec{I}\cdot\vec{J}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}\left[3I_ZJ_Z-\vec{I}\cdot\vec{J}\right]$
Desl. Químico	$-\frac{1}{\sqrt{3}}I_ZB_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}}I_ZB_0$
Quad. Elétrica	$-\frac{1}{\sqrt{3}}(\vec{I})^2$	$\frac{1}{\sqrt{6}}\left[3(I_Z)^2-(\vec{I})^2\right]$

II.3. A Forma dos Espectros de RMN

Para avaliar o efeito das interações de spin nuclear sobre o espectro de RMN, devemos considerar tais interações como perturbações à interação Zeeman dominante. Em primeira ordem, apenas contribuirão os termos diagonais em m, o que nos leva a reter somente os termos seculares das hamiltonianas internas (com $m=0$). Desta forma, a expressão genérica da hamiltoniana de spin nuclear interna truncada ou secular será dada por

$$H^{\sec}_{\lambda}=C^{\lambda}\left(T^{\lambda}_{0,0}R^{\lambda}_{0,0}+T^{\lambda}_{2,0}R^{\lambda}_{2,0}\right) \qquad \text{Eq. II-26}$$

ou

$$H_{\lambda}^{sec} = -\sqrt{3}C^{\lambda}\tau^{\lambda}T_{0,0}^{\lambda} + \sqrt{\frac{3}{2}}C^{\lambda}\delta^{\lambda}T_{2,0}^{\lambda}\left[\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{1}{2}\eta^{\lambda}sen^2\beta\cos 2\gamma\right] \qquad \text{Eq. II-27}$$

onde os ângulos β e γ são os ângulos de Euler utilizados para passar do SEP para o sistema de laboratório (SLAB), através da matriz de Wigner. Note que a expressão para H_{λ}^{sec} é independente do ângulo α, associado com rotações em torno do campo magnético externo $\vec{B}_0$, pois as hamiltonianas internas são invariantes sob rotações em torno do eixo principal do SLAB. β é o ângulo entre o eixo principal do SEP da interação de spin nuclear e o campo magnético externo $\vec{B}_0$. γ é o ângulo de rotação em torno do eixo principal do SEP da interação de spin nuclear. Este ângulo está associado com os termos transversais ao eixo z do SEP e aparece somente no segundo termo da expressão entre colchetes. Caso $\eta^{\lambda} = 0$ (simetria axial), a hamiltoniana interna dependerá apenas do ângulo de Euler β.

Nesta expressão podemos observar que o primeiro termo da hamiltoniana interna é independente da orientação do SEP com relação ao SLAB, o qual denominamos termo isotrópico da interação. O segundo termo, que depende de β e γ, é denominado termo anisotrópico da interação.

As medidas dos parâmetros tensoriais τ^{λ}, δ^{λ} e η^{λ} de cada interação do spin nuclear são um dos principais objetivos da espectroscopia por RMN. Existem três fatores que governam o acesso dos espectroscopistas a estes parâmetros:

- a intensidade relativa das hamiltonianas internas;
- os processos de promediação das hamiltonianas internas de forma natural (movimento browniano) ou intencional (MAS e desacoplamento heteronuclear);
- a maneira como as hamiltonianas internas se manifestam nos espectros de RMN.

Deste modo, existem várias formas para se obter um espectro de RMN:

- <u>espectroscopia de alta resolução em líquidos</u>, onde, devido ao movimento browniano das partículas, se observa apenas termos isotrópicos de cada interação e as larguras de linha são estreitas.
- <u>espectroscopia de alta resolução em sólidos monocristalinos</u>, onde o espectro é constituído de linhas estreitas, cujas posições dependem da orientação do cristal com relação ao campo externo aplicado.

- espectroscopia de baixa resolução em sólidos policristalinos, onde o espectro é definido pela superposição das linhas espectrais associadas à orientação particular de cada monocristal com relação ao SLAB. Estes espectros apresentam formas de linha especialmente conhecidas como *Espectros de Pó*, as quais permitem a fácil determinação dos parâmetros tensoriais da interação. A figura II-1 mostra espectros de pó típicos para cada uma das interações do spin nuclear.
- espectroscopia de alta resolução em sólidos policristalinos, onde, devido à aplicação simultânea de desacoplamento heteronuclear e MAS, observa-se apenas termos isotrópicos de cada interação e as larguras de linha são estreitas.

Nos casos dos sólidos amorfos ou policristalinos, onde cada monocristal é ligeiramente diferente do outro, os espectros de pó são deformados e os espectros de alta resolução são alargados, devido à variação dos parâmetros tensoriais R^{λ}, δ^{λ} e η^{λ} para a mesma orientação do monocristal.

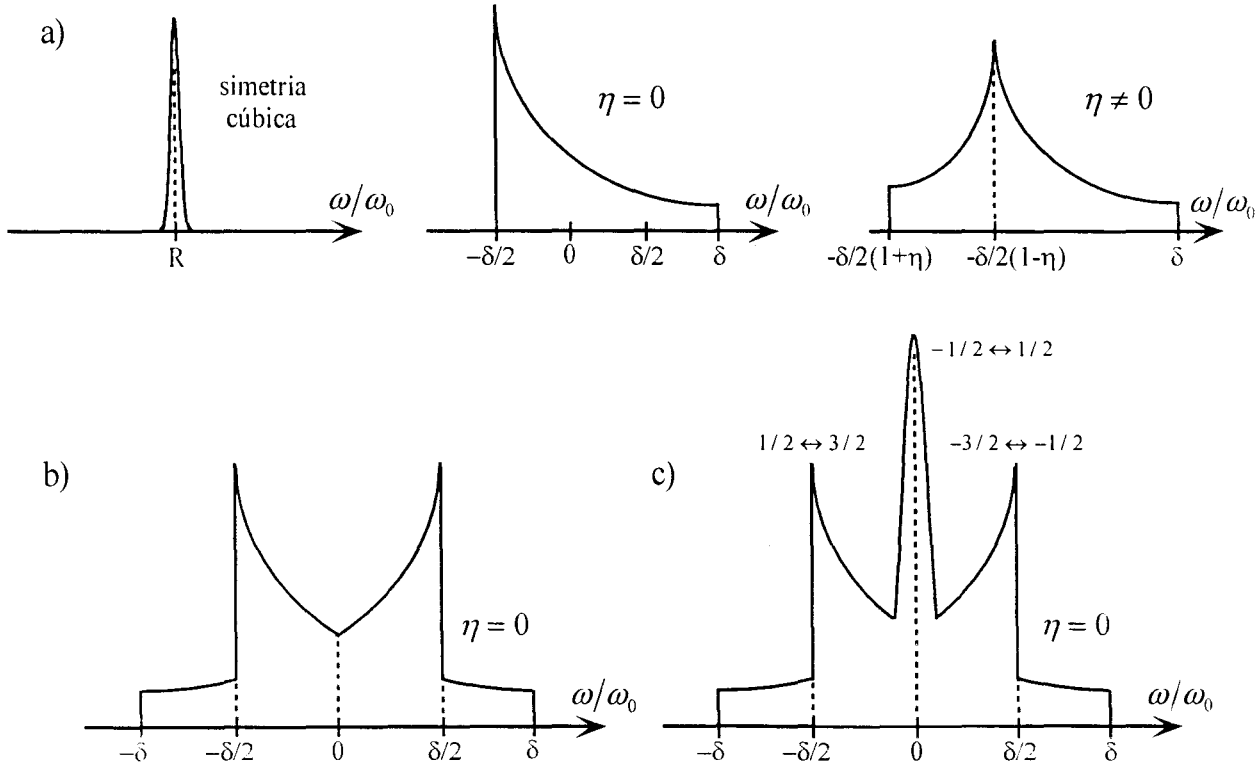

Figura II-1: Espectros típicos de pó para as interações a) Deslocamento Químico com várias simetrias, b) Dipolar Magnética entre dois núcleos de spin=1/2 e distância *r* fixa ou Quadrupolar Elétrica de um núcleo de spin 1 e simetria axial e c) Quadrupolar Elétrica de um núcleo com spin 3/2 e simetria axial.

A tabela II-3 apresenta, para efeito de comparação, os intervalos típicos de intensidades, representados em Hz, para as diferentes interações apresentadas neste capítulo.

Tabela II-3: Intervalos típicos das intensidades das interações de spin nuclear

Interação	Intervalo de intensidades (Hz)
Zeeman	10^6-10^9
Deslocamento Químico	0-10^3
Dipolar Magnética	0-10^4
Quadrupolar Elétrica	0-10^6

Referências Bibliográficas

[1] Haeberlen, U.; High Resolution NMR in Solids: selective averaging, **USA, Academic Press (Advances in Magnetic Resonance, 1), 1976.**

[2] Mehring, M.; High Resolution NMR Spectroscopy in Solids, **Germany, Springer-Verlag (NMR Basic Principles and Progress, 11), 1982.**

[3] Chandrakumar, N.; Subramanian, S.; Modern Techniques in High Resolution FT-NMR, **USA, Springer-Verlag, 1986.**

[4] Abragam, A.; Principles of Nuclear Magnetism, **England, Oxford University Press (The International Series of Monographs on Physics), 1986.**

[5] Slichter, C.P.; Principles of Magnetic Resonance, **USA, Springer Verlag, (Springer Series in Solid State Sciences 1), 1990.**

[6] Gil, V.M.S.; Geraldes, C.F.G.C.; Ressonância Magnética Nuclear. Fundamentos, métodos e aplicações, **Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.**

[7] Rose, M.E.; Elementary Theory of Angular Momentum, **USA, John Wiley & Sons, 1957.**

[8] Varshalovich, D.A.; Moskalev, A.N.; Khersonskii, V.K.; Quantum Theory of Angular Momentum, **Singapure, World Scientific, 1988.**

[9] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F.; Quantum Mechanics, **USA, John Wiley & Sons, 1977.**

Capítulo III

Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico

III.1. Efeito da Rotação da Amostra sobre a Hamiltoniana Interna Secular

A natureza fornece, no caso dos líquidos de baixa viscosidade, movimentos isotrópicos que produzem a promediação a zero do termo anisotrópico da hamiltoniana interna:

$$H_{\lambda}^{sec} = -\sqrt{3}C^{\lambda}\tau^{\lambda}T_{0,0}^{\lambda} + \sqrt{\frac{3}{2}}C^{\lambda}\delta^{\lambda}T_{2,0}^{\lambda}\left[\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{1}{2}\eta^{\lambda}sen^2\beta\cos 2\gamma\right] \qquad \text{Eq. III-1}$$

Portanto, neste caso particular, somente os termos isotrópicos do tensor são mensuráveis, resultando em um espectro de alta resolução em líquidos, definido pela hamiltoniana

$$H_{\lambda}^{sec} = C^{\lambda}R_{0,0}^{\lambda}T_{0,0}^{\lambda} \qquad \text{Eq. III-2}$$

Em uma rede rígida, no entanto, estes movimentos isotrópicos não existem e, por conseguinte, não é possível medir diretamente os termos isotrópicos de cada tensor existente, ou seja, não é possível fazer espectroscopia de alta resolução em sólidos desta forma. Porém, pode-se introduzir um movimento artificial na amostra via sua rotação mecânica em torno do ângulo mágico, estabelecendo-se uma dependência temporal na hamiltoniana de spin nuclear que pode promediar a zero o termo anisotrópico da mesma.

Para analisarmos a técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico[1-4] utilizaremos a hamiltoniana de spin nuclear interna secular (m=0)

$$H^{sec} = C\left(T_{0,0}R_{0,0} + T_{2,0}R_{2,0}\right) \qquad \text{Eq. III-3}$$

onde eliminamos o índice λ para simplificar as expressões a serem obtidas a seguir.

Para introduzirmos o efeito da rotação da amostra em torno do ângulo mágico, expressaremos inicialmente o tensor $R_{l,m}$ em um sistema de coordenadas solidário ao rotor, figura III-1, onde seus componentes serão denotados por $v_{l,m}$.

Na figura III-1 temos indicados três sistemas de referência: o referencial (x,y,z), representando o sistema de laboratório (SLAB), o (x',y',z'), representando o referencial fixo ao rotor (SROT), e o referencial (1,2,3), representando um sistema de referência temporário entre a passagem do sistema (x,y,z) para o (x',y',z'). A passagem do sistema (x,y,z) para o (x',y',z') foi feita na seguinte ordem:

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

- Rotação em torno do eixo z de um ângulo Ψ
- Rotação em torno do eixo 2 de um ângulo χ
- Rotação em torno do eixo z' de um ângulo Φ

Ou seja, introduzimos a seguinte rotação de Wigner

$$R_{l,m} = \sum_{m'=-l}^{l} \wp^{l}_{m',m}(\Psi,\chi,\Phi)v_{l,m'} \qquad \text{Eq. III-4}$$

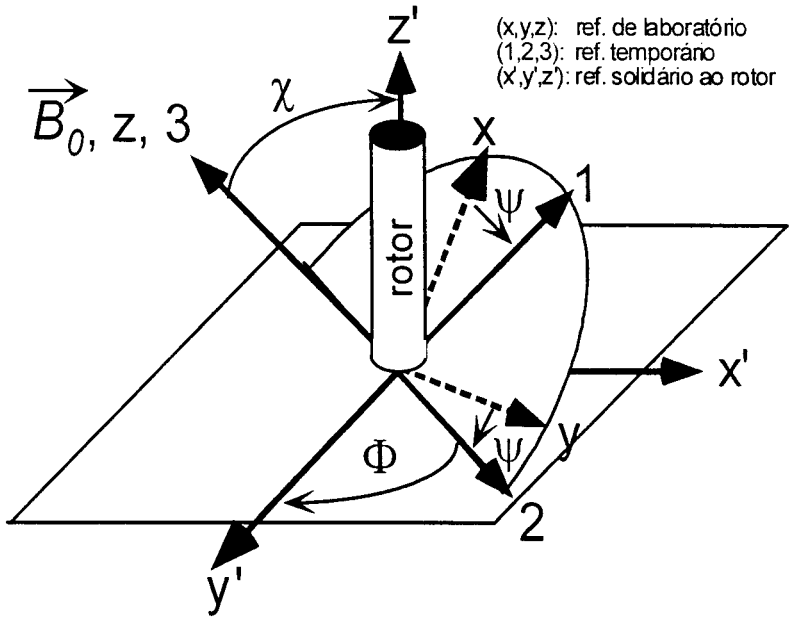

Figura III-1: Passagem do referencial de laboratório (x,y,z) para o referencial fixo ao rotor (x',y',z').

Devido à invariância da hamiltoniana secular H^{sec} sob rotações em torno de $\vec{B}_0$, o ângulo de Euler, Ψ, pode ser escolhido igual a zero. O ângulo entre o eixo do rotor e $\vec{B}_0$, χ, poderá ser escolhido posteriormente como sendo o próprio ângulo mágico. O ângulo φ representa a fase instantânea, $\omega_r t$, durante a rotação da amostra com freqüência ω_r em torno do eixo z'. Desta forma, teremos a hamiltoniana interna secular escrita em função da freqüência de rotação da amostra, ω_r, e do ângulo entre o eixo do rotor e $\vec{B}_0$, χ:

$$\begin{aligned} H^{sec} &= CT_{0,0}v_{0,0} + CT_{2,0}\sum_{m'=-2}^{2} \wp^{2}_{m',0}(0,\chi,\omega_r t)v_{2,m} = \\ &= CT_{0,0}v_{0,0} + \\ &+ CT_{2,0}\left[\frac{1}{2}\left(3\cos^2\chi - 1\right)v_{2,0}\right] + \\ &+ CT_{2,0}\left[\sqrt{\frac{3}{8}}sen2\chi\left(v_{2,1}e^{i\omega_r t} - v_{2,-1}e^{-i\omega_r t}\right) + \sqrt{\frac{3}{8}}sen^2\chi\left(v_{2,2}e^{i2\omega_r t} - v_{2,-2}e^{-i2\omega_r t}\right)\right] \end{aligned} \qquad \text{Eq. III-5}$$

Agora, o tensor $v_{l,m}$ pode ser diagonalizado por uma rotação de Wigner em seu sistema de eixos principais, no qual seus componentes são denotados por $\rho_{l,m}$ e podem ser escritos na forma

$$v_{l,m} = \sum_{m'=-l}^{l} \wp^{l}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)\rho_{l,m} \qquad \text{Eq. III-6}$$

Os ângulos α, β e γ são os ângulos de Euler que conectam o sistema de eixos principais com o sistema de referência fixo ao rotor. Substituindo a Eq.III-6 na Eq.III-5 finalmente obtemos

$$H_{\chi}^{\sec} = CR_{0,0}T_{0,0} + \sqrt{\frac{3}{2}}\delta C T_{2,0}\left\{\frac{1}{2}\left(3\cos^2\chi - 1\right)\left[\frac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right) + \frac{\eta}{2}\left(sen^2\beta\cos 2\gamma\right)\right]\right\} + \sqrt{\frac{3}{2}}\delta C T_{2,0}\,\xi(t) \qquad \text{Eq. III-7}$$

onde $$\xi(t) = C_1\cos\omega_r t + S_1 sen\,\omega_r t + C_2\cos 2\omega_r t + S_2 sen\,2\omega_r t \qquad \text{Eq. III-8}$$

e $$C_1 = \frac{1}{2}sen\,2\chi\, sen\,\beta\left[\cos\beta\left(\eta\cos 2\gamma - 3\right)\cos\alpha - \eta sen\,2\gamma\, sen\,\alpha\right] \qquad \text{Eq. III-9}$$

$$S_1 = \frac{1}{2}sen\,2\chi\, sen\,\beta\left[\cos\beta\left(3 - \eta\cos 2\gamma\right)sen\,\alpha - \eta sen\,2\gamma\cos\alpha\right] \qquad \text{Eq. III-10}$$

$$C_2 = \frac{1}{2}sen^2\chi\left\{\left[\frac{3}{2}sen^2\beta + \frac{\eta}{2}\cos 2\gamma\left(1+\cos^2\beta\right)\right]\cos 2\alpha - \eta\cos\beta\, sen\,2\gamma\, sen\,2\alpha\right\} \qquad \text{Eq. III-11}$$

$$S_2 = \frac{1}{2}sen^2\chi\left\{-\left[\frac{3}{2}sen^2\beta + \frac{\eta}{2}\cos 2\gamma\left(1+\cos^2\beta\right)\right]sen\,2\alpha - \eta\cos\beta\, sen\,2\gamma\cos 2\alpha\right\} \qquad \text{Eq. III-12}$$

A partir da Eq.III-7, pode-se observar que, quando a amostra gira com alta freqüência de rotação, ω_r, em torno do ângulo mágico, $\chi = 54.74^0$, a hamiltoniana interna secular média resultante será composta apenas pelo termo isotrópico

$$H_{media}^{\sec} = CT_{0,0}R_{0,0}\,. \qquad \text{Eq. III-13}$$

Desta forma, torna-se possível a obtenção de espectros de RMN para sólidos contendo somente os termos escalares de cada interação, ou seja, tornamos possível a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos. Como, entre as interações discutidas neste texto, somente a interação de Deslocamento Químico apresenta tensor com traço não nulo, os espectros de alta resolução em sólidos serão definidos apenas pelo termo isotrópico desta interação, denominado Deslocamento Químico Isotrópico.

III.2 Ecos Rotacionais e Bandas Laterais

Discutiremos neste ítem qual é o valor da freqüência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, ω_r, necessário para que os termos anisotrópicos de H^{sec} se anulem em média. Em primeiro lugar, iremos ilustrar o surgimento dos ecos rotacionais e das bandas laterais tomando como exemplo a interação Dipolar Magnética entre, por exemplo, os núcleos ^{13}C e ^{1}H[5]. Consideremos um único vetor internuclear, $\vec{r}$, que está inclinado de um ângulo α com relação ao eixo de rotação z', e que liga o núcleo ^{13}C, que desejamos observar, ao núcleo ^{1}H, figura III-2. No decorrer da rotação em torno do eixo z', que está inclinado segundo o ângulo mágico, podemos verificar que a orientação do vetor internuclear, θ, com relação ao campo $\vec{B}_0$, irá variar dentro de um intervalo dado por $\theta : [\theta_m - \alpha, \theta_m + \alpha]$. Como o campo magnético dipolar produzido pelo ^{1}H sobre o ^{13}C depende do termo $(3\cos^2\theta - 1)$, ele irá variar dentro de um intervalo estabelecido pelos valores possíveis de θ. Conseqüentemente, encontraremos também, uma variação na freqüência de ressonância ω_0, do núcleo ^{13}C, a qual assumirá valores em um intervalo correspondente a $\omega : [\omega_{mín}, \omega_{máx}]$. Podemos então observar que a freqüência de ressonância do ^{13}C será oscilatória, retornando ao mesmo valor a cada volta completa do rotor.

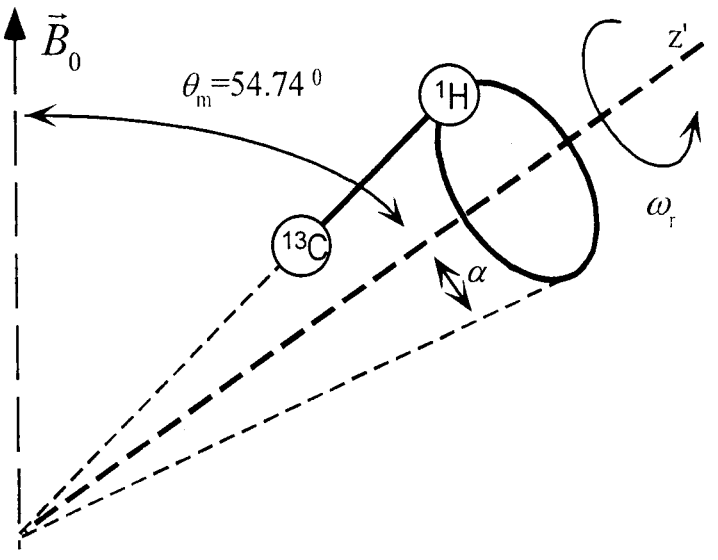

Figura III-2: Caso particular de um vetor internuclear que faz um ângulo α com o eixo de rotação z'.

No caso de um experimento real com uma amostra policristalina, existem pares de ^{13}C-^{1}H cujos vetores internucleares podem fazer ângulos α quaisquer, variando de 0^0 a 360^0, com relação ao eixo z'. Assim, no decorrer da rotação, para cada ângulo α associado a um

determinado par ^{13}C-^{1}H, existirá um intervalo de freqüências de ressonância $\omega : [\omega_{mín}, \omega_{máx}]_{\alpha}$ dentro do qual esta oscilará, tal como no exemplo simplificado acima.

Desta forma, após a excitação do ^{13}C, existirá inicialmente uma magnetização transversal, a qual consiste da soma vetorial dos momentos magnéticos de cada um desses núcleos, que sob MAS, passarão a evoluir no plano transversal com freqüências que irão se alterar dentro do intervalo $\omega : [\omega_{min}, \omega_{máx}]_{\alpha}$. Ao chegar na metade do período de rotação do rotor, t_r, ocorrerá um grande espalhamento dos momentos magnéticos resultando em uma magnetização muito menor no plano transversal. No entanto, como a alteração das freqüências de Larmor para cada grupo de ^{13}C é oscilatória, ao completar-se um ciclo de rotação da amostra, todas as freqüências voltarão ao seu valor original, permitindo que todos os momentos magnéticos se orientem novamente, figura III-3, tal como em um experimento de spin-eco.

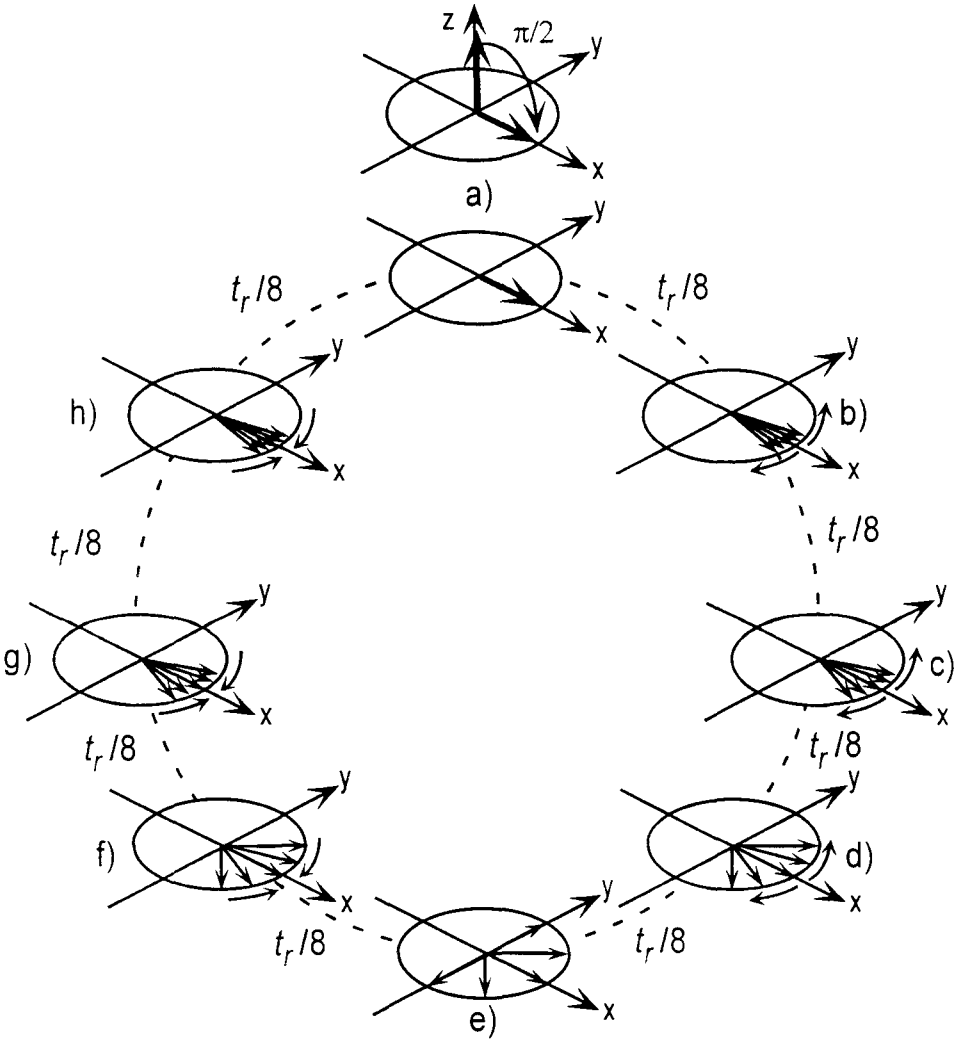

Figura III-3: Defasagem da magnetização transversal total M_{xy} do núcleos de ^{13}C devido a rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Quando o período de rotação da amostra for menor que o tempo de relaxação transversal T_2 associado somente às linhas isotrópicas, surgirão vários ecos durante a aquisição do sinal de RMN denominados *Ecos Rotacionais*, figura III-4a. Este sinal de RMN, composto por uma série de ecos rotacionais separados pelo período de rotação da amostra produzirá, via Transformada de Fourier, um espectro complexo, constituído pelas linhas espectrais, previstas pelos termos isotrópicos da interação, e por inúmeras réplicas destas linhas, que denominamos *Bandas Laterais*, cujo espaçamento é determinado pela freqüência de rotação do rotor, figura III-4b.

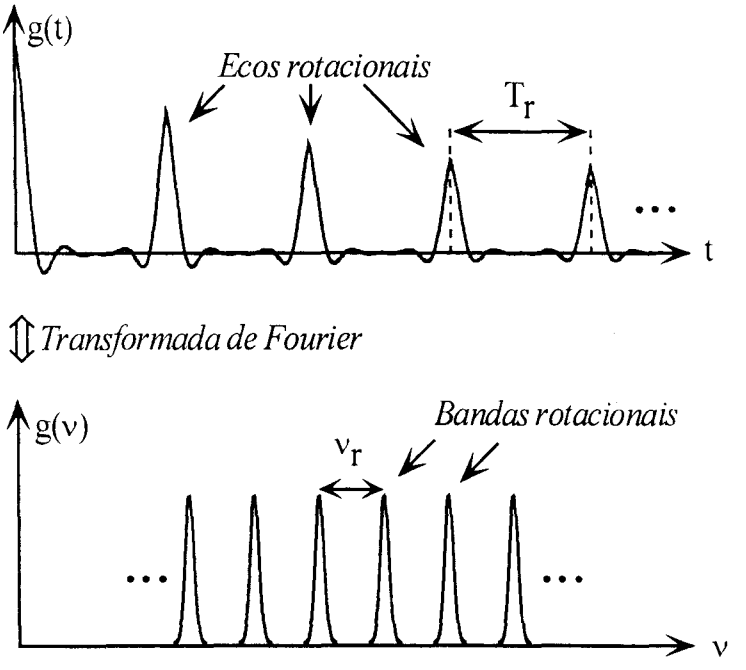

Figura III-4: (a) Série de ecos rotacionais que surgem periodicamente no tempo com $T_{rot}=(2\pi/\omega_r)$. (b) espectro obtido pela Transformada de Fourier dos ecos rotacionais resultando nas bandas laterais espaçadas de $\omega_r/2\pi$.

Conhecida a natureza da geração das bandas laterais, retomemos os cálculos com a hamiltoniana interna[1-4]. Para analisarmos o efeito da freqüência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, tomemos o caso mais comum em espectroscopia de alta resolução em sólidos. Imaginemos uma amostra policristalina, onde cada núcleo de ^{13}C quimicamente distinto, n, apresenta um espectro com padrão de pó para o deslocamento químico, com largura $\omega_0\delta_n$ e dividido em k freqüências diferentes, e que a interação dipolar heteronuclear dominante tenha sido eliminada pelo desacoplamento heteronuclear, figura III-5.

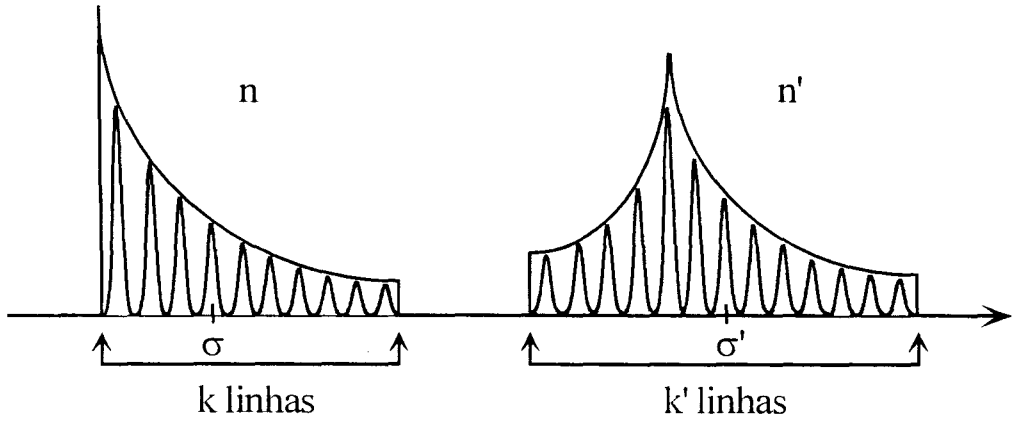

Figura III-5: Representação de n grupos de spins, com suas respectivas k linhas.

Retornando, então, a expressão para a Hamiltoniana secular, na condição de ângulo mágico e definida apenas para a interação de Deslocamento Químico, teremos

$$H_{DQ}^{S} = C^{DQ} R_{0,0}^{DQ} T_{0,0}^{DQ} + \sqrt{\frac{3}{2}}\,\delta^{DQ} C^{DQ} T_{2,0}^{DQ}\,\xi(t) = \\ = \hbar(\gamma B_0)\sigma I_Z + \hbar(\gamma B_0)\delta\xi(t) I_Z \qquad \text{Eq. III-14}$$

Deste modo, a nk-ésima linha espectral desta amostra apresentará uma freqüência de ressonância dada por

$$\omega_{kn} = \omega_0\sigma_n + \omega_0\delta_n\xi_{nk}(t) \qquad \text{Eq. III-15}$$

onde σ_n e δ_n são os parâmetros do tensor deslocamento químico do n-ésimo núcleo. O parâmetro dependente do tempo $\xi_{nk}(t)$ contém o parâmetro de simetria do tensor deslocamento químico do n-ésimo núcleo, η_n, e está indexado com as variáveis nk devido ao fato de ser o único componente da hamiltoniana resultante associado com a anisotropia da interação.

Cada conjunto de núcleos nk tem sua magnetização, imediatamente após um pulso de RF de 90^0, alinhada ao longo do eixo x do sistema girante de coordenadas. Após um intervalo de tempo t, cada um destes pacotes nk adquirem uma fase

$$\phi_{nk}(t) = \int_0^t \omega_{nk}(t')dt' = \int_0^t \omega_0\sigma_n dt' + \int_0^t \omega_0\delta_n\xi_{nk}(t')dt' \qquad \text{Eq. III-16}$$

Os componentes x e y da magnetização transversal são proporcionais a $\cos\phi_{nk}$ e $sen\phi_{nk}$ respectivamente, e surgem como as partes real e imaginária do FID complexo

$$g(t) = \sum_n \sum_k p_n \exp\left[i\phi_{kn}(t)\right] \qquad \text{Eq. III-17}$$

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

Combinando estas duas últimas equações obtemos o FID complexo

$$g(t) = \sum_n p_n \exp\left[i\omega_0\sigma_n t\right] \cdot \sum_k \exp\left[i\omega_0\delta_n \int_0^t \xi_{nk}(t')dt'\right] \qquad \text{Eq. III-18}$$

Devido ao fato de todos os $\xi_{nk}(t)$ serem puramente oscilatórios, a integral da última expressão se anula para cada múltiplo inteiro do período de rotação, $t_r = j(2\pi/\omega_r)$, sendo j inteiro. Logo, a soma em k representa um conjunto de ecos, $g_e(t)$, espaçados de t_r ao longo do tempo, todos tendo o mesmo perfil. Deste modo, podemos descrever este "trem" de ecos na forma

$$g_T(t) = g_e\left[t - jt_r\right] \qquad \text{Eq. III-19}$$

Este "trem" de ecos pode ser reescrito na forma de um "pente de deltas", convoluído com $g_e(t)$ [6]

$$g_T(t) = g_e\left[t - jt_r\right] = g_e(t) \otimes \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - t_r) \qquad \text{Eq. III-20}$$

onde o símbolo $\otimes$ representa a operação de convolução.

O fator precedente à soma em k na Eq. III-18 representa a precessão dos componentes da magnetização somente em função dos termos isotrópicos, σ_n, ou seja, ele representa o FID que seria produzido pela amostra se ela fosse líquida, com baixa viscosidade e movimentos moleculares isotrópicos. Denotaremos este termo por $g_n(t)$.

$$g_n(t) = \sum_n p_n \exp\left[i\omega_0\sigma_n t\right] \qquad \text{Eq. III-21}$$

Podemos agora reescrever o sinal FID produzido pela amostra em rotação em torno do ângulo mágico, reformulando a expressão para $g(t)$

$$g(t) = \sum_n g_n(t) \cdot \left[g_e(t) \otimes \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - t_r)\right] \qquad \text{Eq. III-22}$$

onde teremos um trem de ecos rotacionais separados por um intervalo de tempo igual ao período de rotação da amostra, t_r, modulados por $g_n(t)$.

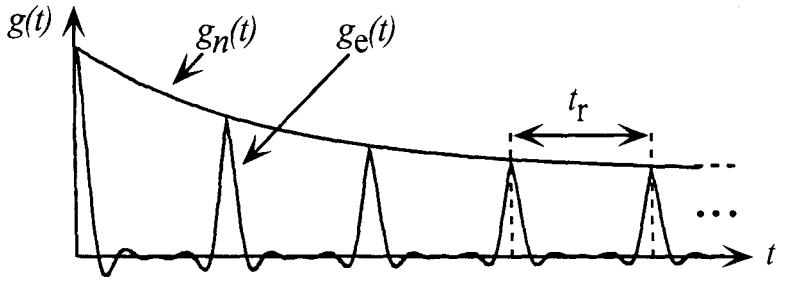

Figura III-6: Série de ecos rotacionais espaçados pelo período de rotação da amostra, cujas intensidades decaem de acordo com $g_n(t)$.

O espectro produzido por esta amostra sob rotação em ângulo mágico, $g(\omega)$, será a Transformada de Fourier do FID, $g(t)$

$$g(\omega) = \omega_r \cdot \sum_n g_n(\omega) \otimes \left[g_e(\omega) \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta(\omega - \omega_r) \right] \qquad \text{Eq. III-23}$$

O termo entre colchetes representa a Transformada de Fourier do eco rotacional amostrado em intervalos de freqüência ω_r. Em geral $g_e(\omega)$ não é conhecido. No caso limite em que ω_r tende a zero, $g_e(\omega)$ tende ao espectro produzido pela amostra estática, padrão de pó. Para $\omega_r \neq 0$, a forma de $g_e(\omega)$ torna-se distorcida e depende do valor de ω_r. O espectro resultante será, então, a convolução do espectro de alta resolução, $g_n(\omega)$, com a amostragem de $g_e(\omega)$. Ou seja, para cada ponto amostrado de $g_e(\omega)$, teremos uma réplica de $g_n(\omega)$. Este conjunto de réplicas de $g_n(\omega)$ é denominado *bandas laterais* e está apresentado na Figura III-7.

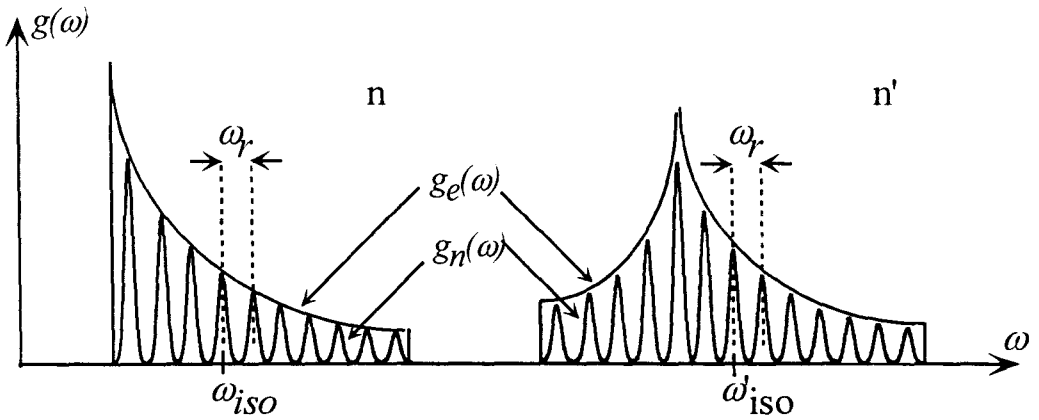

Figura III-7: Conjunto de bandas laterais para cada spin n espaçados pela freqüência de rotação da amostra, ω_r.

A Figura III-8 nos mostra resultados experimentais ilustrando nossa interpretação acima, evidenciando o fato de que as amplitudes das bandas laterais de cada núcleo particular *n* ficam moduladas por $g_e(\omega)$.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

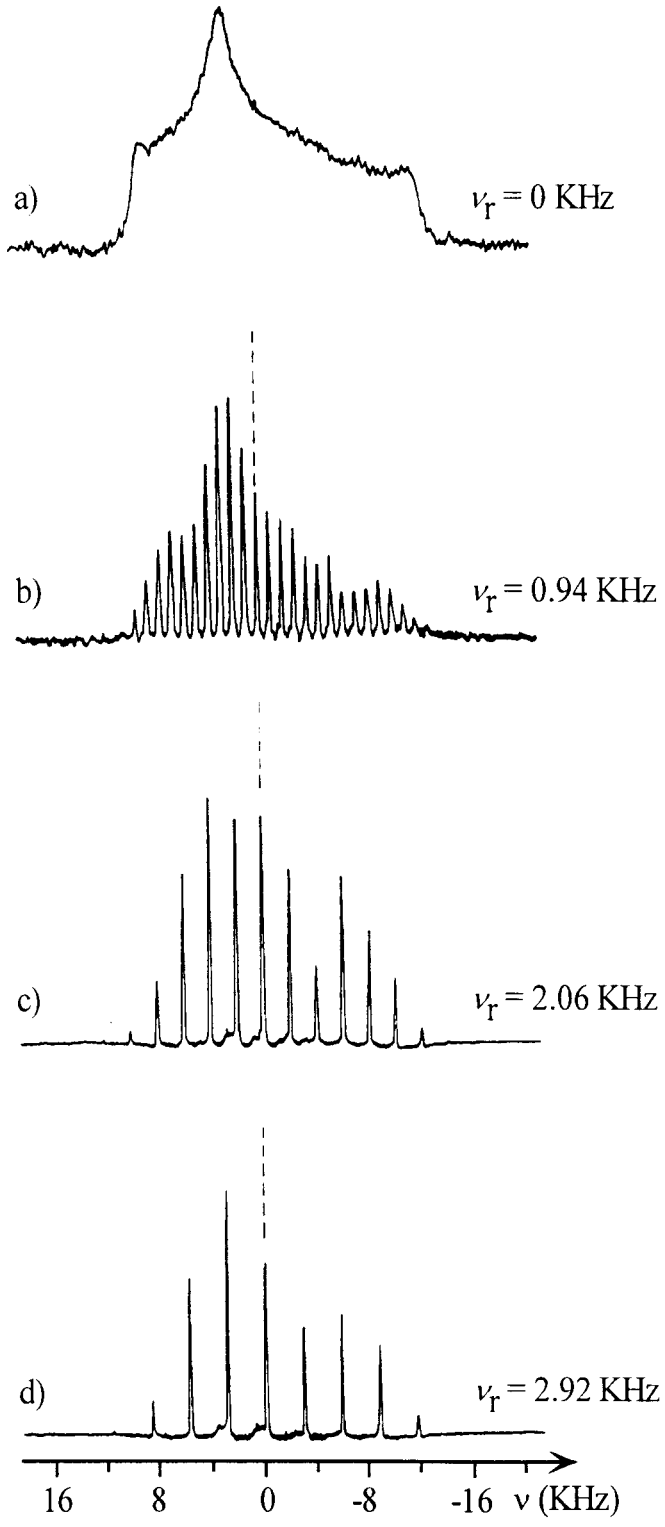

Figura III-8: Espectro desacoplado do ^{31}P (barium diethyl-phosphate) com MAS.
Note que as intensidades das bandas laterais reproduzem o espectro de pó da amostra estática[7].

Como para cada núcleo *n*, o espectro está associado com o espectro da amostra estática $g_e(\omega)$, podemos assegurar que, quando $\omega_r > \omega_0\delta$, teremos eliminadas as bandas laterais. Isto porque as bandas laterais deverão ocorrer distanciadas do termo isotrópico do *n*-ésimo espectro de um fator da ordem de $\omega_0\delta$, onde seguramente $g_e(\omega) = 0$. Esta situação é denominada ***condição de alta freqüência de rotação***.

Chegamos então a conclusão de que a rotação da amostra em torno de apenas um eixo inclinado com relação a $\vec{B}_0$ é suficiente para suprimir todos os termos seculares anisotrópicos das interações de spin nuclear. A princípio, poderíamos suspeitar de que esta possibilidade resultaria do fato de que a interação dipolar magnética entre dois spins nucleares é axialmente simétrica em torno de vetor internuclear $\vec{r}_{ik}$. No entanto, como demonstramos, os componentes seculares anisotrópicos das interações de spin nuclear são eliminados por MAS, independente do valor do parâmetro de simetria η^{λ}. Desta forma, o deslocamento químico isotrópico em um sólido pode ser medido com um maior grau de precisão, já que a técnica de dissolução da amostra sólida pode alterar os valores dos diferentes σ_{ii}.

Caso a condição de ângulo mágico não seja satisfeita, as linhas espectrais serão alargadas anisotropicamente em função do valor do ângulo entre o eixo de rotação da amostra e $\vec{B}_0$. Logo, torna-se crucial ajustar corretamente o ângulo mágico, já que a largura de linha aumenta da ordem de 2% de $\omega_0\delta$ para cada grau de desvio com relação ao ângulo mágico[8,9].

Pelas razões descritas acima, a técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico tornou-se um dos métodos mais úteis e populares empregados no estudo de amostras sólidas por RMN.

Ela é mais efetiva para o estudo de núcleos atômicos com spin ½, principalmente para aqueles do grupo II, tais como ^{13}C, ^{15}N, ^{29}Si e ^{31}P, os quais apresentam pequenos fatores giromagnéticos e abundâncias naturais variáveis. Neste caso, ocorrerão interações dipolares magnéticas homonucleares e heteronucleares, com núcleos dos grupos I e II, e o deslocamento químico. Como todos os núcleos do grupo II apresentam pequenos fatores giromagnéticos, a MAS é eficiente para destruir a interação dipolar homonuclear e heteronuclear com outros núcleos do grupo II. Deste modo, a interação dipolar heteronuclear magnética com os núcleos do grupo I é destruída pelo DEC e a anisotropia de deslocamento químico e interações dipolares entre núcleos do grupo II são eliminadas pela MAS. A eficiência da MAS neste caso vai depender da intensidade do campo magnético externo aplicado, do fator de anisotropia do deslocamento químico do núcleo em análise e da abundância natural dos núcleos do grupo II em ação durante o experimento.

Já no caso dos spins nucleares do grupo I, ^{1}H e ^{19}F, devido as altas abundâncias naturais e grandes fatores giromagnéticos, as larguras de linha para as amostras estáticas são

geralmente maiores que a freqüência de rotação máxima do sistema, levando ao freqüente aparecimento de bandas laterais.

A técnica de MAS tem sido empregada também para o estudo de núcleos quadrupolares com spins semi-inteiros, que apresentam momentos de quadrupolo elétrico moderados e situados em regiões com simetria próxima à cúbica. Os spins quadrupolares semi-inteiros apresentam espectros de RMN compostos por uma linha central, correspondente à transição $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$, que não é afetada em correção de primeira ordem quadrupolar, mas sofre os efeitos de alargamento por interação dipolar e deslocamento químico. O alargamento quadrupolar de segunda ordem desta linha é pequeno, sendo proporcional ao inverso da intensidade do campo magnético externo aplicado, $1/B_0$. No entanto, a correção de segunda ordem quadrupolar não é eliminada totalmente pela MAS. Efetivamente, há um estreitamento em relação ao espectro da amostra estática de um fator de aproximadamente 4[10]. Além da linha central, existem também as linhas associadas às transições satélites $(\ldots, 3/2 \leftrightarrow 1/2, -1/2 \leftrightarrow -3/2, \ldots)$, as quais produzem espectros típicos de pó, tal como na figura II-1, e a princípio podem ser eliminadas por MAS, dependendo da intensidade do alargamento das linhas satélites. Fatos similares ocorrem com os raros núcleos quadrupolares com spins inteiros, porém, não existe a transição central em seus espectros.

As tabelas III-1, III-2 e III-3 apresentam algumas propriedades físicas de núcleos atômicos selecionados, entre elas, suas freqüências de Larmor na presença de um campo magnético de 2 T[11-13]. Os momentos de quadrupolo elétrico para alguns núcleos atômicos apresentam valores muito diferentes nas diversas tabelas consultadas.

Tabela III-1: Propriedades Físicas de Núcleos com spin 1/2

Isótopo	spin	Abundância natural (%)	Freqüência de Larmor (MHz), 2 T	Fator de anisotropia de Deslocamento Químico (ppm) (estimado)*
^{1}H	1/2	99.98	85.15	13
^{13}C	1/2	1.108	21.41	250
^{15}N	1/2	0.37	8.63	1700
^{19}F	1/2	100	80.11	400
^{29}Si	1/2	4.7	16.92	500
^{31}P	1/2	100	34.47	430

** valores estimados a partir dos intervalos de deslocamentos químicos isotrópicos apresentados em tabelas de RMN*[11,12].

Tabela III-2: Propriedades Físicas de Núcleos Quadrupolares com spin semi-inteiro

Isótopo	spin	Abundância natural (%)	Freqüência de Larmor (MHz), 2 T	Fator de anisotropia de Deslocamento Químico (ppm) (estimado)*	Momento de quadrupolo elétrico (10^{-28} cm^2)
^{7}Li	3/2	92.58	33.09	15	-4 10^{-2}
^{11}B	3/2	80.42	27.32	220	4.1 10^{-2}
^{17}O	5/2	3.7 10^{-2}	11.54	1500	-2.6 10^{-2}
^{23}Na	3/2	100	22.52	70	0.1
^{27}Al	5/2	100	22.19	400	0.15
^{35}Cl	3/2	75.53	8.34	---	-0.1
^{39}K	3/2	93.08	3.97	---	4.9 10^{-2}
^{55}Mn	5/2	100	21.00	---	0.4
^{79}Br	3/2	50.54	21.33	---	0.37
^{81}Br	3/2	49.46	23.00	---	0.31
^{93}Nb	9/2	100	20.81	2000	-0.22

** valores estimados a partir dos intervalos de deslocamentos químicos isotrópicos apresentados em tabelas de RMN*[11,12].

Tabela III-3: Propriedades Físicas de Núcleos Quadrupolares com spin inteiro

Isótopo	spin	Abundância natural (%)	Freqüência de Larmor (MHz), 2 T	Fator de anisotropia de Deslocamento Químico (ppm) (estimado)*	Momento de quadrupolo elétrico (10^{-28} m^2)
^{2}H	1	1.5 10^{-2}	13.07	13	2.8 10^{-3}
^{6}Li	1	7.42	12.53	15	-8 10^{-4}
^{10}B	3	19.58	9.15	---	8.5 10^{-2}
^{14}N	1	99.63	6.16	1700	1 10^{-2}
^{50}V	6	0.24	8.49	2000	± 6 10^{-2}
^{138}La	5	0.089	11.23	---	2.7
^{176}Lu	7	2.59	6.75	---	8

** valores estimados a partir dos intervalos de deslocamentos químicos isotrópicos apresentados em tabelas de RMN*[11,12].

Referências Bibliográficas

[1] Maricq, M.M.; Waugh, J.S.; NMR in rotating solids, **J. Chem. Phys., v.70, n.7, 3300, 1979.**

[2] Waugh, J.S.; Maricq, M.M.; Cantor, R.; Rotational spin echoes in solids, **J. Magn. Res., v.29, 183, 1978.**

[3] Moretto, G.; Instrumentação para implementação da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN, **Dissertação de Mestrado, IFQSC, 1991.**

[4] Bonagamba, T.J.; Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, **Tese de Doutorado, IFQSC, 1991.**

[5] Vidoto, E.A.; Supressão de Bandas Laterais através da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico com freqüência variável, **Dissertação de Mestrado, IFSC, 1995.**

[6] Brigham, E.O.; The Fast Fourier Transform, **USA, Prentice-Hall, 1974.**

[7] Herzfeld, J.; Berger, A.E.; Sidebands intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle, **J. Chem. Phys., v.73, 6021, 1980.**

[8] **JEOL News, 16A, 1980.**

[9] Dybowski, C.; Lichter, R.L.; NMR Spectroscopy Techniques, **USA, Marcel Dekker (Practical Spectroscopy Series, 5), 1987.**

[10] Checon de Freitas, J.C.; Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas, **Dissertação de Mestrado, IFSC, 1994.**

[11] Almanac 1996, **Germany, Bruker.**

[12] Tabela de Núcleos Atômicos, **USA, Varian.**

[13] Gil, V.M.S.; Geraldes, C.F.G.C.; Ressonância Magnética Nuclear. Fundamentos, métodos e aplicações, **Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.**

Capítulo IV
Supressão de Bandas Laterais

IV.1. Introdução

A ocorrência das bandas laterais é um problema comum em experimentos de rotação da amostra em torno do ângulo mágico para os espectrômetros de alto campo magnético $(> 5T)$ ou sistemas que apresentam baixa freqüência de rotação $(\approx KHz)$.

Existem casos onde as larguras dos espectros produzidos por amostras estáticas $(\omega_0\delta^{\lambda})$ são tão grandes, tal como o deslocamento químico anisotrópico em alto campo magnético e interações quadrupolar elétrica e dipolar magnética entre spins abundantes, que se torna praticamente impossível atingir freqüências de rotação tão altas para eliminar as bandas laterais. Atualmente, o valor máximo da freqüência de rotação da amostra está em torno de $25KHz$. Infelizmente, o desenvolvimento de sistemas de rotação cada vez mais rápidos está sempre acompanhado da diminuição das dimensões dos rotores e conseqüente diminuição da quantidade de amostra analisada, o que resulta na diminuição da sensibilidade do experimento.

As bandas laterais podem ser utilizadas para se obter maiores informações sobre a amostra policristalina estudada, que consiste na obtenção direta dos parâmetros tensoriais δ^{λ} e η^{λ}, principalmente quando não ocorre a superposição dos diferentes espectros de pó produzidos por cada núcleo distinto da amostra. No entanto, é necessário eliminá-las para simplificar a interpretação dos espectros de alta resolução em sólidos e permitir a determinação dos diferentes deslocamentos químicos isotrópicos, σ_{ii}, apresentados pela amostra.

Existem vários métodos para suprimir as bandas laterais, a maioria deles baseados na dependência da posição da banda lateral em função da freqüência de rotação da amostra[1]. Entre estes estão a amostragem síncrona dos ecos rotacionais com a rotação da amostra[2-4], seqüências de pulsos de RF especiais[5-9] e processamento computacional envolvendo comparação, multiplicação ou análise de reconhecimento das bandas rotacionais em duas ou mais freqüências de rotação[10,11].

Nesta tese propomos um novo método de supressão das bandas laterais, o qual consiste em variar a freqüência de rotação da amostra enquanto ocorre o processo obrigatório de promediação do FID destinado à intensificação da relação sinal/ruído[12-14].

IV.2. Supressão das Bandas Laterais através da Rotação da Amostra com Freqüências Baixas e Variáveis

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

$$g(\omega) = \omega_r \cdot \sum_n g_n(\omega) \otimes \left[g_c(\omega) \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta(\omega - \omega_r) \right], \qquad \text{Eq. IV-1}$$

onde o símbolo $\otimes$ representa a operação de convolução, ω_r representa a freqüência de rotação da amostra, $g_c(\omega)$ representa o espectro de pó para a amostra estática para cada núcleo atômico e o fator entre colchetes representa sua amostragem em intervalos ω_r. De acordo com a Eq. IV-1, o espectro resultante é uma série de réplicas do espectro isotrópico, $g_n(\omega)$, denominada por bandas laterais, cujas amplitudes são dadas por $g_c(\omega)$.

Quando a freqüência de rotação da amostra se torna maior que a largura espectral definida por $g_c(t)$, $\omega_r > \omega_0\delta$, **condição de alta freqüência**, as bandas laterais desaparecem e o espectro resultante é composto apenas pela linhas isotrópicas, cujas posições não dependem de ω_r. No entanto, quando $\omega_r < \omega_0\delta$, **condição de baixa freqüência**, surgem as bandas laterais no espectro e suas posições são dependentes da freqüência de rotação. Com o aparecimento das bandas laterais, as linhas isotrópicas têm suas intensidades diminuídas, visto que agora elas foram divididas em várias réplicas. Quanto mais baixa for a freqüência de rotação da amostra, maior será o número de bandas laterais ou réplicas, e menor será a intensidade da linha isotrópica.

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

Na figura IV-1 ilustramos o método proposto para a supressão das bandas laterais, utilizando como exemplo uma amostra sólida, composta somente por núcleos de ^{13}C e ^{1}H e que possui todos os núcleos de ^{13}C situados em apenas um grupo químico, ou seja, todos

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

Ao utilizarmos o método proposto de supressão das bandas laterais, em conjunto com o processo de promediação do sinal de RMN, considerando que durante a variação da freqüência de rotação não ocorra coincidências das mesmas, encontramos na figura IV-1a, a situação de apenas uma aquisição, a qual fornece uma razão entre a intensidade da linha isotrópica, I_{iso}, e a intensidade da banda lateral, I_{bl}, $I_{iso}/I_{bl} \approx 1$. Na figura IV-1b, apresentamos o espectro obtido com duas aquisições, onde nesse caso a intensidade da linha isotrópica somou-se à do espectro anterior, enquanto as bandas laterais não. Assim, temos uma relação $I_{iso}/I_{bl} \approx 2$. De forma semelhante, temos na figura IV-1d, o espectro adquirido após 10 aquisições, resultando em uma relação $I_{iso}/I_{bl} \approx 10$.

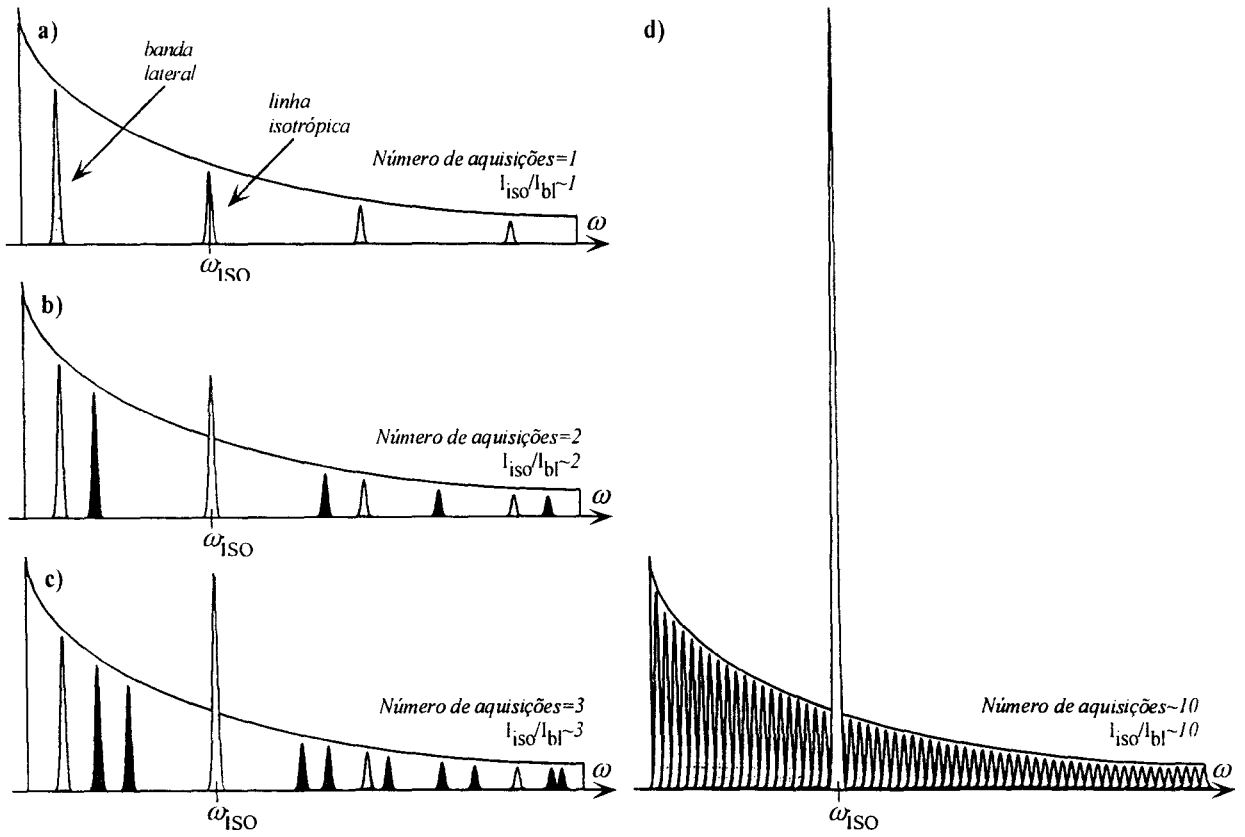

Figura IV-1: Representação da redução das intensidades das bandas laterais relativamente à linha isotrópica, em função do número de médias.

Constatamos assim a redução relativa das intensidades das bandas laterais com o aumento do número de médias. No caso de um grande número de médias, as bandas laterais formarão um patamar contínuo de linhas com intensidade média muito menor que as das

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

linhas isotrópicas, podendo as primeiras não contribuírem efetivamente na definição do espectro, principalmente se apresentarem uma relação sinal/ruído muito baixa. O fator de redução da intensidade média das bandas laterais relativamente à intensidade da linha isotrópica será da ordem do inverso do número de médias estabelecido para o processo obrigatório de promediação do sinal de RMN.

Como em geral os experimentos exigem um grande número de médias, torna-se necessário variar a freqüência de rotação da amostra fazendo-a subir e descer na forma de um ziguezague dentro do intervalo $\left[\omega_{\min}, \omega_{\max}\right]$, várias vezes durante o experimento. O resultado ideal acima apresentado, Figura IV-1, logicamente requer que durante todo o processo nenhum sinal de RMN seja adquirido com a mesma ω_r ou múltiplos dela. Isto logicamente será muito difícil de ocorrer na prática, no entanto, em função do grande número de médias envolvido, a ocorrência de algumas coincidências não reduzirá a eficiência do método de modo perceptível. Além disso, a complexa relação entre o controle do fluxo de gás comprimido que propulsiona o rotor e a freqüência de rotação da amostra introduz uma certa aleatoriedade em ω_r que contribui para a diminuição das coincidências.

Como o método proposto não elimina as bandas laterais, a intensidade da linha isotrópica é diminuída devido à sua pulverização em várias réplicas. Portanto, quanto mais o intervalo $\left[\omega_{\min}, \omega_{\max}\right]$ estiver deslocado para freqüências maiores, mais próxima a intensidade da linha isotrópica estará de seu valor correto.

Desta forma, o método não exige nenhum cálculo ou raciocínio prévios para a execução do experimento, sendo a simplicidade da aplicação uma de suas maiores vantagens sobre os outros métodos. Basta variar a freqüência de rotação da amostra ao longo do processo de promediação do sinal de RMN, satisfazendo os critérios gerais acima discutidos.

Caso não haja preocupação com a duração do experimento de RMN, o método é de grande utilidade também para sistemas de spins compostos por núcleos abundantes, onde o processo de promediação não exige um grande número de médias. Para o método proposto, bastam poucas dezenas de médias para a supressão das bandas laterais, de modo que o experimento de rotação da amostra com freqüência baixa e variável não necessita de um número de médias muito maior do que o normalmente utilizado para a obtenção de um sinal com boa relação sinal/ruído.

Pelo exposto acima, o método proposto não exige nenhuma alteração de grande porte no espectrômetro além de um simples controlador de freqüências de rotação, o qual será

apresentado no próximo capítulo. Além disso, ele não exige a elaboração de cálculos entre diferentes espectros adquiridos com freqüências de rotação diferentes, nem a implementação de complexas seqüências de pulsos de RF.

IV.3. Outras Técnicas de Supressão de Bandas Laterais

Faremos agora uma discussão comparada entre os diferentes métodos de supressão de bandas laterais. A detecção síncrona do sinal de RMN com a rotação da amostra consiste em medir as amplitudes dos ecos rotacionais para a reconstrução do FID isotrópico, e corresponde a digitalizar o sinal com um tempo de amostragem igual ao período de rotação da amostra[2-4]. A principal desvantagem deste método é que a freqüência de rotação da amostra deve ser alta e muito estável para amostrar adequadamente o sinal.

Outras técnicas de supressão das bandas laterais envolvem a aquisição de um par de espectros adquiridos com freqüências de rotação diferentes. Nesse par de espectros, as linhas isotrópicas ocorrerão exatamente nas mesmas posições, enquanto que as posições das bandas laterais se alterarão. Em uma das técnicas, cada ponto de um espectro é multiplicado pelo seu correspondente no segundo espectro, resultando na eliminação efetiva das bandas laterais. Ou, um efeito similar pode ser obtido, comparando-se os dois espectros ponto a ponto, e escolhendo-se o menos intenso de cada par. Estas técnicas apresentam resultados satisfatórios quando as bandas laterais podem ser facilmente identificadas, mas não são eficientes para amostras cujos espectros apresentam muitas linhas isotrópicas ou linhas isotrópicas largas. As principais desvantagens destes dois métodos são que os dois espectros devem ser adquiridos com excelente relação sinal/ruído, duplicando a duração do experimento, e que uma escolha imprópria das freqüências de rotação pode gerar linhas artificiais[10].

Um terceiro método emprega a aquisição de vários espectros, tipicamente em torno de 10, com freqüências de rotação distintas e estáveis e suficiente relação sinal/ruído em todos eles. A partir destes espectros, que devem apresentar as bandas laterais perfeitamente definidas, é empregado um *software* dedicado para o reconhecimento das bandas laterais e determinação real das linhas isotrópicas[11]. Caso todas as bandas laterais sejam completamente identificadas, estas são somadas à linha isotrópica correspondente e sua intensidade é corretamente determinada. As principais desvantagens são o grande aumento no tempo de aquisição dos sinais, a utilização de um *software* sofisticado, a necessidade de freqüências de rotação estáveis e os espectros não podem ser constituídos por muitas linhas isotrópicas ou linhas isotrópicas largas.

As seqüências de pulsos especiais PASS e TOSS[5-8], foram desenvolvidas para efetivamente cancelar as bandas laterais. Nesses métodos, diferentes sinais eco são produzidos a partir de seqüências de pulso de RF especiais, de tal forma que as fases das bandas laterais são invertidas de forma controlada ao longo do experimento, enquanto a fase da linha isotrópica se mantém inalterada. A combinação apropriada dos diferentes espectros, permitem a obtenção de espectros livres das bandas laterais, enquanto outras combinações fornecem espectros constituídos somente por bandas laterais. Normalmente existe uma perda de intensidade da linha que produz as bandas laterais devido a imperfeições dos pulsos de RF, mas os espectros são obtidos com a mesma relação sinal/ruído dos espectros adquiridos na condição de alta freqüência. As desvantagens destes métodos são a necessidade de uma grande estabilidade na freqüência de rotação da amostra e de um gerador de pulsos versátil para gerar as diferentes fases da RF, além do *software* para o processamento do sinal.

Outras seqüências de pulsos foram introduzidas para reduzir a intensidade efetiva da anisotropia de deslocamento químico, permitindo que freqüências de rotação da amostra moderadas consigam eliminar as bandas laterais[9]. A referência [15] discute também outras técnicas de eliminação das bandas laterais menos utilizadas.

Em nosso método, apesar de não recuperarmos as intensidades reais das linhas espectrais após a supressão das bandas laterais, fato comum em todos os métodos descritos anteriormente, ele não envolve cálculos entre os sinais adquiridos individualmente. Adicionalmente, a relação sinal/ruído, a quantidade e largura das linhas isotrópicas, bem como a resolução das bandas laterais não representam uma limitação à sua aplicação. Além disso, desde que a supressão das bandas laterais está ocorrendo simultaneamente ao processo de promediação do sinal de RMN, o tempo necessário para a obtenção do espectro livre das bandas laterais será equivalente àquele requerido para obter um único espectro com ou sem bandas laterais em uma dada freqüência ω_r, com uma relação sinal/ruído similar. Finalmente, como será mostrado no próximo capítulo, a implementação do método é facílima, consistindo na introdução de uma válvula de agulha em série ao circuito de gás comprimido que alimenta o sistema de rotação. Tal válvula de agulha é controlada por um motor de passo. Caso o processo de promediação do sinal seja rápido, o operador do espectrômetro poderá controlar a freqüência de rotação da amostra manualmente a partir do regulador de pressão obtendo excelentes resultados.

Referências Bbibliográficas

[1] Fyfe, C. A.; *Solid State NMR for Chemists*, **Canadá, C.F.C. Press, 1983**.

[2] Maricq, M.M.; Waugh, J.S.; NMR in rotating solids, **J. Chem. Phys., v.70, n.7, 3300, 1979.**

[3] Maricq, M.M.; Waugh, J.S.; Rotational spin echoes and high resolution NMR in powders, **Chem. Phys. Lett, v.47, n.2, 327, 1977.**

[4] Waugh, J.S.; Maricq, M.M.; Cantor, R.; Rotational spin echoes in solids, **J. Magn. Res., v.29, 183, 1978.**

[5] Dixon, W.T.; Spinning-sideband-free NMR spectra, **J. Magn. Res., v.44, 220, 1981.**

[6] Dixon, W.T.; Schaefer, J.; Sefcik, M.D.; Stejskal, E.O.; McKay, R.A.; Quantitative Chemical Composition of Materials Such as Humic Soils, Lignins and Coals by High Resolution C-13 NMR, **J. Magn. Res., v.45, 173, 1981.**

[7] Dixon, W.T.; Schaefer, J.; Sefcik, M.D.; Stejskal, E.O.; McKay, R.A; Total suppression of sidebands in CPMAS C-13 NMR, **J. Magn. Res., v.49, 341, 1982.**

[8] Dixon, W.T.; Spinning-sideband-free and spinning-sideband-only NMR spectra in spinning samples, **J. Chem. Phys., v.77, n.4, 1800, 1982.**

[9] Ellett, J.D.; Waugh, J.S.; Chemical-Shift Concertina, **J. Chem. Phys., v.51, n.7, 2851, 1969.**

[10] Barron, P.F.; Wilson, M.A.; Humic soil and coal structure study with magic-angle spinning ^{13}C CP-NMR, **Nature, 289, 275, 1981.**

[11] Elbaum, N.C.; Haw, J.F.; Robust Algorithm for Isotropic Reconstruction of Magic-Angle Spinning Solid-State nmR Spectra, **Anal. Chem., v.64, 2555, 1992.**

[12] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Eliminação das bandas rotacionais utilizando rotação da amostra em torno do ângulo mágico com freqüência variável, **In: II Jornada de Ressonância Magnética Nuclear, Academia Brasileira de Ciências, 19, Rio de Janeiro, RJ, 05/08/1992.**

[13] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Variable-Low-Speed Magic-Angle Spinning. A Simple Method to Suppress Spinning Sidebands, **J. Magn. Res., v.A103, 103, 1993.**

[14] Vidoto, E.A.; Supressão de bandas laterais através da técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico com freqüência variável, **Dissertação de mestrado, IFSC-USP, 1995.**

[15] Jelinski, L.W.; Melchior, M.T.; High Resolution NMR of Solids, **In: NMR Spectroscopy Techniques (C. Dybowski and R. L. Lichter, Eds.), Practical Spectroscopy Series Vol 5, pp 277-279, Dekker, New York, 1987.**

Capítulo V

O Espectrômetro de Alta Resolução em Sólidos e Instrumentação para Rotação da Amostra com Freqüência Variável

V.1. O Espectrômetro de Alta Resolução em Sólidos

Para a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos por RMN, através das técnicas de rotação da amostra em torno do ângulo mágico e dupla ressonância, dispomos de um espectrômetro construído com uma mescla de equipamentos comprados de empresas da área de Ressonância Magnética (*Tecmag e Doty)*, outros construídos em nosso próprio laboratório e um magneto supercondutor de 20.000Gauss (*Oxford)*[1]. Com esta intensidade de campo magnético, a freqüência de ressonância do ^{1}H é da ordem de 85 MHz e dos núcleos mais estudados neste trabalho (^{13}C e ^{79}Br) é da ordem de 21 MHz. Para a apresentação do espectrômetro denominaremos a freqüência de 85 MHz por HF (*high frequency*) e a de 21 MHz por LF (*low frequency*).

A máxima freqüência de rotação para MAS é da ordem de 5KHz na sonda de RMN da empresa *Doty* e as seqüências de múltiplos pulsos e dupla ressonância podem ser aplicadas a praticamente quaisquer pares de núcleos atômicos, 16.7-34.4MHz para LF e 76-86MHz para HF. Os experimentos podem ser realizados com variação de temperatura de -120°C a +180°C e o equipamento é totalmente controlado por um microcomputador Macintosh IIci. Desta forma, podemos analisar amostras sólidas através de espectroscopia de baixa ou alta resolução e os espectros podem ser obtidos na forma uni ou bidimensional. Além disso, ele permite a utilização de todas as técnicas convencionais utilizadas para medidas de tempos de relaxação.

Na Figura V-1 apresentamos o diagrama de blocos do espectrômetro, mostrando seus principais componentes, os quais passamos agora a descrever.

A geração de pulsos de RF, com ajuste de duração, fase e amplitude, fica a cargo dos 2 transmissores que são controlados pelo gerador de eventos. Uma vez produzidos os pulsos de RF em baixo nível, eles são intensificados por amplificadores de alta potência e encaminhados à sonda de RMN de dupla ressonância e MAS.

Após a excitação do sistema de spins em análise, o sinal de RMN é pré-amplificado e fornecido ao receptor, o qual fornece ao digitalizador o sinal com suas componentes em fase e quadratura. Estes sinais digitalizados e adequadamente promediados pelo *averager* são enviados ao computador para o seu 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.

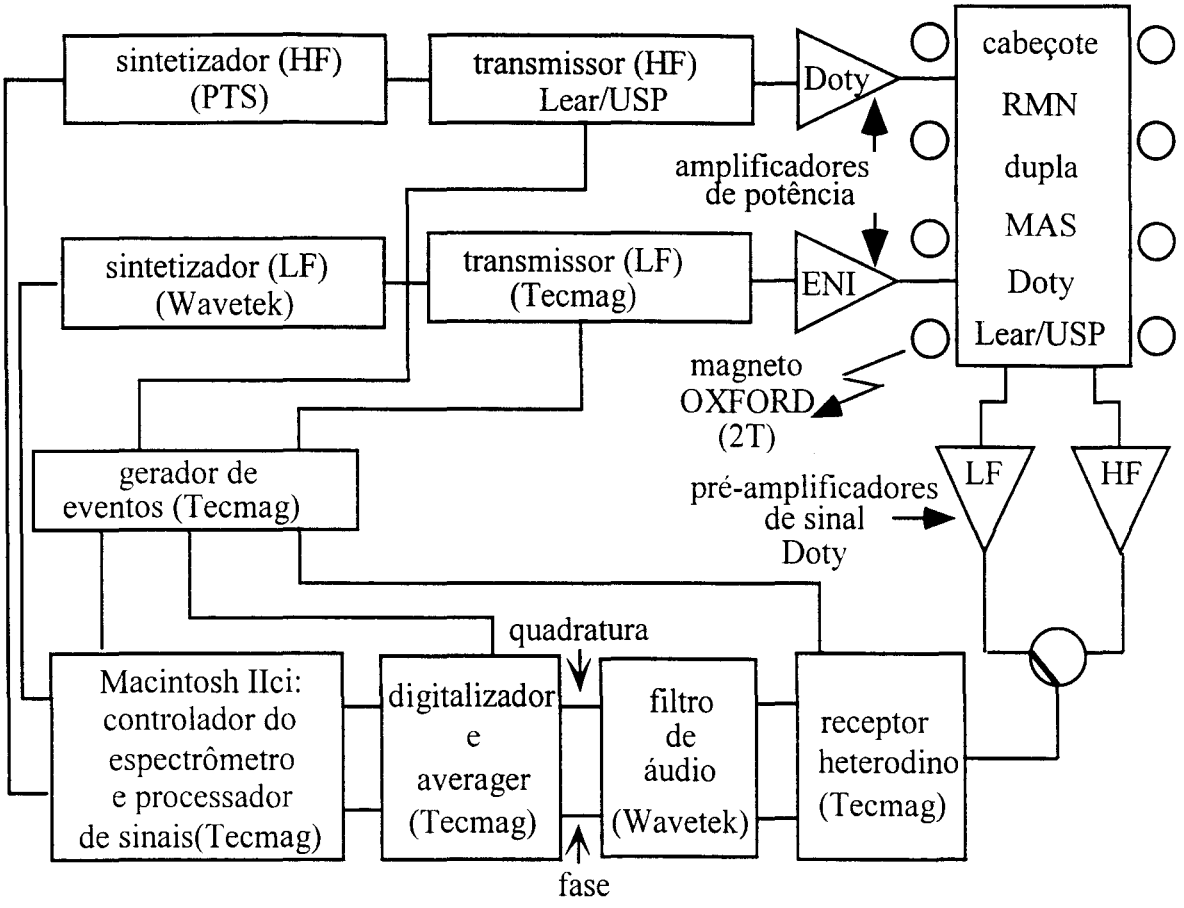

Figura V-1: Diagrama de blocos do Espectrômetro de Alta Resolução em Sólidos por RMN.

A seguir apresentaremos os principais componentes do espectrômetro que estão envolvidos diretamente com a técnica proposta nesta tese.

V.2. Sistema de Rotação da Amostra

Basicamente, todos os rotores atualmente utilizados em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN são sustentados por mancais aerostáticos e propulsionados a gás comprimido, ar ou nitrogênio[1-3]. O princípio de propulsão do rotor é baseado no esquema da Figura V-2, onde as turbinas ou paletas são impulsionadas pela obstrução do jato de gás comprimido em alta pressão, cuja intensidade determina a freqüência de rotação.

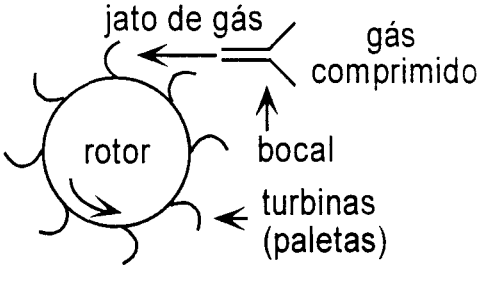

Figura V-2: Princípio de propulsão do rotor.

A sustentação do rotor também é feita por jatos de gás, os quais formam um colchão de gás em torno dele, e que serve de lubrificante entre o rotor e a estrutura que contém os bocais, o *stator*. Além disso, estes jatos de gás servem para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior. O sistema de rotação da amostra consiste de três partes: rotor, *stator* e *housing*, figura V-3.

O *housing* serve de reservatório de gás comprimido a pressão constante, alimentado pela entrada de ar, e também de sustentação do sistema. A produção dos jatos de gás para propulsão e sustentação do rotor, através dos bocais 1 e 2, respectivamente, Figura V-3, é feita pelo *stator*, o qual também serve de suporte para a bobina de RF. Os terminais da bobina de RF têm acesso ao exterior deste sistema através de furos feitos no *housing*, os quais impedem o vazamento de gás.

O sistema de rotação da amostra é fixado rigidamente à estrutura da sonda de RMN. Nesta, encontramos também um sistema de engrenagens por meio do qual podemos controlar a orientação do eixo de rotação do rotor relativamente ao campo magnético externo.

A alimentação de gás comprimido do sistema de rotação é feita via compressores sem óleo e purificadores de ar comprimido ou simplesmente nitrogênio comprimido.

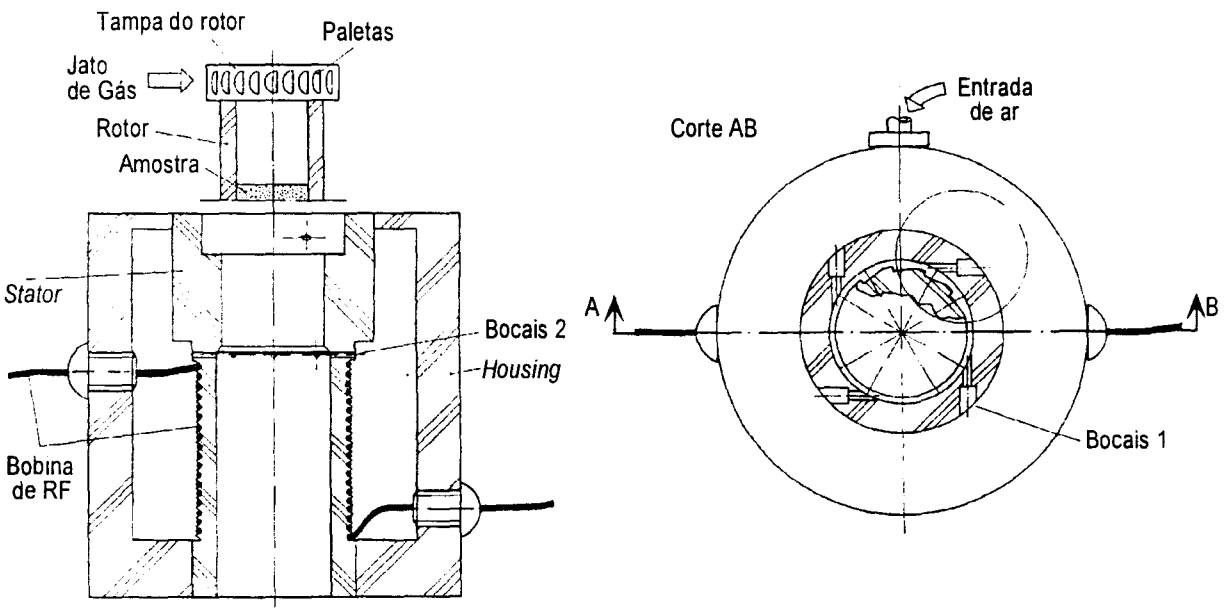

Figura V-3: Aspecto geral do sistema de rotação da amostra.

O monitoramento da freqüência de rotação pode ser feita durante a experiência de RMN por dois modos distintos. Um método é óptico, no qual se transmite um sinal infravermelho sobre o rotor e se detecta o sinal refletido, que se altera devido a uma marca negra feita em sua superfície. O outro método é triboelétrico. Quando o rotor gira rapidamente, cargas elétricas são criadas em sua superfície. Estas cargas em movimento

EESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

geram um campo elétrico modulado na freqüência de rotação da amostra e pode ser detectado por uma pequena antena. O sinal produzido por um destes métodos é então amplificado e filtrado e fornecido a um freqüencímetro específico para este fim, Figura V-4.

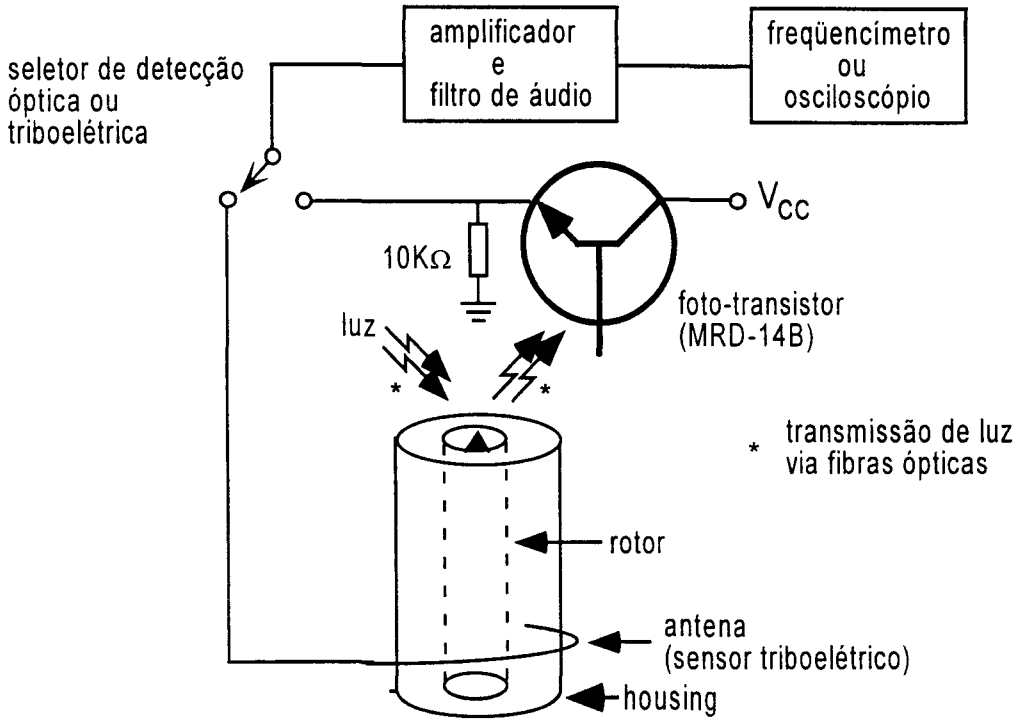

Figura V-4: Diagrama do sistema de medida da freqüência de rotação.

V.3. Sistema de Rotação com Freqüência Variável

Para variarmos a freqüência de rotação do rotor necessitamos controlar o fluxo de gás comprimido que o propulsiona. Para este fim, inserimos uma válvula de agulha em série ao circuito convencional de alimentação de gás comprimido[4-6]. Para controlar a abertura da válvula de agulha, e por sua vez a freqüência de rotação da amostra, construímos um equipamento em nosso laboratório, o qual pode ser facilmente adaptado a qualquer espectrômetro de RMN com MAS, Figura V-5. O sistema de controle da freqüência de rotação da amostra é basicamente constituído por um motor de passo (*da empresa Syncro Eletromecânica, modelo 8.21.015-7*) acoplado ao parafuso micrométrico de abertura da válvula de agulha. O motor de passo é controlado por um circuito digital dedicado ou por um microcomputador. A seguir, descreveremos em maiores detalhes todos os componentes desse sistema de controle da freqüência de rotação da amostra.

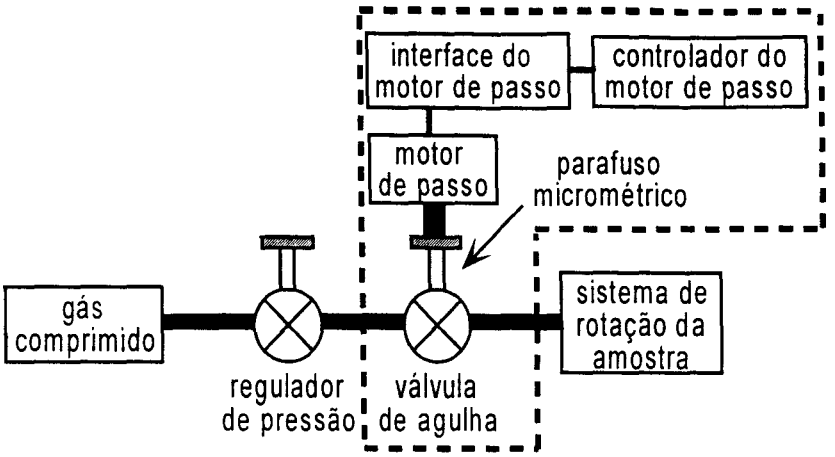

Figura V-5: Diagrama de blocos do Sistema de Rotação da Amostra.
Em destaque: o controle do sistema de Freqüência de RotaçãoVariável.

V.3.1. A Válvula de Agulha

Para o controle da vazão de gás comprimido foi utilizada uma válvula de agulha de 20 voltas modelo *Matheson 151*. Ela não oferece uma relação linear entre a freqüência atingida pelo rotor e o ângulo de rotação do parafuso micrométrico que controla a abertura da válvula de agulha. Nas tabelas V-1 e V-2 podemos observar este comportamento, nas quais estão determinados os intervalos de variação da freqüência de rotação para cada volta do parafuso micrométrico.

Na tabela V-1, os dados foram obtidos colocando-se o rotor inicialmente com duas freqüências de rotação diferentes, 3000 Hz e 2000 Hz, estando a válvula totalmente aberta e fazendo-se uma nova leitura do intervalo de alteração da freqüência de rotação a cada volta completa na válvula.

Tabela V-1: Intervalo de variação da freqüência do rotor a cada volta do parafuso da válvula de agulha, estando a válvula inicialmente totalmente aberta.

Número de Voltas	Intervalo de variação da freqüência do rotor (Hz)	
	3000 Hz	2000 Hz
1	25	12
2	210	60
3	450	215
4	890	545
5	1300	1000

Para a tabela V-2 as freqüências de rotação iniciais foram mantidas, porém, estabelecidas com a válvula estando duas voltas fechadas. Desta maneira, desprezamos a região de fluxo da válvula de agulha que não oferece grandes variações nas freqüências de rotação do rotor.

Tabela V.2: Intervalo de variação da freqüência do rotor a cada volta do parafuso da válvula de agulha, estando a válvula inicialmente com duas voltas fechadas.

Número de Voltas	Intervalo de variação da freqüência do rotor (Hz)	
	3000 Hz	2000 Hz
3	340	215
4	730	510
5	1500	1200

Através de medidas mais detalhadas, item V.4.2. Monitoramento Instantâneo da Freqüência de Rotação, observamos que a freqüência de rotação do rotor varia de forma quadrática em função do ângulo de rotação do parafuso micrométrico da válvula de agulha.

V.3.2. O Acoplamento entre a Válvula e o Motor de Passo

O acoplamento entre o motor de passo e a válvula de agulha foi elaborado de tal forma a oferecer diferentes velocidades de rotação do parafuso micrométrico que controla a mesma. Isto foi possível através do acoplamento entre duas polias, de diâmetros diferentes, situadas nos eixos do parafuso da válvula de agulha e do motor de passo, e unidas por *o-rings* utilizados como correias, Figura V-6. O sistema possui uma base que mantém todo o sistema solidário, onde encontra-se um suporte para a válvula que permite o deslizamento desta no decorrer do movimento de rotação do parafuso.

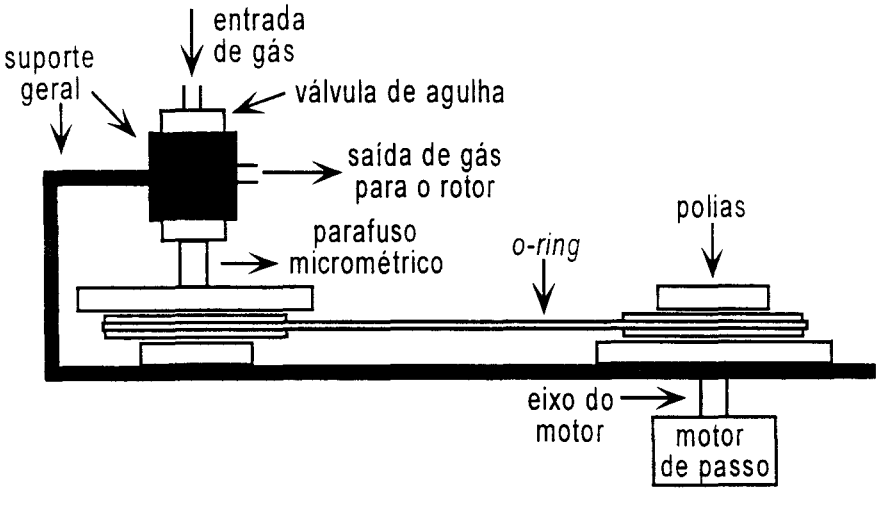

Figura V-6: Acoplamento Válvula-Motor de passo.

V.3.3. O Motor de Passo

O motor de passo utilizado para alterar a abertura da válvula de agulha é controlado por uma interface externa. Esta interface por sua vez, é controlada através de duas linhas de comando com sinais TTL. Uma que denominamos <u>linha de comando de velocidade</u> (CV), que define a velocidade angular de rotação do motor, e outra, que denominamos <u>linha de comando de sentido de rotação</u> (CS), a qual obviamente define o sentido de rotação do mesmo. Cada

passo do motor ocorre durante a subida dos pulsos TTL da seqüência de comando de velocidade, cujo intervalo de tempo entre duas subidas consecutivas é definido por T_S, Figura V-7. Deste modo, podemos alterar a velocidade angular do motor através de T_S, controlando esta última variável de forma contínua, mantendo-se T_S fixo, ou na forma de uma função pré-estabelecida, de acordo com a necessidade do experimento. O motor de passo utilizado sofre uma rotação completa a cada 500 pulsos TTL.

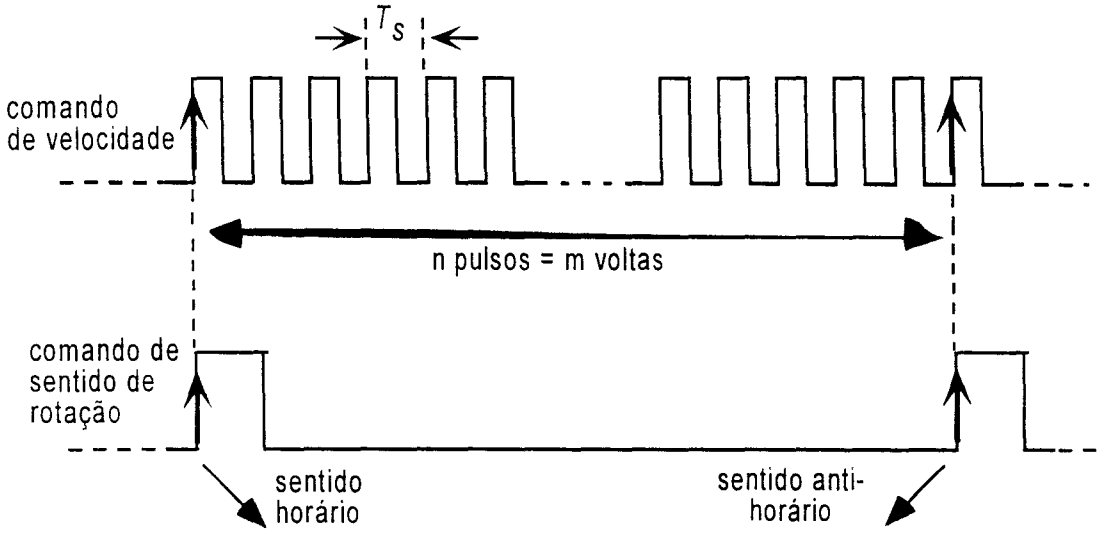

Figura V-7: Linhas de comando do motor de passo.

A inversão de rotação do motor também é sensível a subida dos pulsos TTL da seqüência de comando de sentido de rotação, sendo estes aplicados a cada n pulsos da seqüência de comando de velocidade. Assim, para controlarmos o motor de passo, basta gerarmos as duas seqüências de pulsos, padrão TTL mostradas na Figura V-7, definindo o número de voltas m do motor, bem como a velocidade angular deste, mantendo-se T_S fixo ou alterando-o ao longo do tempo na forma de uma função pré-determinada.

Para controlar o motor de passo utilizamos dois procedimentos distintos, os quais podem ser utilizados de acordo com a necessidade. Um dos procedimentos foi utilizar um microcomputador já obsoleto, empregando sua interface de comunicação paralela e programando-o em BASIC. Outro procedimento foi construir um sistema de controle digital dedicado. Ambos procedimentos controlam o motor de passo de forma similar, onde ele pode ser ativado nos dois sentidos de rotação, com passos angulares igualmente espaçados ou alterados segundo uma função qualquer. Portanto, permitindo também controlar a velocidade do rotor da mesma forma, permitindo que a pressão de gás comprimido suba e desça controladamente durante todo o experimento, geralmente longo, dentro de um intervalo de pressões estabelecido, em passos angulares igualmente espaçados ou alterados segundo uma

função qualquer, permitindo a aplicação da técnica de eliminação de bandas laterais através da variação da freqüência de rotação da amostra.

V.3.3.1. O Controle do Motor de Passo através do Circuito Digital Dedicado

O circuito digital dedicado, capaz de gerar as duas seqüências de comando que controlam o movimento do motor de passo, está esquematizado na forma de um diagrama de blocos na Figura V-8. Ele foi elaborado para operar de duas formas distintas, destinadas a controlar a freqüência de rotação da amostra contínua ou pseudo-aleatoriamente ao longo do experimento, fazendo com que as freqüências se mantenham subindo e descendo dentro de um intervalo pré-estabelecido.

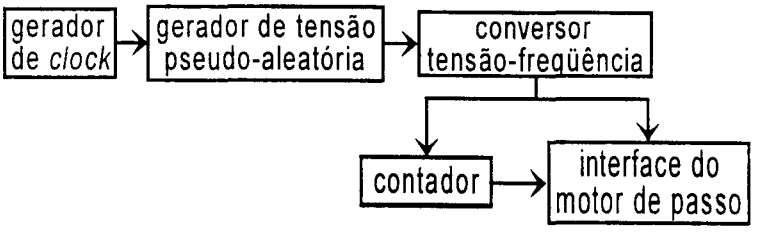

Figura V-8: Diagrama de blocos do circuito digital dedicado.

A seguir descrevemos a função de cada bloco contido no diagrama acima:

- **Gerador de *clock***: trata-se de um gerador de onda quadrada com freqüência ajustável, que serve como base de tempo para o gerador de tensão pseudo-aleatória.
- **Gerador de tensão pseudo-aleatória**: este bloco é responsável pela geração de níveis de tensões pseudo-aleatórias a partir do sinal de *clock*, permitindo ser desativado quando desejarmos rotações contínuas do motor. O gerador de tensão pseudo-aleatória interpreta as freqüências provenientes do gerador de *clock* e atribui a elas um determinado valor pseudo-aleatório de tensão, o que torna necessário converter essas novas tensões em freqüências, agora com valores pseudo-aleatórios.
- **Conversor tensão-freqüência**: este bloco recebe as tensões provenientes do gerador de tensão pseudo-aleatória e as converte em freqüência. O sinal de saída do conversor tensão-freqüência é enviado simultaneamente ao contador e à interface do motor, gerando a seqüência de comando de velocidade, determinando a freqüência angular do motor.
- **Contador**: este bloco possui digitos externos que nos possibilita determinar manualmente o número $\underline{n}$ de pulsos que devem ser dados pelo motor antes de fazermos a inversão do seu sentido de rotação. O contador realiza a contagem dos pulsos provenientes do conversor tensão-freqüência, comparando o número de pulsos dados com o número

estabelecido nos digitos, quando estes forem iguais, o contador envia um sinal para a interface do motor, gerando o pulso de comando de inversão do sentido de rotação.

V.3.3.2. O Controle do Motor de Passo através do Microcomputador

De forma similar, também controlamos o motor de passo através de dois computadores já obsoletos em nosso laboratório. Inicialmente, utilizamos um microcomputador PET Commodore e, posteriormente, um microcomputador MONYDATA NYDA 200, utilizando apenas 2 bits de suas interfaces paralela[7-9]. Basicamente, para utilizar estas interfaces, usamos os comandos de programação em linguagem BASIC denominados POKE ou OUT, os quais nos permitem escrever os números BINÁRIOS 00, 01 e 10 nos 2 bits de controle utilizados. Um destes bits, o bit de controle de velocidade (BV), é utilizado para controlar a velocidade angular do motor de passo, de forma contínua ou variável, e outro, bit de controle do sentido de rotação (BS), é utilizado para definir o sentido de rotação do mesmo. Para isto, fizemos um programa simples em BASIC.

Para o microcomputador PET Commodore foi utilizado o comando POKE, cuja sintaxe é dada por [POKE M, #]. Ele coloca nos dois bits utilizados, cujo endereçamento é dado pelo valor de M (=59471), o número escrito depois da vírgula, #. Definimos o BV como sendo o bit menos significativo e o BS como sendo o bit mais significativo dos dois utilizados. Desta forma, quando executamos [POKE M, 0] estamos colocando nível zero nos dois bits de controle; quando executamos [POKE M, 1] estamos colocando nível 1 no BV e nível 0 no BS; e quando executamos [POKE M, 2] estamos colocando nível 0 no BV e nível 1 no BS.

Para o microcomputador MONYDATA NYDA 200 foi utilizado o comando OUT, cuja sintaxe é dada por [OUT M, #]. Ele coloca nos dois bits utilizados, cujo endereçamento também é dado pelo valor de M (=888), o número escrito depois da vírgula, #. Todo o procedimento é realizado como no programa elaborado no computador anterior.

Os programas executados nos dois microcomputadores, Figura V-9, são constituídos por uma entrada de dados e por quatro blocos destinados a geração das seqüências de pulsos.

Inicialmente, nas linhas de programação de 10 a 50, definimos o número de voltas a ser dado pelo parafuso da válvula de agulha, que é representado pela variável V. Em seguida, introduzimos a variável P, que define a duração T_S e a variável C, que determina a função de atraso para alterar quadraticamente o valor de T_S ao longo do experimento, cuja função é linearizar a alteração da freqüência de rotação da amostra em função do ângulo de rotação do

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

parafuso micrométrico da válvula de agulha. Finalmente zeramos todos o dois bits de controle.

O *primeiro bloco*, linhas 60 a 140, é responsável pela geração dos pulsos TTL destinados ao controle do bit BV. Neste bloco, o bit BV fica oscilando entre 0 e 5V com período T_S variando de forma quadraticamente crescente em função das variáveis P e C. O *segundo bloco*, linhas150 a 170, é responsável pelo controle do bit BS. Neste bloco, o bit BS sobe para 5 V durante um período definido pela variável P, e retorna imediatamente para 0 V, alterando o sentido de rotação do motor de passo. O *terceiro bloco*, linhas 180 a 260, é similar ao primeiro bloco, só que neste caso o motor de passo está girando no sentido contrário e o parâmetro T_S variando de forma quadraticamente decrescente em função das variáveis P e C. O *quarto bloco*, linhas 270 a 290, tem a mesma função do terceiro. Neste ponto do programa, a válvula de agulha sofreu n voltas diminuindo e n voltas aumentando o fluxo de gás comprimido, de forma que o programa retorna a linha 50 para repetir o mesmo processo de aumentar e abaixar a freqüência de rotação da amostra dentro de um intervalo de freqüências definido. O programa pode ser encerrado a qualquer instante mediante um comando externo dado pelo usuário e que corresponde a pressionar o *caracter* @.

Programa Commodore:

```
10 INPUT "Número de voltas", V
20 N=500*V
30 INPUT "Coeficiente quadratico", C
40 INPUT "Periodo", P

50 POKE 59471, 0

60 FOR I = 1 TO N
70    POKE 59471, 1
80    FOR K = 1 TO P : NEXT K
90    STOP ROUTINE
100   POKE 59471, 0
110   FOR K = 1 TO P : NEXT K
120   STOP ROUTINE
130   FOR K = 1 TO C*I*I : NEXT K
140 NEXT I

150 POKE 59471, 2
160   FOR K = 1 TO P : NEXT K
170 POKE 59471, 0

180 FOR J = N TO 1 STEP -1
190   POKE 59471, 1
200   FOR K = 1 TO P : NEXT K
210   STOP ROUTINE
220   POKE 59471, 0
230   FOR K = 1 TO P : NEXT K
240   STOP ROUTINE
250   FOR K = 1 TO C*J*J : NEXT K
260 NEXT J

270 POKE 59471, 2
280   FOR K = 1 TO P : NEXT K
290 POKE 59471, 0

300 GO TO 50

STOP: ROTINA-PARADA EMERGENCIAL
AS=" "
GET AS=" "
IF AS="@" THEN STOP
```

Programa Monydata:

```
10 INPUT "Número de voltas", V
20 N=500*V
30 INPUT "Coeficiente quadratico", C
40 INPUT "Periodo", P

50 OUT 888,0

60 FOR I = 1 TO N
70    OUT 888,1
80    FOR K = 1 TO P : NEXT K
90    STOP ROUTINE
100   OUT 888,0
110   FOR K = 1 TO P : NEXT K
120   STOP ROUTINE
130   FOR K = 1 TO C*I*I : NEXT K
140 NEXT I

150 OUT 888,2
160   FOR K = 1 TO P : NEXT K
170 OUT 888,0

180 FOR J = N TO 1 STEP -1
190   OUT 888,1
200   FOR K = 1 TO P : NEXT K
210   STOP ROUTINE
220   OUT 888,0
230   FOR K = 1 TO P : NEXT K
240   STOP ROUTINE
250   FOR K = 1 TO C*J*J : NEXT K
260 NEXT J

270 OUT 888,2
280   FOR K = 1 TO P : NEXT K
290 OUT 888,0

300 GO TO 50

STOP: ROTINA-PARADA EMERGENCIAL
IF INKEYS = CHR(64) THEN STOP
```

Figura V-9: Programas que geram as seqüências de pulsos que comandam o motor de passo nos dois microcomputadores utilizados.

Com o controle do motor de passo feito através do circuito digital dedicado ou através do microcomputador como descrito acima, utilizamos uma variação contínua da freqüência de rotação do rotor durante todo o experimento de RMN. A esta forma de variar a freqüência de rotação da amostra independentemente do processo de aquisição do sinal de RMN denominamos processo VIABLE-assíncrono. Uma maneira alternativa de realizar a variação da freqüência de rotação da amostra, facilitada pelo uso do microcomputador, consiste em estabelecer a mudança na freqüência de rotação do motor de passo depois de cada aquisição do sinal de RMN, ou seja, durante o tempo de espera que precede a próxima aquisição. Este método, que denominamos VIABLE-síncrono, é conveniente para amostras que possuem longos tempos de relaxação longitudinal T_1, pois, desta forma, não aumenta o tempo de realização do experimento.

A varredura na freqüência de rotação do rotor, feita através do método assíncrono, deve ser utilizada em experimentos realizados com amostras que apresentam tempos de relaxação T_1 muito curtos, uma vez que nenhum tempo de espera é disponível entre duas aquisições para ajustar a velocidade do rotor. Este é o modo de operação mais simples para a técnica VIABLE, desde que não exige nenhuma integração com o processo de medida e os únicos ajustes necessários são o intervalo de variação da freqüência de rotação da amostra e a taxa com a qual ela deverá variar ao longo do tempo. Para amostras com tempos de relaxação longitudinais muito curtos e alta sensibilidade, onde são necessárias poucas médias, o processo assíncrono pode ser realizado controlando-se manualmente o regulador de pressão, desprezando-se o controlador de freqüência de rotação da amostra.

Já o método síncrono permite a obtenção de diferentes espectros com freqüências baixas constantes com as correspondentes bandas laterais, fato que permite a obtenção das informações anisotrópicas da interação de spin nuclear que está definindo o espectro da amostra estática. Porém, este processo será factível desde que a amostra apresente uma boa relação sinal/ruído.

Quando, como usual, a relação sinal/ruído é pobre, o método mais rápido e simples a ser usado é o assíncrono, uma vez que ele reduz as bandas laterais praticamente durante o mesmo intervalo de tempo utilizado para a promediação do sinal quando a freqüência de rotação da amostra satisfaz a condição de alta freqüência.

Na Figura V-10, ilustramos a mudança na freqüência de rotação através dos métodos síncrono e assíncrono.

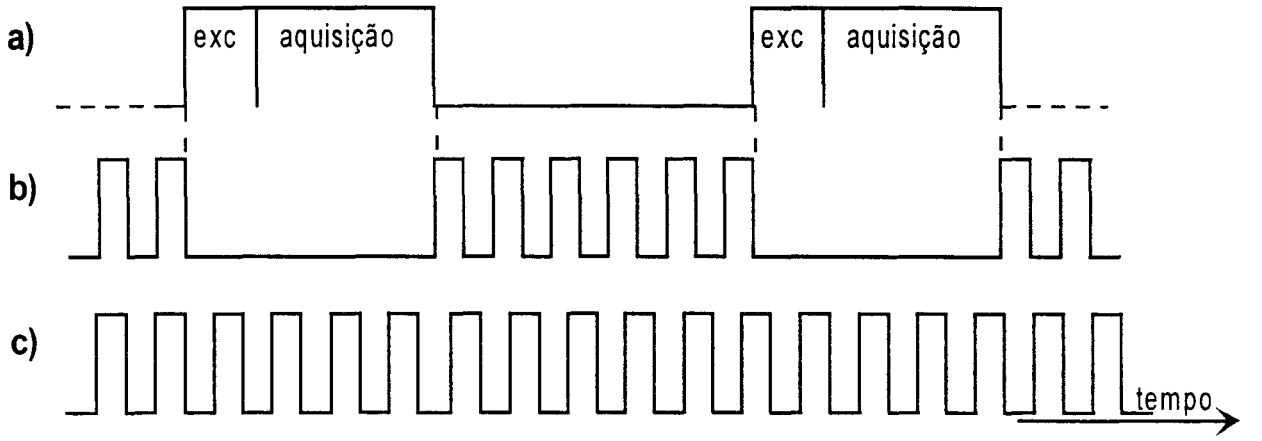

Figura V-10 (a) Experimento típico de RMN, exc=excitação dos spins. (b) e (c) Seqüências de pulsos de comando de velocidade para os métodos síncrono e assíncrono.

A implementação do método síncrono impõe a introdução de uma nova rotina no programa, a qual interpreta um sinal *trigger* proveniente do sistema de aquisição de RMN e controla quando deve ser iniciada a rotação do motor de passo. A leitura do *trigger* deve ser feita neste caso através dos comandos [PEEK M, #] no Commodore e [IN M, #] no Monydata. Estes dois comandos têm funções contrárias às dos comandos POKE e OUT, ambos executam a leitura de um dado # , neste caso o *trigger* com # = 0 ou 1, e armazenam esta informação em uma dada posição de memória M.

V.4. Caracterização do Sistema de Rotação com Freqüência Variável

V.4.1. Tempo de Resposta do Sistema de Rotação

Com o objetivo de determinarmos qual é a maior taxa de variação de freqüência que podemos submeter o sistema de rotação, construímos um circuito conversor freqüência-tensão de forma a determinar diretamente as freqüências atingidas pelo rotor sob variações bruscas de pressão ou fluxo[6]. Os valores destas freqüências são enviados para um registrador HP-7044B, de traço XY. Na Figura V-11, ilustramos a montagem em diagrama de blocos para determinar as curvas de freqüência em função do tempo com o auxílio do circuito conversor freqüência-tensão.

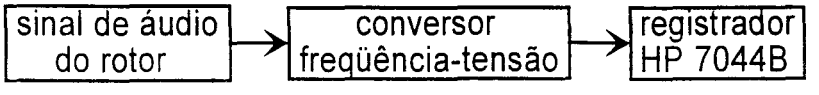

Figura V-11: Diagrama de blocos para determinação do tempo de resposta do sistema de rotação.

Para determinarmos a taxa de variação temporal média da freqüência de rotação, submetemos o sistema a uma queda brusca de pressão, partindo de uma freqüência de rotação inicial de 2000 Hz e atingindo uma final de 500 Hz, em uma situação onde a válvula de agulha estava com duas voltas fechadas. Através da curva registrada, Figura V-12,

determinamos o intervalo de tempo decorrido entre as freqüências de rotação inicial e final. O valor médio encontrado para a taxa de variação da freqüência de rotação foi de 150 Hz/s. Valor adequado para os experimentos VIABLE, onde a taxa de variação da freqüência de rotação necessária é da ordem de 1-10Hz/s.

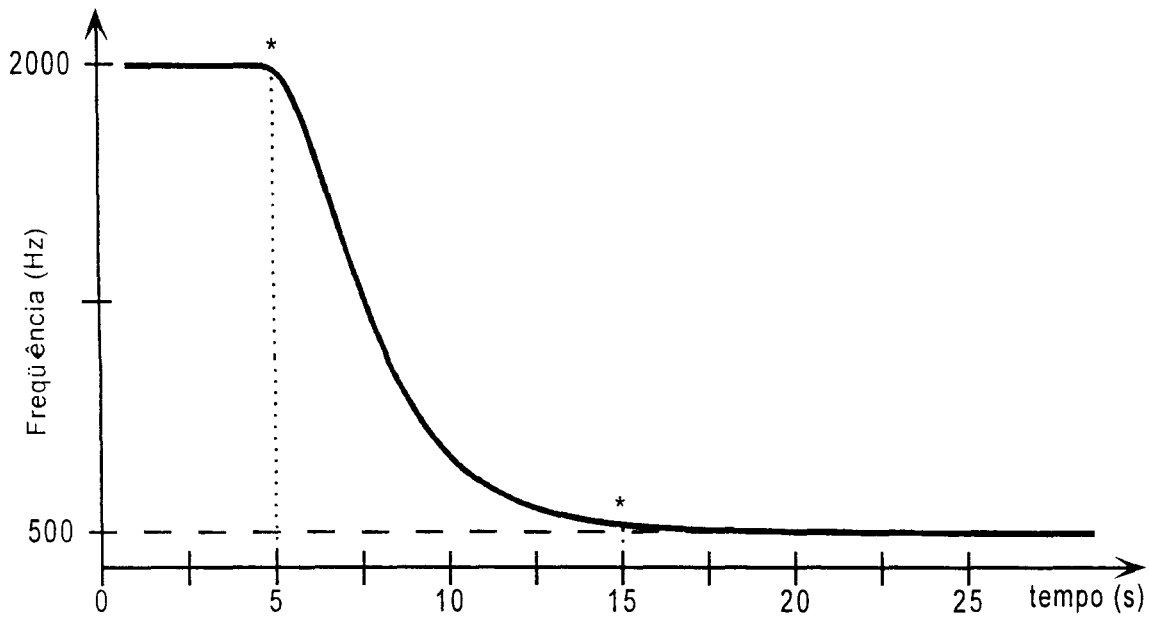

Figura V-12: Exemplo de uma das curvas de freqüência vs. tempo usadas para determinar a resposta do sistema de rotação quando submetido à máxima taxa de variação de fluxo de gás comprimido.

V.4.2. Monitoramento Instantâneo da Freqüência de Rotação

Para testar o desempenho do sistema em termos do comportamento da variação da freqüência de rotação em função do tempo, utilizamos o equipamento de RMN como um analisador de espectros para medir a freqüência de rotação da amostra durante cada aquisição em um experimento simulado de RMN. O sinal de áudio proveniente do sensor de freqüência de rotação, triboelétrico ou óptico, instalado na sonda de RMN-MAS, foi utilizado para modular a freqüência de referência do receptor através de um *mixer* (Mini-Circuits, modelo SRA-1)[10,11] e o sinal resultante foi detectado pelo receptor de RMN no lugar do FID, Figura V-13.

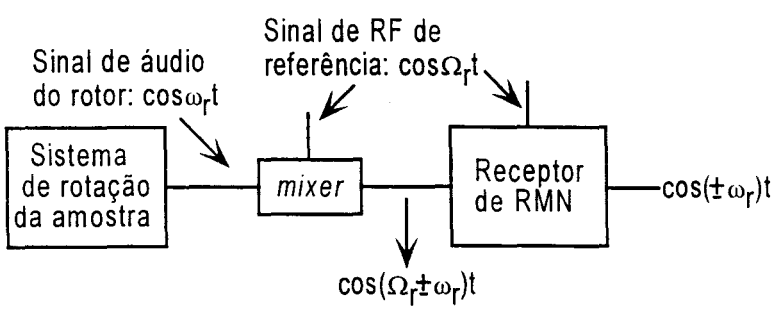

Figura V-13: Utilização do Espectrômetro de RMN como analisador da freqüência de rotação da amostra empregando-se um *mixer* SRA-1.

Para a realização dos experimentos simulados, foi utilizado o controle pelo microcomputador empregando o método assíncrono. Deste modo, a freqüência do rotor não permanece constante durante a aquisição do sinal, produzindo assim, um alargamento que ajuda na redução da intensidade da banda lateral. Por esta razão, a posição central da linha no espectro resultante foi usada como medida da freqüência de rotação média durante o tempo de aquisição. Um exemplo desta medida de freqüência está ilustrado na Figura V-15b, para uma aquisição particular. Nesta figura observamos a linha posicionada na freqüência de rotação da amostra em 800 Hz, bem como os seus harmônicos em 1600Hz e 2400Hz e outros sinais espúrios provenientes do processo de aquisição ou da saturação do *mixer*.

Para a obtenção de todos os resultados apresentados a seguir, os parâmetros dos experimentos simulados foram idênticos aos parâmetros dos experimentos reais de supressão de bandas laterais realizados em ^{13}C com a amostra hexamentilbenzeno, Capítulo VI. A seqüência de pulsos empregada, utilizando polarização cruzada e desacoplamento, está apresentada na Figura V-14, onde o sinal de referência do receptor, modulado pelo sinal de áudio proveniente do sistema de medida da freqüência de rotação da amostra, substituiu o sinal de RMN durante o intervalo de aquisição.

Os parâmetros temporais desta seqüência foram: tempo de repetição do experimento, T_r = 2705ms, tempo de aquisição do sinal, T_{aq} = 102.4 ms e tempo de contato para transferência de polarização, T_c = 5ms. O número de pontos digitalizados para a leitura do sinal de áudio foram 1024, com um tempo de amostragem de δt = 100 μs.

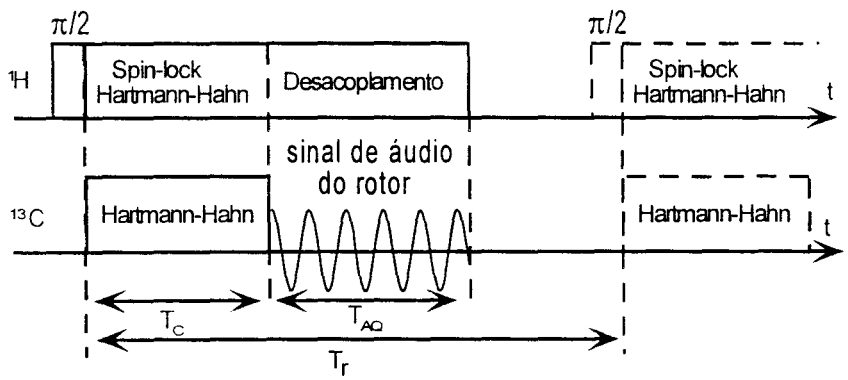

Figura V-14: Seqüência de pulsos de RF simulada utilizada para a medida da freqüência de rotação da amostra ao longo do experimento de supressão de bandas laterais.

Para ilustrar o método VIABLE-assíncrono, variamos a freqüência de rotação dentro de um intervalo de freqüências de 500 Hz a 1500 Hz e escolhemos duas taxas de variação, 2.4Hz/s e 0.8Hz/s. No primeiro caso, a freqüência do rotor subiu e desceu nove vezes durante o processo completo de aquisição que envolveu 1000 médias, Figura V-14a, obtendo-se 140

valores diferentes de freqüência de rotação, com um número médio de coincidências igual a 7. No segundo caso, onde a velocidade subiu e desceu três vezes durante 1000 aquisições, obteve-se 170 valores diferentes de freqüência de rotação, com um número médio de 6 coincidências. O fator de redução da intensidade das bandas laterais para esses casos foram 140 e 170, respectivamente. Posteriormente, repetimos o caso 1 para um número de aquisições igual a 50, tempo suficiente para realizar apenas uma subida na velocidade do rotor, indo do valor mais baixo, 500Hz, até o valor mais alto, 1500Hz. Neste caso particular, não ocorreram coincidências e o fator de redução da intensidade das bandas foi igual ao número de médias: 50. Todos os dados obtidos nestes experimentos simulados estão apresentados na tabela V-3.

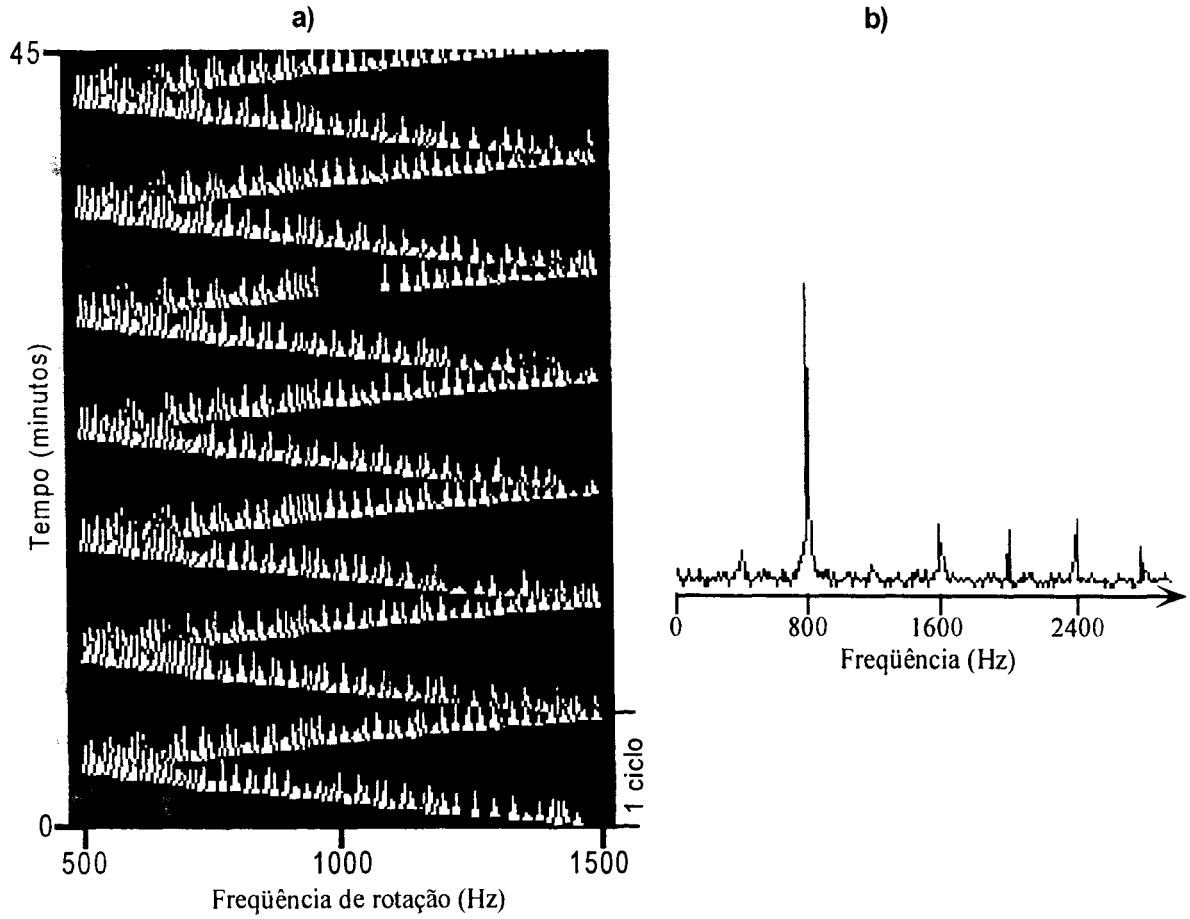

Figura V-15: a) Medida das freqüências de rotação para o experimento simulado de 9 ciclos. b) Exemplo de uma medida particular.

Tabela V-3: Estatística da freqüência de rotação obtida para três diferentes experimentos

Taxa de variação da freqüência de rotação (Hz/s)	Número de aquisições	Número de ciclos	Número de freqüências de rotação distintas	Número médio de freqüências de rotação coincidentes	estimativa da redução das bandas
2.4	1000	9	140	~7	140
0.8	1000	3	170	~6	170
2.4	50	½	50	1	50

A seguir, Figura V-15, apresentamos um histograma que mostra o número de ocorrências das freqüências de rotação para o segundo caso, 3 ciclos, onde obtivemos 170 valores diferentes de velocidades do rotor e um número médio de coincidências de aproximadamente 6.

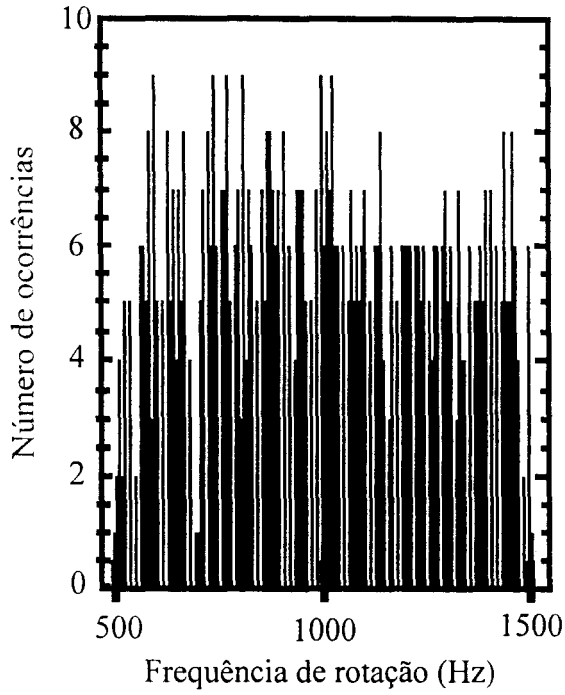

Figura V-15: Histograma do número de ocorrências de freqüências de rotação para o experimento com 3 ciclos.

Referências Bibliográficas

[1] Bonagamba, T.J.; Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear, **Tese de Doutorado, IFQSC-USP, 1991.**

[2] Moretto, G.; Instrumentação para implementação da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN, **Dissertação de Mestrado, IFQSC, 1991.**

[3] Bonagamba, T.J.; Moretto, G.; Panepucci, H.; Diaz, L.; Construção de rotores para espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN, **Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação, v.6, n.4, 189, 1991.**

[4] Bonagamba, T.J.; Silva, J.G.; Panepucci, H.; Construção de um controlador de velocidade para sistemas de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, **In: Anais do IV Encontro de Usuários de RMN, Angra dos Reis, RJ, 11-15/05, 1993.**

[5] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Vidoto, E.A.; Apparatus and method for sideband suppression by variable low speed magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance experiments, **Rev. Sci. Instrum., v.66, n.7, 3994, 1995.**

[6] Vidoto, E.A.; Supressão de Bandas Laterais através da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico com freqüência variável, **Dissertação de Mestrado, IFSC, 1995.**

[7] Nyda 200 Plus , **Monydata Teleinformática Ltda, Tema Edições Técnicas S. C. Ltda, Campinas, 1987.**

[8] Manual de Referência Técnica XT2002, **Microtec, 2ª edição, 1986.**

[9] Learning to Use Microsoft QuickBASIC, **Microsoft QuickBASIC, for IBM Personal Computers and Compatibles, version 4.5, 1990.**

[10] RF/IF Designer's Handbook, **USA, Mini-Circuits, 1993.**

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

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Capítulo VI

Resultados Experimentais e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados experimentais obtidos através da aplicação da técnica *Supressão de Bandas Laterais através da Rotação da Amostra utilizando-se Freqüências Baixas e Variáveis*. Para verificarmos a eficiência deste novo método, escolhemos amostras que apresentavam características que se adaptavam às especificações técnicas do equipamento utilizado.

A primeira escolha foi estudar amostras contendo os núcleos do grupo I, ^{1}H e ^{19}F, entre elas o KPF_6, o $KAsF_6$ e o perfluorciclohexano, para o ^{19}F, o adamantano, o ácido maleico e o poliestireno, para o ^{1}H, as quais já foram estudadas por outros grupos de pesquisa utilizando MAS em altas freqüências de rotação ou outros métodos para o estreitamento de linha[1]. Porém, o fato da sonda de RMN-MAS-Doty produzir sinais espúrios dos dois núcleos estudados, devido ao material utilizado em sua confecção, geralmente kel-F[1], vespel[2] e teflon[3], impossibilitou a obtenção dos resultados desejados nestas amostras.

Outra opção interessante foi tentar estudar os núcleos quadrupolares com spin inteiro, em particular amostras enriquecidas com ^{2}H[1]. No entanto, como se pode observar na tabela III-3, onde estão apresentados todos estes núcleos, sem exceção eles apresentam freqüências de ressonância abaixo de 13 MHz para um campo magnético de 2 T. Infelizmente, o limite inferior de sintonia de nossa sonda de RMN-MAS é de 16.6 MHz. Este problema pode, a princípio, ser solucionado, apesar de diminuir a sensibilidade da sonda. Porém, surge outro problema sério que é a baixa sensibilidade intrínseca destes núcleos devido as suas baixas abundâncias naturais.

Portanto, as duas únicas opções restantes de escolha até o momento foram amostras contendo núcleos do grupo II. Entre eles escolhemos, por questões práticas, dois: o ^{13}C (spin 1/2)[2-6], presente em amostras orgânicas, e o núcleo quadrupolar ^{79}Br (spin 3/2) [6,7], analisado nos brometos de potássio e sódio (KBr e NaBr).

O ^{13}C está sujeito a dois tipos de interações, o deslocamento químico e a interação dipolar magnética heteronuclear com o ^{1}H. O ^{79}Br sofre as interações de deslocamento químico e dipolares magnéticas homonucleares e heteronucleares com o ^{81}Br e com o ^{23}Na ou ^{39}K.

---

[1] Kel-F, constituição predominante: F, C e Cl
[2] Vespel, constituição predominante: H, C e O
[3] Teflon, constituição predominante: F e C

VI.1. Espectros de ^{13}C

Para ilustrar a utilização do método proposto, apresentaremos espectros de ^{13}C adquiridos de algumas amostras empregando as técnicas de polarização cruzada e desacoplamento através da seqüência de pulsos apresentada na Figura VI-1. As amostras escolhidas foram *Hexametilbenzeno* e *Tirosina*, que apresentam linhas isotrópicas estreitas e bem definidas, e a *Lignina* e o *Ácido Húmico*, que apresentam várias linhas isotrópicas muito largas.

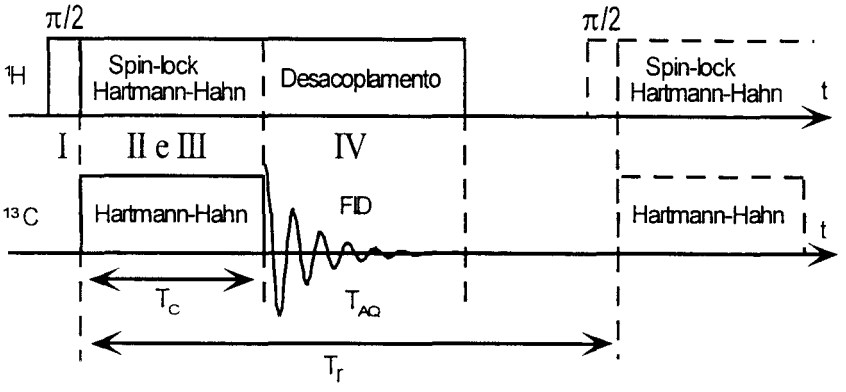

Figura VI-1: Seqüência de pulsos em um experimento com CPDEC/MAS.

As freqüências de ressonância do ^{1}H e do ^{13}C são respectivamente 84.874.800 Hz e 21.343.720 Hz.

Para a definição do posicionamento das linhas espectrais de ^{13}C utilizamos como referência o *Adamantano*, cuja linha correspondente ao grupo CH_2 está posicionada a 39ppm com relação ao Tetra-metil-silano (TMS).

O controle do motor de passo foi realizado através do microcomputador de forma assíncrona e linear. As maiores freqüências de rotação da amostra foram estabelecidas estando a válvula de agulha com duas voltas fechadas, sendo necessárias 2,5 voltas para determinar um intervalo de freqüências de 1000 Hz. A variável P foi escolhida de maneira a fornecer uma taxa de variação na freqüência de rotação da ordem de 1 Hz/s e seu valor foi igual a 200. A variável C, que introduz a linearização entre o ângulo de rotação do parafuso micrométrico e a freqüência de rotação da amostra ao longo do tempo, foi estabelecida no valor de 0.0001. Os demais parâmetros utilizados nos experimentos são diferentes para cada amostra, portanto serão descritos nos ítens correspondentes.

Vamos agora discutir separadamente os resultados obtidos através da aplicação do método proposto às amostras acima citadas.

VI.1.1. Hexametilbenzeno

O hexametilbenzeno (HMB) é uma amostra que apresenta um espectro de fácil compreensão, pois possui apenas dois grupos de ^{13}C com deslocamentos químicos diferentes. Deste modo, ela apresenta um espectro composto por apenas duas linhas isotrópicas, tornando-se uma amostra didática para a demonstração do método proposto. Existem seis carbonos localizados no grupo metil e seis localizados no grupo aromático, Figura VI-2. Os carbonos do grupo aromático apresentam uma larga anisotropia de deslocamento químico e, por esta razão, provocam o aparecimento de bandas laterais. Por outro lado, os carbonos do grupo metil apresentam uma baixa anisotropia de deslocamento químico e, consequentemente, não produzem bandas laterais.

Para verificarmos a eficiência da técnica VIABLE, adquirimos inicialmente espectros com diferentes freqüências de rotação baixas e fixas, nas quais surgiam bandas laterais. Posteriormente, adquirimos os espectros com rotação variável sempre em intervalos de baixas freqüências, onde seguramente existiam as bandas laterais para cada sinal individualmente adquirido, como mostra a Figura VI-2. A evolução das freqüências de rotação ao longo dos experimentos realizados com o hexametilbenzeno está apresentada no capítulo V, item V.4.3. Monitoramento instantâneo da freqüência de rotação.

A Figura VI-2a apresenta o espectro onde as bandas laterais foram eliminadas por uma freqüência de rotação do rotor suficiente para destruir a anisotropia de deslocamento químico, que nesse caso é da ordem de 2500Hz. Tipicamente, as larguras das linhas espectrais são da ordem de 35Hz e a separação entre elas de 2400Hz.

As Figuras VI-2b-d, apresentam espectros obtidos para várias freqüências de rotação fixas entre 500Hz e 1500Hz, onde surgem as bandas laterais. Nessas figuras podemos observar também a dependência das bandas laterais com a freqüência de rotação. As Figuras VI-2e-f correspondem aos espectros obtidos com freqüências de rotação baixas e variáveis dentro de um intervalo de 500Hz a 1500Hz, o qual assegura que sempre existirão bandas laterais nos espectros individualmente adquiridos. Podemos notar que o espectro obtido com a técnica proposta apresenta relação sinal/ruído semelhante ao caso em que a freqüência de rotação do rotor foi suficiente para eliminar as bandas laterais, Figuras VI-2a e e. No entanto, como o método proposto não elimina as bandas laterais, a intensidade da linha dos carbonos aromáticos sofre uma redução em sua amplitude. Além disso, verificamos que com poucas promediações do sinal de RMN, Figura VI-2f, já conseguimos identificar as duas linhas de ^{13}C.

IISC-USP

Os parâmetros do espectrômetro estabelecidos para obtenção do espectro de HMB foram: número de pontos digitalizados: 1024, tempo de repetição do experimento: 2705ms, tempo de aquisição do sinal: 100ms e tempo de contato para transferência de polarização: 5ms.

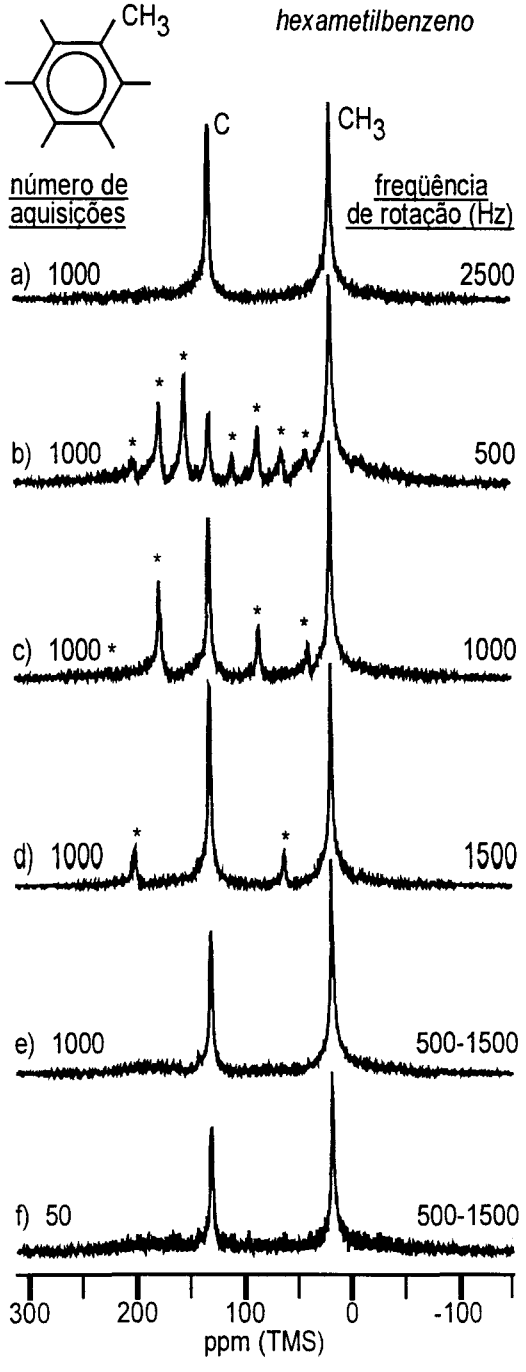

Figura VI-2: Espectros de ^{13}C do Hexametilbenzeno obtidos para várias freqüências de rotação fixas e variáveis. O símbolo (*) evidencia as bandas laterais.

VI.1.2. Tirosina

A tirosina apresenta um espectro com várias linhas isotrópicas espalhadas ao longo de todo o intervalo de deslocamentos químicos para os núcleos ^{13}C. Os núcleos de ^{13}C dos grupos

aromáticos novamente apresentam larga anisotropia de deslocamento químico, provocando o surgimento das bandas laterais.

Tipicamente, as larguras das linhas espectrais são da ordem de 20Hz e a mínima separação entre elas de 35Hz, Figura VI-3a.

Nesta amostra podemos constatar o grande problema de identificação dos picos isotrópicos quando as bandas laterais estão presentes no espectro, Figura VI-3b, bem como a alteração nas intensidades dos picos isotrópicos, provocados pela superposição destes com as bandas laterais. Esta amostra foi selecionada para demonstrar a aplicação do método proposto para amostras que apresentam um número muito grande de linhas isotrópicas que, apesar de estreitas, dificultam a aplicação dos métodos de reconhecimento por *software* das bandas laterais através da observação de espectros obtidos com freqüências de rotação distintas.

Os espectros obtidos com a técnica de freqüências baixas e variáveis são novamente comparados com vários espectros adquiridos com rotações baixas e fixas, como está ilustrado na Figura VI-3. Neste caso, a freqüência de rotação necessária para eliminação das bandas laterais é de 3500Hz, Figura VI-3a. Nas Figuras VI-3b-d os espectros foram adquiridos com freqüências fixas e baixas nos valores de 500Hz, 1000Hz e 1500Hz, onde observamos as bandas laterais. Nas Figuras VI-3e e f temos os espectros adquiridos com freqüências de rotação baixas e variáveis dentro do intervalo de 500-1500Hz, onde seguramente as bandas rotacionais estavam presentes para cada espectro adquirido individualmente.

Para a obtenção dos espectros com freqüência de rotação de 500Hz, 1000Hz e 1500Hz foram necessários maiores números de aquisições devido ao grande número de bandas laterais presentes para os carbonos aromáticos, fato que prejudica a relação sinal/ruído das suas respectivas linhas espectrais. No entanto, os espectros obtidos com bandas laterais suprimidas através do método VIABLE, apresentados nas Figuras VI-3e e f, possuem aproximadamente a mesma relação sinal/ruído do espectro da Figura VI-3a, adquirido satisfazendo a freqüência de rotação necessária para a eliminação das bandas laterais, 3500Hz.

Os parâmetros do espectrômetro estabelecidos para a obtenção dos espectros de Tirosina foram: número de pontos digitalizados: 2048, tempo de repetição do experimento: 1104ms, tempo de aquisição do sinal: 102ms e tempo de contato para transferência de polarização: 2ms.

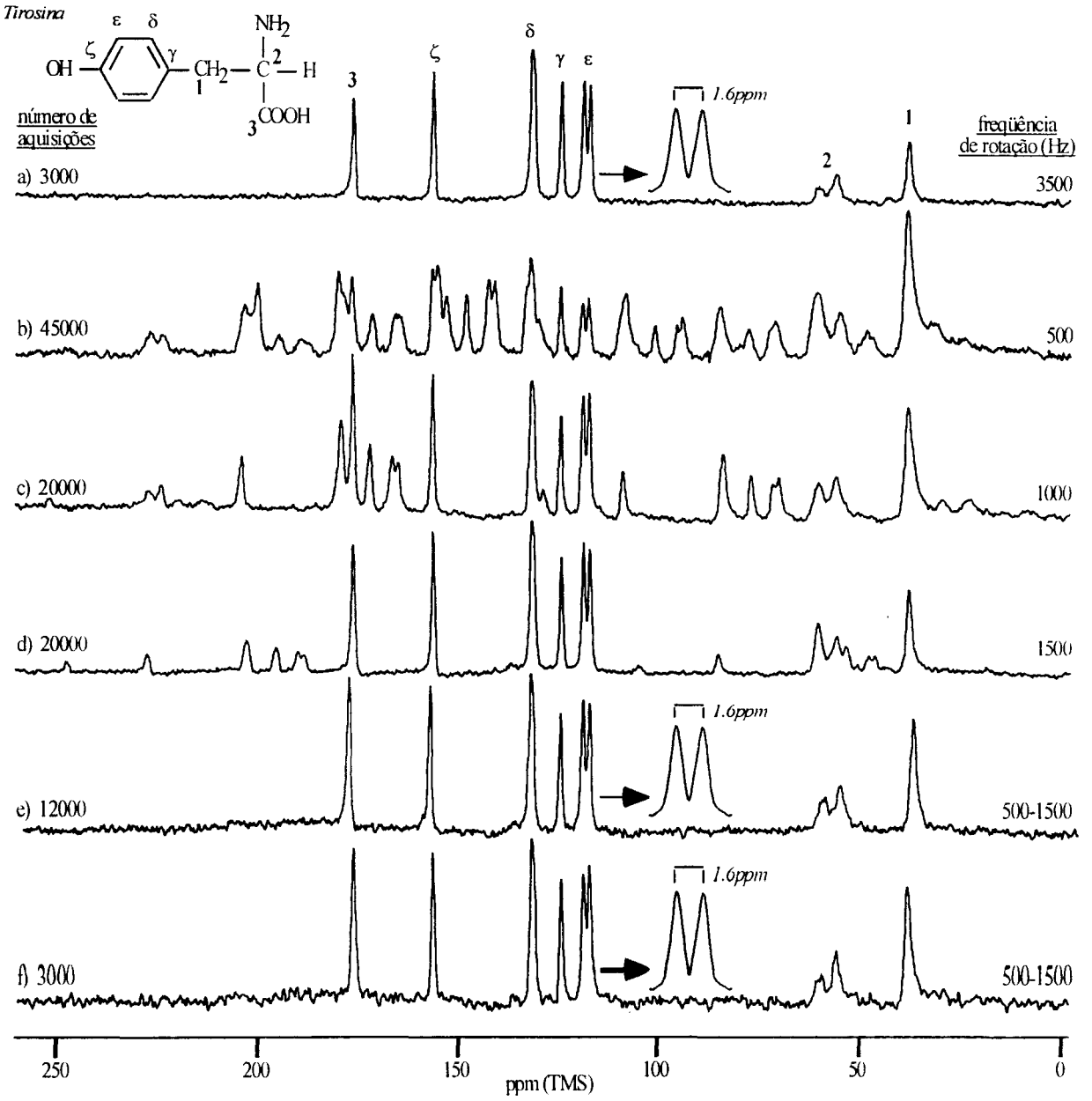

Figura VI-3: Espectros de ^{13}C da Tirosina obtidos para várias freqüências de rotação fixas e variáveis.

VI.1.3. Lignina

Para observarmos o comportamento da técnica VIABLE em amostras que apresentam linhas muito largas escolhemos como amostra a lignina. Tal amostra evidencia uma vantagem da técnica VIABLE em relação às demais técnicas que utilizam métodos computacionais, visto que eles, neste caso particular, não conseguem identificar corretamente as bandas laterais e produzem espectros incorretos[8].

Os espectros adquiridos para as várias condições de freqüências de rotação, alta, baixas e variáveis estão apresentados na Figura VI-4. Tipicamente, as larguras das linhas espectrais são da ordem de 180Hz e a menor separação entre elas de 310Hz, Figura VI-4a.

Apesar de ocorrer a supressão das bandas laterais, nesta amostra torna-se evidente o efeito negativo da técnica VIABLE, que consiste em não fornecer a real intensidade dos picos

isotrópicos que produzem as bandas laterais situados no intervalo de 100-150ppm, Figuras VI-4e e f.

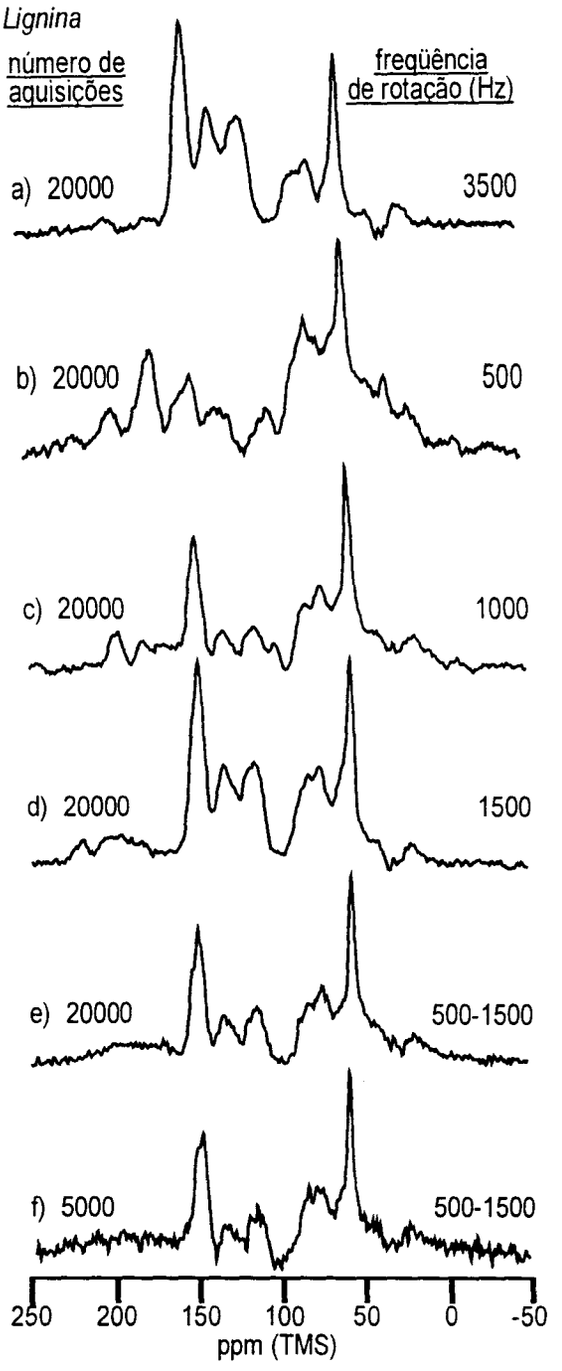

Figura VI-4: Espectros de ^{13}C da Lignina obtidos para várias freqüências de rotação fixas e variáveis.

Os parâmetros do espectrômetro utilizados para obtenção dos espectros de Lignina foram: número de pontos digitalizados: 2048, tempo de repetição do experimento: 1022ms, tempo de aquisição do sinal: 20ms e tempo de contato para transferência de polarização: 2ms.

VI.1.4. Ácido Húmico

O Ácido Húmico é outra amostra que apresenta linhas espectrais muito largas. O experimento é semelhante ao realizado com a amostra anterior e seus espectros são vistos na

IFSC-USP BIBLIOTECA

Figura VI-5. Tipicamente, as larguras das linhas espectrais são da ordem de 200Hz e a menor separação entre elas de 120Hz, Figura VI-5a.

Neste caso, aumentamos a freqüência mínima do intervalo de variação das freqüências de rotação da amostra, visto que neste caso o espectro é muito afetado pelas bandas laterais quando o intervalo de freqüências de rotação torna-se excessivamente baixo (500-1500Hz), Figura VI-5b, produzindo uma atenuação muito grande nas linhas dos núcleos de ^{13}C que apresentam grande anisotropia de deslocamento químico, tal como ocorreu com a lignina.

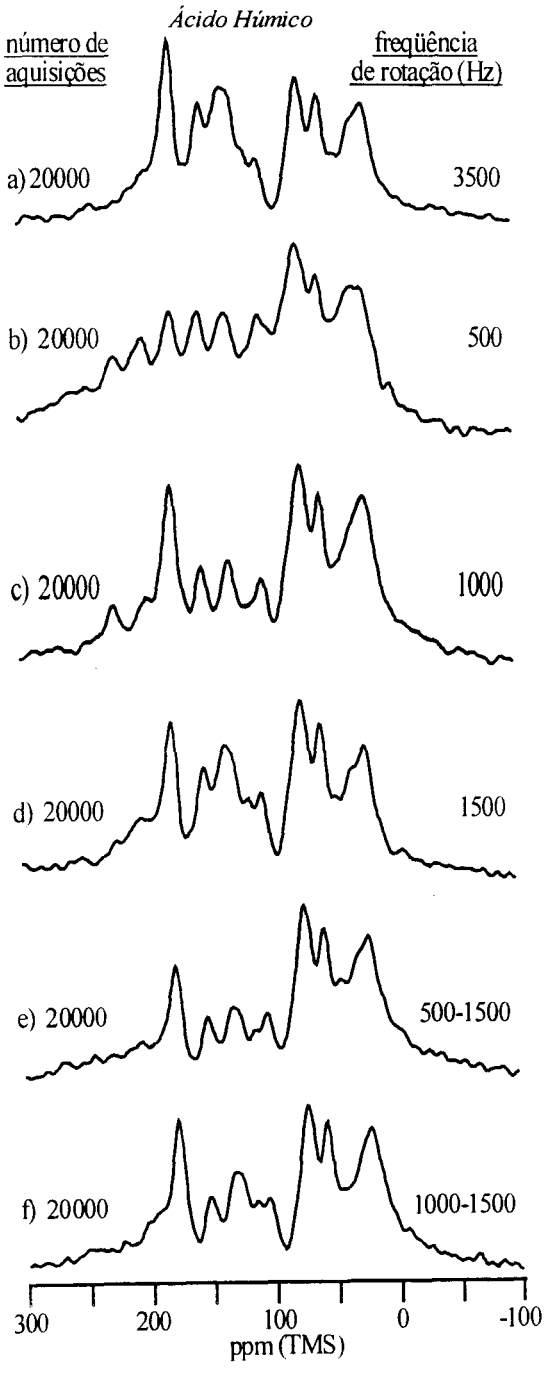

Figura VI-5: Espectros de ^{13}C do Ácido Húmico obtidos para várias freqüências de rotação fixas e variáveis.

Os parâmetros do espectrômetro utilizados para obtenção dos espectros de Ácido Húmico foram: número de pontos digitalizados: 2048, tempo de repetição do experimento:

1012ms, tempo de aquisição do sinal: 10ms e tempo de contato para a transferência de polarização: 2ms.

VI.2. Espectros de ^{79}Br

Para observação dos núcleos quadrupolares ^{79}Br, utilizamos apenas o procedimento simples de excitação dos núcleos através de um pulso de $\pi/2$, Figura VI-6, com MAS. A freqüência de ressonância do núcleo quadrupolar ^{79}Br é de 21.267.400 Hz.

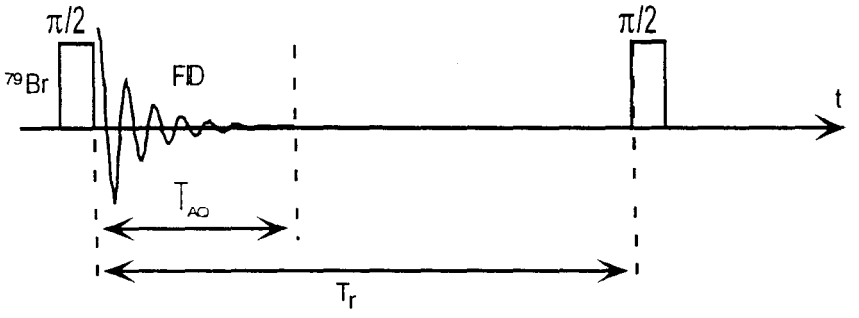

Figura VI-6: Seqüência de eventos em um experimento de excitação simples dos núcleos ^{79}Br através da aplicação de um pulso de 90^0.

Para os experimentos com o núcleo quadrupolar ^{79}Br, o controle do motor de passo foi realizado de duas formas distintas. Para a amostra KBr o motor de passo foi controlado pelo microcomputador, variando a freqüência de rotação da amostra de forma assíncrona e linear. Para a amostra NaBr + KBr, o motor de passo foi controlado pelo circuito digital dedicado, variando a freqüência de rotação da amostra de forma assíncrona e pseudo-aleatória. Como para os espectros de ^{13}C, as maiores freqüências de rotação do rotor foram determinadas com a válvula de agulha estando duas voltas fechadas.

VI.2.1. KBr

Geralmente, em espectros de núcleos quadrupolares de amostras que possuem internamente gradientes de campo elétrico, é inevitável a presença das bandas laterais quando realizamos experimentos com rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Uma vez que os espectros estendem-se por uma faixa de dezenas a centenas de KHz, não existem condições mecânicas suficientes para girar a amostra em freqüências de rotação tão altas. Podemos observar este fato no caso do FID e do respectivo espectro de ^{79}Br do KBr, onde a largura espectral chega a atingir 140KHz, Figura VI-7. Nesta figura podemos observar tanto os ecos rotacionais como as bandas laterais para o ^{79}Br do KBr.

Como nos espectros para spins semi-inteiros a linha central não é afetada em primeira ordem pela interação quadrupolar e ainda sofre um pequeno estreitamento de linha devido à ação da MAS na correção de segunda ordem, ela é muito intensa quando comparada com as linhas satélites. Desta forma, esta transição muito intensa será sempre truncada nos espectros a

serem apresentados a seguir, para que possamos destacar o efeito do aparecimento das bandas laterais devido as linhas satélite. A largura de linha central para a amostra estática é da ordem de 1000Hz, enquanto que para a amostra girando em torno do ângulo mágico é da ordem de 120 Hz. O efeito da MAS sobre a transição central está associado também às outras interações que o ^{79}Br sofre, deslocamento químico e interações dipolares magnéticas.

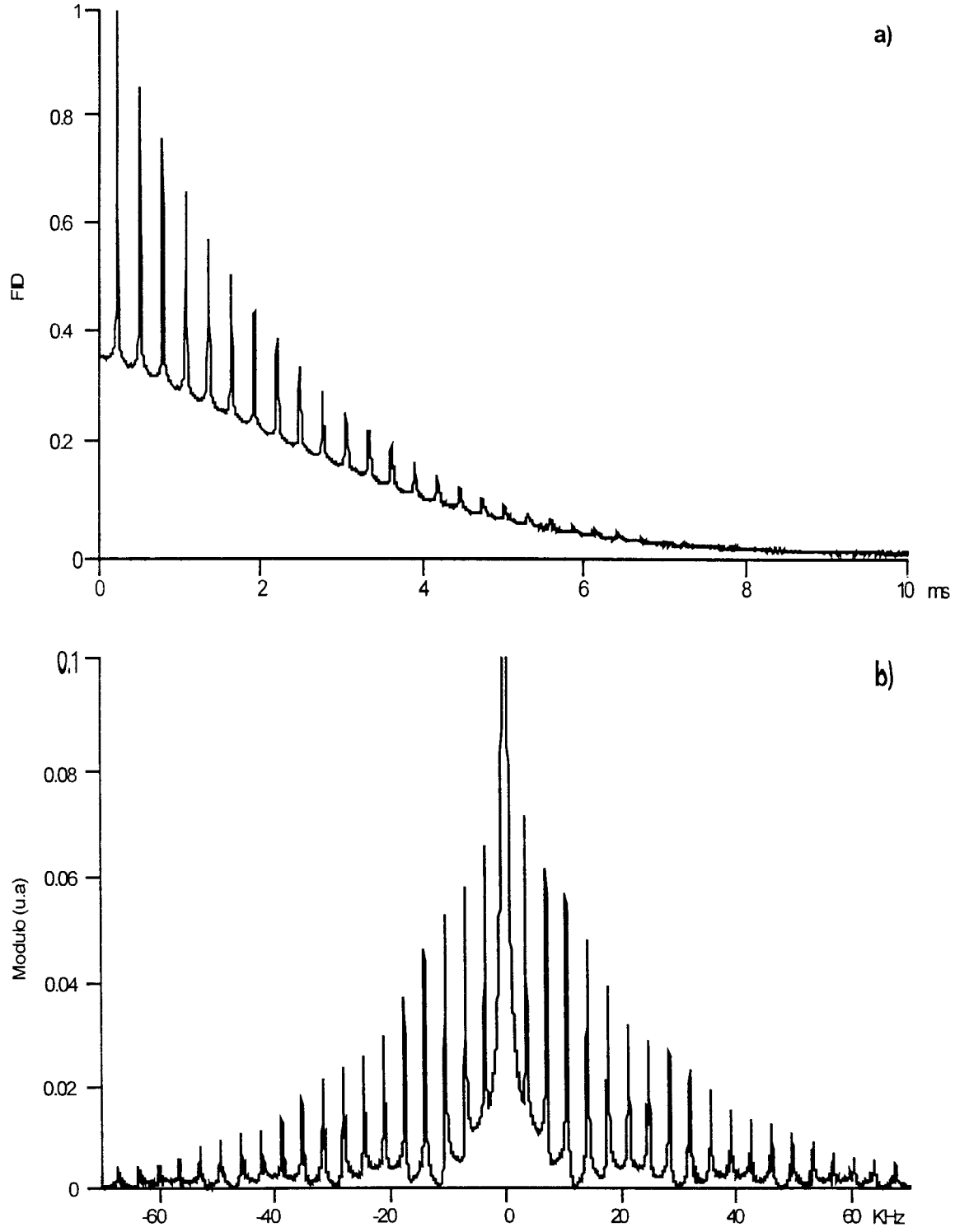

Figura VI-7: a) Conjunto de ecos rotacionais durante a aquisição do sinal FID do ^{79}Br do KBr na presença de MAS, (b) e seu respectivo extenso espectro quadrupolar, onde aparecem as bandas laterais.

A seguir, apresentamos os espectros de ^{79}Br da amostra KBr, onde verificamos a supressão das bandas laterais ao compararmos os espectros obtidos para várias freqüências de

rotação fixas com os obtidos com freqüência de rotação variável, Figura VI-8. Para destacarmos os efeitos da técnica de supressão das bandas laterais, apresentamos os espectros com um intervalo de freqüências de apenas 40 KHz.

Os parâmetros do espectrômetro utilizados para a obtenção dos espectros de ^{79}Br no KBr foram: número de pontos digitalizados: 4096, tempo de repetição do experimento: 220ms, tempo de aquisição do sinal: 200ms, número de médias: 300. O controle do motor de passo foi realizado pelo microcomputador, onde o valor da variável C foi de 0.0001 e a variável P foi 150, a qual determinou uma taxa de variação da freqüência de rotação de 38Hz/s.

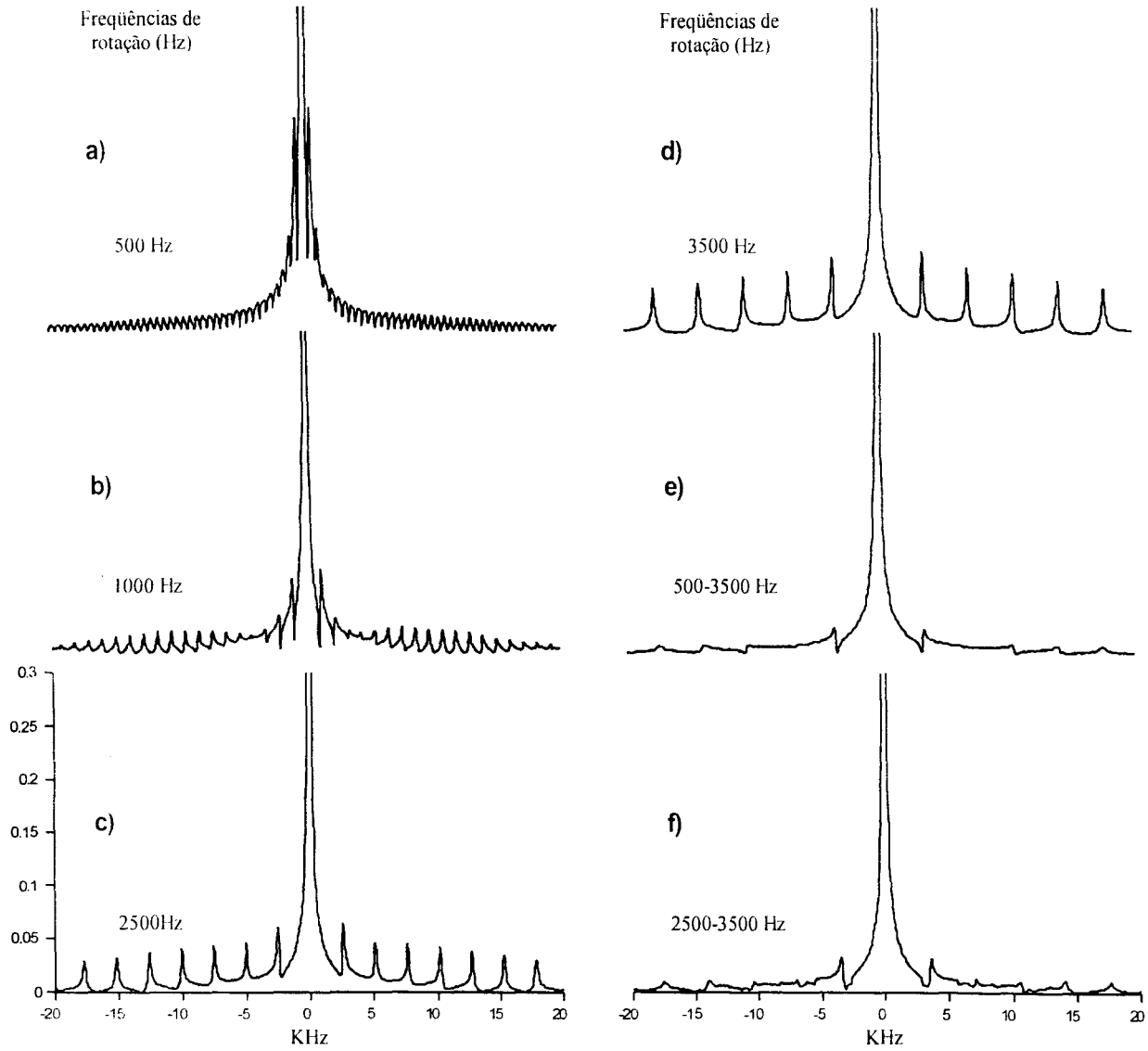

Figura VI-8: Módulo dos espectros de ^{79}Br da amostra KBr, obtidos para várias freqüências de rotação baixas e fixas, espectros de (a) a (d), e com freqüências de rotação variável, espectros (e) e (f).

Nas Figuras VI-8a a d observamos as bandas laterais existentes nos espectros de ^{79}Br do KBr, para qualquer valor de freqüência de rotação da amostra. Com a utilização da técnica VIABLE, verificamos nas Figuras VI-8e e f uma atenuação na intensidade das bandas laterais.

No entanto, embora o processo de promediação do sinal se desenvolva com freqüências de rotação distintas, ocorrem ainda muitas coincidências nas posições das bandas. Apesar dessas coincidências, verificamos que a razão entre a intensidade da linha central, I_{LC}, e a máxima intensidade da primeira banda lateral, I_{BL}, I_{LC}/I_{BL}, é crescente em função do número de aquisições. O que nos mostra ainda um resultado satisfatório, uma vez que essa relação é constante para uma freqüência de rotação fixa. Essa relação de intensidades está graficada na Figura VI-9 em função do número de médias do experimento.

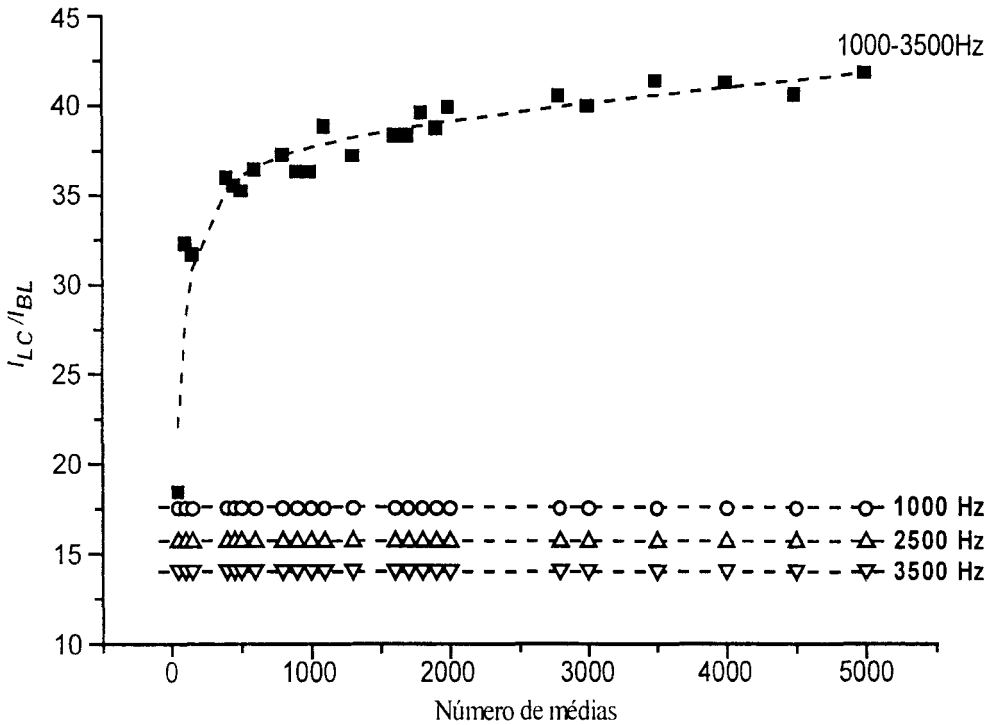

Figura VI-9: Relação de intensidades I_{LC}/I_{BL}, para a variação de freqüência de rotação dentro do intervalo de 1000Hz a 3500Hz e algumas freqüências fixas.

Logicamente, vários núcleos quadrupolares com spin semi-inteiro apresentam grande abundância natural, de modo que não seriam necessárias muitas aquisições para a obtenção de uma boa relação sinal/ruído. Porém, seriam necessárias muitas aquisições com freqüências de rotação distintas para a eficiente supressão das bandas laterais. Desta forma, ocorreria um aumento no tempo de aquisição do espectro com bandas laterais eficientemente suprimidas. No entanto, eles também apresentam, geralmente, curtos tempos de relaxação longitudinal, o que permitiria um grande número de aquisições sem aumentar demasiadamente a duração do experimento.

Os espectros obtidos para núcleos quadrupolares com spin semi-inteiro a partir de amostras policristalinas, apresentam sempre linhas centrais muito mais intensas que o espectro de pó formado pelas linhas satélites. Desta forma, mesmo que o processo não seja muito eficiente para núcleos quadrupolares, as linhas centrais, cujas posições e larguras dependem

predominantemente das interações deslocamento químico e dipolares magnéticas, ficam muito bem definidas nos espectros com bandas laterais suprimidas, como veremos no próximo item.

VI.2.2. NaBr + KBr.

A amostra proveniente da mistura de NaBr e KBr, na proporção de 1:1 em massa, foi escolhida desta forma para obtermos um espectro com dois deslocamentos químicos isotrópicos distintos para o ^{79}Br. O ^{79}Br localizado no NaBr apresenta uma anisotropia de deslocamento químico mais intensa que no KBr, fato que pode ser observado na Figura VI-10a, através da pulverização desta linha em várias bandas laterais quando a amostra está sendo girada com baixa freqüência de rotação.

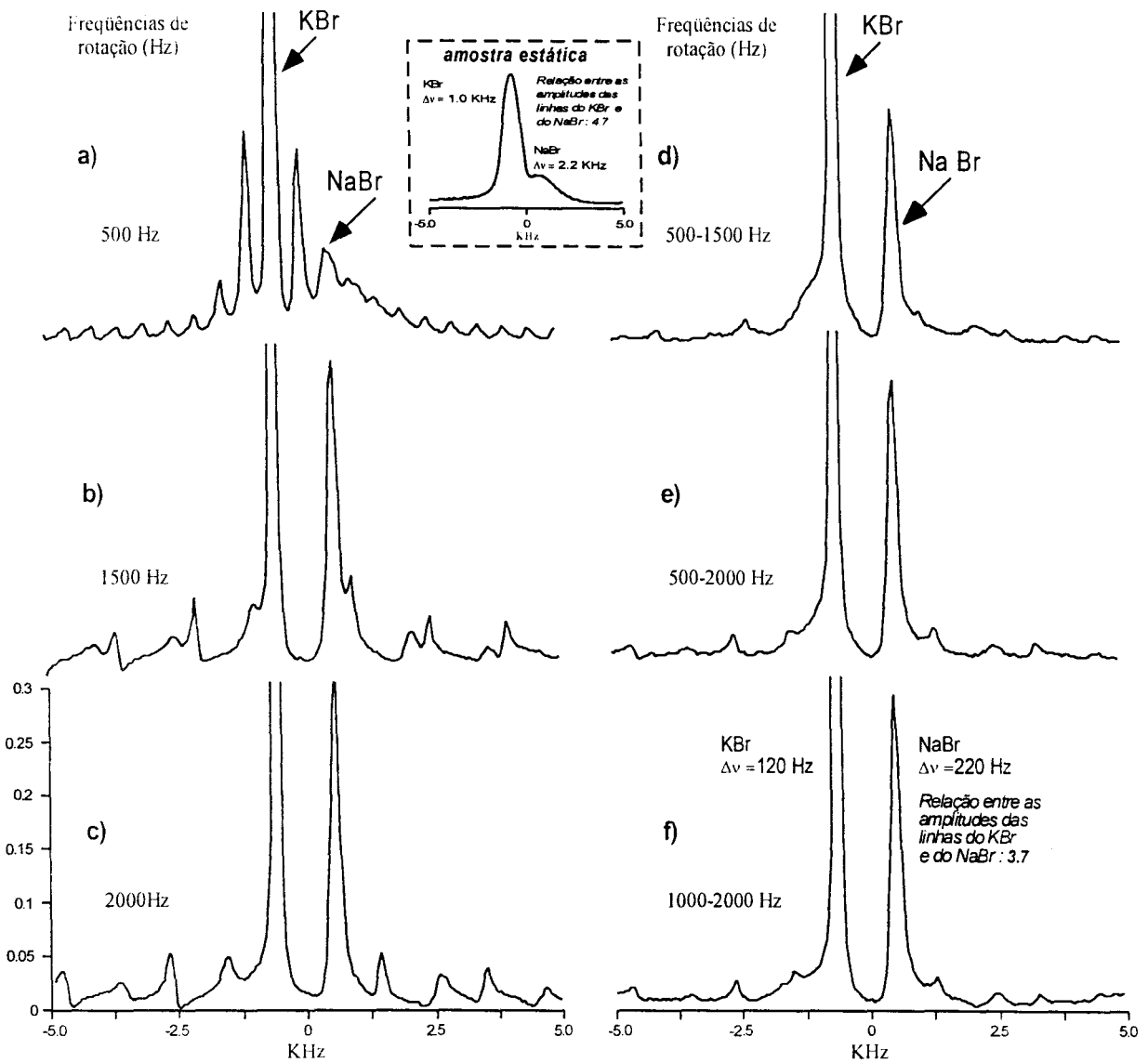

Figura VI-10: Espectros do ^{79}Br da amostra NaBr + KBr, obtidos para várias freqüências de rotação fixas, a), b) e c), e com freqüências de rotação variáveis, d), e) e f).

A largura de linha central do ^{79}Br para a amostra estática é da ordem de 1000Hz, para o KBr e de 2200Hz para o NaBr, vide espectro em destaque cinza na Figura VI-10, enquanto

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

que para a amostra girando em torno do ângulo mágico é, respectivamente, da ordem de 120Hz e 220Hz, Figura VI-10f. Novamente, o efeito da MAS sobre as duas transições centrais estão associados às outras interações que o ^{79}Br sofre, deslocamento químico e interações dipolares magnéticas.

Nas Figuras VI-10a-c, verificamos a presença das bandas laterais nos espectros. Como já discutido anteriormente, para freqüências de rotação muito baixas, da ordem de 1000 Hz, surgem bandas laterais para a linha do NaBr também devido ao deslocamento químico anisotrópico. Nas Figuras VI-10d-f podemos verificar a redução na intensidade das bandas laterais. No entanto, devido a anisotropia de deslocamento químico afetar mais intensamente a linha central no NaBr, a correspondente linha do ^{79}Br sofre uma maior redução quando comparada com a linha do KBr.

Os parâmetros do espectrômetro utilizados para a obtenção dos espectros de ^{79}Br da mistura NaBr + KBr foram: número de pontos digitalizados: 4096, tempo de repetição do experimento: 220ms, tempo de aquisição do sinal: 200ms, número de médias: 300. O controle do motor de passo nesse caso foi realizado pelo circuito de comando digital, programado para alterar a freqüência de rotação da amostra pseudo-aleatoriamente, visto que no caso anterior, para o núcleo quadrupolar, ocorreram muitas coincidências de freqüência de rotação com a varredura linear.

Referências Bibliográficas

[1] Fyfe, C.A.; Solid State NMR for Chemists, **Canadá, CFC Press, 1983.**

[2] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Eliminação das bandas rotacionais utilizando rotação da amostra em torno do ângulo mágico com freqüência variável, **In: II Jornada de Ressonância Magnética Nuclear, Academia Brasileira de Ciências, 19, Rio de Janeiro, RJ, 05/08/1992.**

[3] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Variable-low-speed magic-angle-spinning. A simple method to suppress spinning sidebands, **J. Magn. Res., 103, 103, 1993.**

[4] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Vidoto, E.A.; Apparatus and Method for Sideband Suppression by variable Low Speed MAS-NMR experiments, **Rev. Sci. Instrum., 66(7), 3994, 1995.**

[5] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Vidoto, E.A.; Vidoto, E.L.G.; Quick spinning sideband suppression in MAS-NMR experiments, **Bull. Magn. Res., 17(1-4), 286, 1995.**

[6] Vidoto, E.A.; Supressão de Bandas Laterais através da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico com freqüência variável, **Dissertação de Mestrado, IFSC, 1995.**

[7] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Spinning sideband suppression using variable low speed magic angle spinning applied to quadrupolar nuclei, **In: Anais do IV Encontro de Usuários de RMN, Angra dos Reis, RJ, 11-15/05/1993.**

[8] Elbaum, N.C.; Haw, J.F.; Robust Algorithm for Isotropic Reconstruction of Magic-Angle Spinning Solid-State NMR Spectra, **Anal. Chem., v.64, 2555, 1992.**

Conclusões e Perspectivas

A contribuição deste trabalho pode ser destacada em vários aspectos distintos. O primeiro está relacionado com a compreensão da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico, onde a teoria envolvida não é trivial e conseguimos fazer uma compilação sobre o tratamento físico e matemático, propondo uma evolução original ao método. Uma das grandes vantagens da técnica VIABLE está na simplicidade de sua implementação em qualquer Espectrômetro de Alta Resolução em Sólidos por RMN dotado de sistema de rotação da amostra. Como o método proposto não envolve cálculos dos sinais individuais, a relação sinal/ruído e a resolução das bandas isotrópicas e laterais não representam limitações na aplicação da técnica e não implica na utilização de *softwares* para obtenção dos espectros com bandas laterais suprimidas. Além disso, pela sua própria característica de funcionamento, ela não necessita de precisão nos valores das freqüências de rotação e não envolve alterações nas seqüências de pulsos tradicionalmente utilizadas para a obtenção dos espectros. Como a promediação do sinal de RMN se desenvolve simultaneamente com o processo de supressão de bandas laterais proposto, o tempo necessário para a realização do experimento é praticamente o mesmo que seria necessário para a obtenção de espectros com Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico satisfazendo a condição de alta freqüência.

A maior desvantagem da técnica se encontra no fato de que as intensidades das linhas isotrópicas que produzem as bandas laterais não correspondem às suas intensidades reais, sendo sempre menores devido à sua dispersão em várias linhas. No entanto, este é um problema comum a praticamente todas as técnicas de supressão de bandas laterais.

O segundo aspecto está associado à formação de alunos de mestrado e publicação de artigos originais. A compreensão da técnica MAS e o estímulo para suprimir as bandas laterais começou com a construção de sistemas de rotação da amostra em nosso laboratório[1]. Como não dispunhamos de material adequado para a confecção dos rotores, a freqüência de rotação não atingia valores satisfatórios e nos defrontávamos freqüentemente com as bandas laterais em experimentos com ^{1}H. Posteriormente, já utilizando sondas comerciais de RMN-MAS, novamente nos defrontamos com as bandas laterais durante o estudo de polímeros[2] e zeólitas[3,4]. Para superar estes problemas, foi desenvolvida a técnica VIABLE[5], que culminou com a publicação de três trabalhos originais em revistas internacionais[6,8].

O terceiro aspecto envolve as interessantes perspectivas de utilização da técnica VIABLE. A primeira delas engloba a imediata realização de experimentos com os núcleos

abundantes de spin ½, principalmente ^{1}H e ^{19}F, e núcleos quadrupolares com spin inteiro, por exemplo o ^{2}H.

A segunda envolve os experimentos simultâneos de MAS e Polarização Cruzada (CP), onde ocorre sempre um fato incompatível entre os dois métodos. Durante o intervalo de tempo que envolve o contato térmico, enquanto a técnica de MAS procura destruir a interação dipolar heteronuclear, a técnica de CP tenta utilizá-la para promover a transferência de polarização entre os núcleos envolvidos no experimento[9-10]. A Figura 1 mostra o efeito da MAS sobre o experimento de CP, utilizando-se como amostra o adamantano ($C_{10}H_{18}$), e observando-se o núcleo ^{13}C.

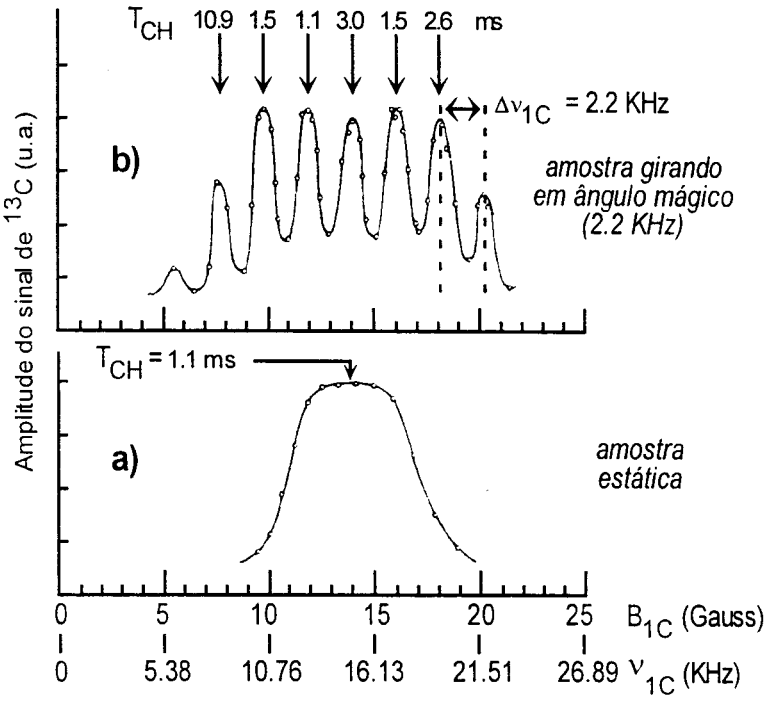

Figura 1: Amplitude do sinal de ^{13}C do adamantano, em unidades arbitrárias, obtido através de Polarização Cruzada em função de B_{1C} (Gauss) e $\upsilon_{1C} = \gamma_{1c}B_{1C}$ (KHz). T_{CH} é o tempo de relaxação cruzada, o qual define o tempo de contato térmico Hartmann-Hahn. O campo de RF para o hidrogênio foi mantido fixo em 3.5 G. Esta figura foi rearranjada a partir do gráfico original obtido do artigo [9].

Nesta figura podemos verificar que a condição de Hartmann-Hahn é drasticamente afetada quando a amostra é colocada para girar. Quando a amostra está parada, atinge-se a condição exata de Hartmann-Hahn mantendo o campo de RF fixo para o ^{1}H, $B_{1H} = 3.5G$, e variando o campo de RF para o ^{13}C até atingir o valor necessário de $B_{1C} = (\gamma_H/\gamma_C)B_{1H} \approx 4B_{1H} = 14\,G$. Nesta condição, o tempo de contato necessário para atingir a máxima transferência de polarização é da ordem do tempo de relaxação cruzada $T_{CH} = 1.1\,ms$. Quando a amostra é colocada para girar, ocorre um efeito similar ao das bandas laterais, onde ocorrem vários máximos de transferência de polarização em múltiplos da freqüência $\gamma_C B_{1C}$, os quais coincidem com múltiplos da freqüência de rotação da amostra, $\nu_r = 2.2\,KHz$. No

entanto, todos estes máximos de transferência de polarização envolvem tempos de contato sempre maiores que aquele obtido para a amostra estática, e a condição de Hartmann-Hahn fica limitada a um intervalo muito mais estreito de valores de B_{1C} em torno de cada máximo. Desta forma, o experimento fica dependente da homogeneidade dos campos de RF aplicados. Como o experimento CPDECMAS é preparado com uma amostra padrão, por exemplo o próprio adamantano, e posteriormente esta é substituída pela amostra que se deseja estudar, a probabilidade de que a condição de Hartman-Hahn não esteja sendo adequadamente satisfeita é muito grande. Isto tanto devido ao fato da freqüência de rotação não ser necessariamente a mesma, o que implica em um espaçamento diferente entre os máximos de intensidade do sinal em função de B_{1C}, quanto ao fato de estar ocorrendo a necessidade de um tempo de contato muito mais longo do que o escolhido no experimento, devido ao aumento do tempo de relaxação cruzada.

Para evitar este problema, foi proposta a técnica denominada *stop-and-go*[11], a qual se baseia em parar completamente a rotação da amostra em torno do ângulo mágico durante o processo de Hartmann-Hahn e, imediatamente após o contato térmico, ativar o rotor. Outros autores propuseram alternativas diferentes para resolver este problema, onde ao invés de parar o rotor durante o tempo de contato, eles diminuiam a freqüência de rotação[12] ou alteravam o ângulo entre o eixo do rotor e o campo externo aplicado de modo a atenuar os efeitos da rotação da amostra sobre a interação dipolar magnética heteronuclear[10]. Nos três casos, o maior problema se encontra no longo tempo de espera para estabilização da freqüência de rotação da amostra após o contato térmico, 0.5-5segundos, visto que a maioria das técnicas de supressão de bandas laterais empregadas dependem profundamente deste fator. Além disso, o processo de relaxação durante o tempo de espera, necessário para iniciar a aquisição, afeta severamente a intensidade do sinal. Como nosso método de supressão de bandas laterais baseia-se exatamente na variação da freqüência de rotação durante a medida do sinal de RMN, o tempo de espera poderia ser reduzido praticamente a zero no processo assíncrono.

Recentemente, nosso trabalho[6] foi citado em um artigo[13] que propõe uma terceira possibilidade de solução para o problema de simultaneidade entre MAS e CP. Como o experimento VIABLE-assíncrono mantém a freqüência de rotação da amostra variando ao longo de todo o experimento, o método proposto aumenta a possibilidade de satisfazer a condição de Hartmann-Hahn, visto que as situações de máxima transferência de polarização estarão se alterando durante todo o experimento, produzindo uma distribuição contínua de intensidades na Figura 1b ao longo de todo o processo de aquisição do sinal.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Naturalmente, todas estas perspectivas interessantes de utilização da técnica VIABLE já estão sendo analisadas e desenvolvidas em nosso laboratório.

Um segundo artigo[14] cita nosso método, porém, como trata-se praticamente de uma *cópia* que certamente os árbitros da revista não perceberam, este trabalho não merece discussão adicional. No entanto, como este trabalho foi publicado no *Chemical Physics Letters*, enviamos um manuscrito para ser publicado na sua seção *Comments*, questionando a originalidade do método proposto por estes outros autores. Até o fim da edição desta tese não tínhamos resposta sobre a publicação deste Comentário.

Referências bibliográficas

[1] Moretto, G.; Instrumentação para implementação da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN, **Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, 1991.**

[2] Giotto, M.V.; Caracterização do *PolyParaPhenylene* (PPP) dopado com $FeCl_3$, utilizando Espectroscopia de Alta Resolução por RMN, **Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, 1993.**

[3] Mello, N.C.; Caracterização de zeólitas utilizando Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, **Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, 1993.**

[4] Checon de Freitas, J.C.; Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas, **Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 1994.**

[5] Vidoto, E.A.; Supressão de Bandas Laterais através da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico com freqüência variável, **Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 1995.**

[6] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Variable-low-speed magic-angle-spinning. A simple method to suppress spinning sidebands, **J. Magn. Res., 103, 103, 1993.**

[7] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Vidoto, E.A.; Apparatus and Method for Sideband Suppression by variable Low Speed MAS-NMR experiments, **Rev. Sci. Instrum., 66(7), 3994, 1995.**

[8] Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Vidoto, E.A.; Vidoto, E.L.G.; Quick spinning sideband suppression in MAS-NMR experiments, **Bull. Magn. Res., 17(1-4), 286, 1995.**

[9] Schaefer, J.; Stejskal, E.O.; Magic angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced NMR, **J. Magn. Res., v.28, 105, 1977.**

[10] Sardashti, M.; Maciel, G.E.; Effect of sample spinning on cross polarization, **J. Magn. Res., v.72, 467, 1987.**

Apêndice

Cópias dos artigos diretamente relacionados com o tema desta tese.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

De acordo com as políticas editoriais, estes artigos não podem ser depositados em repositório de acesso aberto. Para acesso aos artigos completos entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP (bib@ifsc.usp.br).

BONAGAMBA, T. J.; PANEPUCCI, H. C. Variable-low-speed magic-angle spinning . A simple method to supress spinning sidebands. **Journal of Magnetic Resonance A**, v.103, p.103-4, 1993.

BONAGAMBA, T. J.; PANEPUCCI, H. C.; VIDOTO, E. L. G. Apparatus and method for sideband suppression by variable low speed magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance experiments. **Review of Scientific Instruments,** New York, v. 66, n. 7, p. 3994-3995, 1995.

BONAGAMBA, T. J.; PANEPUCCI, H. C.; VIDOTO, E. A.; VIDOTO, E. L. G. Quick spinning sideband suppression in MAS-NMR experiments. **Bulletin of Magnetic Resonance**, Galveston, v. 17, n. 1-4, p. 286-287, Dec. 1995. Work presented in Conference of the International Society of Magnetic Resonance – ISMAR,12, 1995, [Sidney].

KOLBERT, A. C.; BIELECKI, A.Broadband Hartmann-Hahn matching in magic-angle spinning NMR via an adiabatic frequency sweep. **Journal of Magnetic Resonance A**, v.116, p.29-35, 1993.

P.K. Madhu, P. K.; Pratima, R.; Kumar, A. Suppression of sidebands by variable speed magic angle sample spinning in solid state NMR. **Chemical Physics Letters**, v;256, p.87-89, 1996.