

SEMINÁRIO DE RMN
São Carlos - Setembro 2003

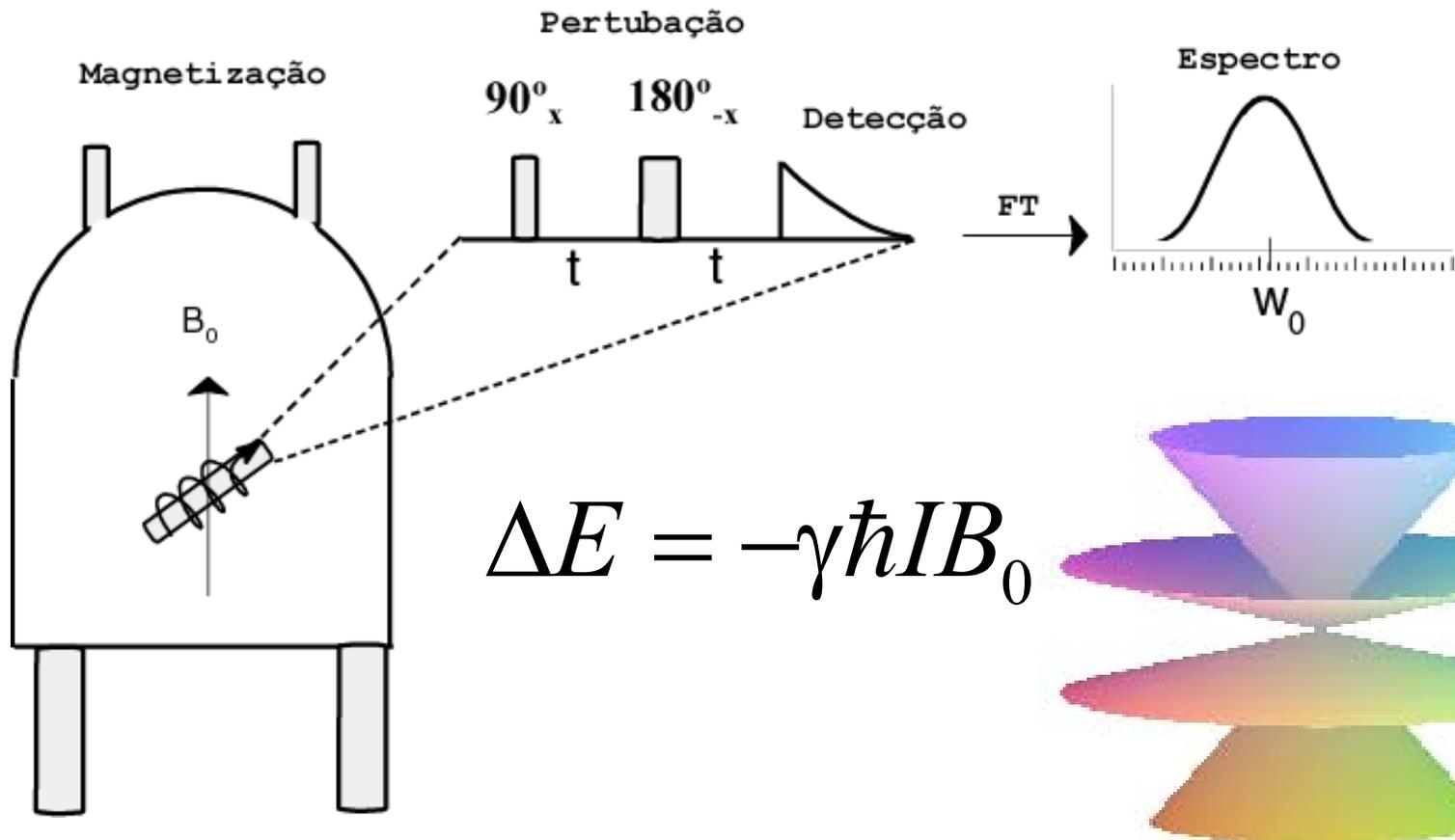
Ressonância Magnética
Nuclear no Estado Sólido
CP/MAS/DEC

André Luis Bonfim Bathista e Silva
Instituto de Física de São Carlos - USP

Introdução

Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear de amostras sólidas, apresentam resultados de como elas são realmente e estes resultados diferem da RMN Líquida, onde a amostra está dissolvida num solvente apropriado. Em termos, as linhas de RMN de amostras sólidas são mais largas (de Hz até KHz) em relação as linhas de RMN líquido. Este comportamento está em função das interações moleculares da amostra, sendo que estas interações podem estar explícitas ou implícitas no espectro de sólidos.

Esquema do experimento de Ressonância Magnética Nuclear -1D

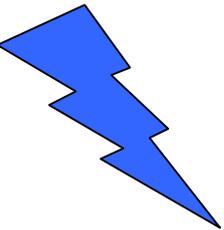


Hamiltoniano da RMN no Estado Sólido

1) FORMALISMO:

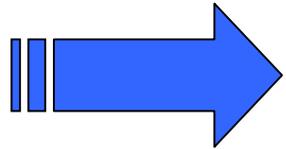
$$\hat{H}_{RMN} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_D + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_Q + \hat{H}_J$$

$$H = \gamma I \hbar B_0 + \gamma I B_1 + I^i D I^j + \gamma I \sigma B_0 + I^i Q I^j + I^i J I^j$$

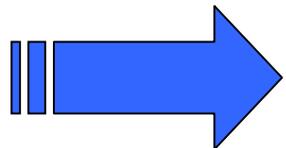


(*) o que há em comum nestes interações é o spin nuclear I , e estas interações tem um fator $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ é o angulo entre o campo externo aplicado e o eixo molecular (Stejskal).

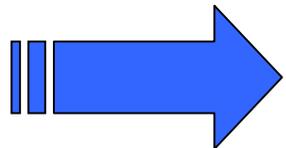
2) Implicações Destas Interações



1- Baixa sensibilidade do núcleo em estudo;



2- Alargamento do sinal de RMN (interação heteronuclear);



3- Anisotropia do deslocamento químico.

3) Soluções Para Estas Interações

Utilização de Três Técnicas Básicas de RMN



1 - Rotação da amostra em torno do Magic Angle Spinning - MAS: anula interações com a dependência $(3 \cos^2 \theta - 1)$



2 - Polarização Cruzada - CP: é uma técnica qualitativa e quantitativa dependendo do objetivo do experimento, a qual serve para aumentar a sensibilidade de um núcleo raro.



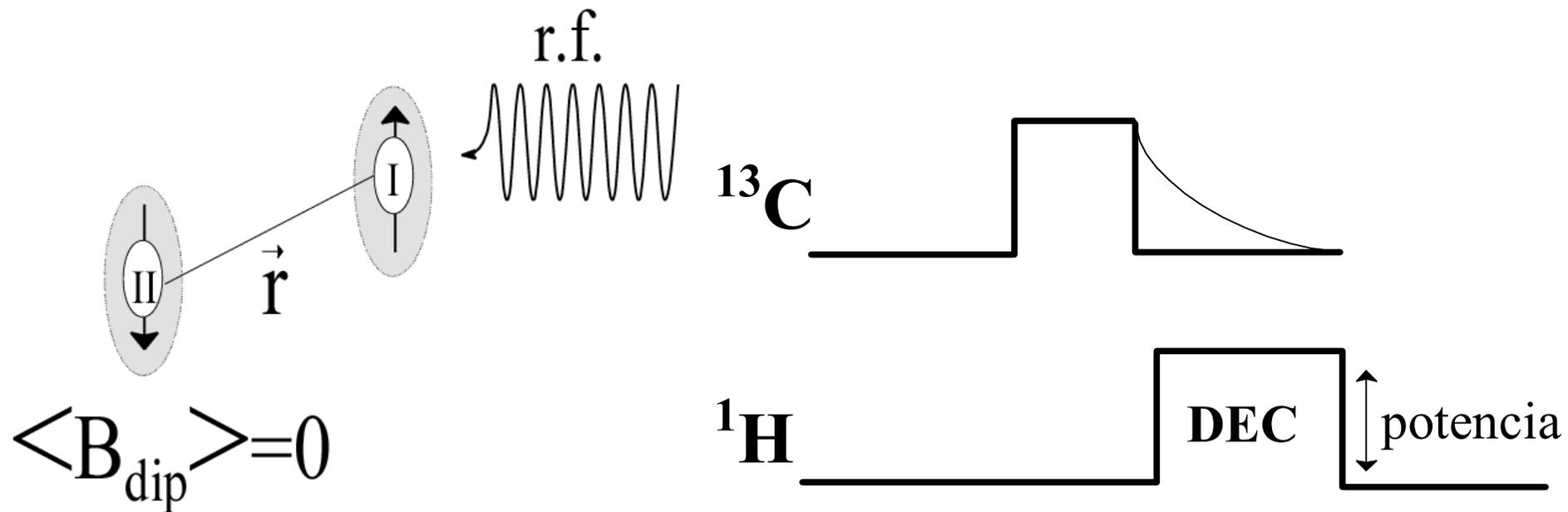
3 - Desacoplamento - DEC: é uma perturbação qualitativa

Parte 1

Desacoplamiento

Desacoplamento - DEC

A técnica DEC é uma perturbação qualitativa e foi proposta como efeito de desacoplamento heteronuclear por Sarles e Cotts (*Phys. Rev.* 1958) O desacoplamento é feito através da redução do B_{eff} produzido pelo dipólo magnético I (abundante) ao longo da direção z , apartir da aplicação de uma r.f. (seletiva)



Trabalho Pioneiro

Amostra: NaF, ^{23}Na foi observado variando o B_1 e fixando B_0 . O espectro por eles observados tinha duas fontes principais de estudo: a interação dipolar homonuclear ^{23}Na - ^{23}Na e heteronuclear ^{23}Na - ^{19}F

Experimento: Sendo que ^{19}F produz um campo local. Uma forte perturbação ressonante é aplicada na forma de uma r.f. De amplitude $2H_2$ e frequência angular $\omega_2=2\pi\nu_2$ próximo da frequência de Larmor ω_0 desta média, causando uma rápida transição entre os níveis Zeeman. Quando esta perturbação ressonante excede a interação dipolo F-F, o campo local produzido pelo dipólo ^{19}F então flutua a uma frequência $\nu=\gamma'H_2/2\pi$, onde γ' é do ^{19}F e se esta frequência for maior que a frequência de interação de ^{23}Na - ^{19}F , temos que a mediação pode se tornar efetivo.

Interação: A interação para o caso do ^{13}C ($\sim 1\%$) é do tipo heteronuclear ^1H - ^{13}C diretamente ligado ou próximos!

Anulação da Interação: O desacoplamento ^1H - ^{13}C de núcleos diretamente ligados (da ordem de 100-300 kHz) é incompleta, mas é total para núcleos separados (J da ordem de 1-10Hz)

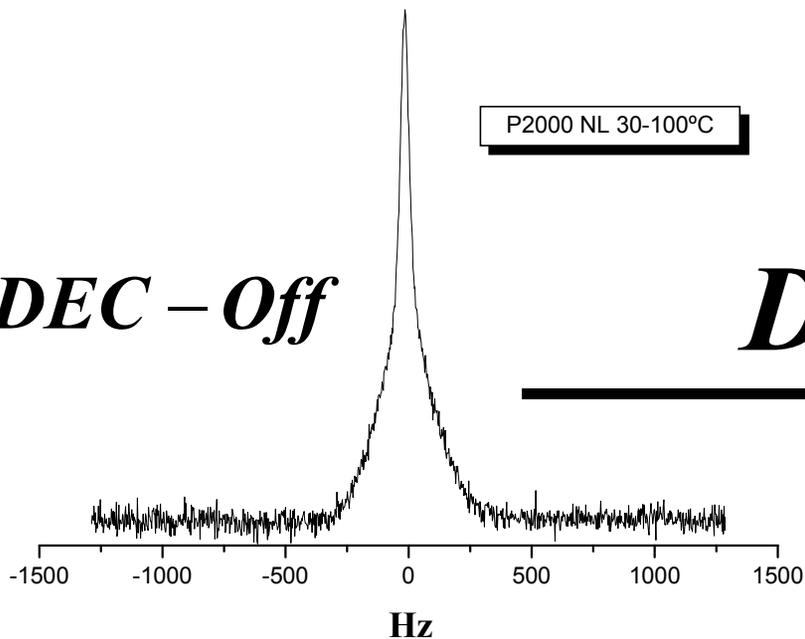
Efeito do experimento DEC: A eliminação das interações do tipo heteronuclear ^1H - ^{13}C . A eliminação das interações de acoplamento. A eliminação dos efeitos de alargamento da linha de RMN.



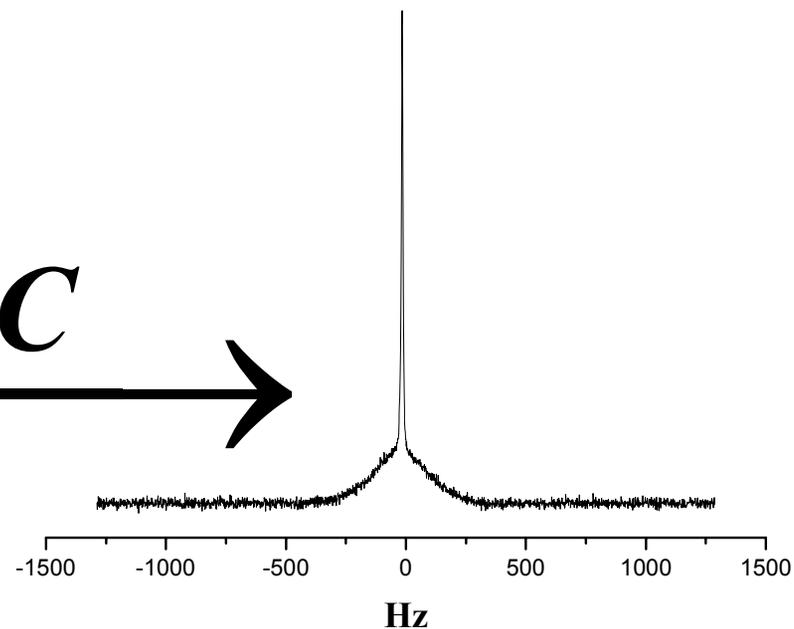
Aplicação do DEC

P2000 NL 30-100°C

DEC – Off

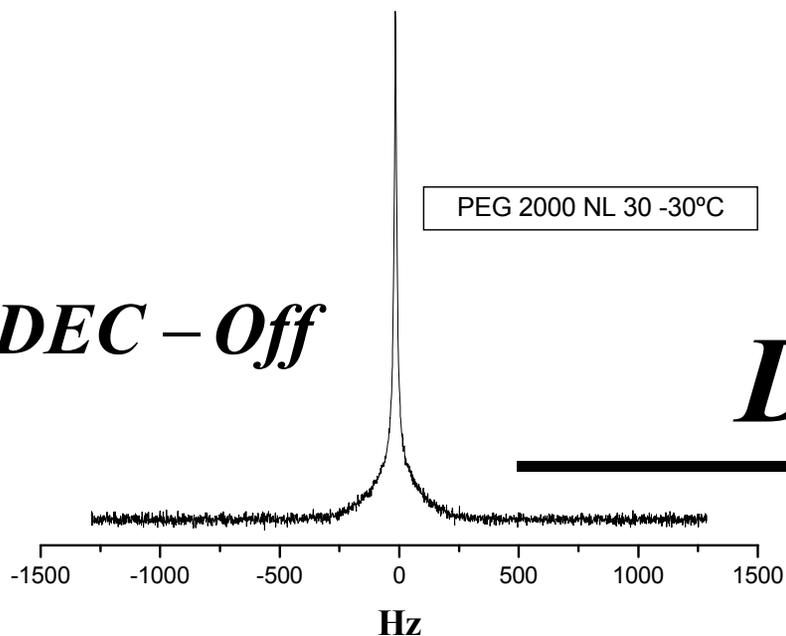


DEC

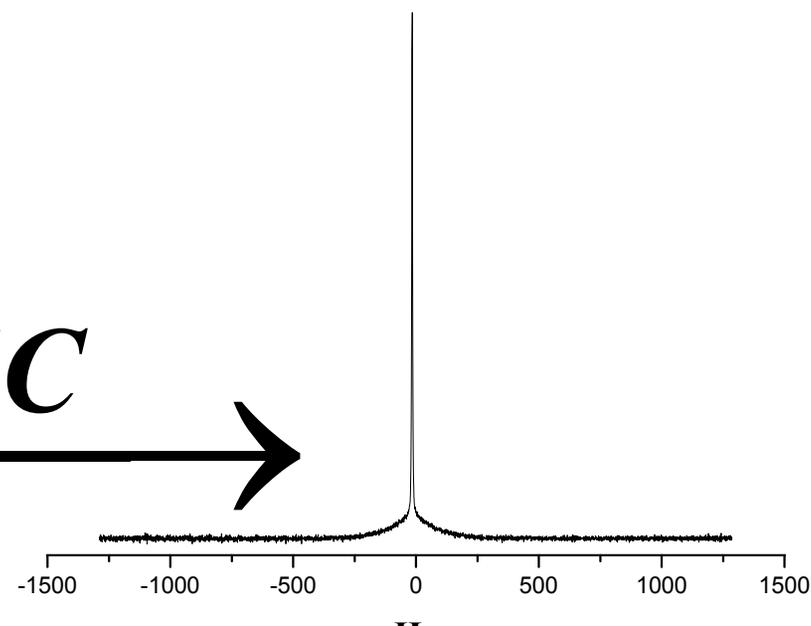


DEC – Off

PEG 2000 NL 30 -30°C



DEC



Parte 2

Polarização Cruzada

Polarização Cruzada

Em 1973 Pines, Gibby e Waugh divulgaram um trabalho no *Journal of Chemical Physics* 59, o qual tratava em relatar o ganho de sensibilidade de um dado núcleo raro **S** através da transferência de polarização de um núcleo abundante **I**. Em resumo, consiste em otimizar os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é no aumento da magnetização de núcleos raros do tipo ^{13}C em favor de núcleos abundantes, ^1H , facilitando a relaxação spin-rede T_1 . Neste caso os núcleos abundantes aproximam-se de um reservatório térmico (energético), e a sua transferência de polarização (energia) para o núcleo raro se dá por processo favorável, de natureza termodinâmica.

Por ser um processo irreversível, aumento da entropia do núcleo raro no estágio do processo favorece um sistema de alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético B_0 .

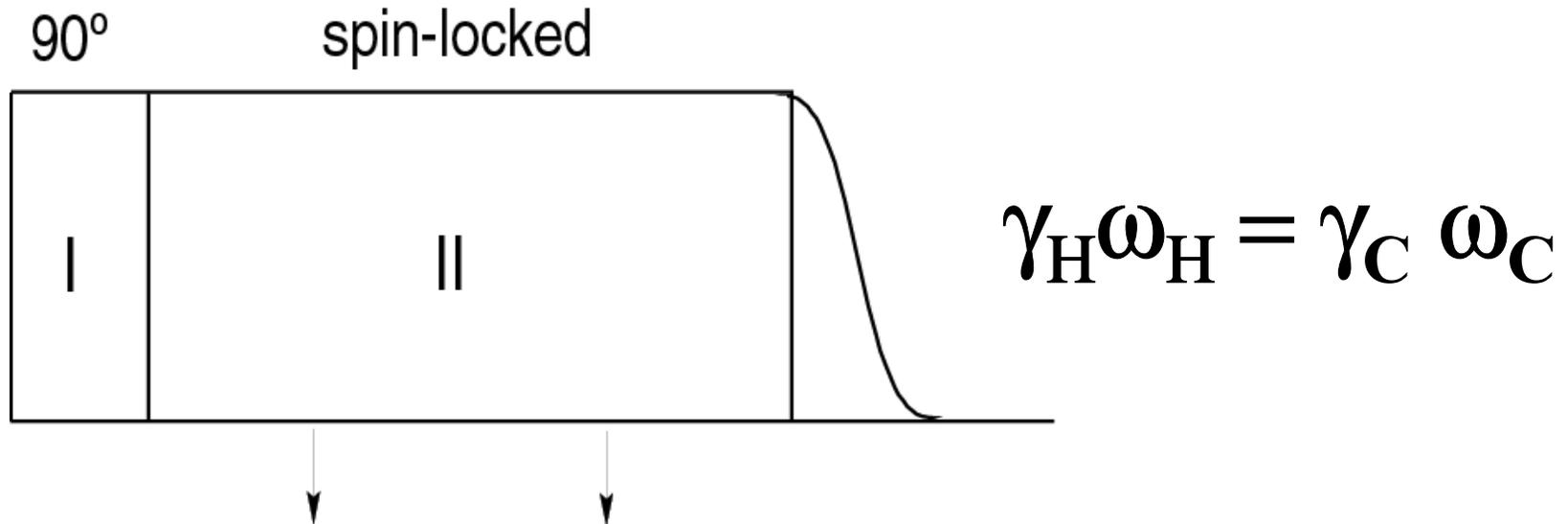
Condição de Hartmann-Hahn

Em 1962 Hartmann e Hahn - *Physical Review*

*“A double nuclear resonance spectroscopy method is introduced which depends upon effects of magnetic dipole-dipole coupling between two different nuclear species. In solids a minimum detectability of the order of 10^{14} to 10^{16} nuclear Bohr magnetons/cc of rare **b** nuclear species is predicted, to be measured in terms of the change in a strong signal displayed by an abundant **a** nuclear species. The **a** magnetization is first oriented by a strong rf field in the frame of reference rotating at its Larmor frequency. The **b** nuclear resonance is obtained simultaneously with a second rf field; and with condition that **a** and **b** spins have the same Larmor frequencies in their respective rotating frames, a cross relaxation will occur between the two spin systems”.*

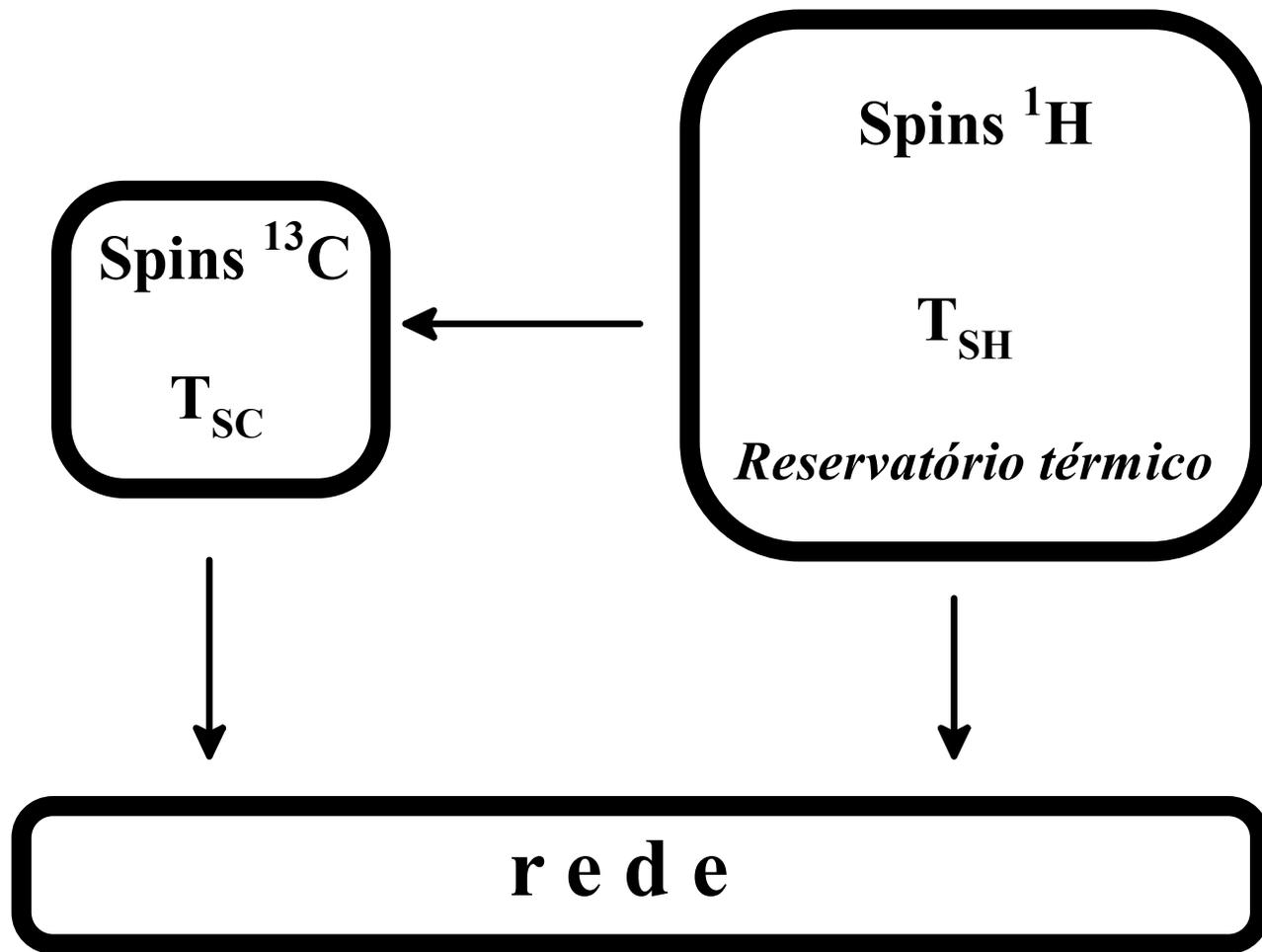
Hartmann & Hahn

Condição de Hartmann-Hahn



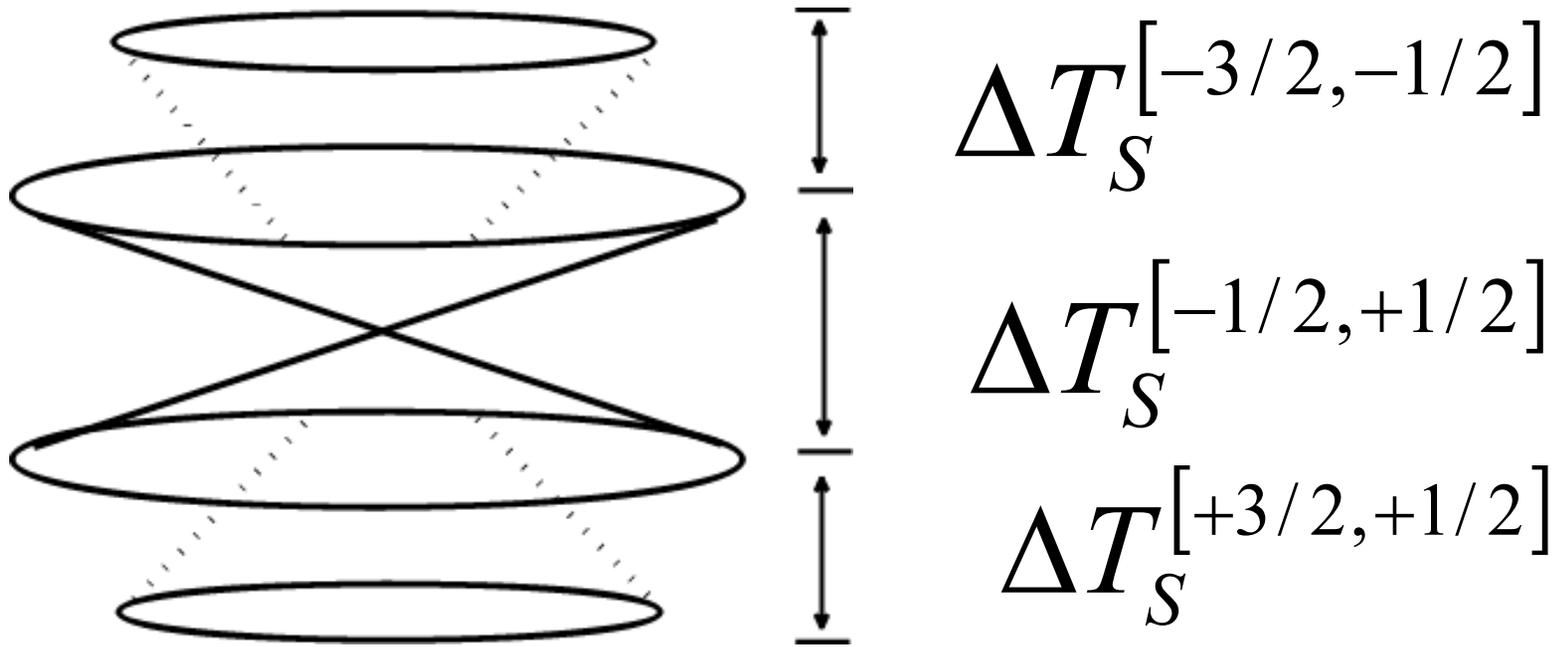
Idéia Original de Alfred Redfield *Phys. Rev.* 1955

Se não houver o Spin-Lock depois do pulso de 90°, haverá simplesmente o tempo de relaxação T_2 – Hahn (1963)



Temperatura de Spin

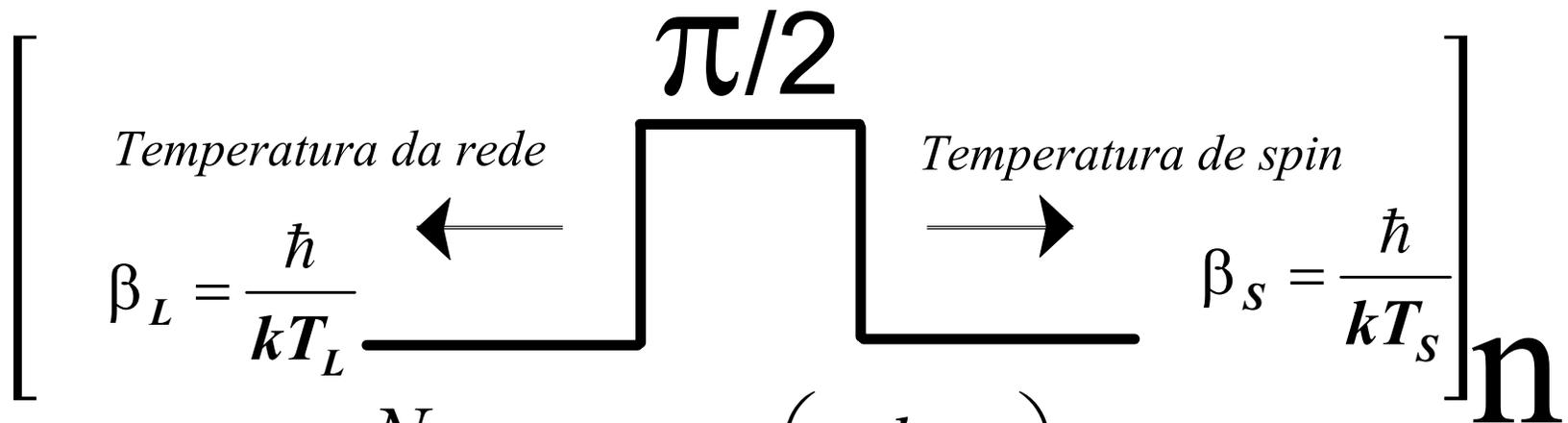
$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar IB_0}{kT_L}\right) \quad \frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar IB_{eff}}{kT_S}\right)$$



Obtenção da Temperatura de Spin

Antes do pulso de 90° temos a temperatura da rede que é

BEFORE
$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT_L}\right) \cong (1 - \omega_0\beta_L)$$



AFTER
$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{kT_s}\right) \cong (1 - \omega_1\beta_s)$$

Obtenção da Temperatura de Spin

$$\exp\left(-\frac{\gamma\hbar IB_0}{kT_L}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar IB_{eff}}{kT_S}\right)$$

T_L = Lattice – Temperature

T_S = Spin – Temperature

$$\frac{B_0}{T_L} = \frac{B_{eff}}{T_S} \leftrightarrow \frac{T_S}{T_L} = \frac{B_{eff}}{B_0}$$

$$\gamma_I \mathbf{B}_{1I} = \gamma_S \mathbf{B}_{1S}$$

$$\boldsymbol{\omega}_I = \boldsymbol{\omega}_I$$

$$T_S^{CP} = \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right) \frac{\mathbf{B}_{1S}}{\mathbf{B}_0} T_L$$

$$\mathbf{B}_{1S} = \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S}\right) \mathbf{B}_{1I}$$

Temperatura de Spin

A Magnetização do Núcleo Raro S

Isso é possível, pois T_1 tanto do spin I quanto spin S são maiores que T_{1I} . Quando transfere-se a magnetização do reservatório I de spin abundante, para os núcleos S , há um aumento de magnetização M_S à custa de M_I

Lei de Curie $M_0(I) = C_I \frac{B_0}{T_L}$ Magnetização Inicial

$$C_I = \left(\frac{\gamma_I^2 \hbar}{8k} \right) N_I \quad M_0(I) = M_0[N_I]$$

A representação da temperatura de spin:

$$\frac{C_I B_0}{T_L} = \frac{C_I B_{1I}}{T_S} \quad \frac{1}{T_S} = \frac{B_0}{B_{1I}} \frac{1}{T_L}$$

E a magnetização do núcleo raro M_S depois do pulso é

$$M_S = C_S \frac{B_{1S}}{T_S^*} \quad * \text{ Temperatura de spin}$$

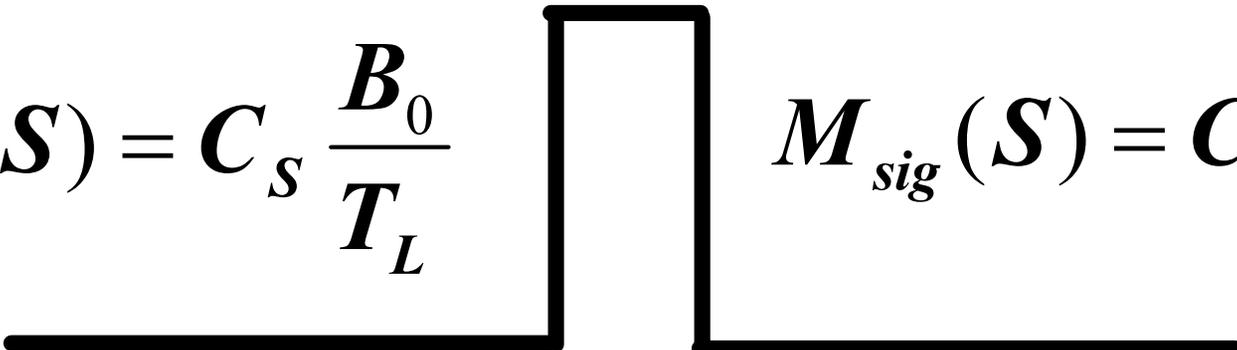
Substituindo $1/T_S$ e B_{1S} em M_S :

$$M_S = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) B_{1I} \frac{B_0}{T_L} \cdot \frac{1}{B_{1I}}$$

$$M_S = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) \frac{B_0}{T_L} \quad \text{Magnetização do núcleo raro } S$$

E a magnetização do núcleo raro M_S Antes e depois do pulso de 90°

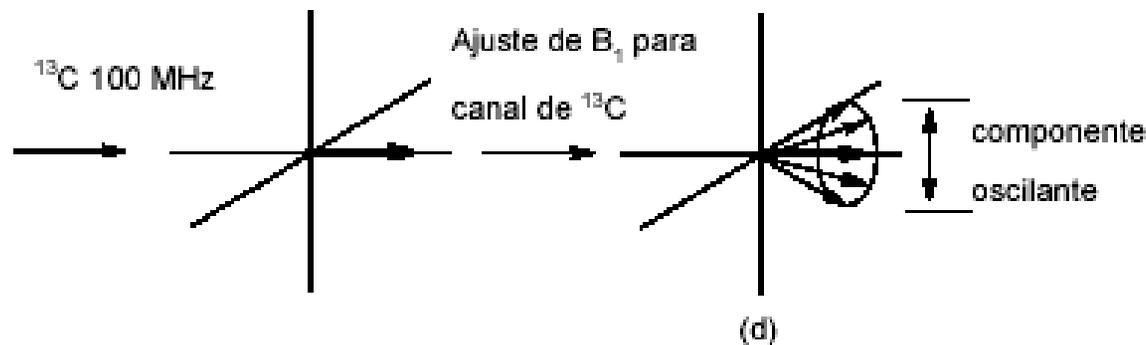
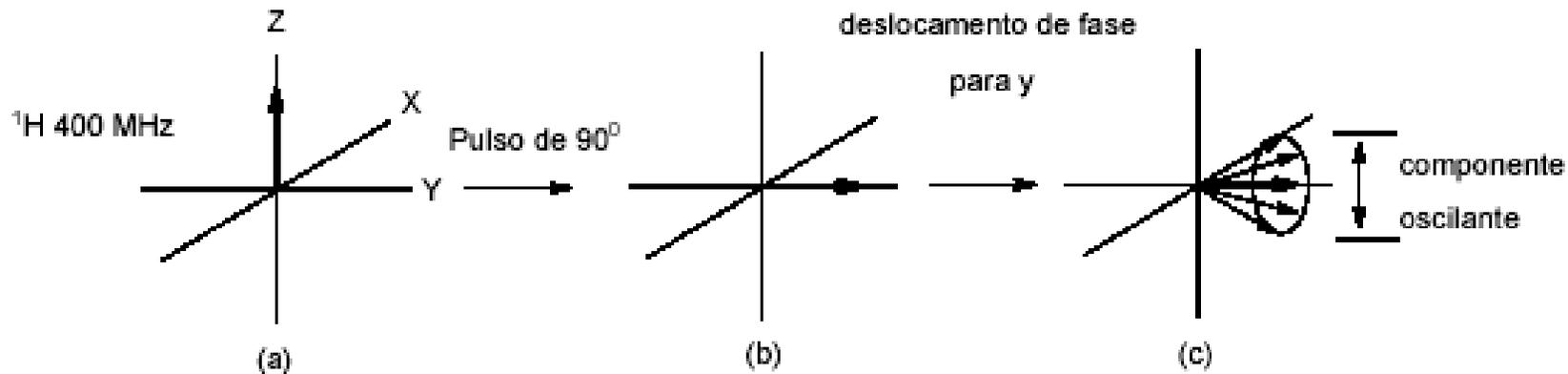
$$M_S(S) = C_S \frac{B_{1S}}{T_S^*}$$


$$M_0(S) = C_S \frac{B_0}{T_L} \quad M_{sig}(S) = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) \frac{B_0}{T_L}$$

Evolução da magnetização do núcleo raro S

Ao comparar a magnetização $M_0(S)$ e M_{sig} do núcleo raro S , podemos ver que há um ganho na sensibilidade de ~ 4

Representação em coordenadas girantes

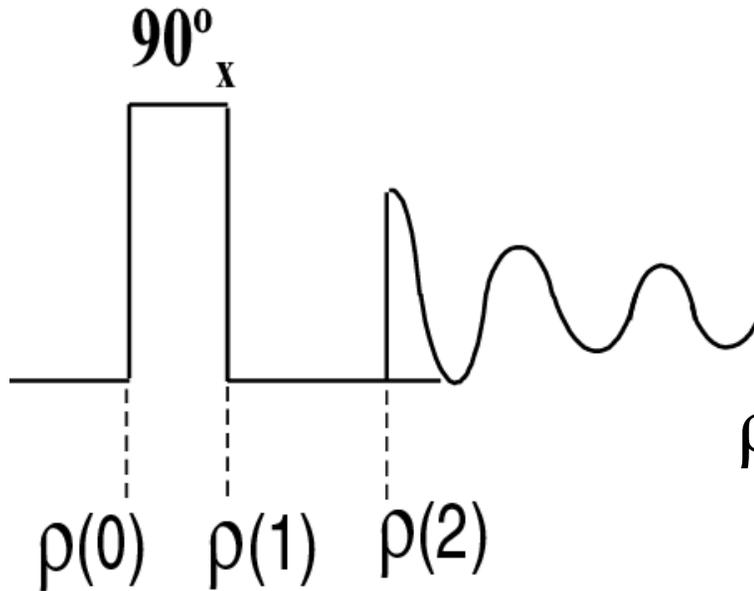


Irrever →

$$\gamma_I \omega_I = \gamma_S \omega_S$$

Isso só é possível porque T_1 é maior que T_{SI}

CP e Matriz de Densidade



$$\rho(0) = \frac{1}{2} \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT} \sigma_Z = \frac{p_L}{2} \sigma_Z$$

onde $p_L = \frac{\hbar \gamma_I B_0}{kT_L}$ $\sigma_Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\frac{1}{T_L} = \frac{B_{1I}}{B_0} \cdot \frac{1}{T_S}$

Quando é aplicado o pulso de 90° produzimos os elementos não diagonais da matriz de densidade, e logo temos a quantidade P_S

$$P_S = \frac{\hbar \gamma_I B_{1I}}{kT_S}$$

Substituindo $1/T_L$ em P_L

$$P_L = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{k} \cdot \frac{B_{1I}}{B_0} \cdot \frac{1}{T_S} = P_S$$

$$P_S = \frac{\hbar\gamma_I B_{1I}}{kT_S} = \beta_S \omega_I$$

$$P_S = \beta_S \omega_I$$

$$\rho(1) = U_{-(\pi/2)_x} \rho(0) U_{-(\pi/2)}^{-1}$$

Onde U_ϕ é a matriz de rotação

$$U_{(\phi/2)_x} = \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -i\text{sen}(\phi/2) \\ -i\text{sen}(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix}$$

$$\rho(1) = \frac{p_s}{4} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix} \quad \rho(1) = \frac{ip_s}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{p_s}{2} \sigma_y$$

E a sua evolução é

$$\rho(2) = U(t) \rho(1) U^{-1}(t)$$

$$\rho(2) = e^{-(i/\hbar)Ht} \rho(1) e^{+(i/\hbar)Ht}$$

$$\rho(2) = \frac{p_s}{2} \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix}$$

$$\rho(2) = \frac{p_s}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t/2} \\ e^{i\omega t/2} & 0 \end{pmatrix}$$

Como trabalhamos no sistema de referência (rotating frame) que está rodando sobre o eixo z a uma frequência Ω ($rad.s^{-1}$), o qual é aproximadamente igual ao sinal de referencia de r.f., ω ($rad.s^{-1}$), logo podemos expressar $\rho(\mathbf{2})$ nesta referencia e para fazermos isso precisamos da matriz de rotação $\mathbf{D}_\Omega(t)$,

$$\mathbf{D}_\Omega(t) = \begin{pmatrix} e^{-i\Omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Omega t/2} \end{pmatrix}$$

então se deixarmos $\rho^r(t)$ representar $\rho(\mathbf{2})(= \rho(t))$ nos eixo de coordenadas, logo temos

$$\rho^r(t) = D_\Omega(t) \rho(t) D_\Omega^{-1}(t)$$

$$\rho^r(t) = \frac{p_S}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\Omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{i\omega t} \\ ie^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\Omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\Omega t/2} \end{pmatrix}$$

$$\rho^r(t) = \frac{p_S}{2} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

pulso de 90° no eixo de coordenadas girante é dado por:

$$\rho^r(t) = \mathbf{D}_\Omega(t) U_H \rho(0) U_H^{-1} \mathbf{D}_\Omega^{-1}(t)$$

$$\rho^r(t) = e^{-i\Omega I_z t} e^{-i\omega I_z t} \rho(0) e^{i\omega I_z t} e^{-i\Omega I_z t}$$

$$\rho^r(t) = \frac{p}{2} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H}_{90^\circ_x}(\mathbf{t}) = \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I \mathbf{B}_0}{kT_L} \sigma_z + \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I \mathbf{B}_{1I}}{kT_S} \sigma_y + \frac{1}{2} \frac{\hbar\gamma_I \mathbf{B}_{1I}}{kT_S} \begin{pmatrix} 0 & -i\mathbf{e}^{-i(\Omega-\omega)t} \\ \mathbf{e}^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H}_{90^\circ_x}(\mathbf{t}) = \frac{\beta_L \omega_I}{2} \sigma_z + \frac{\beta_S \omega_I}{2} \sigma_y + \frac{\beta_S \omega_I}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\mathbf{e}^{-i(\Omega-\omega)t} \\ \mathbf{e}^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{H}_{90^\circ_x}(\mathbf{t}) = \frac{\omega_I}{2} \left[\beta_L \sigma_z + \beta_S \sigma_y + \beta_S \begin{pmatrix} 0 & -i\mathbf{e}^{-i(\Omega-\omega)t} \\ \mathbf{e}^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \right]$$

$$\langle \Psi | \mathbf{H}_{90^\circ_x} | \Psi \rangle = \mathbf{Tr}[\rho^r(\mathbf{t}) \mathbf{H}_{90^\circ_x}]$$

sinal detectado $S(t)$

$$M_y^{(S)} = M_y^{(S)} [M_y^{(I)}]$$

$$\overline{\langle M_y^{(S)} \rangle} = \text{Tr}[\rho^r(t) M_y^{(S)}] = \text{Tr}[M_y^{(S)} \rho^r(t)]$$

$$S(t) = \overline{\langle M_y^{(S)} \rangle} = \text{Tr}[\rho^r(t) M_y^{(S)}] = \text{Tr}[M_y^{(S)} \rho^r(t)]$$

$$S(t) = \overline{\langle M_y^{(S)} \rangle} = \overline{\langle M_x^{(S)}(t) - iM_y^{(S)}(t) \rangle} = \text{Tr}[M_y^{(S)} \rho^r(t)]$$

$$^* M_y^{(S)} = M_{sig}(S) = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) \frac{B_0}{T_L}$$

$$\overline{\langle M(S) \rangle} = Tr[\rho^r(t)M(S)] = Tr[M(S)\rho^r(t)]$$

$$Tr[\rho^r(t)M(S)] = \overline{\langle M_x + iM_y \rangle}$$

O que podemos observar no laboratório é uma quantidade real, um autovalor de um operador. A notação complexa que nós introduzimos aqui não implica que a quantidade medida seja imaginária. M_x e M_y são duas partes reais da magnetização o qual precessa no plano xy convenientemente representado por uma notação complexa.

$$\overline{\langle \mathbf{M} \rangle} = \overline{\langle \mathbf{I}_x + i\mathbf{I}_y \rangle}$$

$$\mathbf{I}_x + i\mathbf{I}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\overline{\langle M \rangle} = Tr[(I_x + iI_y)\rho(1)]$$

$$\mathbf{I}_x + i\mathbf{I}_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Tr}[(I_x + iI_y)\rho(1)] = \frac{P_S}{2} \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right\}$$

$$\text{Tr}[(I_x + iI_y)\rho(1)] = \frac{P_S}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\overline{\langle M \rangle} = i \frac{P_S}{2}$ Mostra que a Magnetização é positiva no eixo y

Magnetização temporal

$$\overline{\langle M(t) \rangle} = \text{Tr}[(I_x + iI_y)\rho^r(t)]$$

$$\overline{\langle M(t) \rangle} = \frac{P_S}{2} \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega - \omega(t))t} \\ ie^{i(\Omega - \omega(t))t} & 0 \end{pmatrix} \right\}$$

$$\overline{\langle M(t) \rangle} = \frac{P_S}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} ie^{i(\Omega - \omega(t))t} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\overline{\langle M(t) \rangle} = \frac{iP_S}{2} \{ \cos[(\Omega - \omega)t] + i \text{sen}(\Omega - \omega)t \}$$

$$P_S = \frac{\hbar \gamma_I B_{1I}}{kT_S} = \beta_S \omega_I$$

$$\overline{\langle M(t) \rangle} = \frac{P_S}{2} \{ i \cos[(\Omega - \omega)t] - \text{sen}(\Omega - \omega)t \}$$

$$\overline{\langle M(t) \rangle} = \frac{\beta_S \omega_I}{2} \{ i \cos[(\Omega - \omega)t] - \text{sen}(\Omega - \omega)t \}$$

Podemos ver claramente que a precessão de $\langle M(t) \rangle$ depende explicitamente de ω_I multiplicado por dois fatores que defasam 90 a cada instante.

$$\overline{\langle S(t) \rangle} = \overline{\langle M(t) \rangle} = \frac{\beta_S \omega_I}{2} \{i \cos[(\Omega - \omega)t] - \text{sen}(\Omega - \omega)t\}$$

$$\overline{\langle S(t) \rangle} = \frac{\beta_S \omega_I}{2} \{i \cos[(\Omega - \omega)t] - \text{sen}(\Omega - \omega)t\}$$

Este é o sinal de uma magnetização que precessa nas coordenadas girante a uma taxa $(\Omega - \omega)$

Problemas com a estrutura fina e ciclagem do experimento

- 1. Para spin = 1/2 a temperatura de spin T_s pode satisfazer a equação Boltzmann, já para spin > 1/2 haverá mais que dois estados e a temperatura T_s não será bem definida, ou seja, não se torna bem distinguível.**
- 2. Problema quanto a ciclagem do CP em função do recycle delay – tempo de repetição (d1)**
- 3. A amplitude do FID decresce quando aumentamos o tempo de spin-lock.**
- 4. O tempo de repetição do CP está em função de T_1H d1(1H)**

Representação na forma de pulso

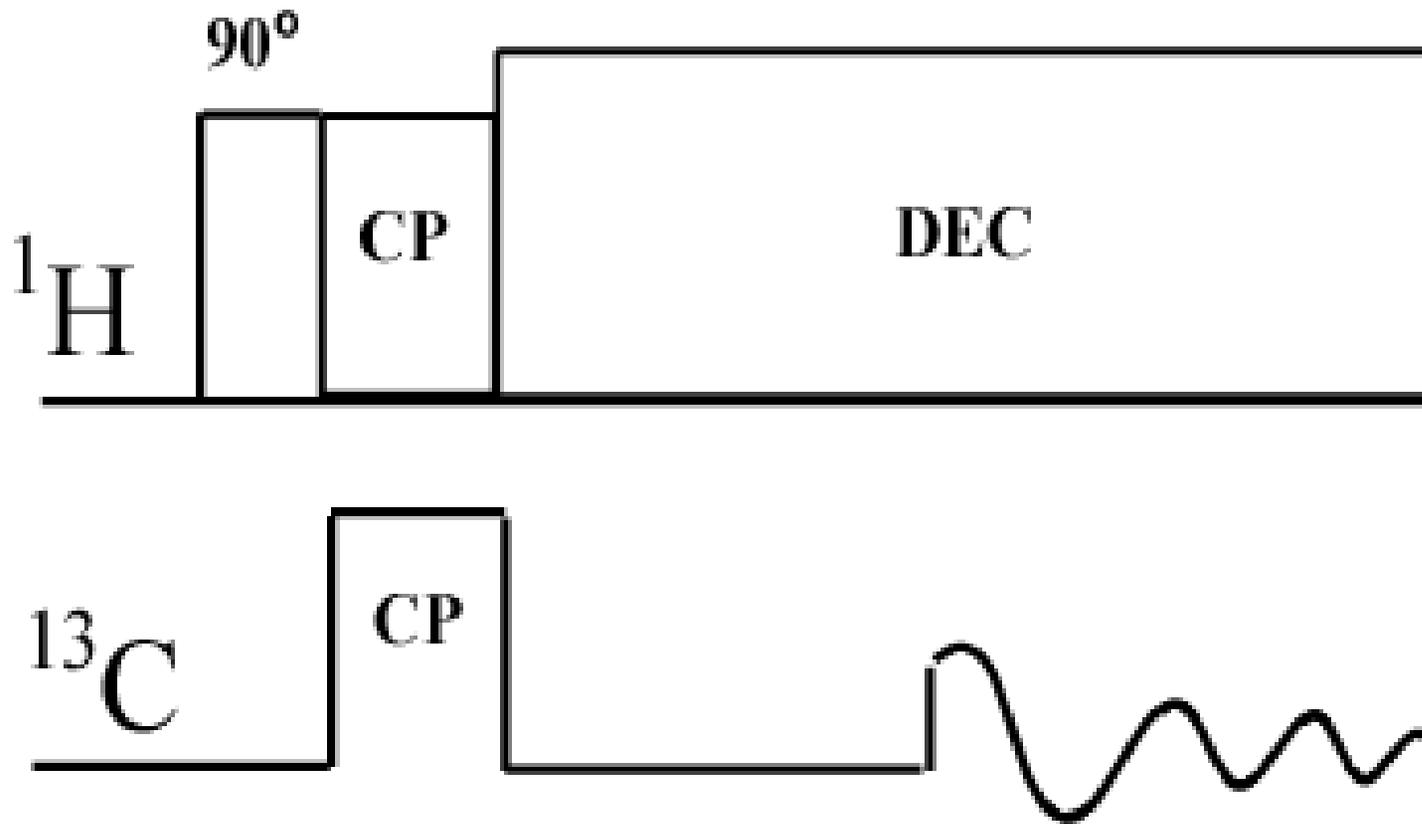
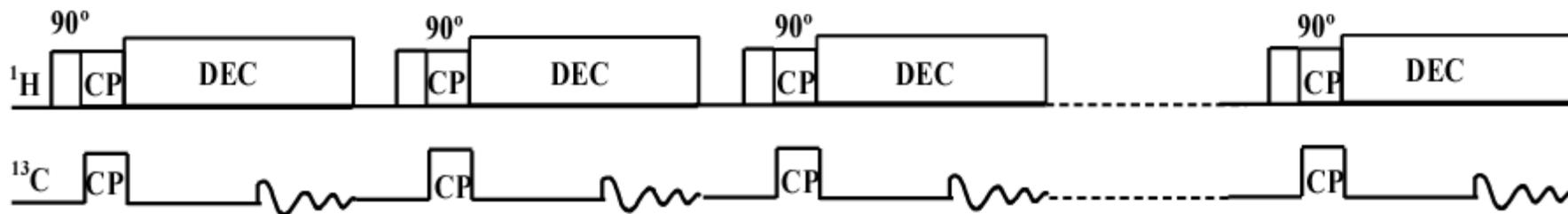


Figura 3: seqüência de pulso xpolar1 - UNITY*INOVA*,
Cross-Polarization com Decoupling

sequência: xpolar 1 - aplicada n -vezes



Resultados do experimento de Hartmann e Hahn

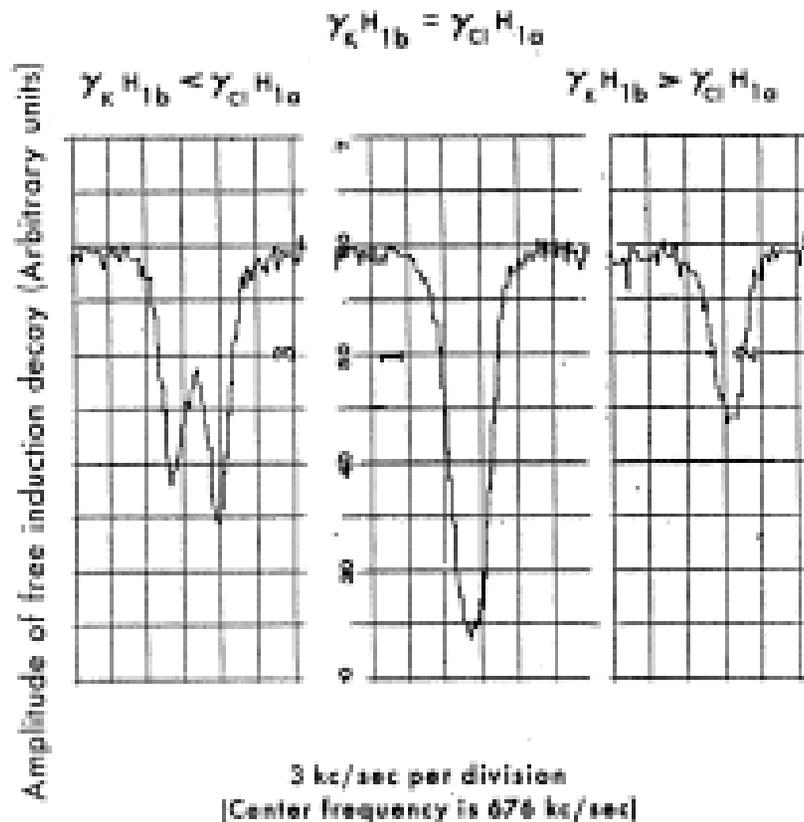
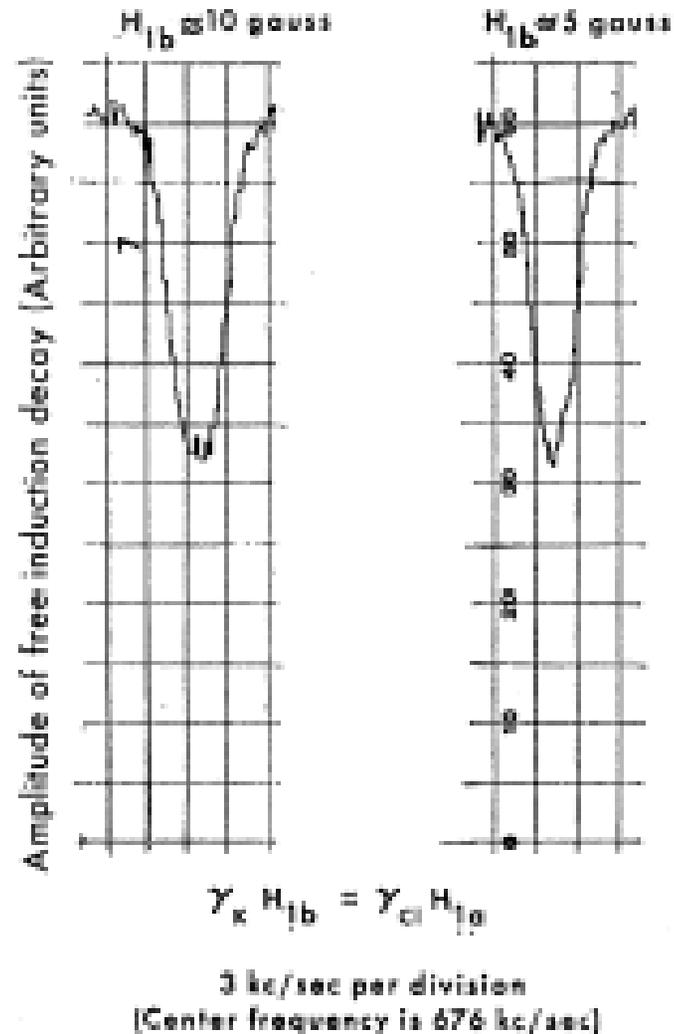
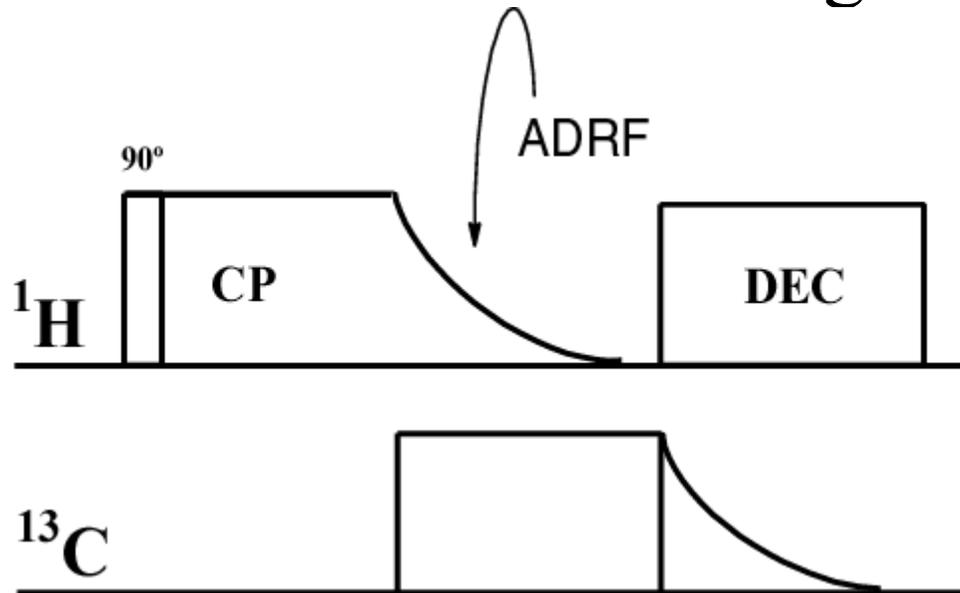


FIG. 2. The amplitude of the spin-locked Cl^{35} free-induction decay as a function of the frequency of the double-resonance rf field applied to the K^{39} nuclei, for three values of the K^{39} rf field intensity H_{1b} in $KClO_3$ at 77°K. The Cl^{35} rf field H_{1a} is fixed throughout.



Adiabatic Demagnetization in the Rotating Frame - ADRF

Há um outro tipo de de experimento que pode obter a temperatura de spin para um sistema de spin I , chamado de “Adiabatic Demagnetization in the Rotating Frame” – (ADRF)



Vantagem e Desvantagem - ADRF



A vantagem deste experimento é que a condição de Hartmann-Hahn não precisa ser satisfeita.



A desvantagem deste experimento é que o contato térmico é muito fraco e por B_{1y} ser muito longo e a transferência de polarização é muito devagar !!!

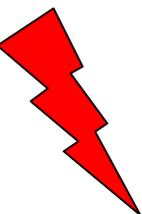


Em função do B_{1y} se longo, pode afetar o recycle delay (d_1) !!!

Operação

Problema 2:

$$\textit{Duty cycle} = \frac{\textit{contact time}(ct)}{\textit{recycle delay}(d1)}$$

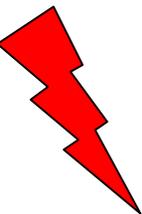


O máximo de tolerância do CP quando $d1$ é da ordem do tempo de contato (ct).



O tempo de contato pode ser variado de acordo com a amostra e seus grupos funcionais (ct).

Operação 2



O tempo de contato pode ser variado para a visualização de microestruturas ou de segmentos móveis e rígidos.



A transferência de Polarização pode ser realizada de um sítio para outro e pode ser transferida de núcleos abundantes geminais ou vicinais.

Parte 4
Ângulo Mágico - MAS

Breve Histórico da RMN no Estado Sólido

Em 1959 Lowe, I. J. – *Physical Review Letters*

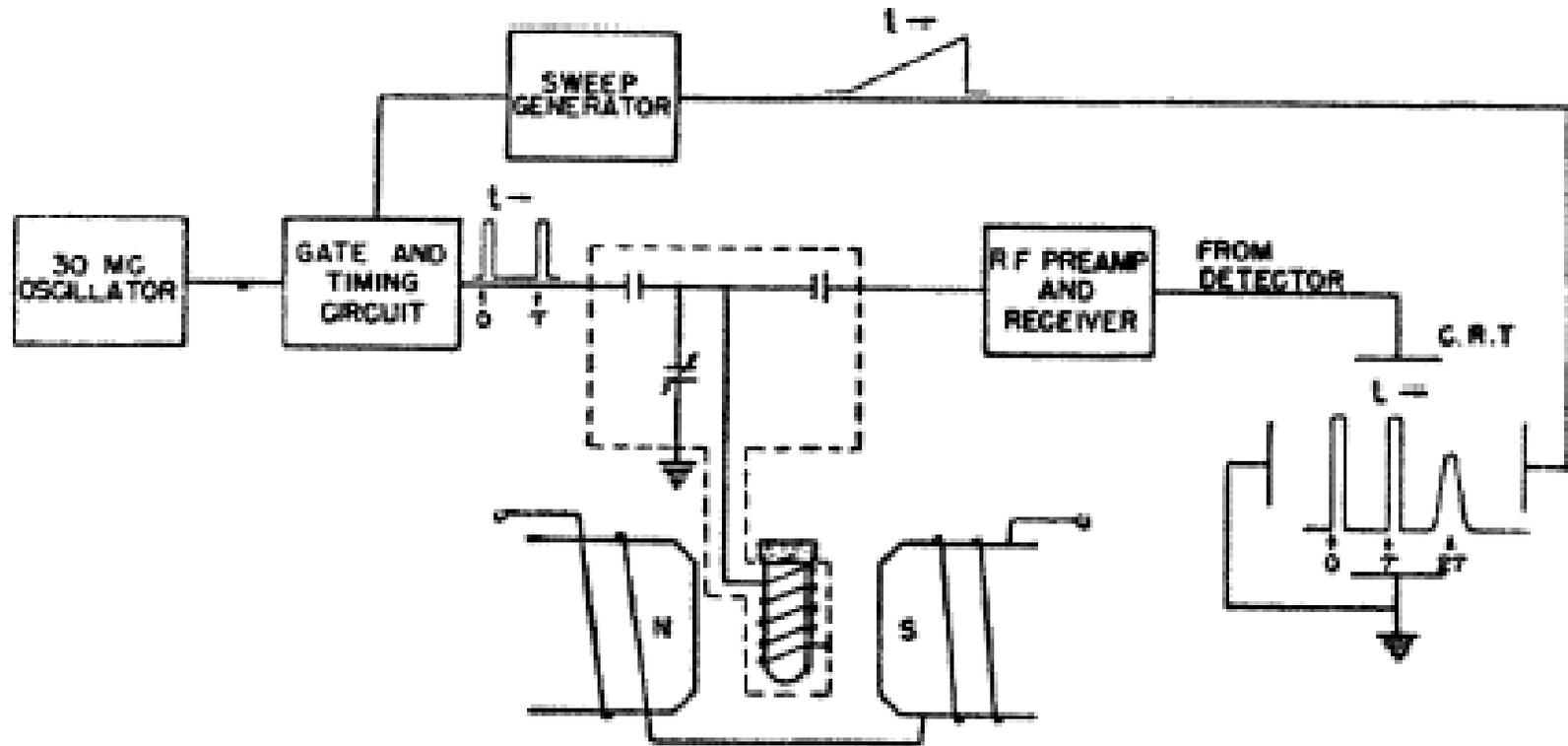
Amostras: CaF₂ e Teflon

Analizou o FID de ambas as amostras

Aparelho utilizado: spin-echo de Hahn

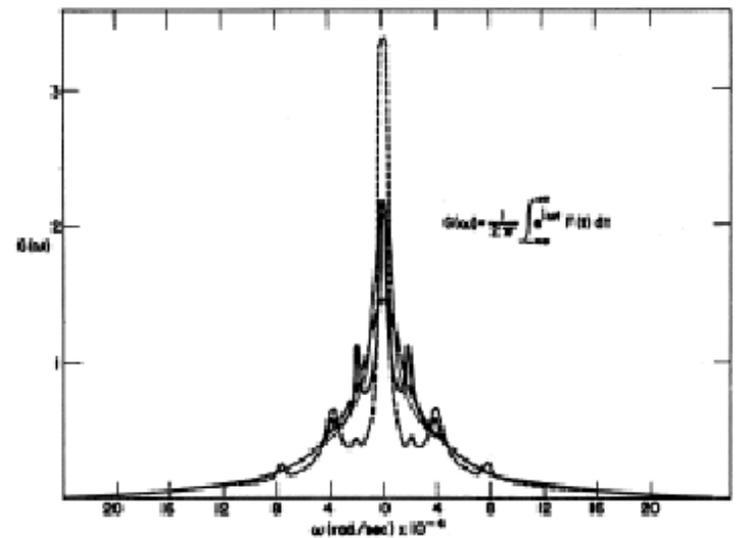
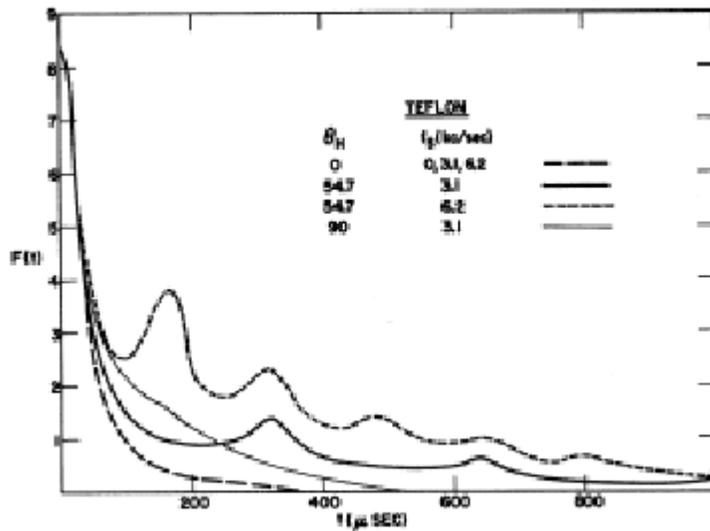
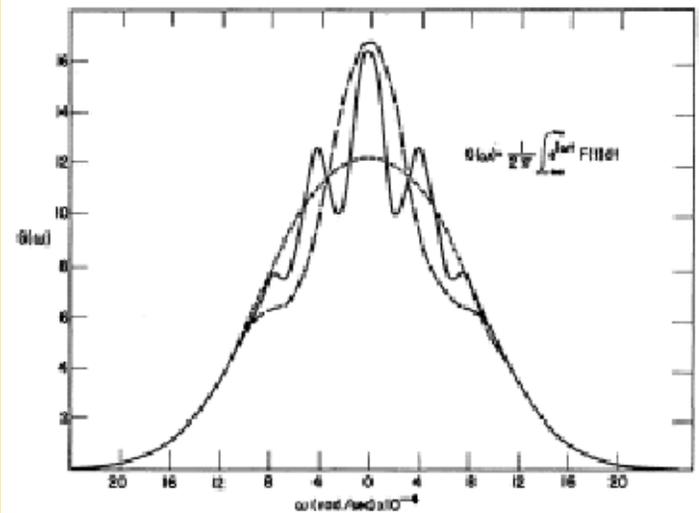
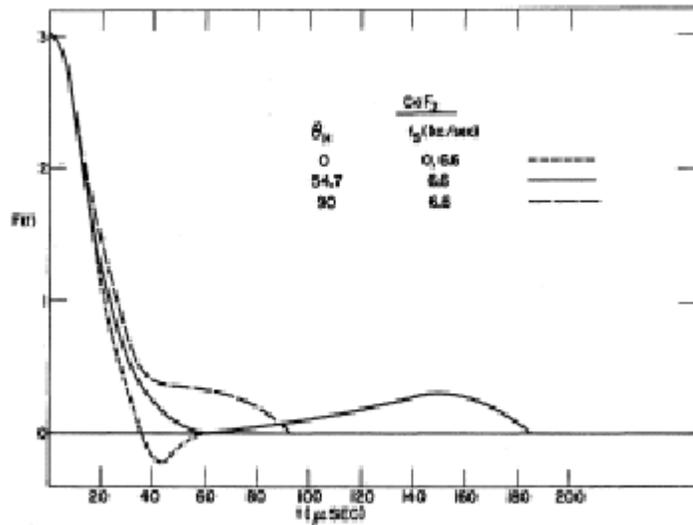

$$\theta = \arccos 0.3333 = 54.7^\circ$$

Esquema do aparelho de Hahn spin-echo



Aparelho utilizado para realizar o experimento de Lowe

Resultados do Experimento



Hamiltoniano Dipolar

Interação Dipolar

Classicamente um dipólo magnético μ_I produz um campo Magnético a uma distância r dado por

$$B_I = \left[\frac{3(\mu_I \cdot \hat{r})\hat{r} - \mu_I}{r^3} \right] \quad [0]$$

Este é o campo produzido por um dipólo μ_I

E a energia de interação com outro dipólo μ_S a um ponto onde o campo magnético é dado por B_I é:

$$E = -\mu_S \cdot B_I \quad [1]$$

Substituindo [1] em [0]

$$B_I = \left[\frac{3(\mu_I \cdot \hat{r})(\mu_S \cdot \hat{r}) - \mu_I \cdot \mu_S}{r^3} \right] \quad [2]$$

O análogo quântico é

$$H_D = B_I = -\hbar\gamma_I\gamma_S \left[\frac{3(I \cdot \hat{r})(S \cdot \hat{r}) - I \cdot S}{r^3} \right] \quad [3]$$

Onde $\mu_I = \hbar\gamma_I I$ e $\mu_S = \hbar\gamma_S S$

$$H_D = \sum_{i < j} \left(\frac{\hbar^2}{2} \right) \gamma_I \gamma_S \left[\frac{(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)(I_i \cdot I_j - 3I_{iz} \cdot I_{jz})}{r^3} \right] \quad [4]$$

$$H_D = \sum_{i < j} \left(\frac{\hbar^2}{2} \right) \gamma_I \gamma_S \left[\frac{(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)(I \cdot S - 3I_z \cdot S_z)}{r^3} \right]$$

No caso de um sólido rígido,

$$\cos \theta_{ij}(t) = \cos \beta \cos \beta'_{ij} + \sin \beta \sin \beta'_{ij} \cos(\omega_r t + \phi'_{ij})$$

β é o ângulo entre o spin e o campo magnético externo e ω_r é a frequência angular do campo, e ϕ'_{ij} é o ângulo inicial de r_{ij} e β'_{ij} é o ângulo entre r_{ij} e o eixo de rotação ϕ_{ij}

Quadrando a função $\cos\theta_{ij}(t)$

$$\cos^2 \theta_{ij}(t) = \cos^2 \beta \cos^2 \beta'_{ij} + 2 \cos \beta \cos \beta'_{ij} \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \beta'_{ij} \cos(\omega_r t + \phi'_{ij}) + \operatorname{sen}^2 \beta \operatorname{sen}^2 \beta'_{ij} \cos^2(\omega_r t + \phi'_{ij}).$$

Fazendo a média, desde que $\cos x$ é zero e $\cos^2 x$ é meio.

$$\overline{\cos^2 \theta_{ij}} = \cos^2 \beta \cos^2 \beta'_{ij} + \frac{1}{2} \operatorname{sen}^2 \beta \operatorname{sen}^2 \beta'_{ij}$$
$$\overline{\cos^2 \theta_{ij}} = \cos^2 \beta \cos^2 \beta'_{ij} + (1 - \cos^2 \beta)(1 - \cos^2 \beta'_{ij}) / 2$$

$$\overline{\cos^2 \theta_{ij}} = (3 \cos^2 \beta \cos^2 \beta'_{ij} - \cos^2 \beta \cos^2 \beta'_{ij} + 1) / 2$$

$$\overline{\cos^2 \theta_{ij}} = (3 \cos^2 \beta - 1)(3 \cos^2 \beta'_{ij} - 1) / 6 + 1/3$$

Combinando o resultado [A] com [4]

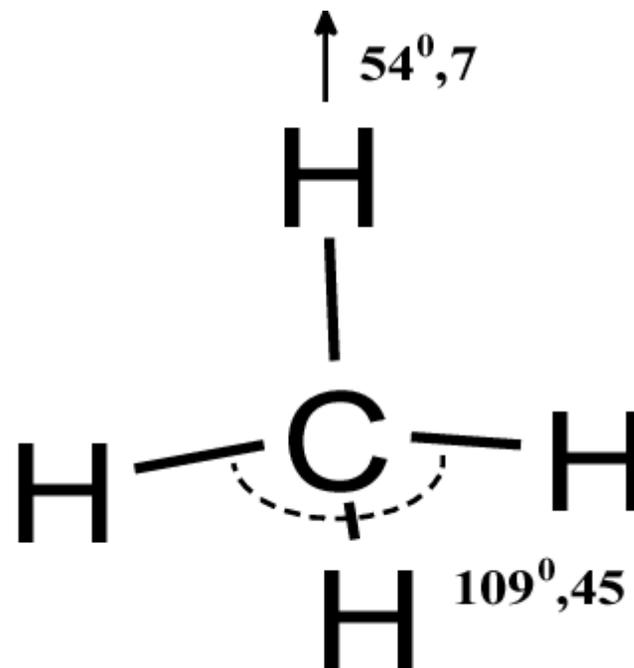
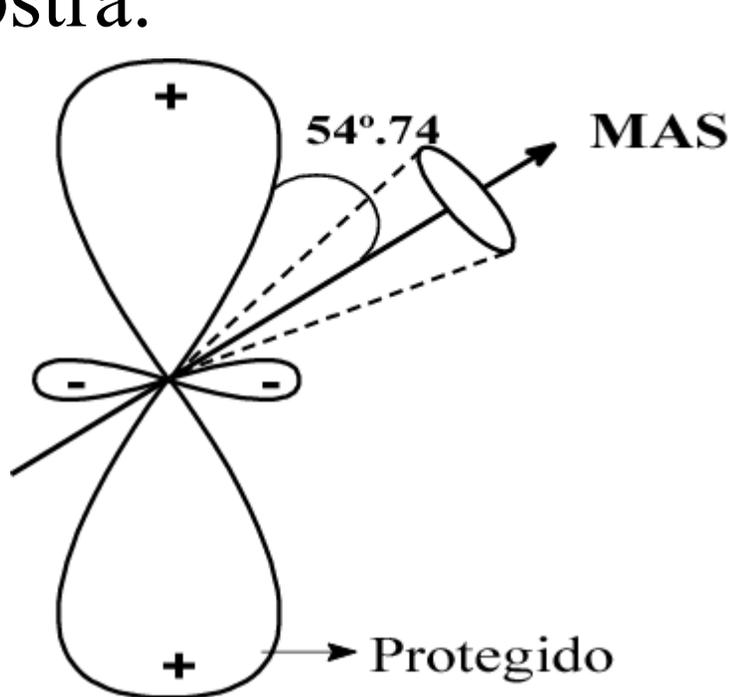
$$H_D = \left(\frac{\hbar^2}{4} \right) ((3 \cos^2 \beta_{ij} - 1) \sum_{i < j} \gamma_I \gamma_S \left[\frac{(3 \cos^2 \beta'_{ij} - 1)(I_i \cdot I_j - 3 I_{iz} \cdot I_{jz})}{r^3} \right])$$

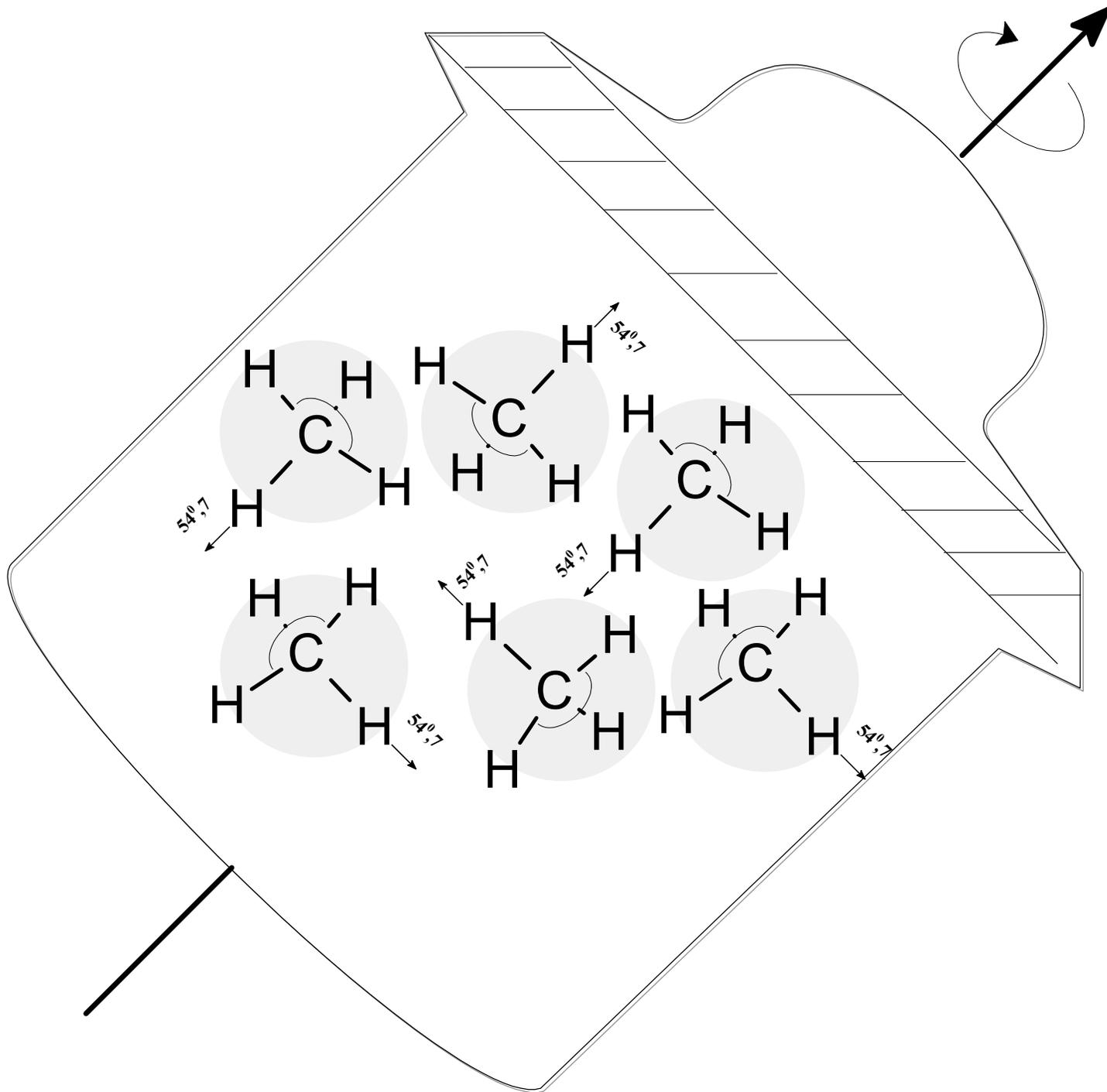
Combinação de Técnicas de RMN do Estado Sólido

Em 1976 Schaefer e Stejskal utilizaram a combinação de três técnicas, CP, DEC e MAS em apenas um experimento de alta resolução em sólidos.

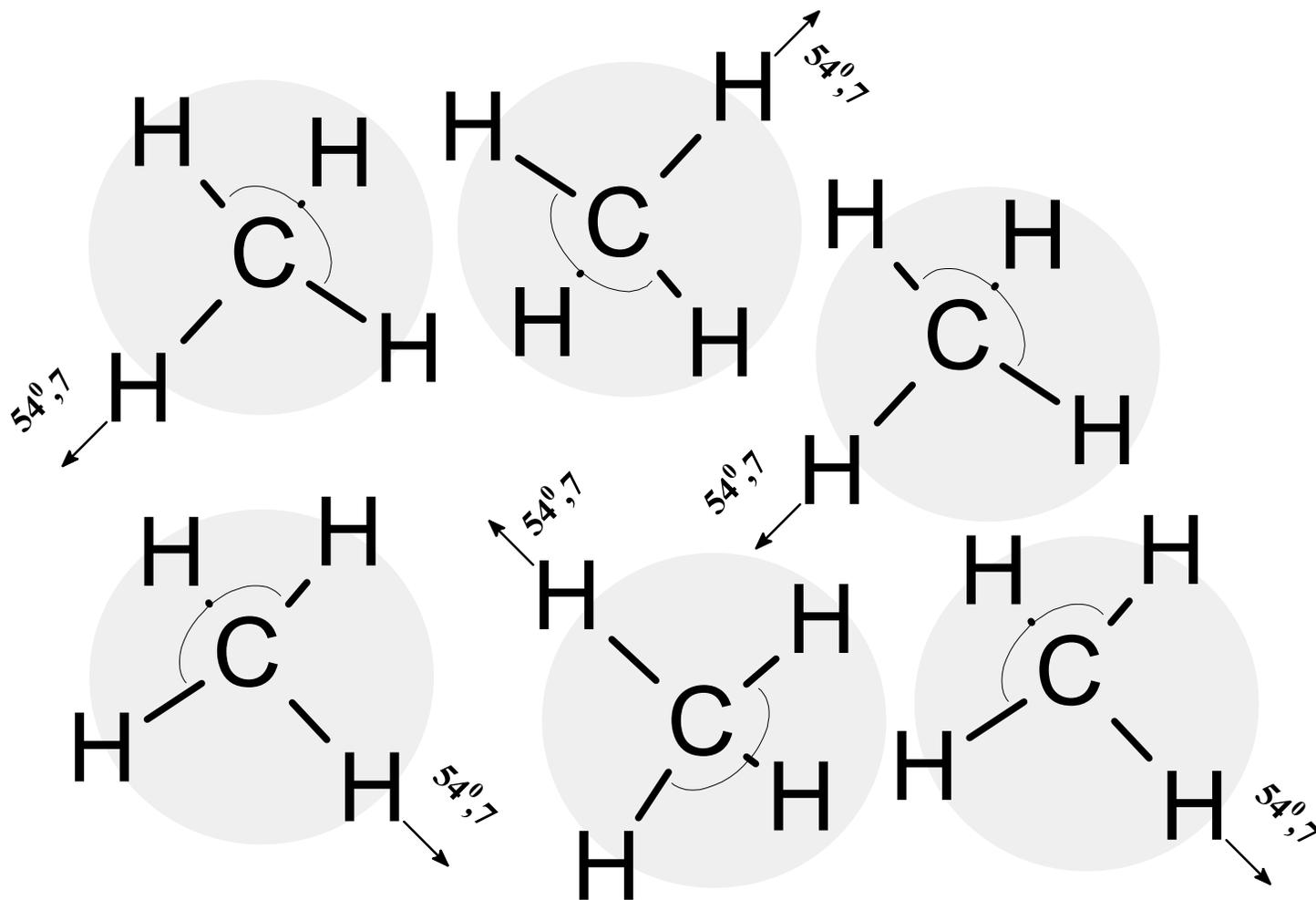
Stejskal & Memory

O fator que cada interação contém é $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ corresponde o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo molecular da amostra.



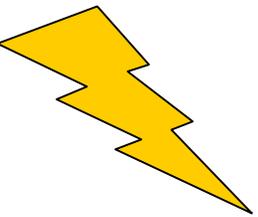


Diversas orientações do tetraedro



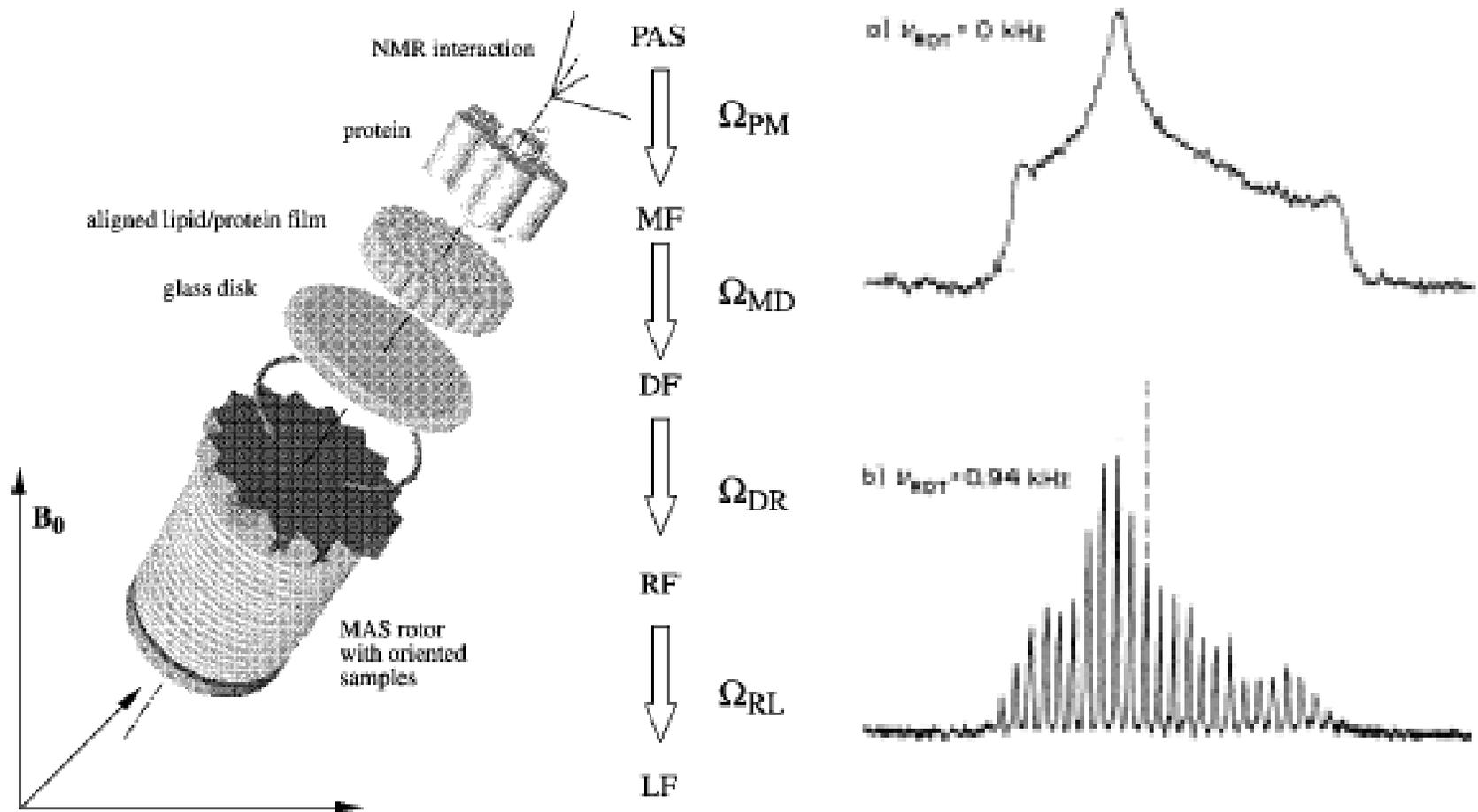
Problemática da Combinação !!!

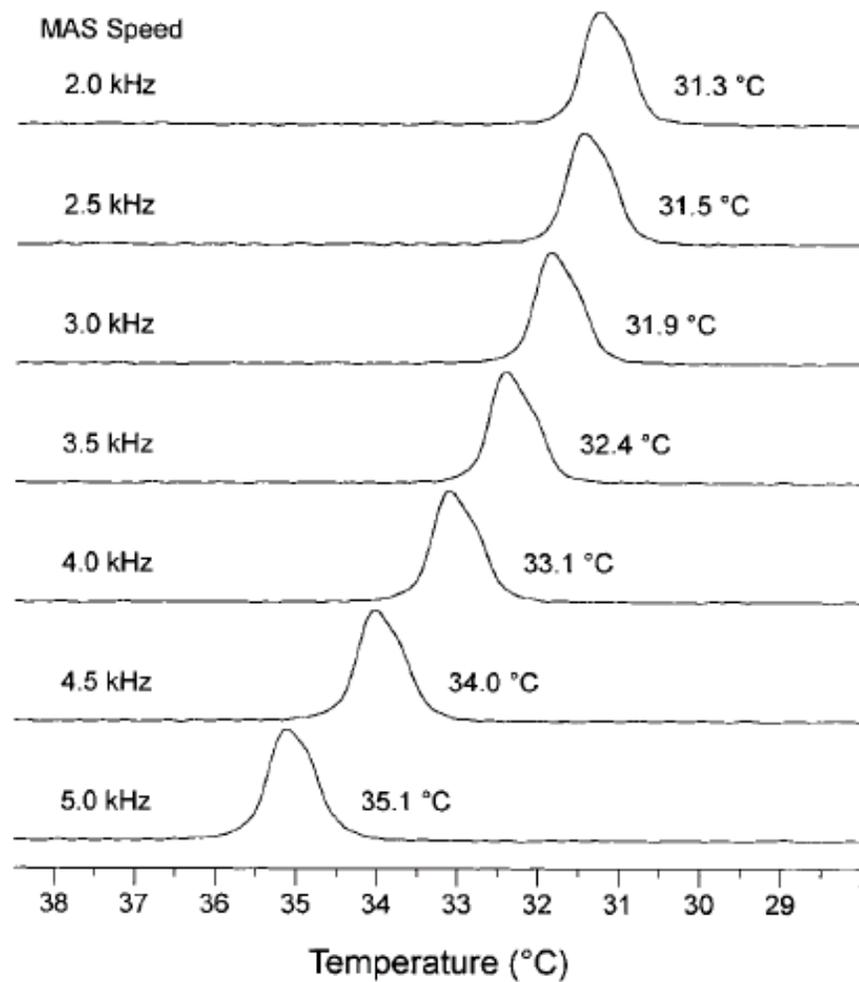
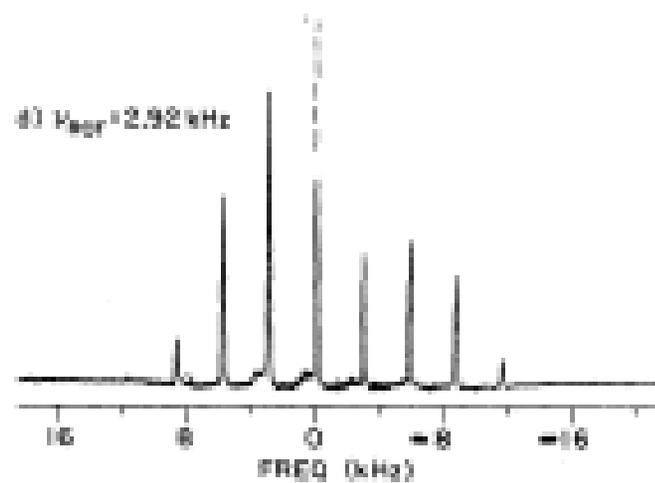
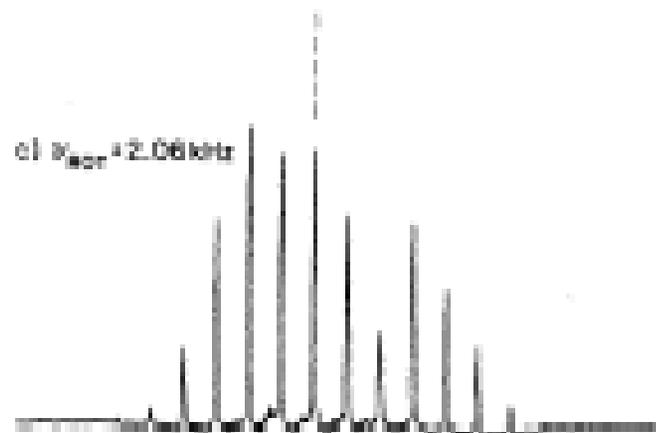
Quando utilizamos o CP e MAS juntos num mesmo experimento temos que ficar atento quanto a velocidade de rotação ω_R , a qual pode influenciar na temperatura de spin da condição de Hartmann-Hahn

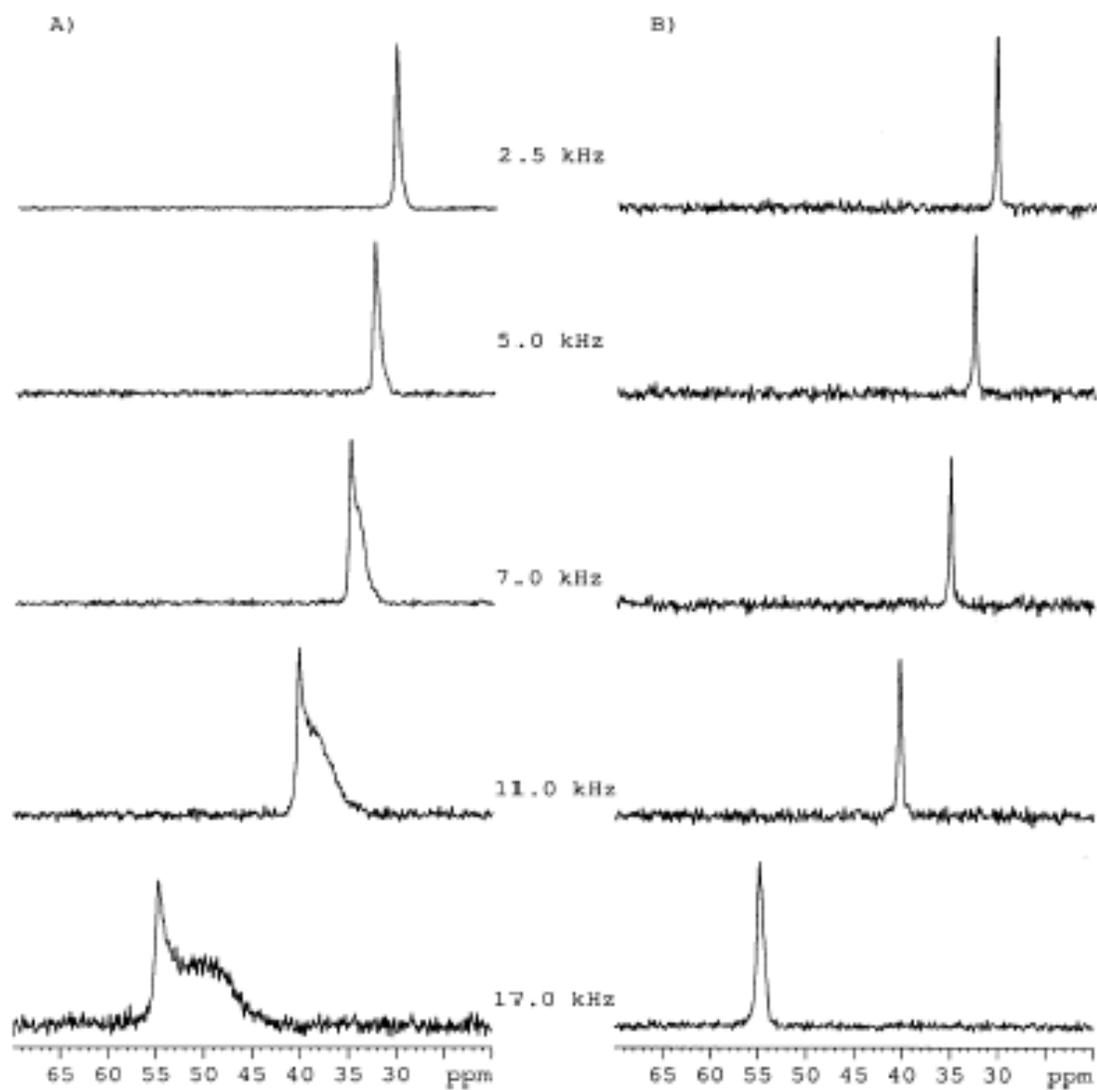


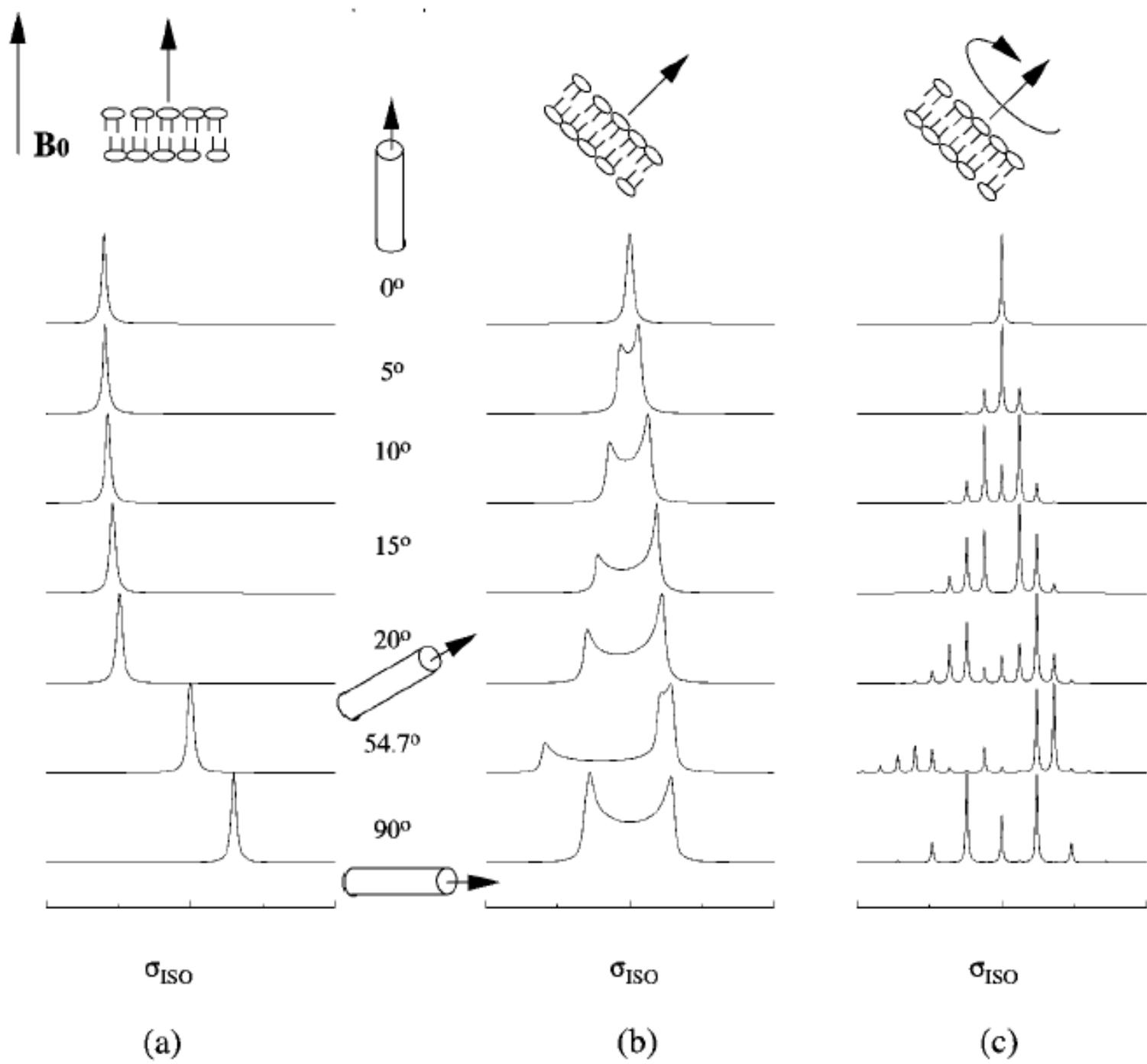
Lembrando-se que a temperatura da rede é maior que a temperatura de spin

Trabalhos relacionados com estas técnicas









Referencias:

Gil, V.M.S., Geraldes, C.F.G. *Ressonância Magnética Nuclear*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

Hartmann, Hahn,. *Phys. Rev.* 1962

Anderson, Hartmann,. *Phys. Rev.* 1962

Lowe, I. J. *Phys. Rev. Letters*, 1959

Stejskal, O. , Memory, High Resolution in Solids. 199?

Bathista, A.L.B.S., Tavares, M.B.I., Silva, E.O., Nogueira, J. S.

Varian User Guide - seqüência de pulso xpolar1 – ^{UNITY}INOVA.