

Difusão de Spins em sistemas de POMA/PEO

André Bathista

Orientador: Tito José Bonagamba

Coorientador: Eduardo Ribeiro

Co-worker: Carla Eiras - UFPI

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

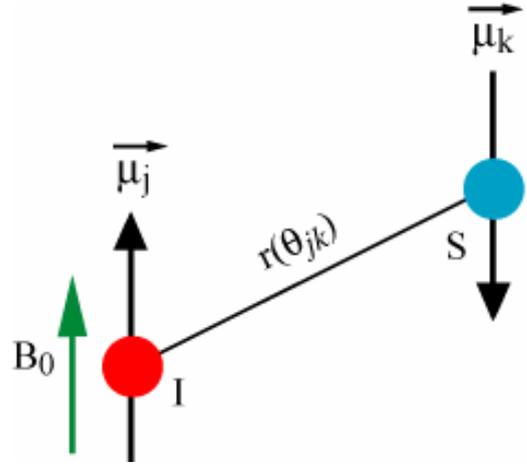
Experimento Spin diffusion

Através do experimento de difusão de spins podemos extrair as seguintes informações:

- A dependência do processo de difusão com o tempo contém informações sobre o tamanho de domínios em materiais heterogêneos, ou seja, este experimento de RMN fornece os valores do tamanho de domínios em nm;
- Nos informa a respeito da interface;
- Determina o coeficiente de difusão das fases do Material, como por exemplo: Materiais poliméricos, blendas poliméricas e polímeros em bloco;
- Em estruturas com pequenos domínios, podemos ver magnetização de equilíbrio sendo mais rápida que um sistema contendo domínios maiores;
- Valores de Difusão de Spins em polímeros da ordem até $1 \text{ nm}^2/\text{ms}$.

Spin diffusion depende da Interação Dipolar

Interação dipolar magnética
entre dois spins nucleares



$$H_D = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \sum_j \sum_k \gamma^I \gamma^S \frac{3 \left(\hat{I}^j \cdot \vec{r}_{jk} / r_{jk} \right) \times \left(\hat{S}^k \cdot \vec{r}_{jk} / r_{jk} \right) - \hat{I}^j \cdot \hat{S}^k}{(r_{jk})^3}$$

Interação heteronuclear

➔

$$H_D = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \sum_j \sum_k \frac{\gamma^I \gamma^S}{(r_{jk})^3} \frac{1}{2} \left(3 \cos^2(\theta_{ik}) - 1 \right) \times 2 \left(\hat{I}_z^j \hat{S}_z^k \right)$$

Int. homonuclear

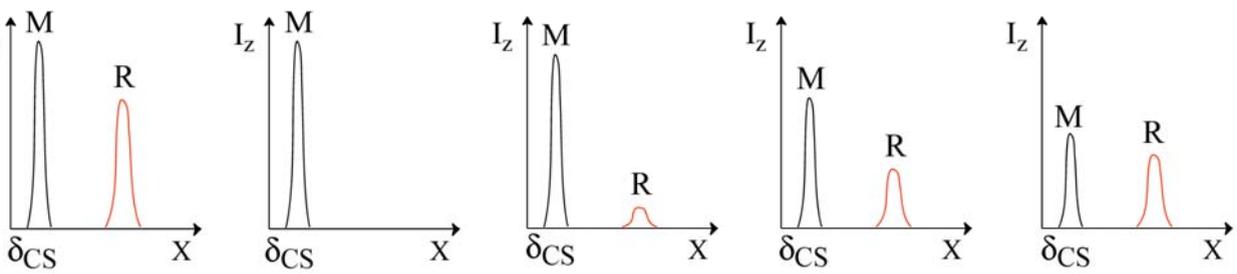
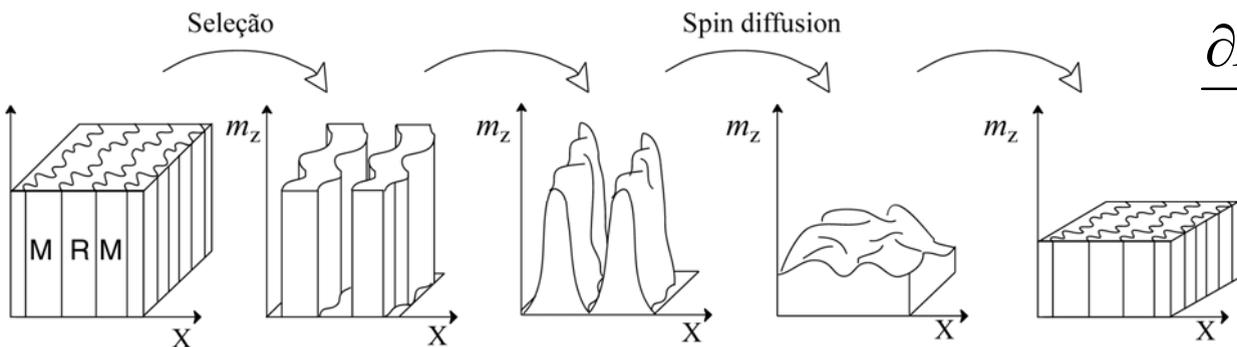
➔

$$H_D = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \sum_j \sum_k \frac{\gamma^2}{(r_{jk})^3} \frac{1}{2} \left(3 \cos^2(\theta_{ik}) - 1 \right) \times \left(2 \hat{I}_z^j \hat{S}_z^k - \underbrace{\hat{I}_+^j \hat{S}_-^k + \hat{I}_-^j \hat{S}_+^k}_{\text{Flip Flop}} \right)$$

Estrutura Básica do Experimento Spin diffusion

Difusão: Segunda lei de Fick

$$\frac{\partial M(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M(\vec{r}, t)}{\partial r^2}$$



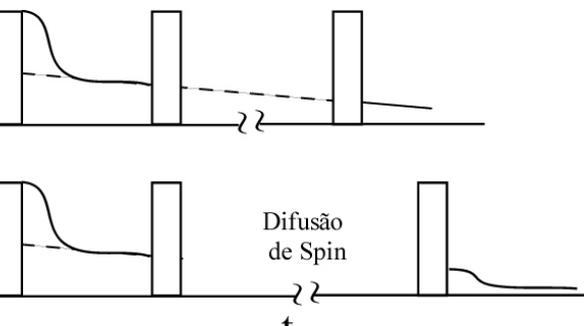
Espectro de RMN

M = Móvel
R = Rígido

—————>
 t_m

Caso unidimensional; $d_i=0$; $D_m=D_r=cte$

$$\frac{\partial M(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \{D(\vec{r}) \nabla M(\vec{r}, t)\} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial}{\partial x} M(x, t) \right\}$$

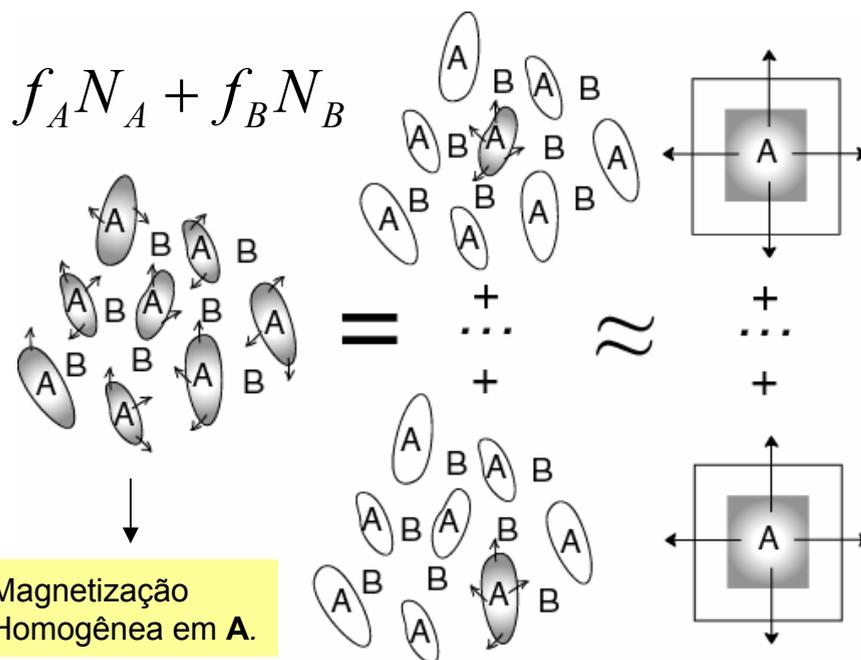


Experimento Goldman-Shen

Condições para haver Difusão

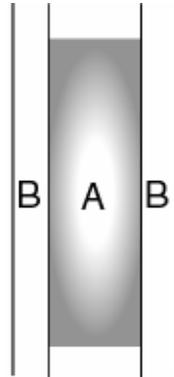
- 1 – Tem que haver alta densidade de prótons;
- 2 – Todos os spins tem um acoplamento dipolar residual devido ao movimento restrito;
- 3 - Deve possuir fases;
- 4 - uma fase rígida e outra móvel

Exemplo de Difusividade



Modelo de dimensionalidade

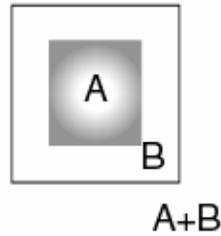
Unidimensional



$$\epsilon = 1$$

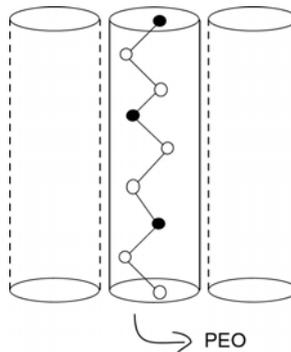
Modelo Lamelar.

bidimensional

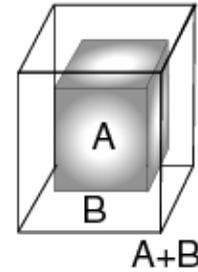


$$\epsilon = 2$$

Modelo Cilindrico



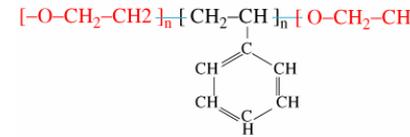
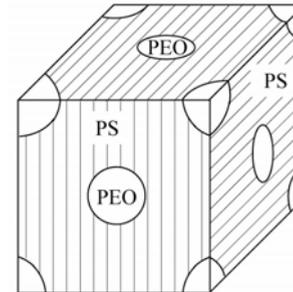
tridimensional



$$\epsilon = 3$$

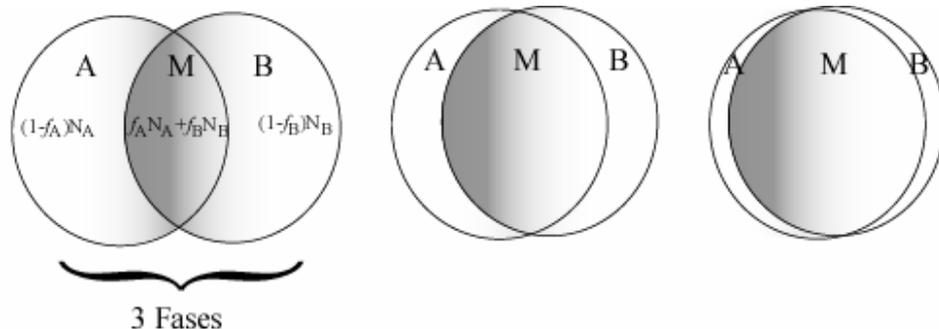
Modelo cúbico ou esfera

Modelo estrutural



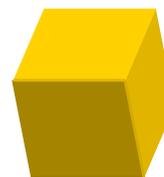
Depois das condições...

Depois de possuir estas condições, os spins individuais mudam de energia com cada outro através da conservação de energia da transição flip-flop do Hamiltoniano Dipolar.



$$(1 - f_i) N_i \rightarrow \text{Moles}$$

↓
Fração remanescente

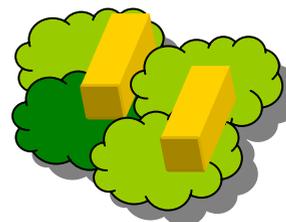
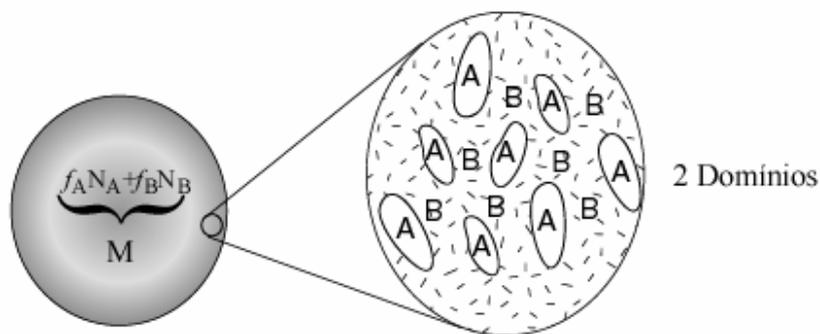


Cristalino



Amorfo

Homogeneo



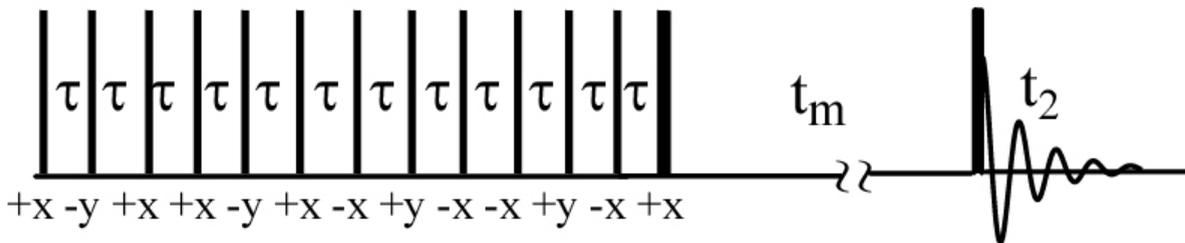
Heterogêneo

Sequência de Spin Diffusion

Molnar *macromolecules et. al.* 2000

•Estes pulsos podem ter valores entre 10 a 50 μs

n ciclos τ : 10 a 50 μs



10 μs \longrightarrow

20 μs \longrightarrow

30 μs \longrightarrow

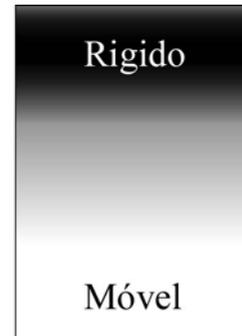
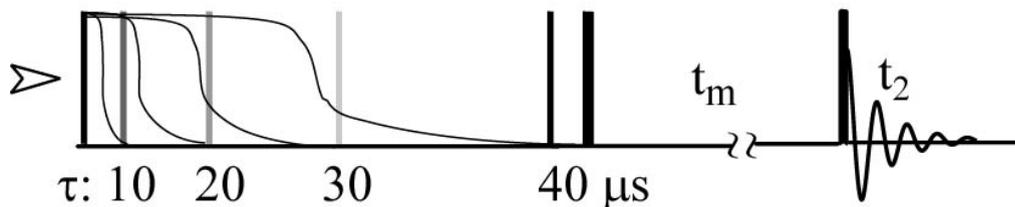


Figura : experimento de spin diffusion. Esta seqüência de pulso envolve aplicação de filtro dipolar para selecionar a fase móvel.

•O trem de pulsos é utilizado neste experimento como filtro, para que selecione somente a parte móvel do sistema em estudo.

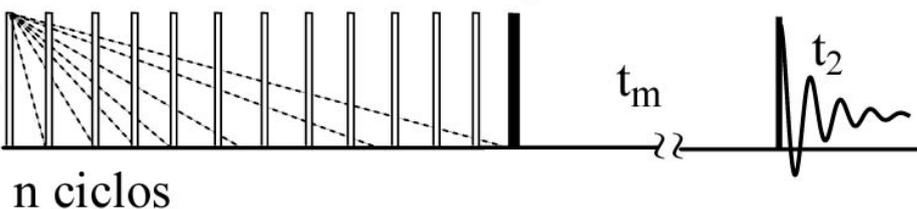
n τ Molnar *et. al. Macromolecules* 2000



•Este experimento é classificado também como um experimento de *Exchange*.

Experimentos: $E(\tau_d, t_m) \times t_m$: Tamanho de domínio/interface e coeficiente de difusão.

$E(\tau_d, t_m) \times \tau_d$: Seleção do domínio



Spieß *et. al. Acta Polym.* 1998

Mellinger *et. al.* 1999

Dependência do Coeficiente de Difusão com T_2

Aqui nós derivamos uma expressão para D em termos do parametro de relaxação e “obtemos o comprimento da Difusão o qual pode ser relacionado com o espaçamento interdomínios ou mesmo interface”.

$$D(r_{ij}) = W(r_{ij})r_{ij}^2 / 6 \quad (1)$$

Onde $W(r_{ij})$ é a probabilidade de um spin flipar (flip-flop) para dois spin adjacentes. E se $\omega_0\tau_c \gg 1$. Então Kalk e Brendson mostra que:

$$W(r_{ij}) = 2 / 9T_2(r_{ij}) \quad T_2 = \text{spin} - \text{spin} \quad (2)$$

A dependencia de T_2 com r pode ser explícito como:

$$\frac{1}{T_2(r_{ij})} = \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (3)$$

Onde C é uma constante que depende do número quantico de spin e razão magnétogírica do núcleo. Combinando (1), (2) e (3) nós conseguimos

$$D(r_{ij}) = \frac{C}{6r_{ij}^4} \quad (4)$$

Dependência do Coeficiente ...

Tendo obtido (4) pode ser integrado em todo espaço, onde a integral inicia em $2r_0$, on r_0 é o raio do átomo de hidrogenio até o infinito. O resultado é

$$D = \frac{\pi\rho C}{3r_0} \quad (5)$$

Onde ρ é a densidade de spins, que assumida como uniforme e isotrópic. E para avaliar os parametros ρ e C a mesma integral é realizada em (3) e obtemos

$$\frac{1}{T_2(r_{ij})} = \frac{\pi\rho C}{6r_{ij}^3} \quad (6)$$

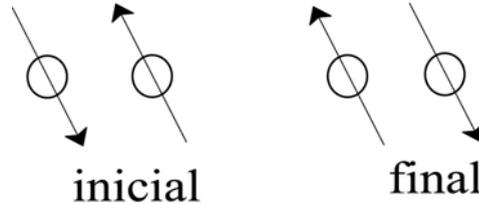
Substituindo (6) em (5) obtemos então

$$D = \frac{2r_0}{T_2} \quad (7)$$

Este resultado suporta/assume que a difusão de spin da fase móvel com T_2 longo tem uma difusão lenta. E que a difusão de spin em uma fase rígida com T_2 curto.

Curiosidades ao medir Difusão de spins

A contribuição para o Hamiltoniano dipolar do sistema exprime-se por um termo denominado de flip-flop.



Dá-se a permuta mútua de estados de spin entre núcleos próximos.

O coeficiente de difusão de spin pode calcular-se a partir de

$$D = \frac{0,13r^2}{T_2} \quad (\text{Cheung e Gerstein 1981 e Newman 1992}) \quad (1)$$

r – raio de van der Waals (para o H = $1,17 \times 10^{-10}$ m)

A distância L para a qual a difusão de spin é eficaz durante o tempo em que ocorre a relaxação T_1

$$L = (6DT_1)^{1/2} \quad (2)$$

Para um polímero considera-se o valor típico $D = 9,7 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{S}^{-1}$ (Newman 1992)

Para valores de T_1 :

T_1	L (nm)
100 ms	20
1 s	100

Com base neste mecanismo tem sido feito muitos estudos sobre a miscibilidade de misturas poliméricas. Assim, dados dois polímeros A e B:

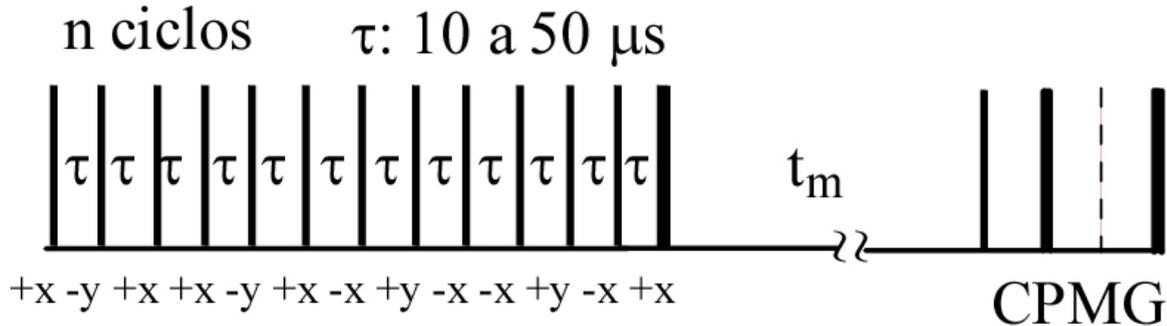
-Se T_{1A} e T_{1B} forem diferentes e obtivermos um único T_{1M} para a mistura:

Polímeros miscíveis na escala de 100 nm.

Se $T_{1\rho A}$ e $T_{1\rho B}$ forem diferentes e obtivermos um único $T_{1\rho M}$ para a mistura:

Polímeros miscíveis na escala de 20 nm.

Método para medir T_2



O trem de pulsos é utilizado também neste experimento como filtro, para que selecione obtenha somente T_2 da parte móvel do sistema em estudo.

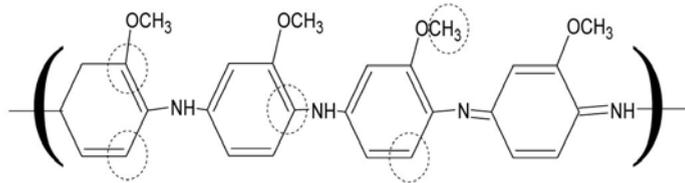
Por que medir T_2 ?

1. Se mede T_2 devido a mobilidade;
2. A constante de difusão pode ser medida em função de T_2 ;
3. T_2 define a largura de linha;
4. O processo de flip-flop se dá por T_2 ;
5. T_2 é maior para a fase móvel e menor para fase rígida;
6. T_2 da região cristalina decai a zero no processo seleção.

Amostras

Razões de Mistura POMA/PEO: (1:1), (1:0.5) E (0.5:1)

POMA - POLI(O-METOXIANILINA)



$T_g \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (puro).

PEO - POLI(OXIDO DE ETILENO)



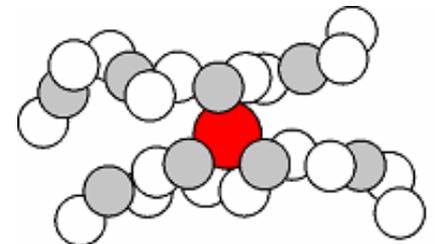
$T_m \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_g \sim -60 \text{ }^\circ\text{C}$ (puro).

Amostra	composição	T_g (móvel) $^\circ\text{C}$	T_g (rígida) $^\circ\text{C}$
POMA/PEO	(1:1)	-	-
POMA/PEO	(1:0.5)	-	-
POMA/PEO	(0.5:1)	-	-

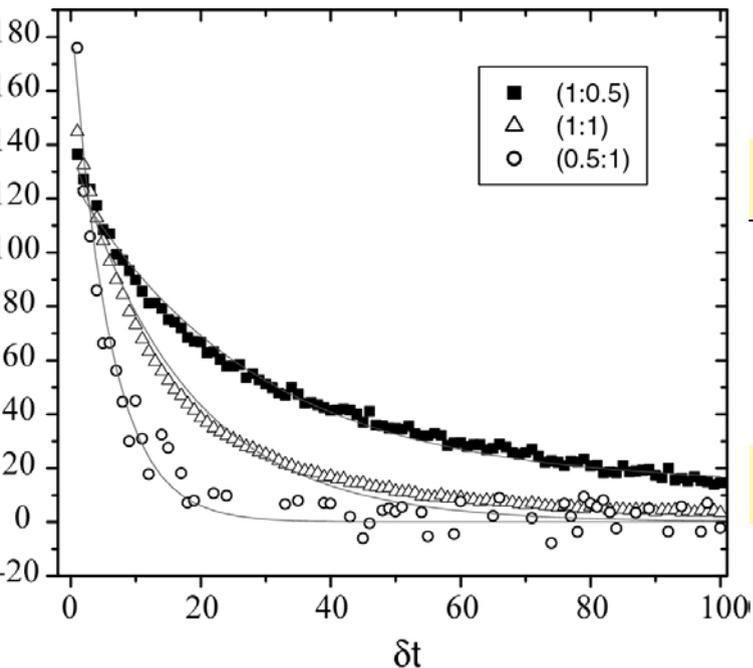
Razão Oxigênio-Lítio: $y = [\text{O}]/[\text{Li}]$.

$T_g \sim -20 \text{ }^\circ\text{C}$ (dopado).



Resultado T_2

O T_2 é obtido a partir da seqüência de pulso CPMG e o seu ajuste pode ser Mono-exponencial ou bi-exponencial, devido a diferente taxas de relaxação de Diferentes grupos químicos da fase móvel do polímero



para T_2 , $0 < (T_2)^{-1} < 1000$ Hz

$$D(T_2^{-1}) = (8,2 \times 10^{-6} \cdot T_2^{-1,5} + 0,007) \text{nm}^2 / \text{ms}$$

para T_2 , $1000 < (T_2)^{-1} < 3500$ Hz

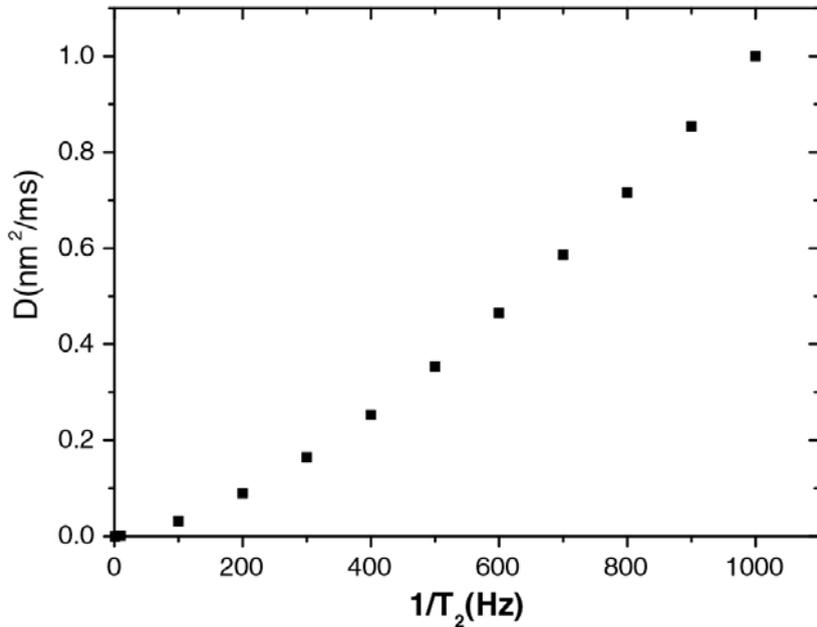
$$D(T_2^{-1}) = (4,4 \times 10^{-4} T_2^{-1,5} + 0,26) \text{nm}^2 / \text{ms}$$

Figura: resultado do experimento CPMG com filtro dipolar .

Situações do coeficiente de Difusão

Nesta situação temos a variação do coeficiente de difusão devido a variação da temperatura e por isso devemos calbrá-lo para de acordo com T_2 .

$$D(T_2^{-1}) = (8,2 \times 10^{-6} \cdot T_2^{-1,5} + 0,007) \text{nm}^2 / \text{ms}$$



$$D(T_2^{-1}) = (4,4 \times 10^{-4} \cdot T_2^{-1,5} + 0,26) \text{nm}^2 / \text{ms}$$

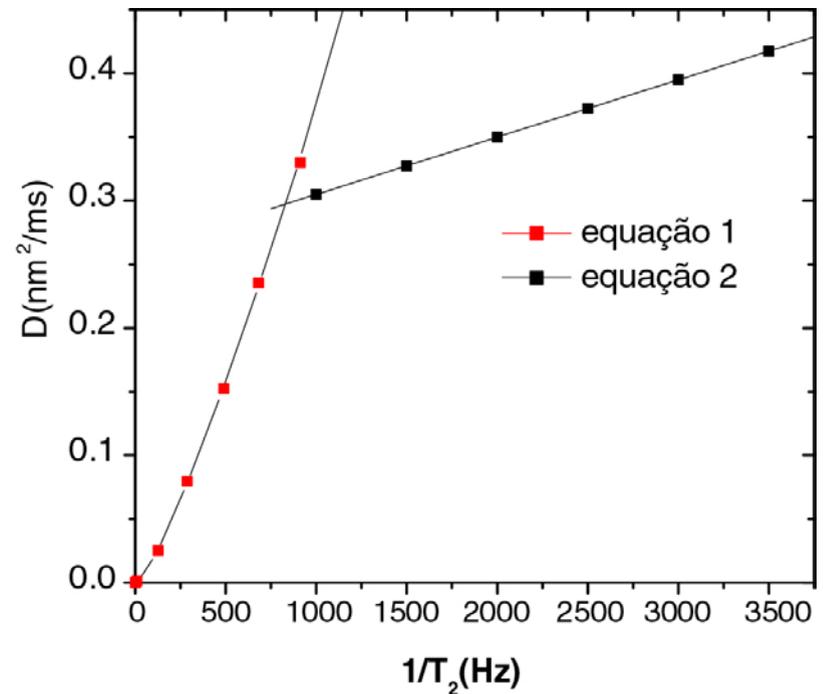
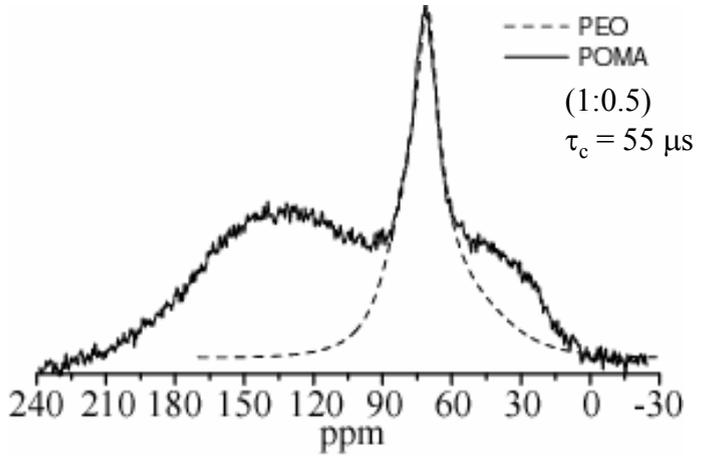
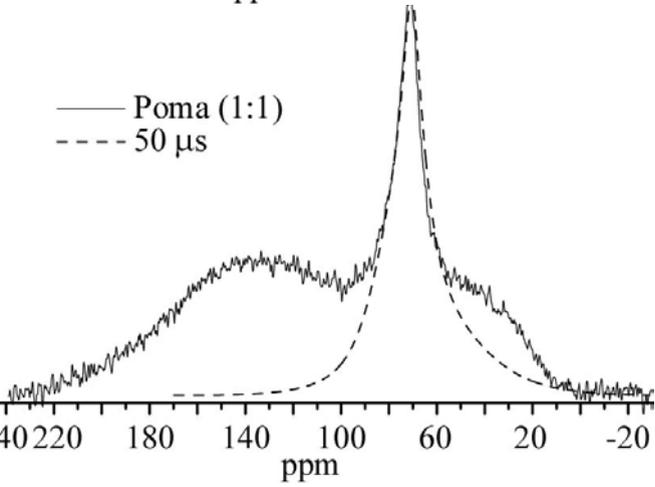
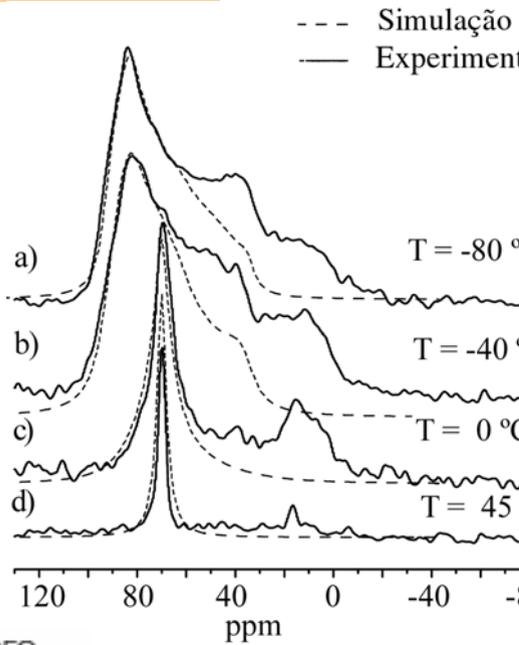
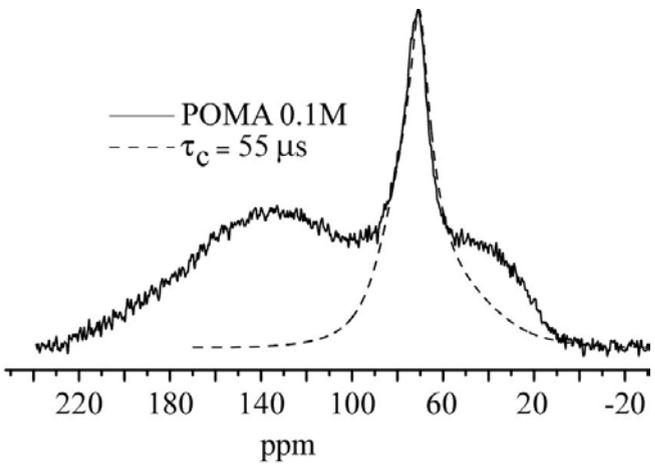
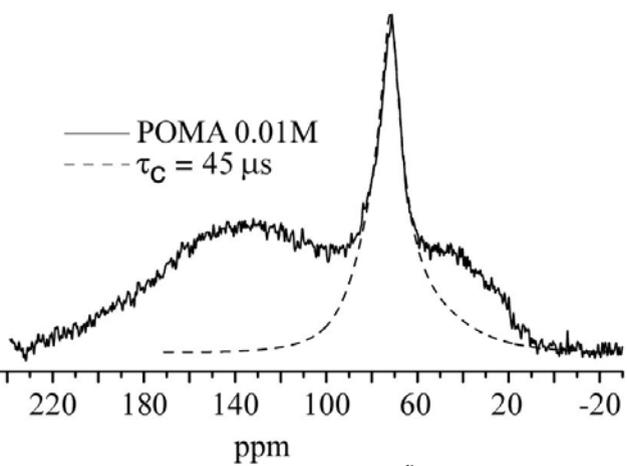


Figura: Dependência do coeficiente de difusão de spin de amostras estudadas por relaxação transversal T_2 . de 0 a 1000 Hz temos todos os pontos bem descritos por uma dependência $D \sim (T_2)^{-1,5}$. para valores de $(T_2)^{-1}$ entre 1000 e 3500 Hz, a de dependência de $D \sim (T_2)^{-1}$.

Versão Exchange 1D

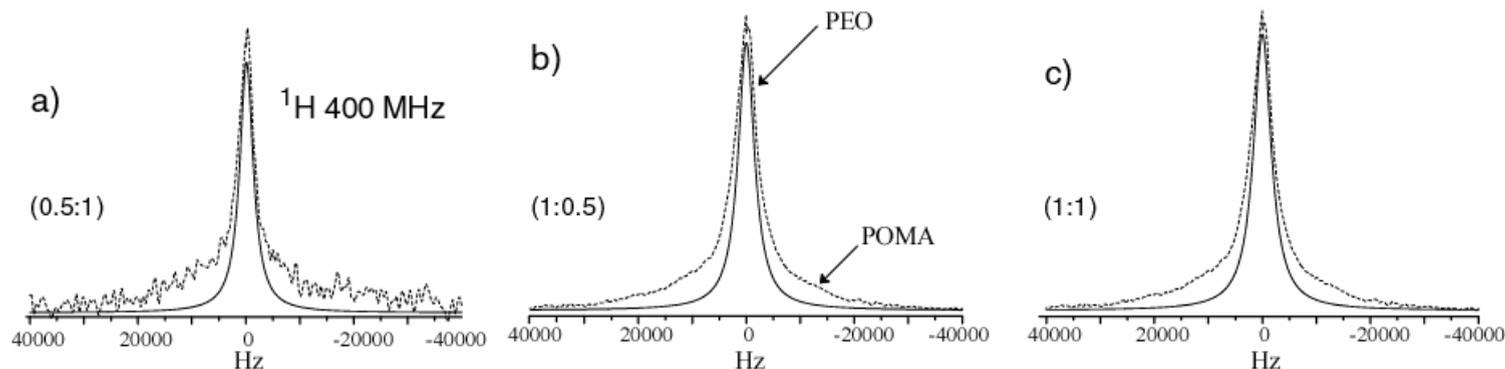
Informações obtidas por *Exchange 1D*: Tempos de correlação - τ_c ;



Simulação do espectro 1D para amostras de POMA/PEO dopada e não dopada. A linha pontilhada é a simulação do espectro 1D correspondente ao PEO. Nestas amostras há três diferentes valores de tempo de correlação obtidos pela Simulação 1D.

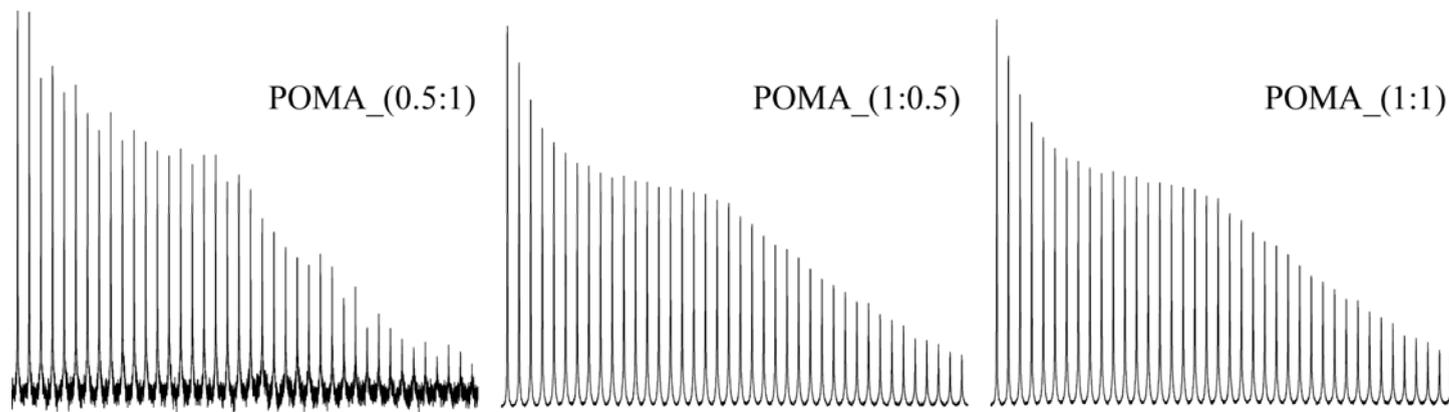
Resultado 1

Ponto de vista **Qualitativo** do experimento Spin Diffusion: fase rígida e fase Móvel.



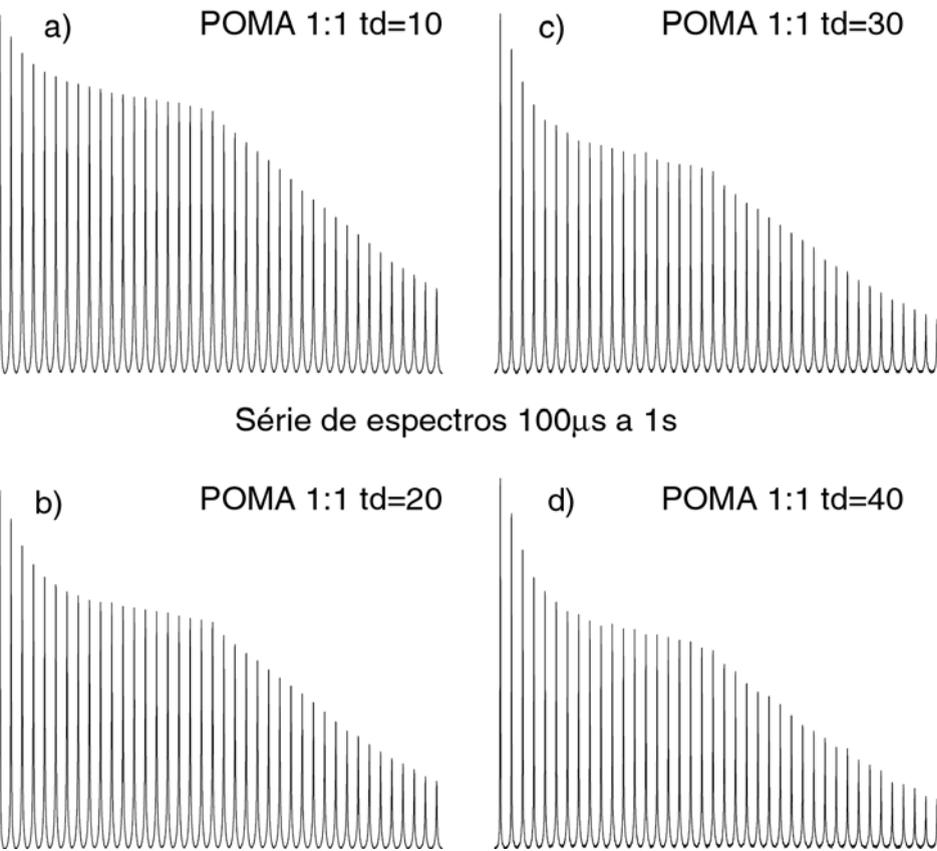
Espectro de RMN ^1H estático das amostras de polímeros POMA/PEO.

Caracteriza a Linha ^1H atribuída a diferentes domínios.

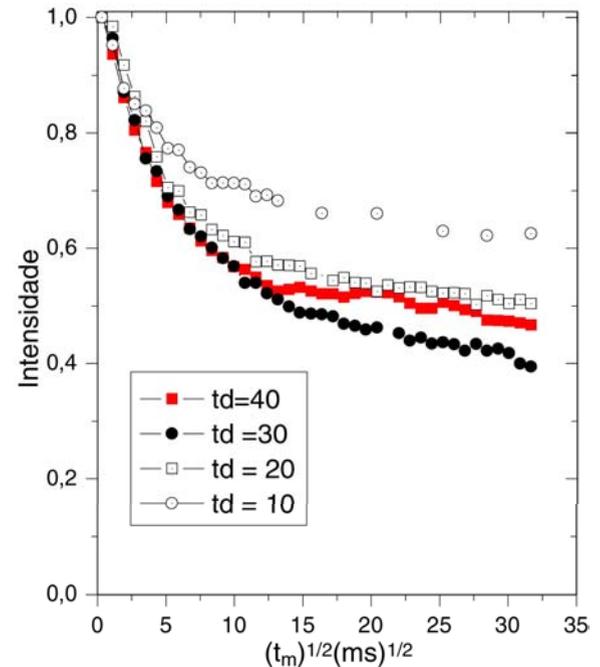


Série de espectro de RMN ^1H estático das amostras de polímeros POMA/PEO.

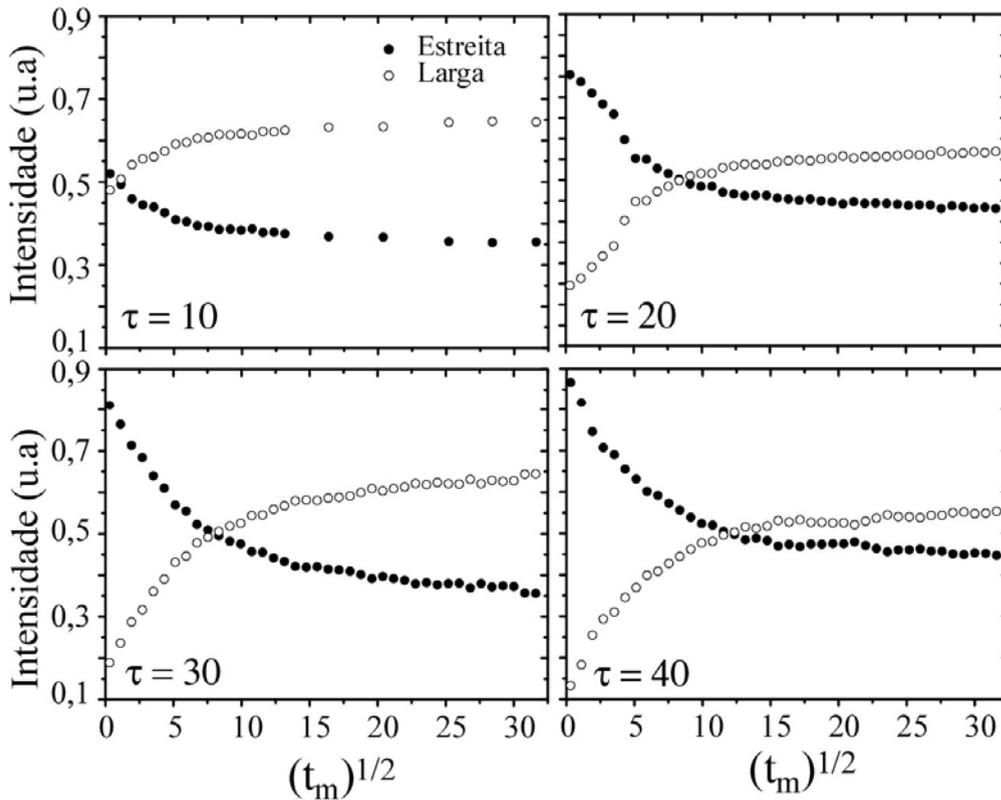
$E(\tau_d, t_m) \times t_m$: Tamanho de domínio
 $E(\tau_d, t_m) \times \tau_d$: Seleção do domínio



Variando o Valor de t_d na sequência de pulso temos como resultado a variação da curva de difusão de spin



Mais resultados

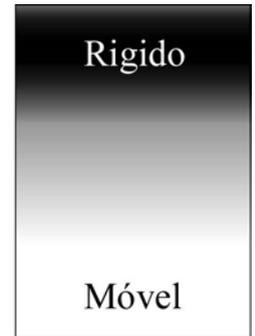


Molnar *macromolecules et. al.* 2000

10 μs \longrightarrow

20 μs \longrightarrow

30 μs \longrightarrow



Rígido

Móvel

Figura: Intensidade versus $(t_m)^{1/2}$, veja que o valor da intensidade é normalizada. A Raiz de t_m está em milissegundos. Para cada par de curvas de difusão de spin foi ajustado um valor de T_d com intuito de averiguar a dependência da curva com o ajuste deste parâmetro.

Amostra	composição	T_d (μs)	$t_m^{1/2}$	$d_{\text{móvel}}$ (nm)	T_2 (μs)
POMA/PEO	(1:1)	40	17,8	27,21	170
POMA/PEO	(1:1)	30	15,98	24,42	170
POMA/PEO	(1:1)	20	12,06	18,43	170
POMA/PEO	(1:1)	10	11,02	16,84	170

Valores de $t_m^{1/2}$

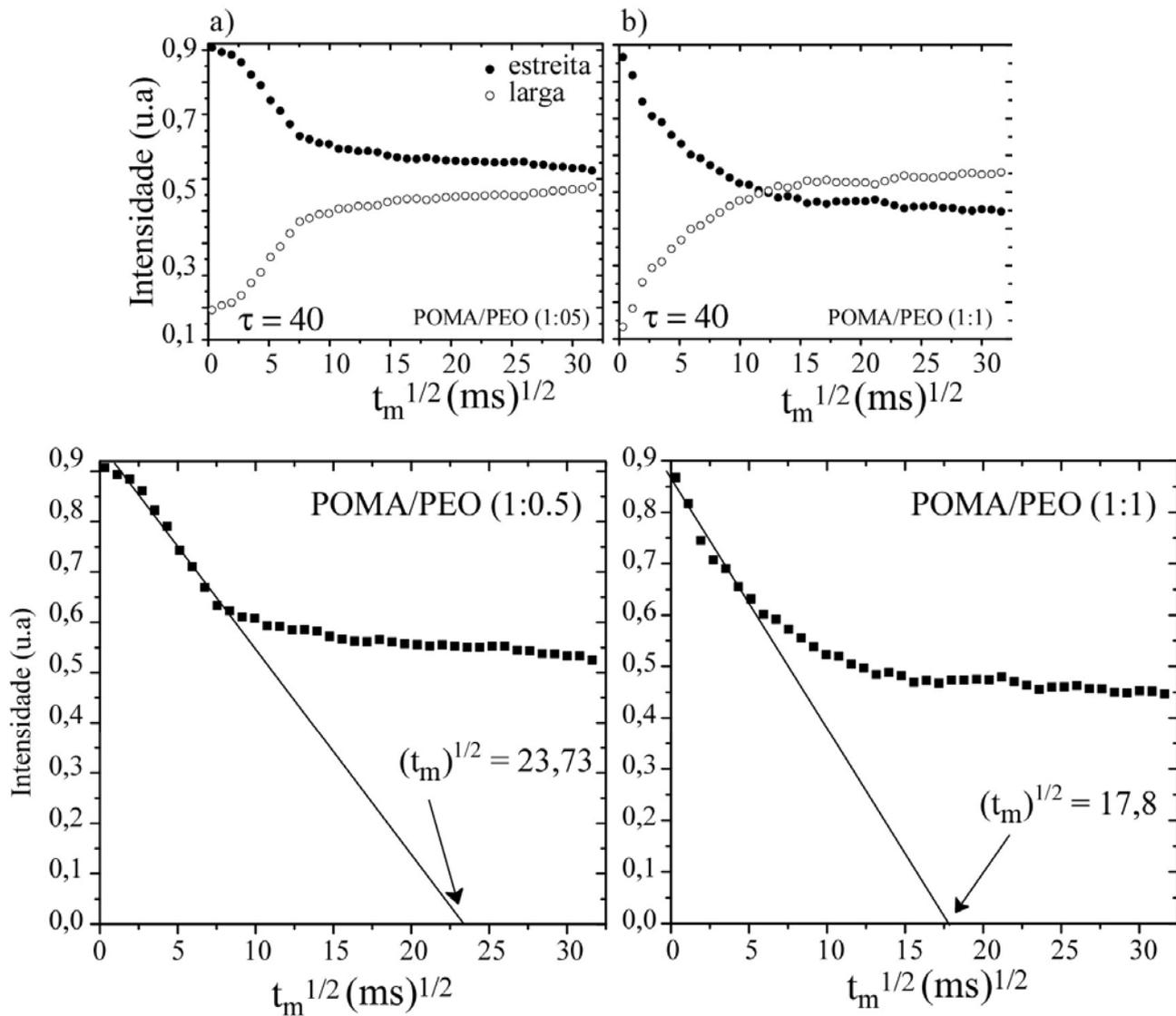


Figura: Curva de Difusão de Spin, normalizada pela intensidade I/I_0 , e gráficoado contra a raiz quadrada do tempo de mistura para as amostras (1:0.5) e (1:1).

Tamanho do domínio

$$D(T_2^{-1}) = (8,2 \times 10^{-6} \cdot T_2^{-1,5} + 0,007) \text{nm}^2 / \text{ms}$$

$$D(T_2^{-1}) = (4,4 \times 10^{-4} \cdot T_2^{-1,5} + 0,26) \text{nm}^2 / \text{ms}$$

Valores de ε

$\varepsilon = \begin{cases} 1 - \text{Lamelar} \\ 2 - \text{Cilindrico} \\ 3 - \text{Esfera} \end{cases}$

$$\sqrt{D_{eff}} = \frac{\sqrt{D_{móvel} D_{Rígido}}}{\left(\sqrt{D_{móvel}} + \sqrt{D_{Rígido}} \right) / 2}$$

$$d_{móvel} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_{eff} t_m^{s,0}}$$

Tabela : tamanhos de domínios, determinados a partir da curva de difusão de spins

Amostra	quantidade	t_d (μs)	$(T_m)^{1/2}$	$d_{móvel}$ (nm)	T_2 (μs)	$D_{eff}^{1/2}(\text{nm/ms})^{1/2}$
POMA/PEO	(1:1)	40	17,8	24,21	380	0,53
POMA/PEO	(1:0.5)	40	23,73	31,92	580	0,49
POMA/PEO	(0.5:1)	40	21,07	27,95	720	0,48

Prof. Dr. Tito José Bonagamba - IFSC

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo - IFSC

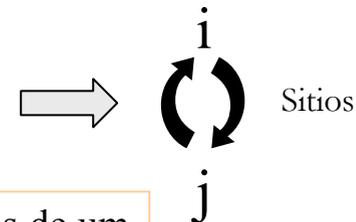
Prof. Dr. Carla Eiras – UFPI

Dr. Gerson Luiz Mantovani - IFSC

Aos colegas do LAB. de RMN do IFSC.

Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear destinadas ao Estudo da Dinâmica Molecular.

***Exchange*: significa ‘Troca’ ou ‘Permuta’**



O princípio do *Exchange* é a medida da frequência em dois tempos distintos de um dado segmento molecular, de maneira a se detectar a existência de processos dinâmicos lentos (*ms-s*) que podem produzir mudanças na frequência de RMN.

Núcleo estudado por *Exchange* : $^{13}\text{C} - \delta_{\text{CSA}}$ (Tensor de deslocamento química Anisotrópico) - Spin= 1/2

Objetivo é estudar o movimento molecular.

Hz (Dinâmica Lenta)

Informações obtidas por *Exchange* :

- Frações móveis - f_m ;
- Tempos de correlação - τ_c ;
- Amplitudes dos movimentos - $E(t_m, \delta\tau)$.

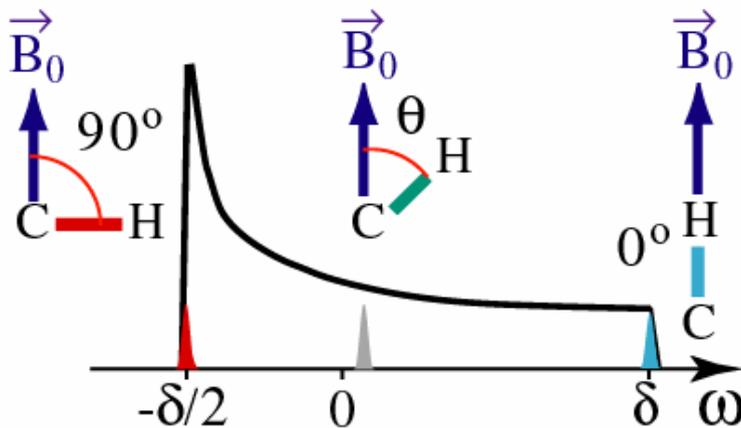
Versão *Exchange*

1D e 2D

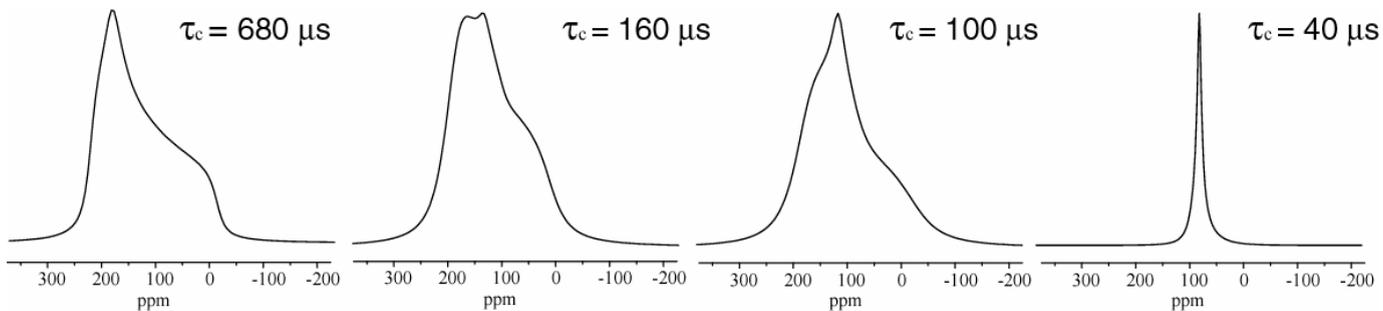
Frequência Deslocamento Químico Anisotrópico

Desvio Químico **ANISOTRÓPICO**

$$\omega_{DQA}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi]$$



Espectro de pó do ^{13}C (grupos C-H)
Distribuição de frequências composta por todas as possíveis orientações entre o grupo C-H e o campo estático B_0 .



Conjunto de espectros simulados para diferentes tempos de correlação do núcleo de ^{13}C .

Considerando todos os sítios moleculares (θ_i, ϕ_i)

$$\frac{dM_i}{dt} = i\Omega(\theta_i, \phi_i)M_i \quad [1] \quad \longrightarrow \quad \frac{d\vec{M}}{dt} = i\tilde{\Omega}(\theta, \phi)\vec{M} \quad \text{com} \quad \vec{M} = \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ M_n \end{pmatrix} \quad e \quad \tilde{\Omega} = \begin{pmatrix} \tilde{\Omega}_1(\theta_1, \phi_1) & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \tilde{\Omega}_2(\theta_2, \phi_2) & \dots & 0 \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \tilde{\Omega}_3(\theta_3, \phi_3) \end{pmatrix} \quad [2]$$

Onde Ω é a matriz das frequências

A Solução da equação [2] é:

$$\vec{M}_i = \vec{M}_i(0)e^{i\tilde{\Omega}t} \quad [3]$$

No caso de movimento molecular:

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = i(\tilde{\Omega} + i\tilde{\Pi})\vec{M}(t) \quad [4]$$

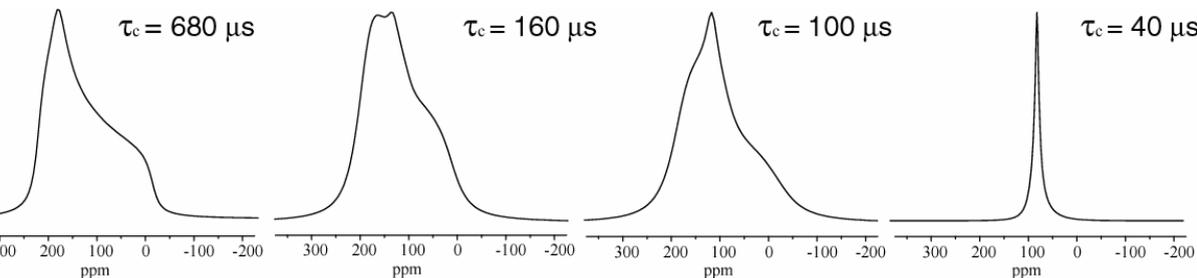
$\tilde{\Pi}$ é a matriz de *Exchange*.

- 1) Deve ser imaginária;
- 2) Elementos diagonais associados;
- 3) Possuir termos não diagonais.

A Solução da equação [4]:

$$\vec{M}_i = \vec{M}_i(0)e^{i(\tilde{\Omega} + i\tilde{\Pi})t} \quad [5]$$

$$\tilde{\Pi} = \begin{pmatrix} -k & k \\ k & -k \end{pmatrix}$$



$$\tilde{\Pi} = \begin{pmatrix} (1-N)k & \dots & -k & -k \\ -k & (1-N)k & \dots & -k \\ \vdots & \dots & \ddots & \vdots \\ -k & -k & \dots & (1-N)k \end{pmatrix}$$

Difusão de Spins em sistemas de POMA/PEO

André Luis Bonfim Bathista e Silva

São Paulo, 2006

Licença:

```
<!--Creative Commons License--><a rel="license"
href="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/"></a><br/>Esta
obra est&#225; licenciada sob uma <a rel="license"
href="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/">Licen&#231;a Creative
Commons</a>.<!--/Creative Commons License--><!-- <rdf:RDF
xmlns="http://web.resource.org/cc/" xmlns:dc="http://purl.org/dc/elements/1.1/"
xmlns:rdf="http://www.w3.org/1999/02/22-rdf-syntax-ns#">
  <Work rdf:about="">
    <license rdf:resource="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/" />
  <dc:type rdf:resource="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" />
</Work>
  <License rdf:about="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/"><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Reproduction"/><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Distribution"/><requires
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Notice"/><requires
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Attribution"/><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/DerivativeWorks"/></License></rdf:RDF>
```

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)