

Calibração de Temperatura da Sonda MAS via ^{207}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}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°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

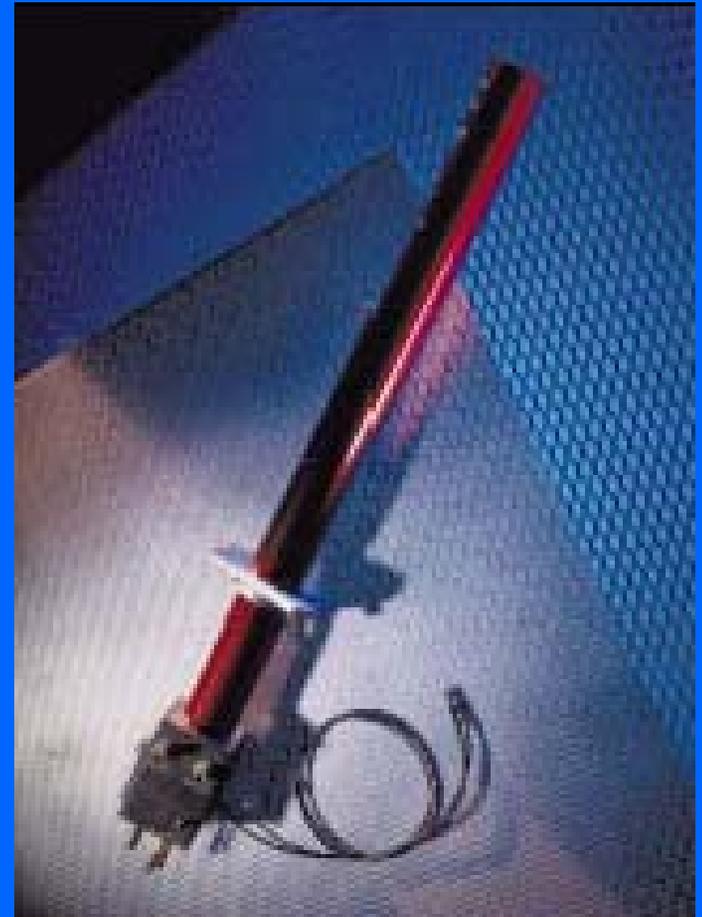
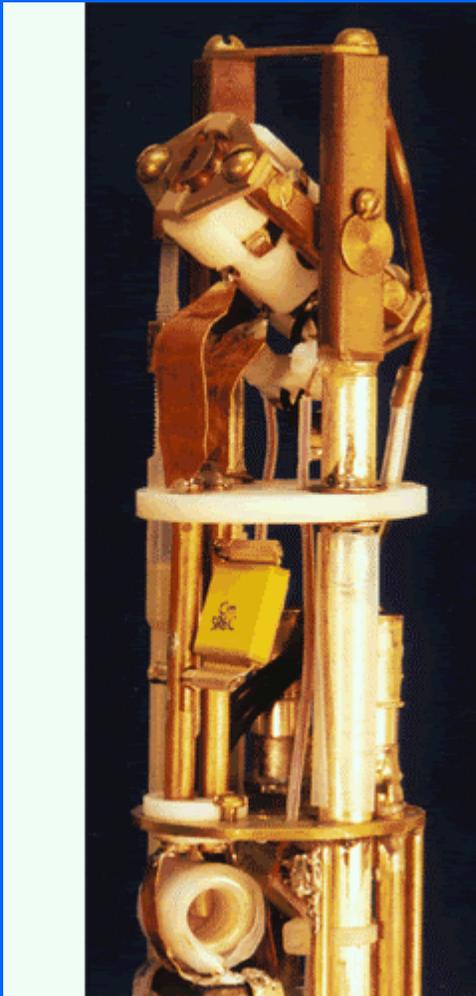
Ele apresenta uma linha de RMN muito estreita e o seu deslocamento químico tem um extenso assinalamento dependente da temperatura que varia de -130 a 150°C as suas medidas são rápidas e convenientes.

Calibração

5000 Hz



2000 Hz

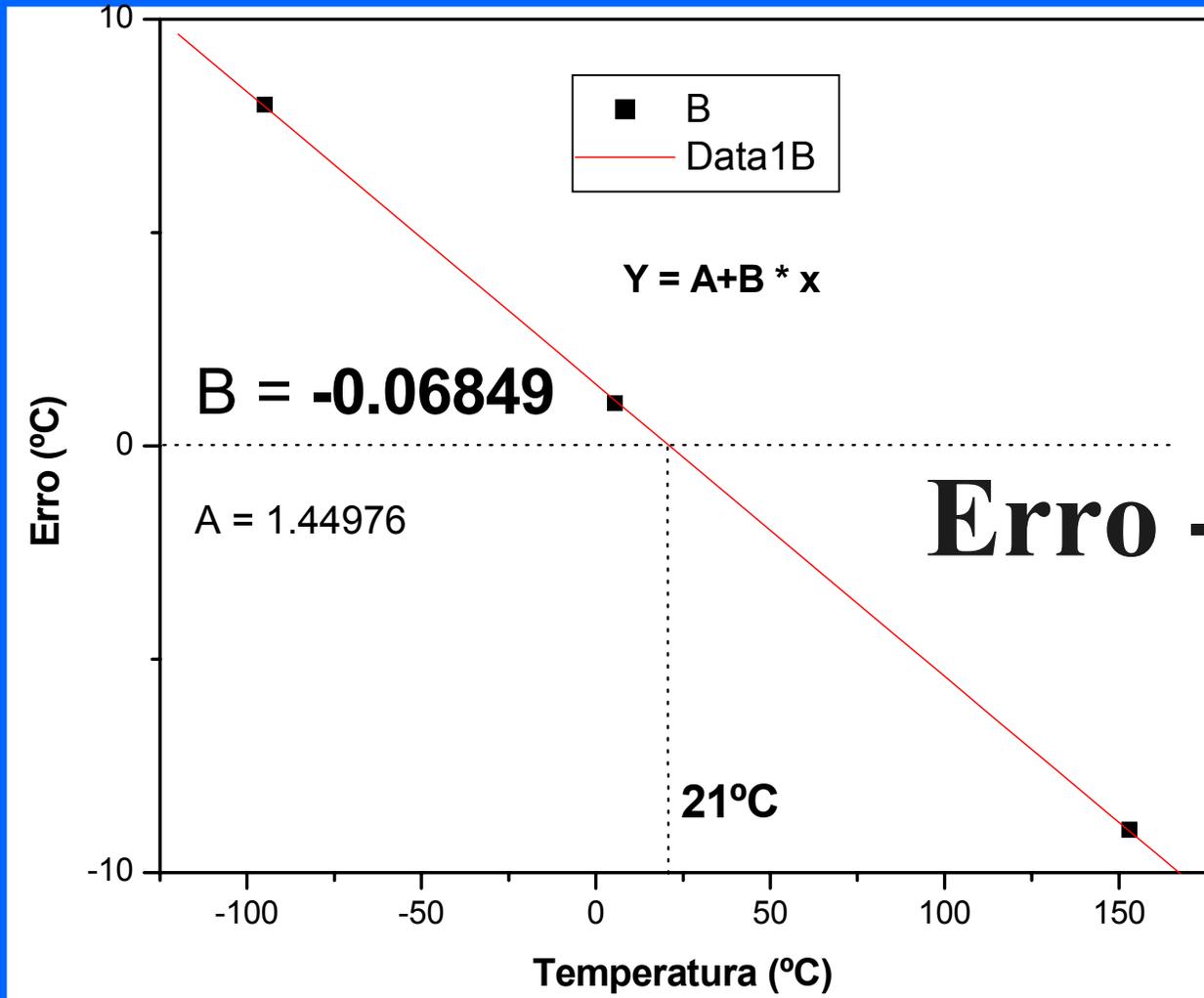


Calibração pelo ponto de fusão

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

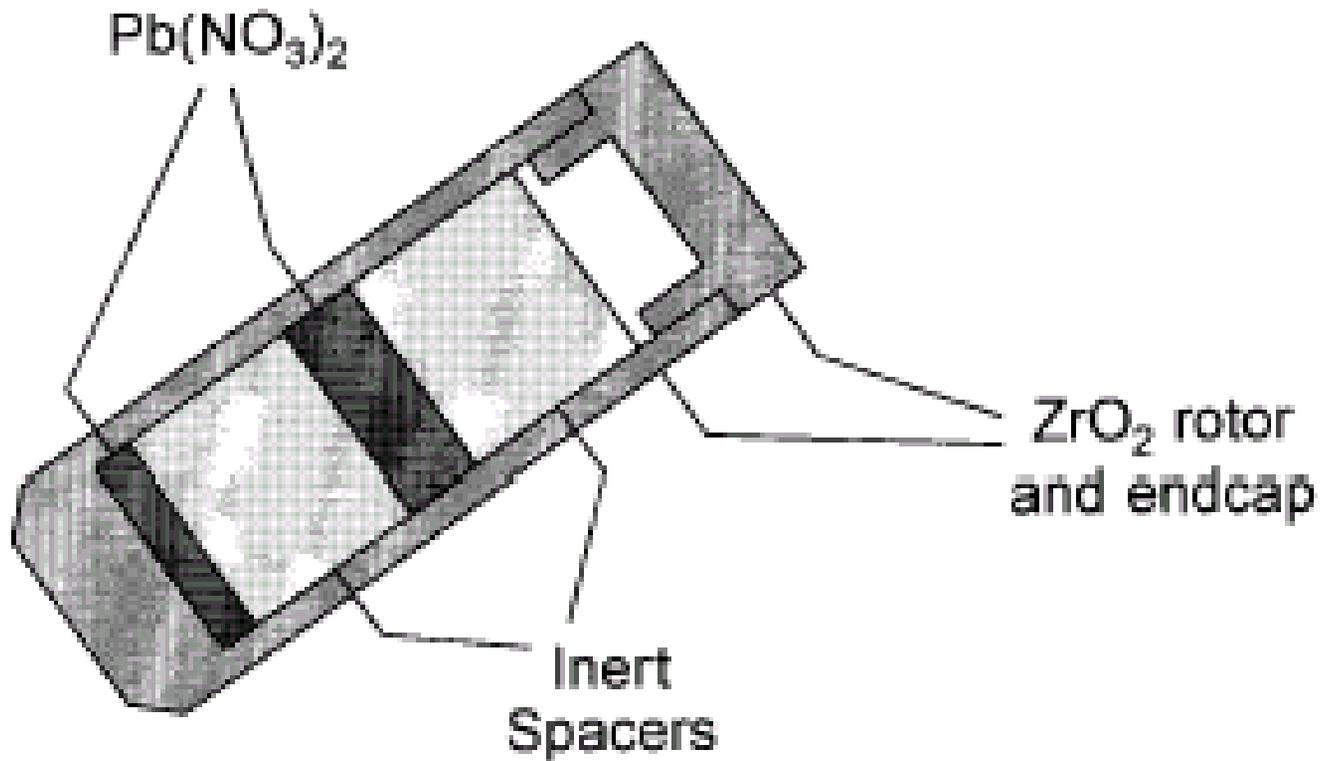
^a "CRC Handbook of Chemistry and Physics" (R. C. Weast, Ed.), 64th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.

Calibração pelo ponto de fusão

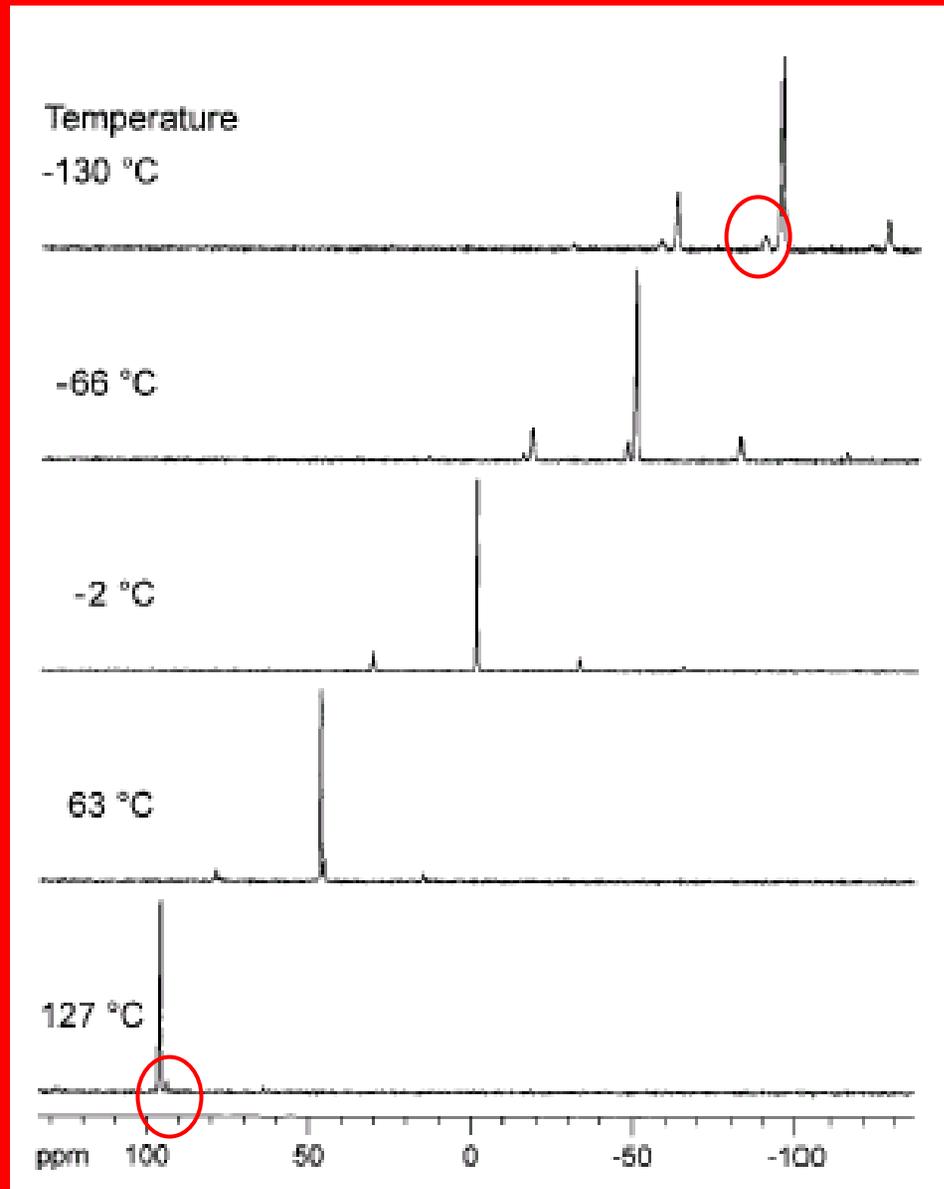


Erro = $-0.0685^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$

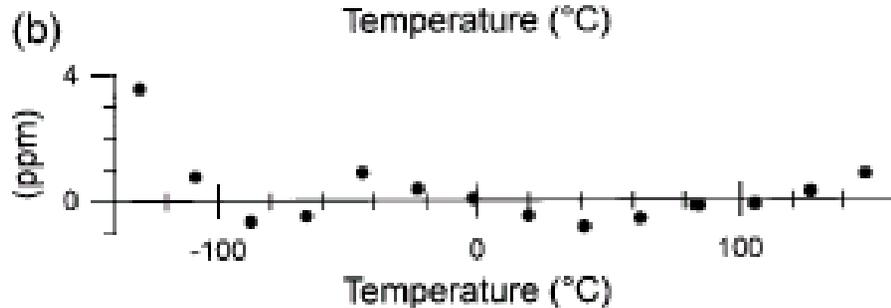
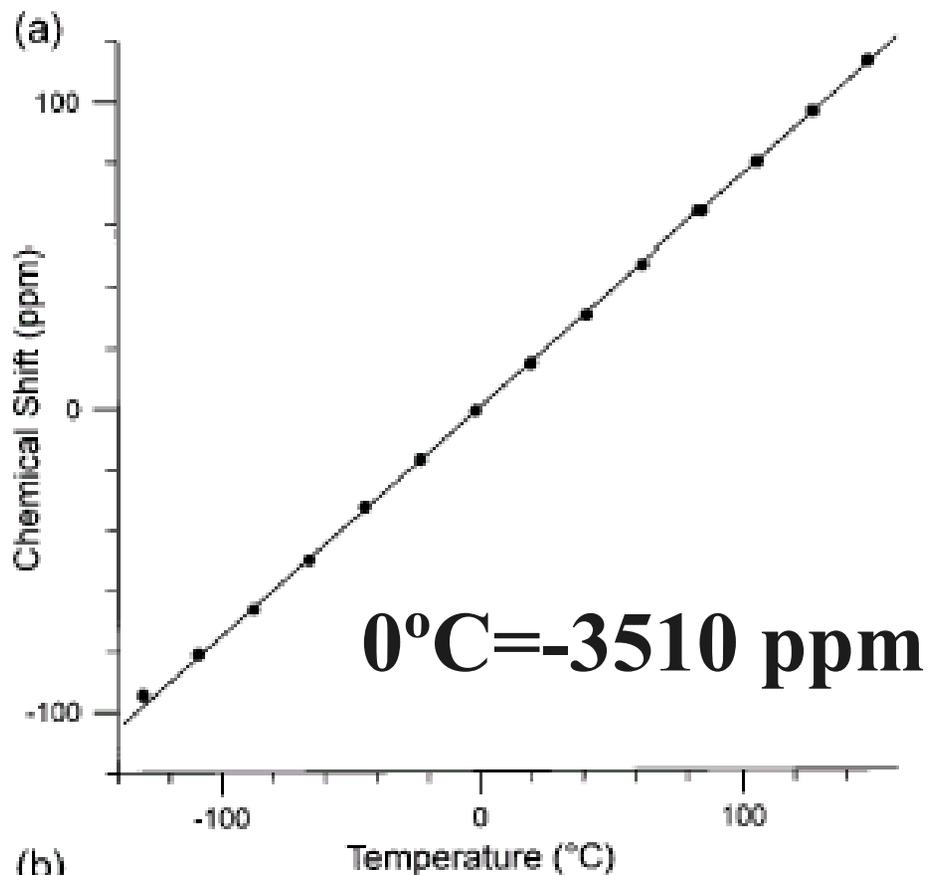
Calibração com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ VT MAS



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

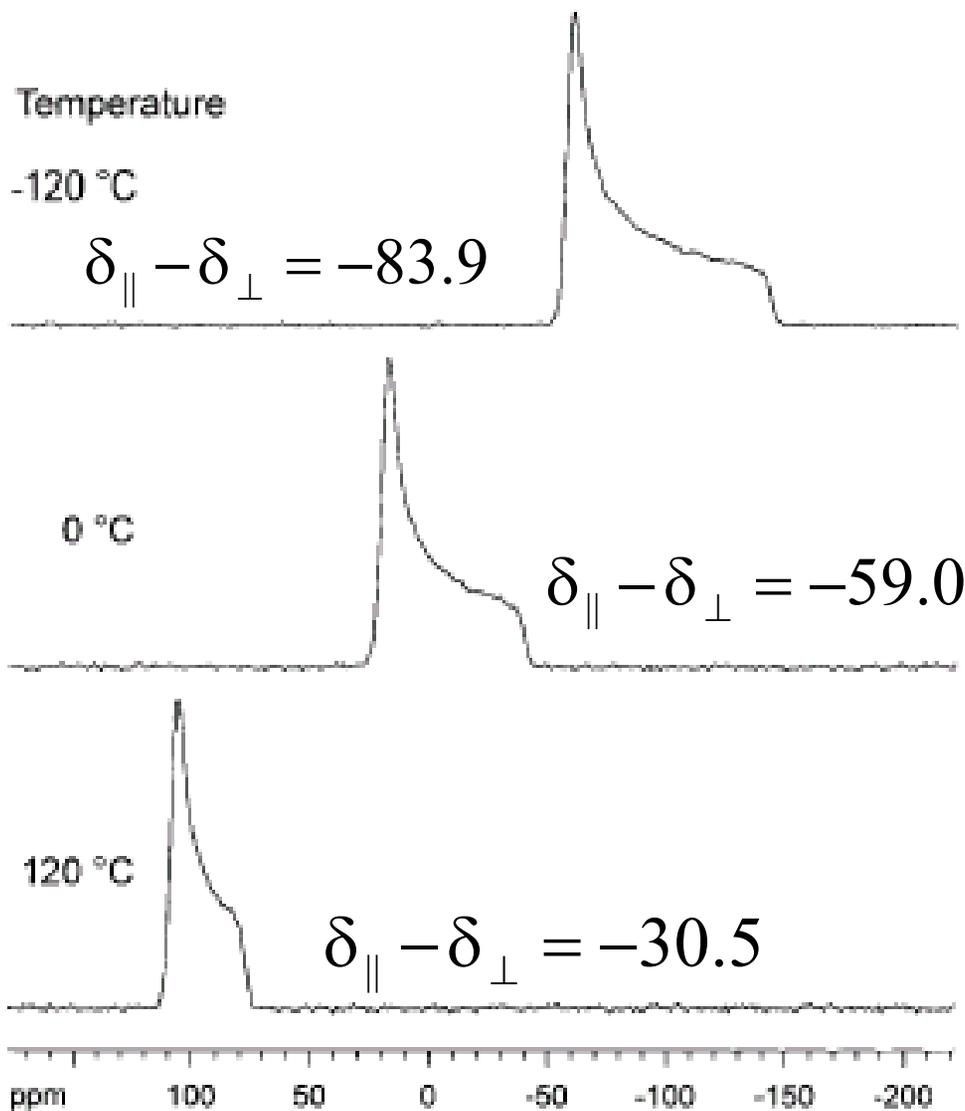


Resultados do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ VT MAS

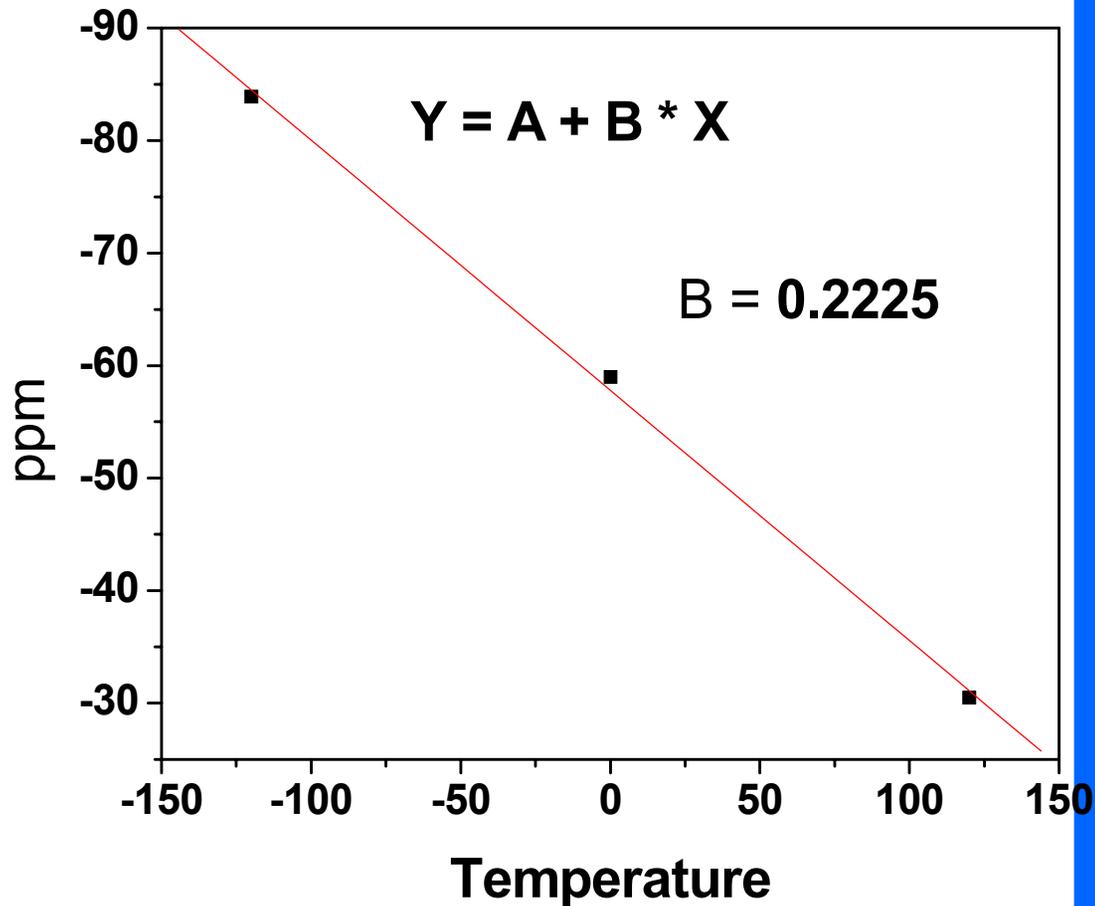


$$\Delta\delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$$

Resultados do
Pb(NO₃)₂
VT Estático

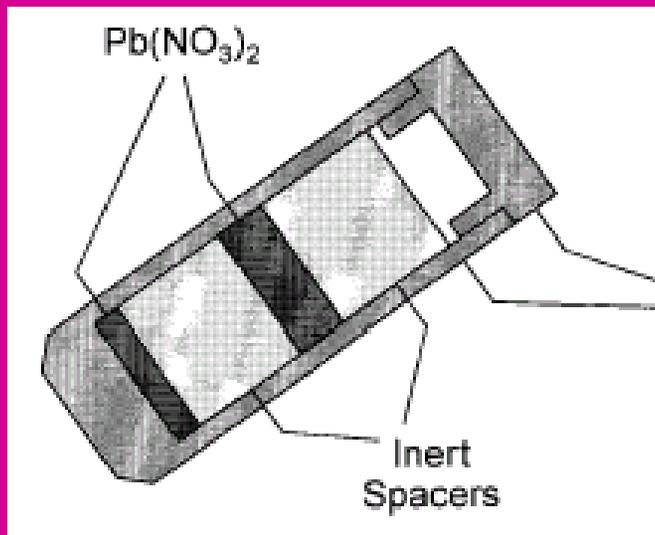


$$\Delta\delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$$



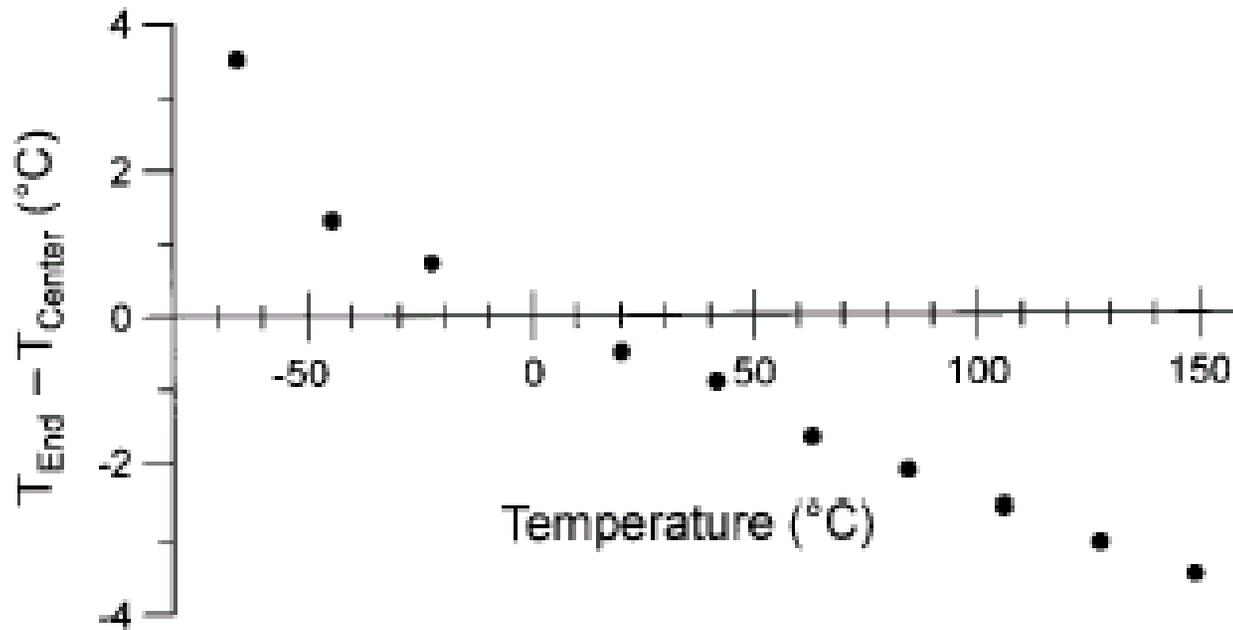
Resultados do
Pb(NO3)2
VT Estático

Calibração Gradiente VT MAS

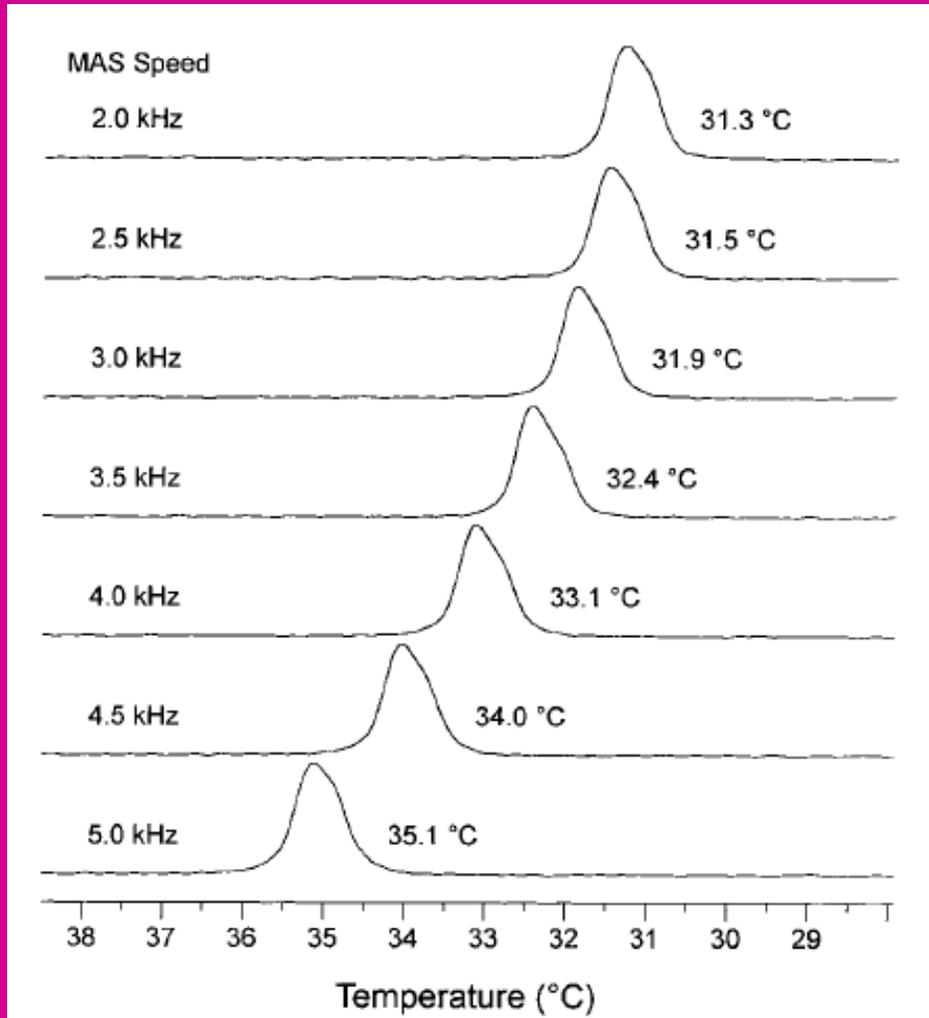


$$\delta_{menor} - \delta_{maior} = \Delta T$$

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



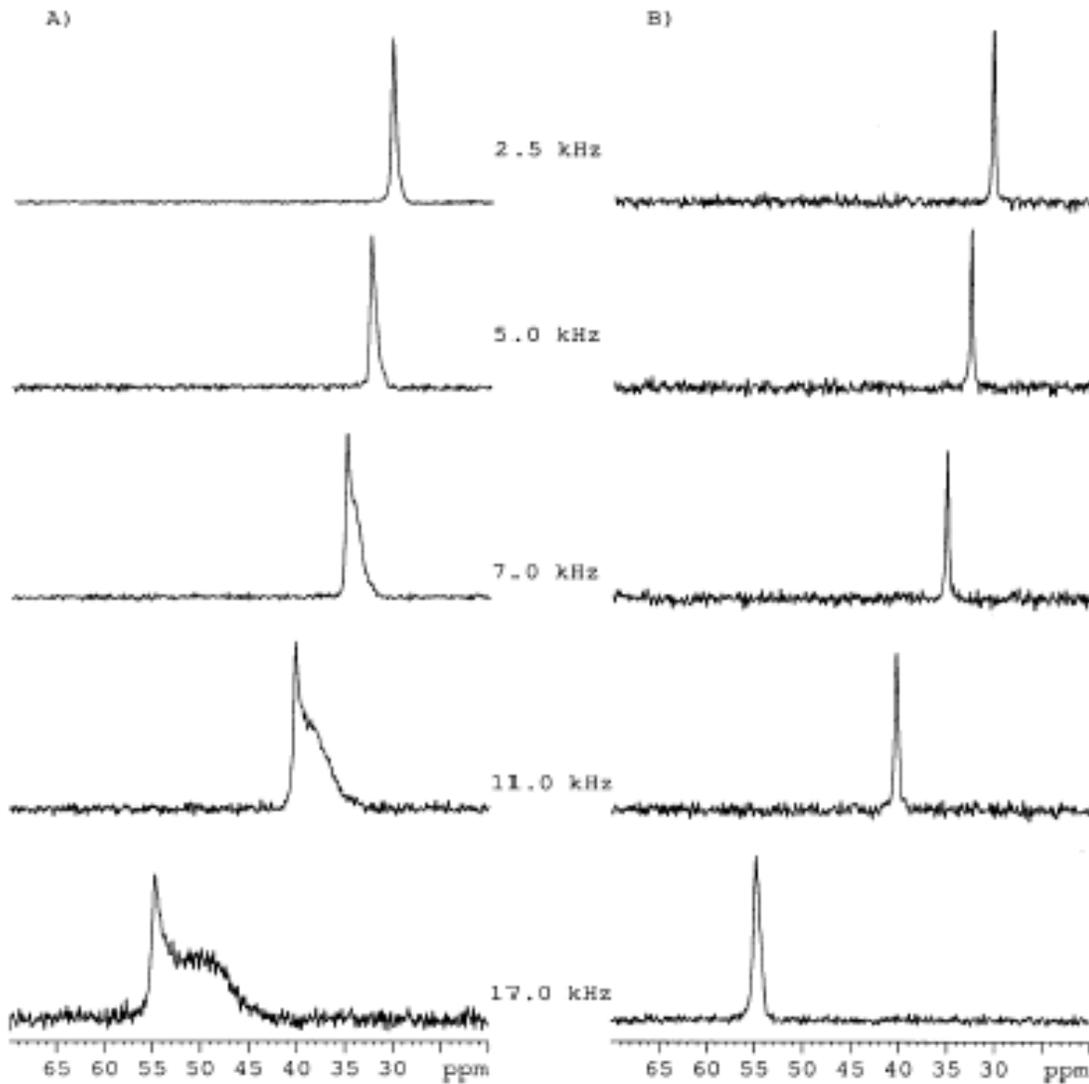
Resultados do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ MAS Speed



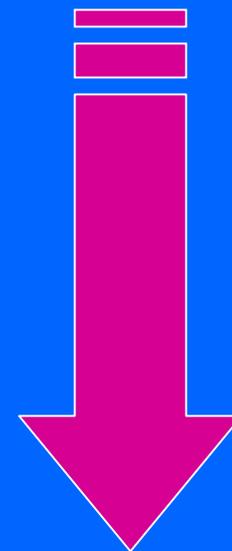
5000 Hz

2000 Hz

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



2.5 KHz



17 KHz