

# Calibração de Temperatura da Sonda MAS via $^{207}\text{Pb}$

André Luis

Instituto de Física de São Carlos - USP

# Introdução

Há discussões na literatura de metodologia que medem a temperatura na amostra pela variação de temperatura-MAS (VT MAS). Muitas técnicas tem sido citadas e experimentadas apresentando as suas vantagens e desvantagens.

# Utilização do $^{207}\text{Pb}$

O assinalamento sensitivo térmico do deslocamento químico do  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  utilizando MAS em função da temperatura, provê um excelente método de termometria em RMN no estado sólido. A dependência da temperatura é uniforme numa variação de  $-130$  a  $150^\circ \text{C}$ , a sensibilidade e largura de linha são muito favoráveis. Isto mostra que o  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  pode ser usado na sonda MAS para medida de mudança de temperatura da amostra.

**Quais são as mudanças que podem ser vistas ?**

- **Gradiente de temperatura**
- **Efeito de rotação do MAS**
- **Variação de temperatura**

# Requisitos para uma amostra ser um termômetro de deslocamento

- Deve ser sólida
- Alta sensibilidade
- Sinais finos de RMN
- $\delta(T)$  muito sensível com a mudança de  $T^0$

# $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Satisfaz todos esses critérios

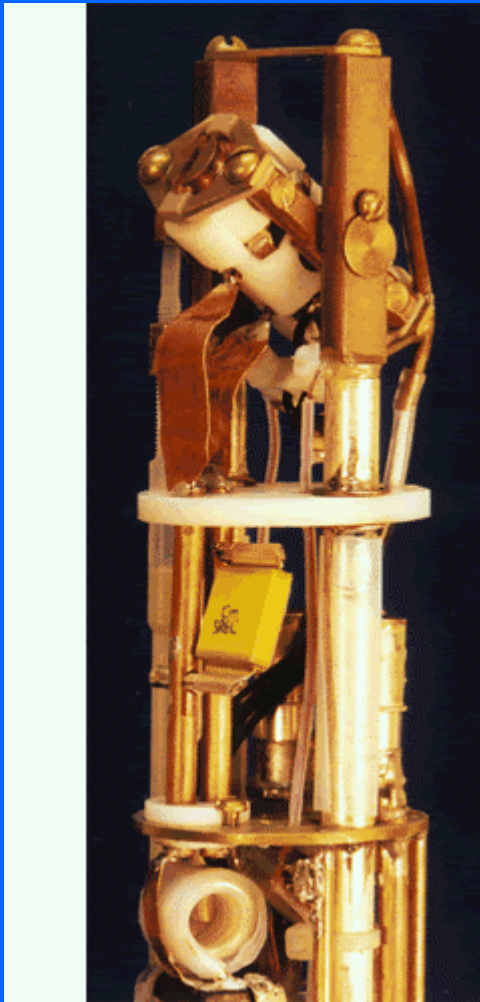
Ele apresenta uma linha de RMN muito estreita e o seu deslocamento químico tem um extenso assinalamento dependente da temperatura que varia de  $-130$  a  $150^\circ\text{C}$  as suas medidas são rápidas e convenientes.

# Calibração

5000 Hz



2000 Hz



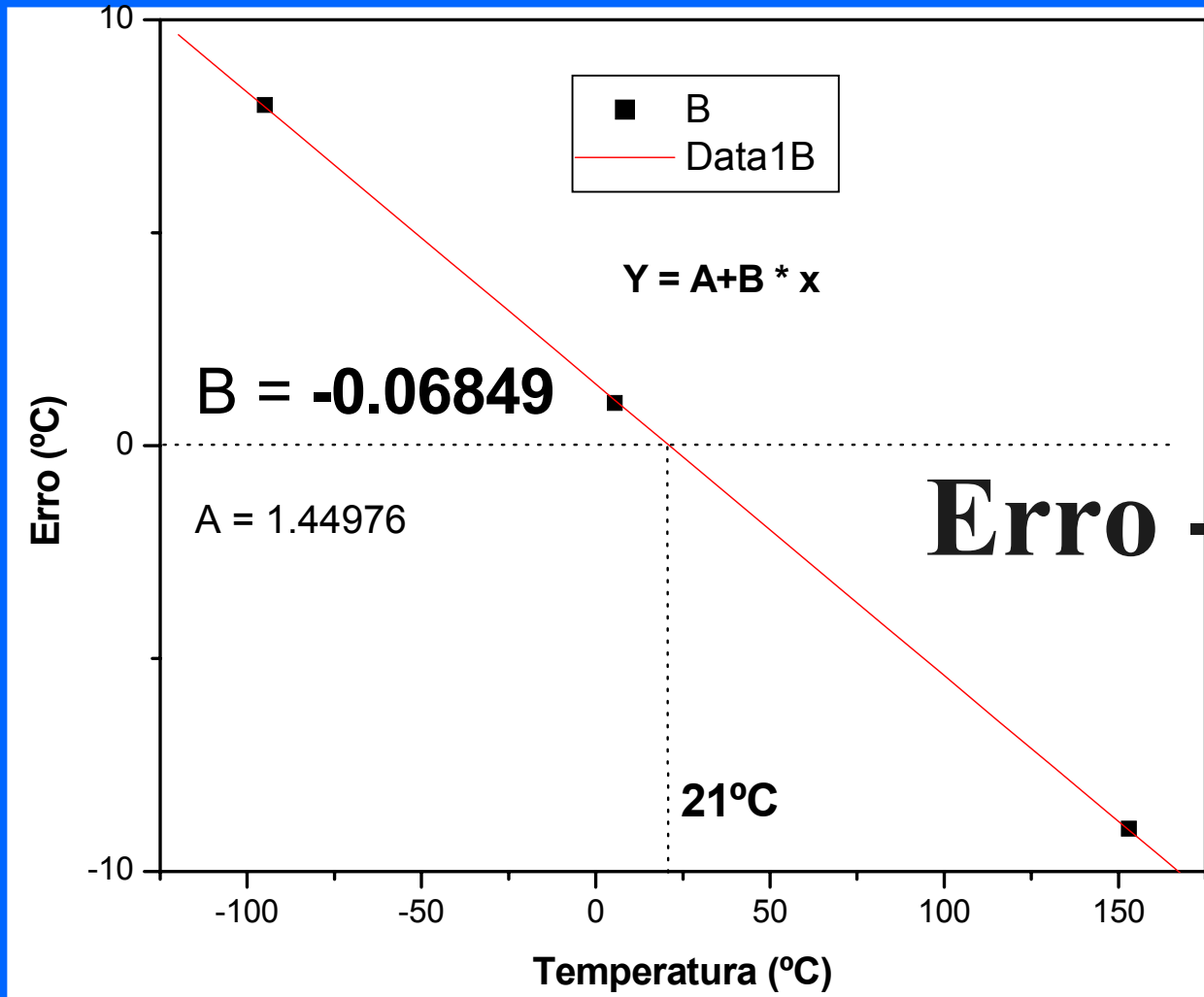
# Calibração pelo ponto de fusão

Sample	Literature value <sup>a</sup> (°C)	Measured value (°C)
Acetone	-95	-87
Benzene	5.5	6.5
Citric acid	153	144

<sup>a</sup> "CRC Handbook of Chemistry and Physics" (R. C. Weast, Ed.), 64th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.

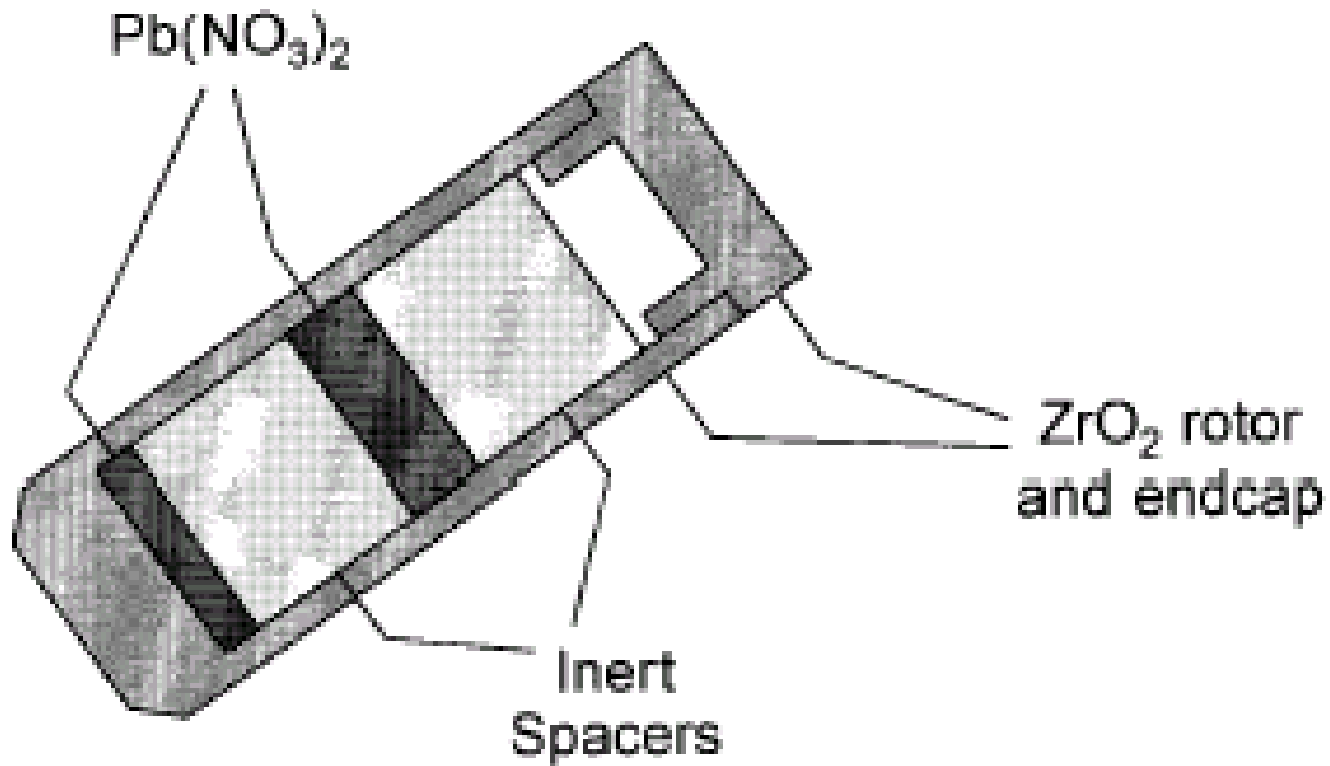


# Calibração pelo ponto de fusão

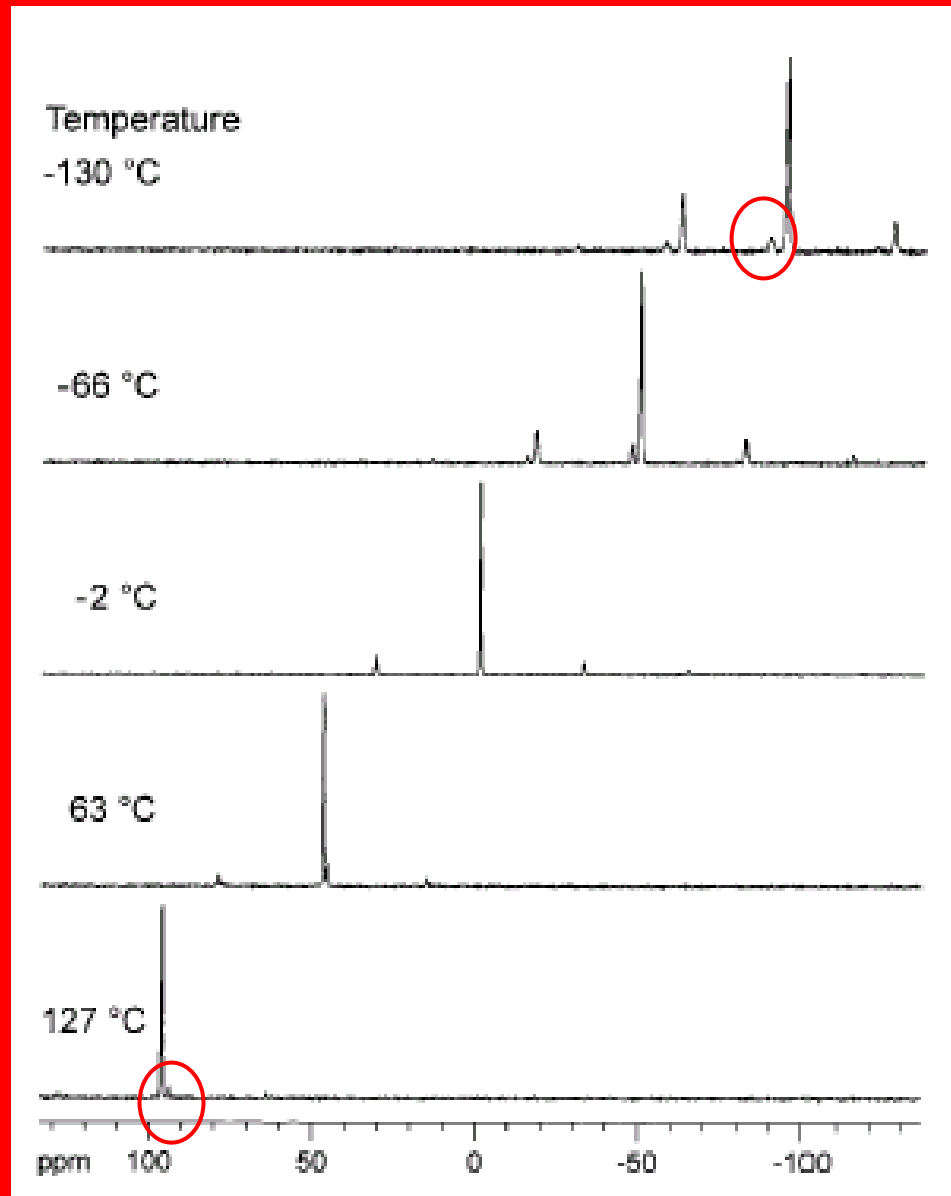


**Erro =  $-0.0685^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$**

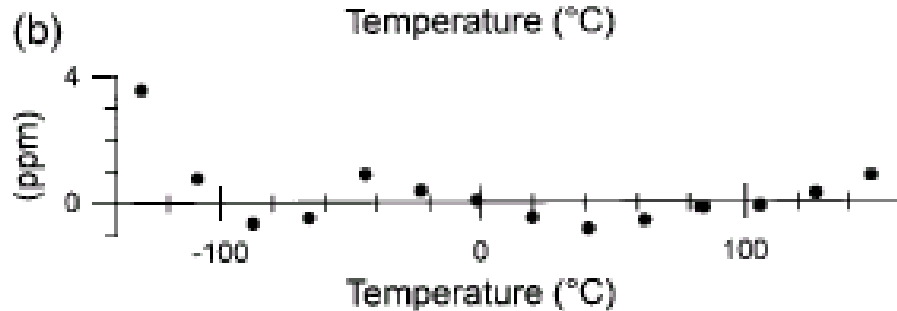
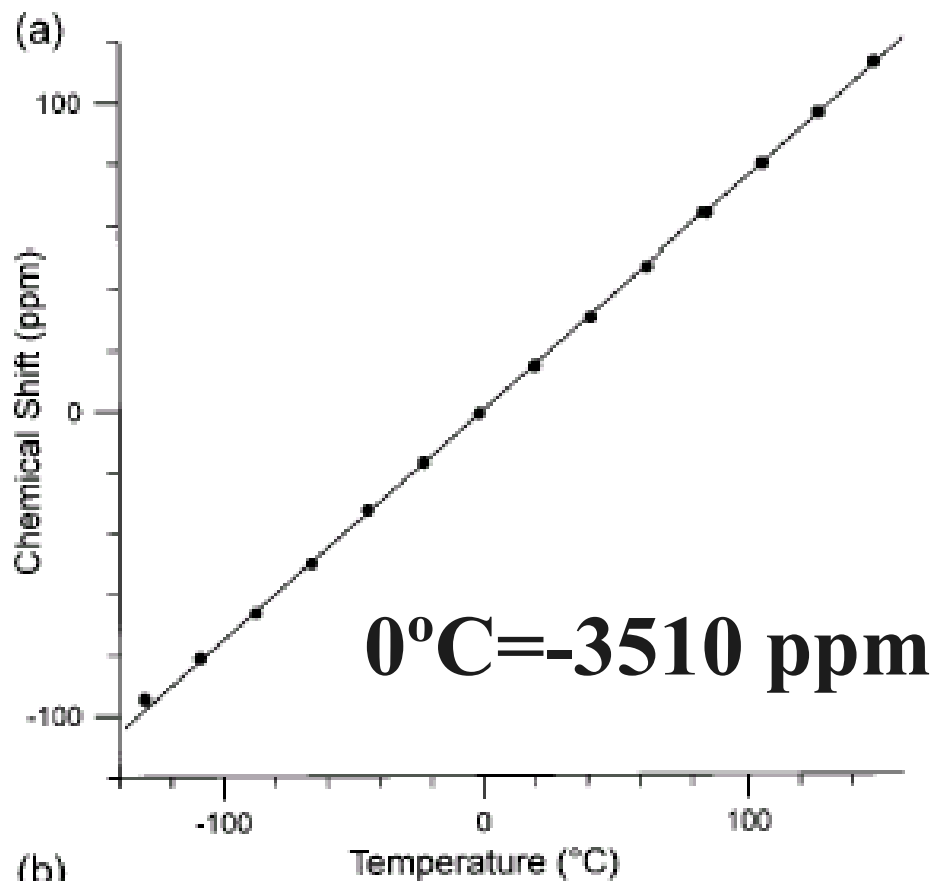
# Calibração com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ VT MAS



# Resultados do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ VT MAS

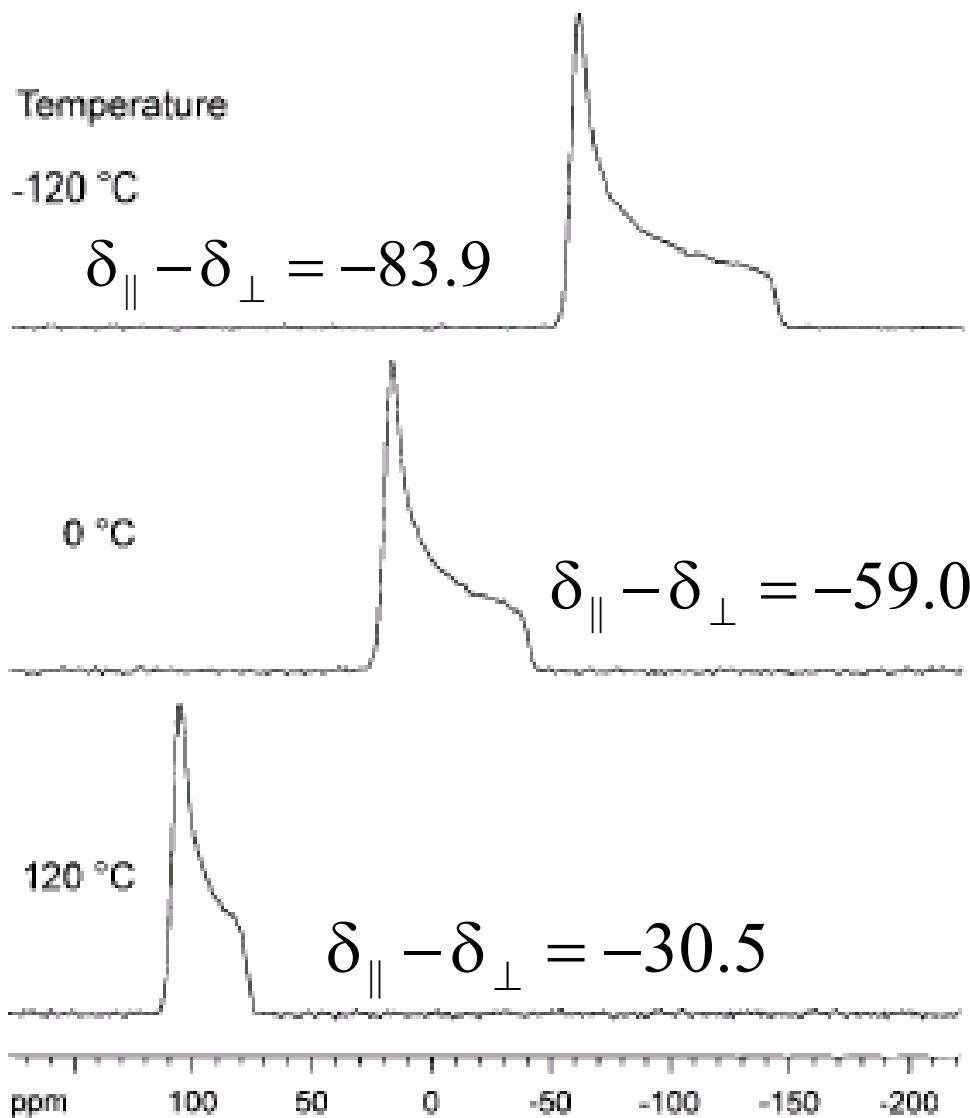


# Resultados do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ VT MAS

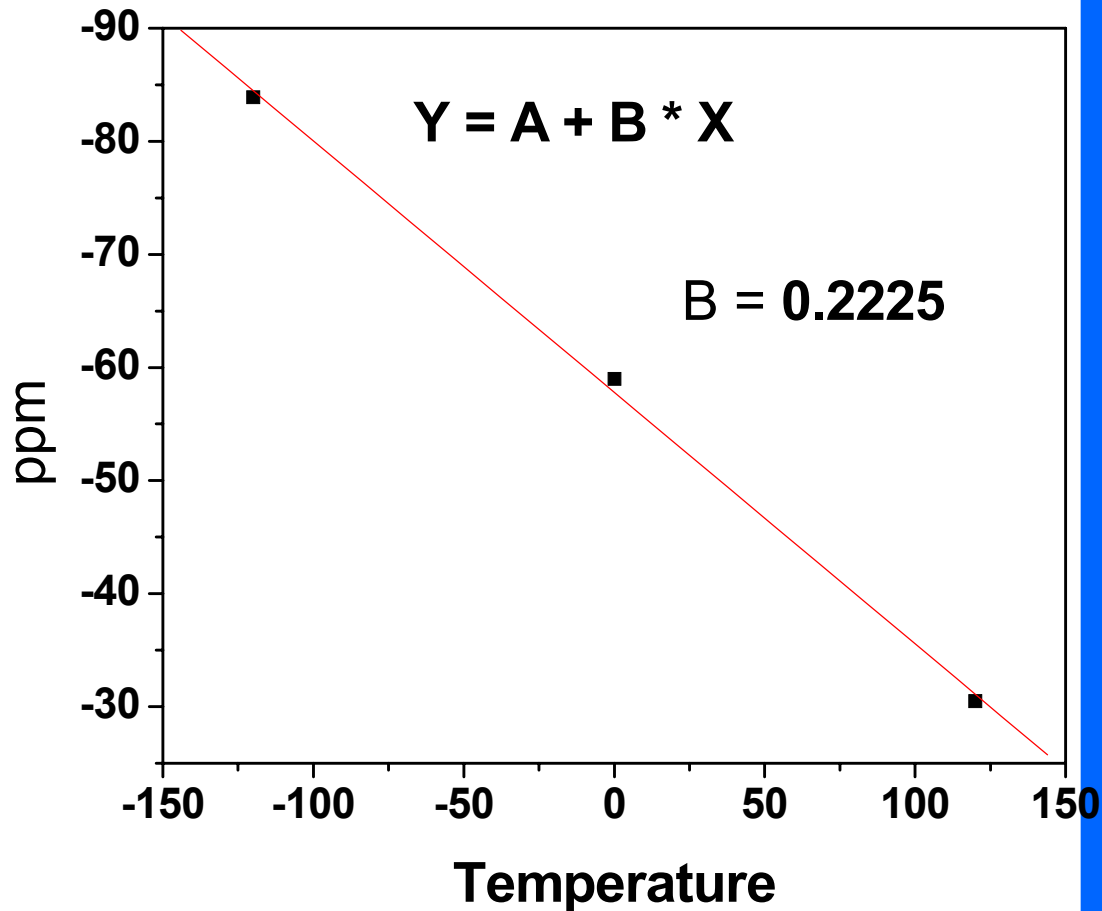


$$\Delta\delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$$

Resultados do  
**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**  
VT Estático

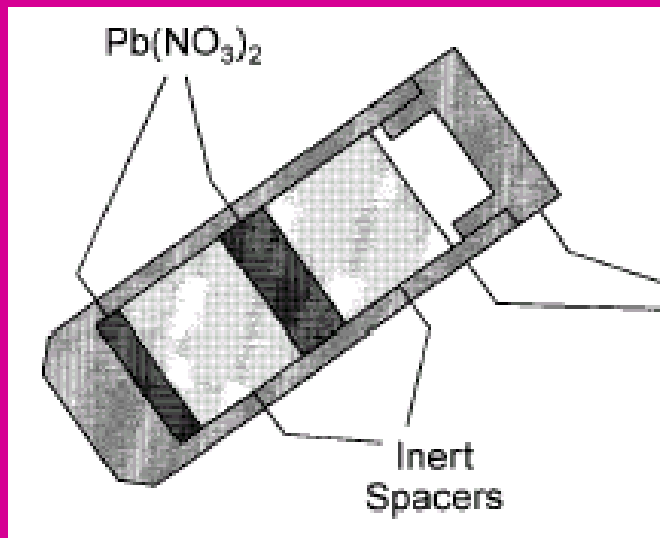


$$\Delta\delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$$



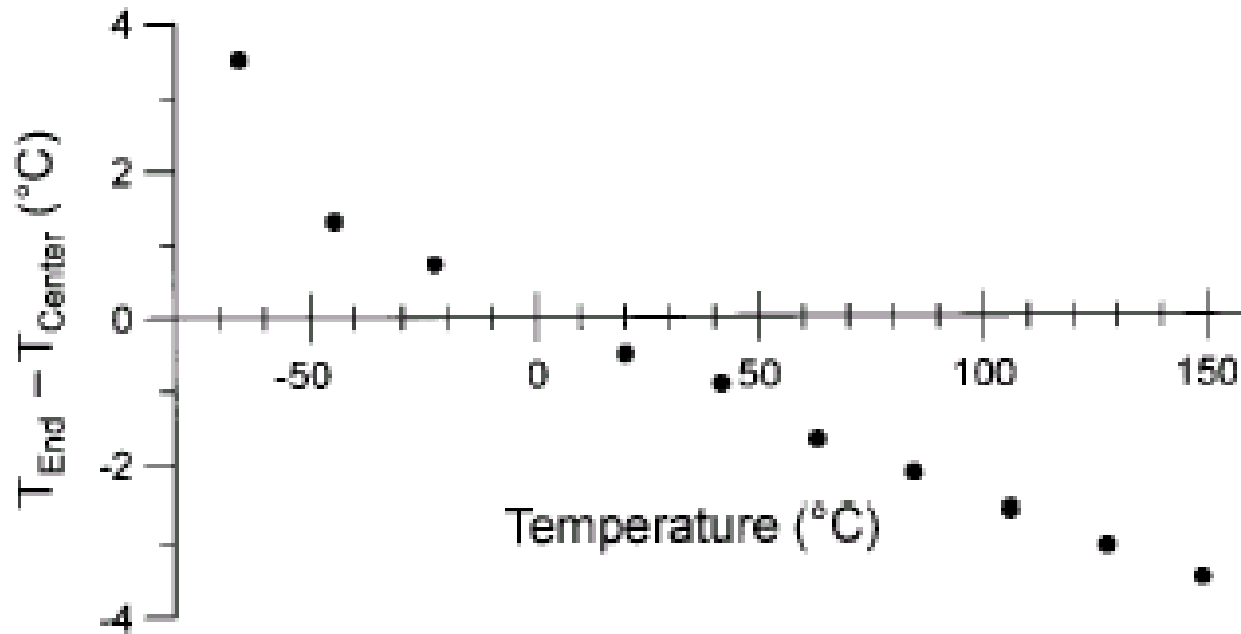
Resultados do  
**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**  
**VT Estático**

# Calibração Gradiente VT MAS



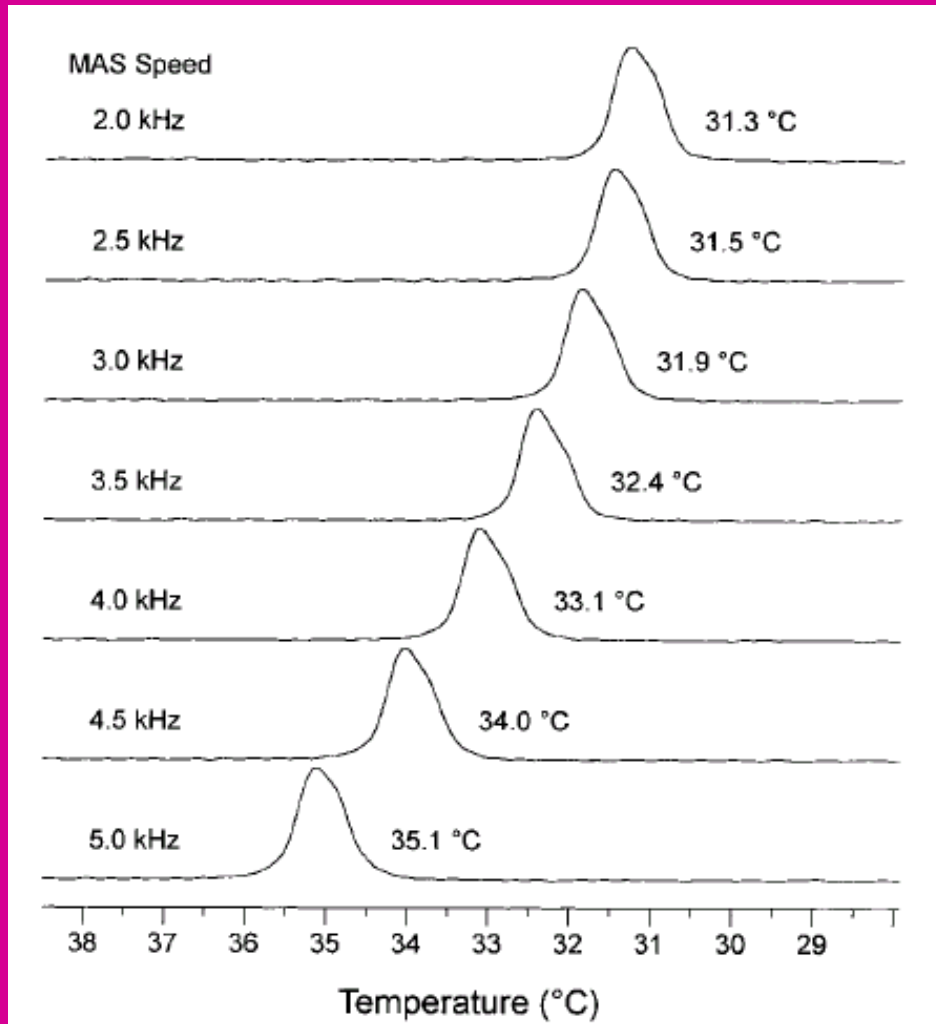
$$\delta_{menor} - \delta_{maior} = \Delta T$$

## Resultados do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ VT Gradiente





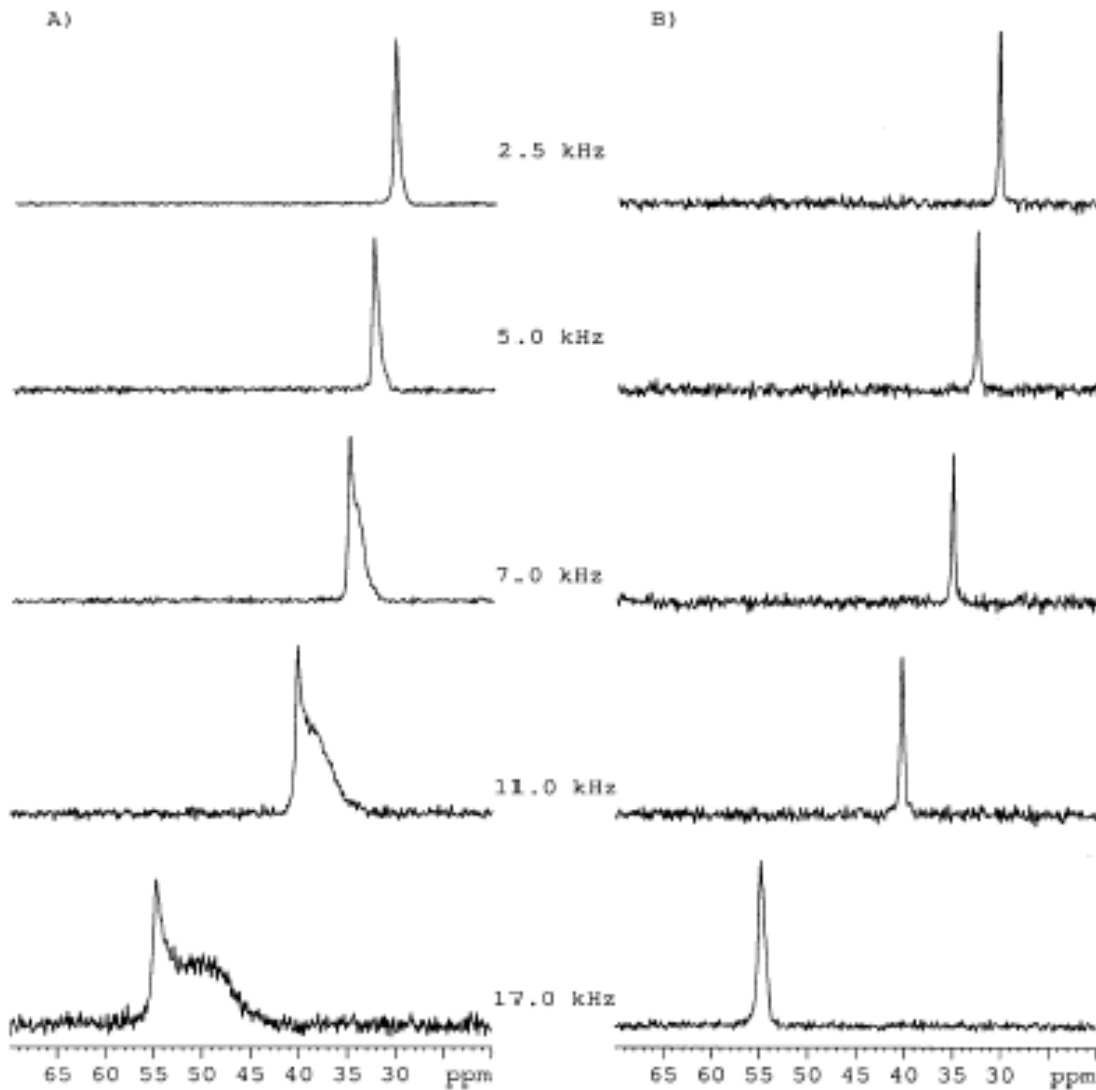
# Resultados do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ MAS Speed



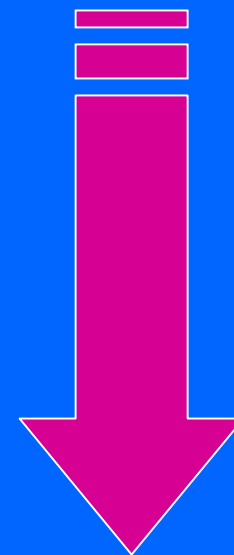
5000 Hz

2000 Hz

# Exmplo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ MAS Speed



**2.5 KHz**



**17 KHz**