

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

JOÃO EDUARDO DE OLIVEIRA

Estudo da RMN de  $^1\text{H}$  Duplo Quantum no domínio do tempo para aplicações na  
avaliação de intercruzamento de cadeias poliméricas

São Carlos  
2023

JOÃO EDUARDO DE OLIVEIRA

Estudo da RMN de  $^1\text{H}$  Duplo Quantum no domínio do tempo para aplicações na avaliação de intercruzamento de cadeias poliméricas

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo – Instituto de Física de São Carlos.

São Carlos  
2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

## RESUMO

Neste trabalho de conclusão de curso foram realizados estudos básicos sobre princípios de RMN visando o entendimento da técnica de RMN de  $^1\text{H}$  Duplo Quantum no domínio do tempo ( $^1\text{H}$  RMNDQ-DT), amplamente utilizada para avaliação de intercruzamento de cadeias poliméricas orgânicas. Inicialmente, foi desenvolvido um estudo dos princípios quânticos da RMN (Ressonância magnética nuclear), englobando as interações do spin nuclear com campos magnéticos externos (efeito Zeeman nuclear) e internos, com ênfase na interação dipolar magnética, fundamental para a técnica de  $^1\text{H}$  RMNDQ-DT. O formalismo do operador densidade foi utilizado para compreender o efeito de pulsos de radiofrequência nos spins nucleares, a evolução sobre a ação da interação dipolar e a leitura de sinais de RMN. Após isso, abordou-se a descrição do experimento básico de duplo quantum e a aplicação deste no estudo do intercruzamento de cadeias poliméricas. Como ilustração do funcionamento da técnica, esta foi aplicada para comparar as estruturas de ligações cruzadas de dois polietilenos: Polietileno entrecruzado (XLPE – do inglês Cross-linked polyethylene) e Polietileno de alta densidade (HDPE – do inglês High-density polyethylene). Posteriormente, como uma aplicação, a técnica também foi utilizada no estudo de reticulações não uniformes numa amostra de XLPE de um duto polimérico.equações.

Palavras-chave: TD-RMN. Coerências de Duplo Quantum. Intercruzamento

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 PRINCÍPIOS DA RMN

Uma das grandezas físicas mais importantes para o presente estudo será o spin, uma vez que sua existência possibilita o acontecimento das interações que serão descritas aqui e que são imprescindíveis não só para a ressonância magnética nuclear (RMN), mas para diversas outras áreas da física. No nosso caso trabalharemos com o spin nuclear, isto é, o spin dos núcleos dos átomos de uma amostra. O núcleo usado será o hidrogênio ( $^1\text{H}$ ).

Uma partícula com spin tem um momento magnético associado à ela. É possível relacionar o operador momento magnético ( $\mu$ ) gerado com o operador de momento angular da partícula ( $I$ ) da seguinte forma [2,3]:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (1)$$

Ao colocarmos uma partícula com momento magnético imersa num campo magnético constante (que chamaremos de  $B_0$ ), ocorre uma interação denominada de “Interação Zeeman Nuclear”. Essa interação possui um Hamiltoniano na forma (tomando o campo como  $\mathbf{B} = B_0 \hat{z}$ ) [2,3]:

$$H_z = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \hbar B_0 I_z = -\hbar \omega_0 I_z \quad (2)$$

Onde  $\omega_0$  é uma frequência angular que chamamos de frequência de Larmor. Nesse cenário o operador Hamiltoniano só possui dois autoestados de energia (uma vez que estamos nos tratando do núcleo de  $^1\text{H}$ , que possui spin  $1/2$ ). Tais estados são dados pelos autovetores do operador  $I_z$  ( $1/2$  e  $-1/2$ ), que estão ilustradas na figura (1).

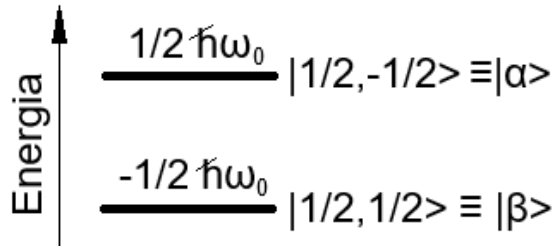


Figura 1: Representação dos níveis de energia da interação Zeeman

Dessa forma é possível estudar o comportamento de um único spin sob não só a interação Zeeman, mas também sob as outras interações que serão descritas aqui. No entanto é preciso considerar que, se tratando de grandes quantidades de spins, não podemos mais descrever o sistema olhando apenas para as funções de estado dos spins em particular. Precisamos agora descrevê-lo por um objeto matemático que nos permita trabalhar com ensembles. Para esse fim será utilizado o operador que chamamos de “Operador densidade”, que, assim como a função de estado, contém toda a informação contida em um sistema quântico, mas pode também levar em conta o caráter estatístico do sistema.

O operador densidade é definido de forma a levar em conta as médias estatísticas e quânticas do cenário em questão. Podemos escrevê-lo como [1-3]:

$$\rho = \sum_{i,j=1}^N \overline{c_i c_j^*} |\psi_i\rangle \langle \psi_j| \quad (3)$$

Onde  $c_i$  e  $c_j$  são os coeficientes da expansão do vetor de estado  $|\psi\rangle$  em termos dos vetores da base  $|\psi_i\rangle$  e  $|\psi_j\rangle$ , respectivamente. O termo  $\overline{c_i c_j^*}$  é uma média estatística para toda a amostra do produto destes coeficientes.

O traço do produto do operador densidade com qualquer outro operador representa a média estatística do observável associado a esse operador. Isso acontece porque a soma dos elementos da diagonal principal é uma soma das médias dos módulos quadrados dos coeficientes das funções de estado (que são as denominadas “populações” de cada estado). Somando populações normalizadas temos então a média estatística da grandeza [2,3]:

$$\langle \overline{A} \rangle = \text{Tr} \{ \rho A \} \quad (4)$$

Para um exemplo de um sistema de 1 e 2 spins, respectivamente, a matriz associada ao operador densidade será:

$$\text{1 Spin: } \begin{pmatrix} \overline{|c_1|^2} & \overline{c_1 c_2^*} \\ \overline{c_2 c_1^*} & \overline{|c_2|^2} \end{pmatrix} \quad ; \quad \text{2 Spins: } \begin{pmatrix} \overline{|c_1|^2} & \overline{c_1 c_2^*} & \overline{c_1 c_3^*} & \overline{c_1 c_4^*} \\ \overline{c_2 c_1^*} & \overline{|c_2|^2} & \overline{c_2 c_3^*} & \overline{c_2 c_4^*} \\ \overline{c_3 c_1^*} & \overline{c_3 c_2^*} & \overline{|c_3|^2} & \overline{c_3 c_4^*} \\ \overline{c_4 c_1^*} & \overline{c_4 c_2^*} & \overline{c_4 c_3^*} & \overline{|c_4|^2} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Os termos na diagonal principal são, como dito anteriormente, as chamadas populações. Os termos fora da diagonal principal são as “coerências” [2,3], que representam basicamente probabilidades de transição entre os estados. As coerências são nomeadas de acordo com a variação no número quântico magnético associada à transição. O elemento  $\overline{c_1 c_2^*}$  da matriz para 1 spin da expressão (5), por exemplo, apresenta uma diferença de  $\pm 1$  no número quântico magnético dos estados  $|1/2, -1/2\rangle$  e  $|1/2, 1/2\rangle$ , por isso ele é chamado de “coerência de Single-Quantum”. Já elemento  $\overline{c_1 c_4^*}$  da matriz para 2 spins da expressão (5) apresenta uma diferença de  $\pm 2$ , sendo chamado de “coerência de Duplo-Quantum”. A nomenclatura segue esta lógica para coerências de ordem maior que podem ser encontradas em matrizes densidade envolvendo mais spins, de modo geral em um sistema de n spins  $1/2$  existirão coerências até n-Quantum.

A evolução temporal do operador densidade é dada através da equação de Liouville-Von Neumann, que pode ser obtida da equação de Schrodinger [2,3]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] \quad (6)$$

Onde  $H$  é o Hamiltoniano do sistema. Vemos que, se o operador densidade comuta com o Hamiltoniano, ele é então constante no tempo. Caso o operador densidade não comute com o Hamiltoniano, o resultado (para um Hamiltoniano independente do tempo) será [2,3]:

$$\rho(t) = e^{-iHt/\hbar} \rho(0) e^{iHt/\hbar} = U \rho(0) U^\dagger \quad (7)$$

Com  $U = e^{-iHt/\hbar}$  sendo o chamado “Operador de evolução temporal” ou “Propagador”.

Para considerarmos a evolução do sistema através de vários Hamiltonianos diferentes, escrevemos então o propagador como sendo (Desde que os Hamiltonianos sejam constantes na fração de tempo que estão sendo considerados):

$$U = e^{-iH_n t_n / \hbar} \dots e^{-iH_2 t_2 / \hbar} e^{-iH_1 t_1 / \hbar} \quad (8)$$

A fim de compreendermos o cenário no qual trabalharemos em ressonância, vamos considerar a amostra no equilíbrio térmico. O operador densidade em função do Hamiltoniano  $H$  será então descrito pela distribuição de Boltzmann-Gibbs [2,3]:

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-H/k_B T}}{\sum_m e^{-E_m/k_B T}} = \frac{1}{Z} e^{-H/k_B T} = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{-E_1/k_B T} & 0 & \dots \\ 0 & e^{-E_2/k_B T} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (9)$$

Onde  $E_m$  são as autoenergias do sistema, e  $Z$  é a função partição do mesmo. Para o caso da interação Zeeman, usando a base de autovetores de  $I_z$ , as populações em equilíbrio térmico serão escritas como [2,3]:

$$[\rho_{eq}]_{m,m} = \frac{e^{m\hbar\omega_0/k_B T}}{\sum_{s=-I}^I e^{s\hbar\omega_0/k_B T}} \quad (10)$$

A equação (10) pode ser simplificada se considerarmos os valores numéricos para as suas exponenciais:

$$\frac{m\hbar\omega_0}{k_B T} = \frac{m\hbar\gamma B_0}{k_B T} \approx \frac{(1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (2.6 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}) \cdot (1 \text{ T})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot \text{Temperatura}(\text{K})} \approx \frac{10^{-3}}{\text{Temperatura}(\text{K})} \quad (11)$$

Vemos então que para a temperatura ambiente de  $T \approx 300 \text{ K}$  (Normalmente perto da qual onde fazemos os experimentos de RMN) o expoente fica muito pequeno (da ordem de  $10^{-5}$ ), o

que nos permite simplificar a exponencial para seu termo de primeira ordem em série de Taylor, como feito na equação (12). Dizemos que as temperaturas para as quais essa aproximação é aceitável estão no “Regime de altas temperaturas”.

$$\exp\left[\frac{m\hbar\omega_0}{k_B T}\right] \approx 1 + \frac{m\hbar\omega_0}{k_B T} ; \quad \sum_{s=-I}^I \exp\frac{s\hbar\omega_0}{k_B T} \approx 2I+1 \quad (12)$$

O operador densidade e suas populações no equilíbrio térmico e no regime de altas temperaturas serão dados por, respectivamente[2,3]:

$$\rho_{eq} = \left(\frac{1}{2I+1}\right) \left[ \mathbf{1} + \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) I_z \right] ; \quad [\rho_{eq}]_{mm} = \frac{1}{2I+1} \left[ \mathbf{1} + \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) m \right] ; [\rho_{eq}]_{mn(m \neq n)} = 0 \quad (13)$$

É possível ver que, para o equilíbrio, existem populações que são constantes para todos os níveis de energia. Isso sugere que a matriz densidade pode ser escrita da forma

$\rho_{eq} = \frac{1}{2I+1} (\mathbf{1} + \varepsilon \Delta\rho_{eq})$  , com  $\varepsilon = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$  . Onde  $\Delta\rho_{eq}$  é a perturbação nas populações causada pela aplicação do campo magnético  $B_0$  . Note que, partindo do equilíbrio, a ação de um operador de evolução unitário nos fornecerá:

$$U \rho_{eq} U^\dagger = \frac{1}{2I+1} (U U^\dagger + \varepsilon U \Delta\rho_{eq} U^\dagger) = \frac{1}{2I+1} (\mathbf{1} + \varepsilon U \Delta\rho_{eq} U^\dagger) \quad (14)$$

Ou seja, o termo do operador densidade proporcional à identidade permanece inalterado. Para o âmbito da RMN a grandeza com a qual trabalharemos será a magnetização, por isso é relevante a utilização o operador densidade para calculá-la :

$$M_{x,y,z} = Tr(\rho \mu_{x,y,z}) = \gamma \hbar Tr(\rho I_{x,y,z}) = \frac{1}{2I+1} [Tr(I_{x,y,z}) + \varepsilon Tr(\Delta\rho_{eq} I_{x,y,z})] = \frac{1}{2I+1} Tr(\Delta\rho_{eq} I_{x,y,z}) \quad (15)$$

Como os operadores de momento angular sempre tem traço nulo, o termo da matriz densidade proporcional à identidade não contribuirá para a magnetização. Esses fatos destacados acima justificam trabalharmos apenas com o termo da perturbação da matriz densidade ( $\varepsilon \Delta\rho_{eq}$  ). Desta forma, sempre que for feito uso do operador densidade ( $\rho$ ) estaremos, à rigor, nos referindo na verdade a  $\varepsilon \Delta\rho_{eq}$  (Como geralmente ocorre com trabalhos na área de RMN). Com isso, o



operador densidade será dado simplesmente pelo termo proporcional a  $I_z$ , sendo então escrito por  $\rho_{eq} = \varepsilon I_z$ .

Uma magnetização em uma direção arbitrária no estado de equilíbrio térmico será dada por:

$$\mathbf{M}_j = \text{Tr}(\rho \mu) = \text{Tr}(\varepsilon I_z \gamma \omega_0 I_j) = \varepsilon \gamma \omega_0 \text{Tr}(I_z I_j) \quad (16)$$

Logo, no estado de equilíbrio térmico as magnetizações transversais ( $I_j = I_{x,y}$ ) são nulas e somente há magnetizações longitudinais ( $I_z$ ). Imaginemos um cenário hipotético semelhante, mas com  $\rho_{eq}$  proporcional à  $I_x$  ou  $I_y$ . É possível ver que a equação (16) correspondente nos diria haver apenas magnetização em  $x$  e em  $y$ , respectivamente. Isso mostra que sempre que obtivermos o valor do operador densidade proporcional a um operador de momento angular, o operador pode ser interpretado como magnetização naquele estado.

A manipulação da magnetização da amostra em RMN se dá através da aplicação do que chamamos de “Pulsos de Radiofrequência”. Tais pulsos são campos magnéticos perpendiculares a  $B_0$  dependentes do tempo dados por [2,3]:

$$\mathbf{B}_{RF}(t) = 2 B_{RF} \cos(\omega_{RF} t) \hat{\phi} \quad (17)$$

Onde  $\hat{\phi}$  é um vetor na direção do pulso aplicado e  $\omega_{RF}$  é a frequência angular do campo. Podemos expandir o cosseno na formula (17) como uma soma de exponenciais complexas, isso resultará em dois campos magnéticos rotativos em dois sentidos opostos. No entanto somente um desses campos entrará em ressonância com o spin de fato (chamado de “campo ressonante”) e o outro se manterá completamente fora da ressonância (chamado de “campo contrarressonante”). Podemos considerar apenas o termo ressonante do campo no Hamiltoniano, que poderá então ser escrito como [2,3]:

$$H_{RF}(t) = -\hbar \gamma B_{RF} I_\phi e^{i\omega_{RF} t} \Rightarrow H = H_Z + H_{RF} \quad (18)$$

Onde  $I_\phi$  é o operador de momento angular na direção do campo aplicado. Para facilitar a descrição do sistema é conveniente considerar o operador densidade, o Hamiltoniano total e a equação de Liouville-Von Neumann (Equação 6) em um referencial girante com frequência igual à frequência do campo magnético aplicado. A transformação do Hamiltoniano, bem como a do operador densidade, pode ser realizada atuando um operador de rotação nestes [2,3]. Desta forma obtém-se um Hamiltoniano girante dado por:

$$H_{eff} = -\hbar(\omega_0 - \omega_{RF}) I_z - \hbar \gamma B_{RF} I_\phi \quad (19)$$

Da equação de Liouville-Von Neumann podemos escrever:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, -\hbar(\omega_0 - \omega_{RF})I_z - \hbar\gamma B_{RF}I_\phi] \quad (20)$$

Onde  $\rho$  agora será o operador densidade no referencial girante. Ao selecionarmos a frequência  $\omega_{RF}$  do campo aplicado como sendo o mais próxima possível da frequência  $\omega_0$  de Larmor, o termo do Hamiltoniano proporcional à  $I_z$  ficará desprezível frente ao outro termo (em geral o offset de frequência conseguido experimentalmente nos permite considerar isso), dessa forma podemos despreza-lo e reduzir a equação para:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \hbar\gamma B_{RF}I_\phi] \quad (21)$$

A solução desta equação é dada por (Equação 7), com um propagador da seguinte forma:

$$U = \exp(-iHt/\hbar) = \exp(-i[\hbar\gamma B_{RF}I_\phi]t/\hbar) = \exp(-i\gamma B_{RF}I_\phi t)$$

Ou seja, obtemos um operador de rotação em torno da direção  $I_\phi$  [2,3]. Isso demonstra o efeito dos pulsos de radiofrequência, que consiste em rotacionar o sistema em torno da direção do campo aplicado. O tempo no argumento da exponencial evidencia que o ângulo de rotação da magnetização está diretamente relacionado à duração temporal do pulso.

## 1.2 INTERAÇÃO DIPOLAR

A interação dipolar entre os núcleos é, como o próprio nome já diz, nada mais que uma interação entre dipolos. Dado o Hamiltoniano Zeeman de um núcleo isolado (Equação 2), a interação dipolar somará mais termos nesse hamiltoniano, de forma a torná-lo:

$$H_{nuclear} = H_z + H_D \quad (22)$$

Onde  $H_D$  pode ser encontrado considerando a energia de interação clássica entre dois dipolos magnéticos [1]:

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (23)$$

Com  $\mu_1$  e  $\mu_2$  sendo os dois momentos de dipolo magnético, e  $r$  sendo o vetor que vai de um ao outro (vetor internuclear). O Hamiltoniano clássico de dois dipolos interagentes será dado exatamente pela equação acima.

Tomando o equivalente quântico dos momentos magnéticos ( $\mu_1 = \gamma \hbar I_1$  ;  $\mu_2 = \gamma \hbar I_2$  ) [2,3] e sendo os operadores de spin  $I_1$  e  $I_2$  ilustrados na figura (2a) juntamente com o vetor

internuclear  $r$ , Podemos substituir tais relações no Hamiltoniano clássico e encontrar o Hamiltoniano quântico para a interação dipolar ( $H_D$ ):

$$H_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[ \frac{I_1 \cdot I_2}{r^3} - 3 \frac{(I_1 \cdot r)(I_2 \cdot r)}{r^5} \right] \quad (24)$$

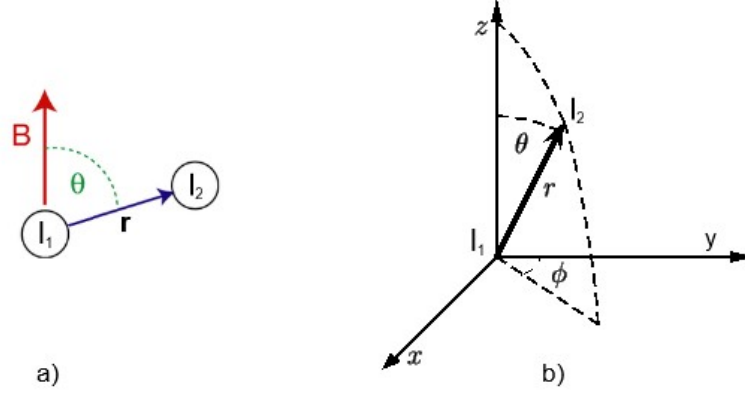


Figura 2: a) Ilustração dos operadores de momento angular e do vetor internuclear na interação dipolar. b) Definição das coordenadas esféricas utilizadas no problema.

A partir do arranjo apresentado na Figura (2b) (lembrando que  $B_0$  está na direção  $\hat{z}$ ) pode ser realizada uma expansão em coordenadas esféricas de  $H_D$  que resulta em uma soma de termos de A a F dependentes das coordenadas. Esses termos são conhecidos como 'Alfabeto dipolar' e podem ser encontrados com mais detalhes na referência [1].

Para trabalharmos no referencial girante, o operador rotação  $\hat{R}_z(\omega_0 t)$  deve ser atuado no Hamiltoniano geral. Os termos de Hamiltoniano Zeeman e alguns termos do Hamiltoniano dipolar não tem dependência azimutal e não serão afetados. Outros termos dipolares tem tal dependência e, ao serem atuados pelo operador rotação, tomam uma dependência também com o tempo (devido ao ângulo de rotação que depende de  $t$ ) de modo que ao tomarmos a média temporal eles se anulam. O Hamiltoniano dipolar no referencial girante então será dado por [1]:

$$\bar{H}_D^{(0)} = -\omega_D \hbar \left[ I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4} (I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+}) \right] = -\omega_D \hbar [A + B] \quad (25)$$

Com  $\omega_D$  sendo a frequência de acoplamento dipolar, definida por:

$$\omega_D \stackrel{\text{def}}{=} \omega_D(\theta) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \gamma_I \gamma_S \hbar \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = 2\pi D \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (26)$$

Com  $A$  e  $B$  definidos por  $A = I_{1+} I_{2-}$  e  $B = \frac{-1}{4} (I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+})$  e com  $D$  sendo a chamada “amplitude de acoplamento dipolar”.

No presente estudo trabalharemos com o acoplamento entre dois núcleos de  $^1\text{H}$ , que é um caso de acoplamento dipolar homonuclear. Para mostrar o efeito da interação dipolar homonuclear no sistema de spins, façamos uma pequena discussão tomando  $\omega_D(\theta)$  como constante, isto é, considerando uma dada distância e orientação angular no espaço.

Podemos ver que  $A$  é diagonal na base de autoestados do Hamiltoniano Zeeman ( $|\alpha\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle$ ), o que implica que  $A$  e  $H_z$  compartilham dos mesmos autovetores. Com isso, se aplicarmos  $A$  em cada um dos estados de  $H_z$  teremos uma variação em suas energias tal que a nova energia do  $j$ -ésimo estado pode ser encontrada através da teoria de perturbação independente do tempo (uma vez que a intensidade da interação dipolar costuma ser bem menor que a da interação Zeeman) da seguinte forma:

$$E_j = E_{j0} + \sum_{i=0}^n \langle \psi_j | H_D | \psi_i \rangle \quad (27)$$

A figura (3a) ilustra as novas energias obtidas pelo efeito do termo  $A$  do Hamiltoniano Dipolar.

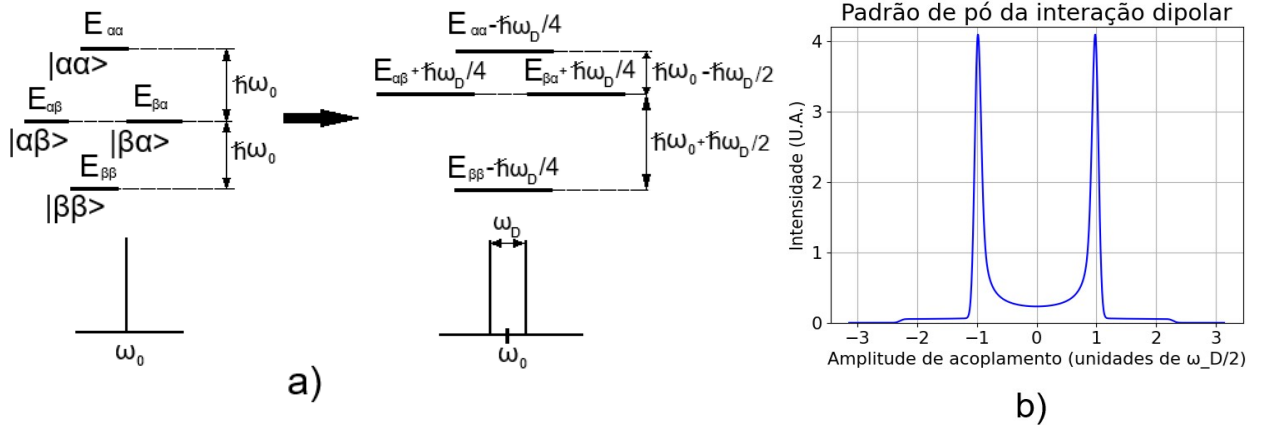


Figura 3: a) Representação do efeito do termo “A” nos níveis de energia de um par de spins. b) Padrão de pó da interação dipolar.

Agora, considerando uma situação mais realista de um sólido policristalino ou amorfo, os vetores internucleares terão orientações aleatórias. Neste caso, a intensidade associada a cada orientação  $\theta$  é obtida pelo elemento de ângulo sólido considerando os vetores distribuídos na superfície de uma esfera. Dito isto, podemos quantificar a intensidade do sinal ( $S(\omega_D(\theta))$ ) para cada faixa infinitesimal de frequência (em módulo  $|d\omega_D|$ ) igualando ao valor do ângulo sólido ( $P(\theta, \varphi)$ ) para cada faixa infinitesimal de ângulo (em módulo  $|\theta|$ ):

$$S(\omega_D(\theta))|d\omega_D| = P(\theta, \varphi)|d\theta| \Rightarrow S(\omega(\theta)) = P(\theta, \varphi) \frac{d\omega_D}{d\theta} \quad (28)$$

Sabendo da relação de  $\omega_D$  com  $\theta$  (Equação 26) e do valor do ângulo sólido em função de  $\theta$  ( $\propto \sin(\theta)$  para coordenadas esféricas) podemos efetuar o cálculo da equação (28) e obter o padrão que, a menos de constantes multiplicativas, será (no domínio  $\theta \in [0, 90^\circ[$ )[2]:

$$S(\omega_D(\theta)) \propto \sin \theta / |\sin(\theta) \cos(\theta)| = \frac{1}{|\cos \theta|} \quad (29)$$

Podemos então obter a curva da intensidade do sinal gerada por cada um dos valores de acoplamento dipolar através da equação (29). Há uma intensidade máxima que diverge em  $90^\circ$  e decai até um mínimo em  $0^\circ$ . No entanto, precisamos lembrar que o termo A do acoplamento dipolar realiza uma separação das frequências de ressonância em dois valores, por isso existe um padrão (equação 29) para cada uma das duas novas frequências e o padrão resultante será uma superposição desses dois padrões, resultando no conhecido padrão de Pake (ou padrão de pó) [2].

Como uma ultima consideração, é preciso levar em conta o efeito da relaxação transversal, que faz com que o sinal de um dado spin decaia com o tempo. No domínio da frequência isso pode ser levado em conta considerando que o sinal de cada par de spins não ocorra com uma única frequência, mas com uma distribuição simétrica de frequências em torno da frequência média. Assim podemos considerar esse fenômeno no nosso padrão (equação 29) fazendo a convolução de uma gaussiana com o padrão de pó, o que resultará numa curva com aspecto demonstrado na figura (3b) (Para uma gaussiana com média 0 e desvio padrão 0.05).

O efeito do termo B por sua vez é de misturar os estados  $|\alpha\beta\rangle$  e  $|\beta\alpha\rangle$ , gerando um fenômeno que faz com que a interação não seja somente entre dois spins, mas se estenda a vários (cenário de multi-spin). O espectro resultante será uma soma de espectros do tipo Pake mas com uma distribuição aleatória de frequências dipolares. O resultado é um espectro com formato aproximadamente gaussiano cujo desvio padrão é a frequência dipolar média do sistema, mais informações em [2,3].

Para compreendermos o efeito do acoplamento dipolar no caso da RMN no domínio do tempo, fazemos a transformada inversa de Fourier do sinal obtido. Como os efeitos de cenário de multi-spin produzem uma curva gaussiana, a transformada inversa de fourier resulta no domínio do tempo em um padrão também gaussiano. No entanto, quanto maior a largura da gaussiana no domínio da frequência, menor a largura da gaussiana no domínio do tempo, ou seja, um acoplamento dipolar

maior (que define uma gaussiana mais larga no domínio da frequência) causa um decaimento mais rápido do sinal no domínio do tempo.

Há casos em que algumas (ou todas) as cadeias moleculares de uma amostra possuem alto grau de mobilidade. Se a frequência dos movimentos moleculares for maior que a magnitude do acoplamento dipolar, a aleatoriedade dos movimentos nesses casos fará com que os acoplamentos dipolares entre spins vizinhos sejam promediados a zero na escala de detecção da RMN. No entanto se essas cadeias moleculares possuírem alguns pontos com restrições de mobilidade, há a formação de acoplamentos dipolares entre spins localizados nesses pontos. Assim, observamos um “Acoplamento Dipolar Residual”, cuja amplitude será denotada por  $D_{res}$  pode ser calculada da mesma forma que  $D$  (presente na equação 26), mas a distância  $r$  que deve ser considerada agora será a distância média entre tais pontos de restrição de mobilidade, a denotaremos por  $\bar{R}$ .

### 1.3 EXPERIMENTO DE $^1\text{H}$ de Duplo Quantum no domínio do tempo (1H RMNDQTD)

Uma das características da interação dipolar é que o seu efeito combinado com pulsos de RF devidamente construídos pode gerar coerências de ordem maior que 1. Esse é o caso da sequência conhecida como Baum e Pines [6], ilustrada na figura (4). Ela é composta de dois ciclos onde cada um possui dois pulsos de  $90^\circ$  intercalados por um de  $180^\circ$ . Entre os pulsos o sistema é deixado evoluir sobre a ação da interação dipolar pelos intervalos  $\tau_{DQ}$ . Embora os ciclos sejam idênticos possuem funções diferentes: O primeiro cria as coerências de duplo quantum e o segundo faz a reconversão de suas amplitudes para a magnetização. O ultimo pulso de  $90^\circ$  direciona a magnetização para o plano das bobinas e permite enfim a detecção do sinal.

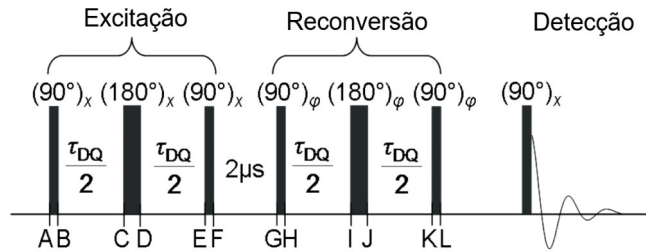


Figura 4: Representação da sequência de Duplo quantum de Baum e Pines [6].

Usaremos os resultados que a referência [7] obteve ao fazer o cálculo do efeito dessa sequência de pulsos num par de spins sob influência do acoplamento dipolar. Tal desenvolvimento

é realizado considerando apenas o termo A do Hamiltoniano (Equação 25), uma vez que somente este tem papel na formação do sinal.

O valor da matriz densidade após o ciclo de excitação (no ponto G da figura 4) é dado por:

$$\rho = (I_{1z} + I_{2z}) \cos\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) - (2I_{1x}I_{2y} + 2I_{1y}I_{2x}) \sin\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) \quad (30)$$

Tomando os valores conhecidos matriciais para os operadores de momento angular e substituindo na expressão acima, temos como resultado:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} 2 \cos\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} 4 \sin\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) \quad (31)$$

É possível observar no segundo termo da equação (31) o aparecimento de valores não nulos nas extremidades da diagonal secundária da matriz densidade, o que evidencia a formação das coerências de duplo quantum (DQ). A sua dependência com  $\omega_D$  demonstra o papel fundamental da interação dipolar em tal resultado, indicando que o valor das coerências zeriaria na ausência de tal interação. O primeiro termo só tem elementos diagonais (fazendo dele uma magnetização longitudinal) e logo representa as populações dos spins. O efeito da aplicação da segunda parte da sequência de pulsos depende da fase  $\varphi$  dos pulsos de  $90^\circ$ . Porém, a combinação de sinais adquiridos com as fases  $\varphi = x, -y, -x, x$ , pode ser feita de modo que a magnetização resultante só dependa dos termos DQ e MQ. Após a aplicação desse procedimento, conhecido como ciclagem de fases no jargão da RMN, é possível escrever o operador densidade associado a cada um dos termos como:

$$\rho_{MQ} = (I_{1y} + I_{2y}) \cos^2\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) ; \quad \rho_{DQ} = (I_{1y} + I_{2y}) \sin^2\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) \quad (32)$$

$$\rho_{MQ} = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} 2 \cos^2\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) ; \quad \rho_{DQ} = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} 2 \sin^2\left(\frac{\omega_D}{2} \tau_{DQ}\right) \quad (33)$$

Onde  $\rho_{DQ}$  e  $\rho_{MQ}$  indicam somente os termos dos operadores densidade correspondentes a magnetização detectável ( $\Delta m = \pm 1$ ) ao final da sequência de pulsos. Note que os sub índices MQ e DQ significam que são oriundos dos termos de DQ e MQ da equação (31).

A dedução cujos resultados culminam nas equações (33) ainda é demasiadamente simples, uma vez que a evolução temporal foi feita considerando-se uma única orientação dos pares de spins em acoplamento dipolar. Para obter uma relação que melhor descreva a curva que será obtida

experimentalmente será preciso considerar as contribuições de todas as orientações. O sinal total pode ser obtido somando as contribuições (dadas pela Equação 33) de cada orientação e fazendo uso do padrão de pó para obter a amplitude de cada frequência, ou seja:

$$I_{MQ} = \sum_{i=0}^N P_i \cos^2\left(\frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ}\right) ; I_{DQ} = \sum_{i=0}^N P_i \sin^2\left(\frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ}\right) \quad (34)$$

Onde  $i$  percorre as frequências de acoplamento dipolar, e  $P_i$  é a intensidade do sinal atribuída a cada uma delas pelo padrão de pó. Foi feita uma abordagem numérica para realizar esta soma, utilizando diversos valores aleatórios para as frequências. As figura (5a) e (5b) mostram o aspecto das curvas para  $N=6$  e  $N=30$  frequências somadas, respectivamente. As curvas foram normalizadas pelo valor de  $I_{MQ}(0)$ .

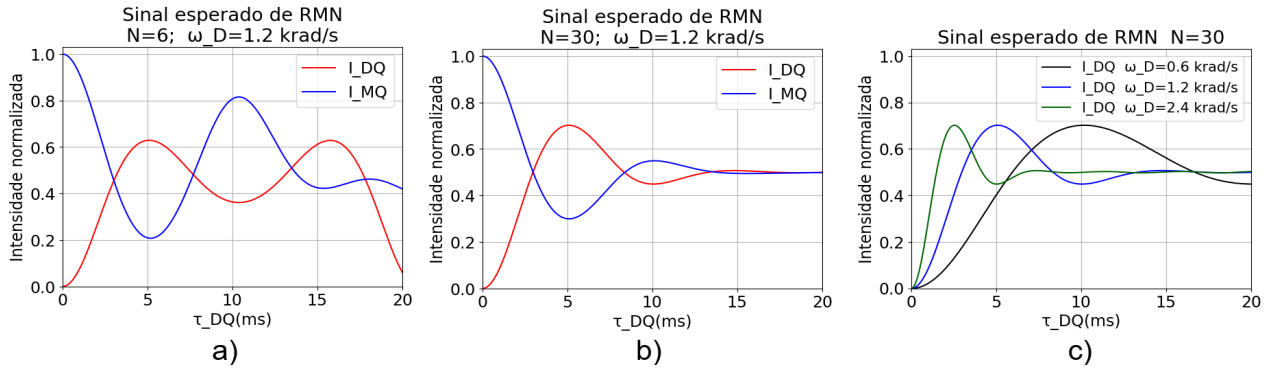


Figura 5: a) Gráfico do sinal obtido para 6 termos somados. b) Gráfico do sinal obtido para 30 termos somados. c) Dependencia do sinal de DQ com a frequência de acoplamento.

Com  $N=30$  termos somados é possível ver que ambos os sinais ( $I_{DQ}$  e  $I_{MQ}$ ) tendem para o valor de 0,5 para tempos longos e estão relacionados com o valor da frequência de acoplamento dipolar, uma vez que sua inclinação inicial aumenta com o aumento de  $\omega_D$  médio, como mostra a figura (5c) para a curva  $I_{DQ}$ .

Para construir um modelo mais realista precisamos considerar a relaxação dos spins, que se dá através de um decaimento exponencial do tipo  $e^{-t/T_2}$  [1-3]. Acrescentando tal decaimento nas fórmulas (34) obtemos:

$$I_{MQ} = e^{-t/T_2} \sum_{i=0}^N P_i \cos^2\left(\frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ}\right) ; I_{DQ} = e^{-t/T_2} \sum_{i=0}^N P_i \sin^2\left(\frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ}\right) \quad (35)$$

Ao observar o gráfico obtido na figura (6a)(para  $T_2=2$  ms), é possível perceber que a curva  $I_{DQ}$  ainda possui a propriedade da inclinação inicial depender da frequência dipolar. Vemos que



a ordenada do ponto de máximo de  $I_{DQ}$  também depende de  $\omega_D$ , o que facilita uma primeira análise visual para comparação de acoplamento dipolar médio entre amostras.

Como último incremento no modelo, vamos considerar uma fração arbitrária da amostra, a qual chamaremos de  $F_m$ , como constituída de cadeias moleculares móveis que não produzem coerências de duplo quantum (as demais cadeias da amostra serão chamadas de  $F_r$ , de modo que  $F_m + F_r = 1$ ). O sinal proveniente das cadeias móveis apenas se deve à relaxação das mesmas, portanto deve decair exponencialmente com um tempo  $T_{2mob}$  de relaxação, resultando num termo  $F_m e^{-t/T_{2mob}}$  a ser acrescentado na curva de MQ. Deste modo obtemos o sinal que conhecemos como “intensidade de referência ( $I_{Ref}$ )”[4,5]:

$$I_{Ref} = F_r e^{-t/T_2} \sum_{i=0}^N P_i \cos^2 \left( \frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ} \right) + F_m e^{-t/T_{2mob}} ; I_{DQ} = F_r e^{-t/T_2} \sum_{i=0}^N P_i \sin^2 \left( \frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ} \right) \quad (36)$$

O gráfico obtido das expressões acima na figura (6b) ( Para  $T_2 = 2ms$  e  $T_{2mob} = 20ms$  ) representa o sinal que esperamos obter em laboratório. Observando-o é possível notar que um aumento na fração de cadeias livres faz a curva de Referência decair mais lentamente e o sinal de Duplo Quantum ser atenuado.

Entretanto, o interesse experimental costuma ser obter a frequência de acoplamento dipolar  $\omega_D$ . Para fazer isso é conveniente que, de posse de um sinal experimental como o da figura (6b), possamos obter curvas como as da figura (5c), isso é interessante porque a inclinação inicial em tais curvas, em especial a de  $I_{DQ}$ , está relacionada com o valor da frequência de acoplamento. Para esse fim apresentaremos um procedimento frequentemente utilizado nessa situação.

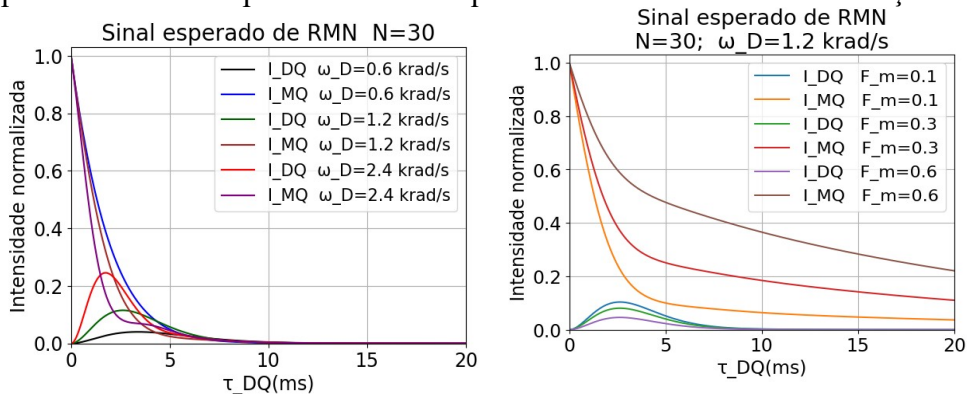


Figura 6: a) Gráfico do sinal esperado de Duplo quantum com relaxação b) Gráfico do sinal esperado de duplo quantum com relaxação e com fração de cadeias móveis.

O primeiro a se fazer é retirar a fração de cadeias móveis, que não contribui no sinal de DQ. Para isso basta realizar um ajuste exponencial na curva que resulta da subtração de  $I_{ref}$  por

$I_{DQ}$  em seus pontos finais (onde as curvas de Duplo e Multi Quantum não teriam sinal significativo) e obter  $F_m$  e  $T_{2mob}$ . Depois, subtrai-se  $F_m e^{-t/T_{2mob}}$  da Referência, obtendo a curva de Multi Quantum.

Ao final, dividimos a curva de Duplo Quantum pela soma dela mesma com a curva de Multi Quantum. O que resultará em uma curva semelhante à da figura (5c), como mostrado abaixo:

$$\frac{I_{DQ}}{I_{DQ} + I_{MQ}} = \frac{e^{-t/T_2} \sum_{i=0}^N P_i \sin^2\left(\frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ}\right)}{e^{-t/T_2} \left[ \sum_{i=0}^N P_i \sin^2\left(\frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ}\right) + \sum_{i=0}^N P_i \cos^2\left(\frac{\omega_D^{(i)}}{2} \tau_{DQ}\right) \right]} = I_{DQ}^{(Norm)} \quad (37)$$

Esse processo é muito utilizado para a obtenção do acoplamento dipolar através de experimentos de Duplo Quantum, sendo proposto por Saalwächter e colaboradores [4].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o experimento foi utilizado um espectrômetro Bruker Minispec. As medidas foram todas realizadas através da sequência Baum e Pines, utilizando os seguintes parâmetros [6]: tempo de pulso: 2,35 $\mu$ s; Recycle Delay = 2s; Incremento de  $2\tau_{DQ}$ : 0,1 ms

As amostras de XLPE e HDPE são amostras obtidas de dutos para transporte de água, que são utilizados em diversas aplicações comerciais. Para o experimento comparativo de DQ foram aquecidas a 150°C antes de realizar o experimento, esperando 10 minutos após a amostra atingir a temperatura para que se tenha uma distribuição homogênea de temperatura. O sinal de RMN obtido para os polímeros nessa temperatura indica que não há componentes sólidos (não é observado decaimento rápido e gaussiano). Assim, nessa temperatura espera-se que as únicas restrições dinâmicas existentes sejam devido a emaranhamento e/ou reticulação das cadeias dos polímeros. Para o caso das amostras do tubo de XLPE foi realizado o mesmo procedimento.

## 3 RESULTADOS

Quando trata-se de fisco-química envolvendo polímeros, é impescindível levar em conta não só a composição química das cadeias e sua movimentação individual no espaço, mas também a interação de umas com as outras. Há um intesse em particular por emaranhamento e

entrecruzamento, que são dois tipos de restrições de mobilidade capazes de afetar diversas propriedades macroscópicas do material. Isso justifica a importância de estudos nessa área para os mais diversos tipos de indústria que trabalham com polímeros.

A figura (7a) ilustra a disposição de cadeias moleculares em um polímero. O primeiro tipo de restrição de mobilidade (ilustrado em amarelo) trata-se de uma restrição que se faz e desfaz aleatoriamente no tempo, a qual chamamos de emaranhamento. O segundo tipo (em azul) se refere a ligações químicas entre as cadeias, que são restrições fixas e podem ser causados tanto propositalmente (para, por exemplo, oferecer rigidez mecânica ao material) quanto naturalmente (podendo inclusive degradar o polímero, a depender da sua utilidade específica). Chamamos tal restrição de entrecruzamento[8].

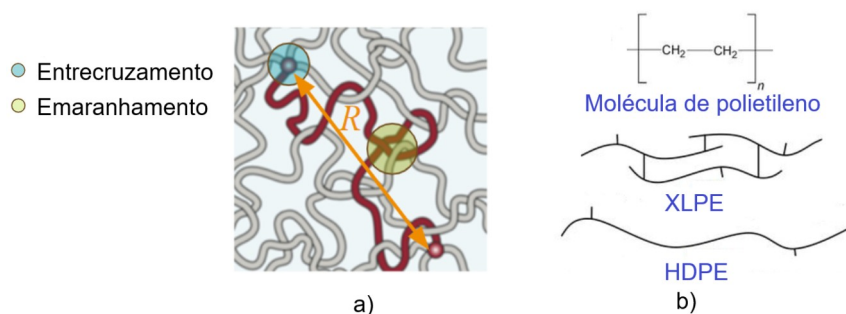


Figura 7: a) Representação de entrecruzamento e emaranhamento de cadeias num polímero. b) Representação da molécula de polietileno e da disposição das cadeias no XLPE e HDPE.

No presente experimento, serão estudados dois polímeros: Polietileno Reticulado (XLPE) e Polietileno de alta densidade (HDPE). Como mostra a figura (7b), ambos os polímeros possuem formulas moleculares idênticas, no entanto o XLPE difere do HDPE por possuir reticularização em suas cadeias, o que faz da comparação entre os sinais das duas amostras um excelente exemplo para ilustrar o funcionamento da sequência de duplo quantum [8]. Para realizar o experimento é necessário aquecer os polímeros até temperaturas superiores à fusão da fase cristalina, a fim de que todas as cadeias se tornem móveis e só haja acoplamentos dipolares residuais ( $D_{res}$ ) na amostra. Sabendo que os acoplamentos são oriundos dos spins nucleares dos pontos com restrição de mobilidade (emaranhamento e entrecruzamento), o  $D_{res}$  será então diretamente proporcional à densidade de ligação cruzada da amostra, uma vez que é proporcional ao inverso do cubo da distância média entre os spins.

Como uma ilustração do funcionamento da sequência, foi feito o experimento de DQ para as amostras de HDPE e XLPE a 150°C, o sinal obtido se encontra na figura (8a). É possível observar que o XLPE apresenta uma inclinação inicial mais acentuada, o que demonstra sua densidade de ligação cruzada como sendo maior que a do HDPE. Para obter tais dados de maneira mais clara, foi aplicado o procedimento destacado na seção do experimento de DQ para ambos os polímeros.

Por exemplo, para o XLPE, primeiramente subtraímos a curva de referência da curva de Duplo Quantum e obtemos a curva da imagem (8b), onde está também representado o ajuste exponencial feito. Com o uso da Equação (37), obtemos finalmente a curva de duplo quantum livre de outros componentes. O mesmo processamento foi aplicado para o HDPE. As curvas puras de duplo quantum dispostas na figura (8c) são consistentes com o fato do XLPE possuir reticulação química induzida, e logo ter um sinal de Duplo Quantum com uma inclinação inicial maior que aquela presente no gráfico do HDPE. Entretanto, apesar de não possuir entrecruzamento induzido quimicamente, o HDPE possui uma inclinação não nula na figura (8c), indicando a formação de coerências de duplo quantum. Isso acontece porque suas cadeias moleculares são longas e lisas, o que favorece a formação de emaranhamento entre elas e consequentemente contribui no acoplamento dipolar residual médio da amostra.

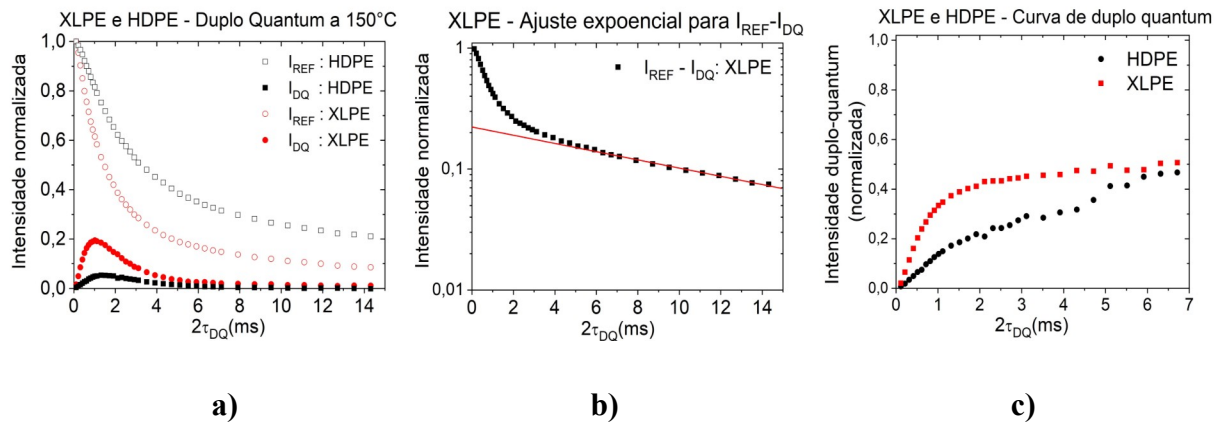


Figura 8: a) Curvas experimentais obtidas de duplo quantum de XLPE e HDPE. b) Ajuste exponencial de frações de cadeias móveis do XLPE. c) Curva de duplo quantum de XLPE e HDPE.

Para ilustrar a sensibilidade do procedimento foi utilizada a própria amostra de XLPE, trata-se de um tubo cilíndrico normalmente usado em tubulações de água. Foi feito um experimento de DQ para diferentes secções radiais da amostra. Tais secções estão identificadas como Interior (parte de dentro do duto), Meio 2 (interna mais próxima ao interior), Meio 1 (interna mais próxima ao exterior) e Exterior (parte externa do duto), como mostra a figura (9a). As amostras eram cilindros de 0.5mm de diâmetro e espessura aproximada de 0.2mm.

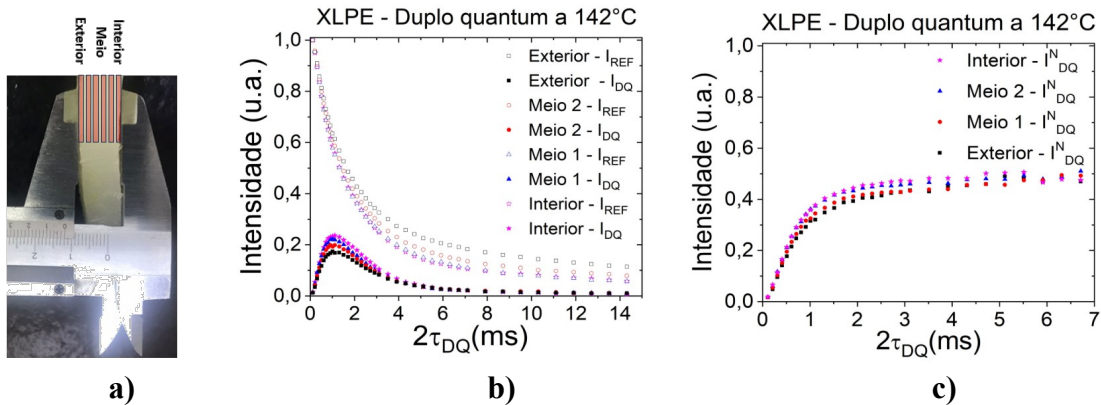


Figura 9: a) Foto da amostra e representação das divisões feitas para o estudo. b) Duplo Quantum de XLPE. c) Curva de duplo quantum de XLPE.

No gráfico da figura (9b) é interessante observar como houve uma alteração gradativa nos sinais obtidos de referência e de Duplo Quantum, demonstrando o poder da técnica em identificar mudanças na reticularização da amostra. Observa-se a diminuição da intensidade de referência para  $\tau_{DQ}$  longos, que está relacionada à diminuição das cadeias com alta mobilidade ao longo do perfil radial das amostras. Além disso, ao aplicar o procedimento (figura 9c), fica claro como o acoplamento dipolar do tubo possui uma dependência com o raio. Uma hipótese para explicar tal fenômeno é que a densidade de ligação cruzada não uniforme pode ser originária do processo de fabricação do tubo. O processo usual de fabricação desses dutos é denominado de extrusão. Nesse processo as partículas dos polímeros são fundidas e então moldadas na forma de duto. No entanto, não é incomum se obter um gradiente radial de temperatura, o que pode tanto afetar a reticulação (entrecruzamento) das cadeias como a quantidade de cadeias livres (com alta mobilidade). Supondo que a temperatura influencia na formação das ligações cruzadas e que ela não é uniforme, mas fica disposta em um gradiente radial no tubo, é possível explicar tanto a variação do perfil de ligação cruzada, como a diminuição da fração de cadeias livres observada nos experimentos de  $^1H$  DQ.

#### 4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na presente monografia, apresentamos uma descrição dos princípios básicos que fundamentam o uso da técnica de RMN de duplo quantum de  $^1H$  no estudo de entrecruzamento de cadeias poliméricas. Apresentamos os resultados da evolução temporal do operador densidade mediante a aplicação da sequência de duplo quantum na presença de interação dipolar e os utilizamos para compreender e analisar o sinal experimental obtido. Foi mostrado o fundamento que permite entender o processamento usualmente utilizado para obter curvas normalizadas que contém

sobretudo informações sobre os acoplamentos dipolares residuais, esclarecendo o significado das operações que fazem parte do procedimento. Posteriormente, a ilustração do funcionamento da técnica se deu por meio de uma comparação entre os sinais de duplo quantum de dois polietilenos comerciais com estruturas químicas similares, Cross-linked polyethylene (XLPE) e High-density polyethylene (HDPE), porém com e sem a presença de reticulação, respectivamente. Observamos que o sinal de duplo quantum normalizado para o XLPE demonstrou possuir uma inclinação maior que o sinal do HDPE, acusando a existência de reticulação em suas cadeias moleculares assim como era esperado. A técnica também foi aplicada para amostras de um duto de XLPE coletadas ao longo de seu diâmetro. Verificamos que o duto possuía uma densidade de ligação cruzada dependente do raio, o que chegamos a conclusão que pode ser originário do gradiente de temperatura que pode estar presente no seu método de fabricação.

## REFERÊNCIAS

- 1 DUER, M. J. (2002) **Solid-state NMR spectroscopy** - principles and applications. Blackwell Science
- 2 SCHMIDT-ROHR, K., & SPIESS, H. W. (2012). **Multidimensional Solid-State NMR and Polymers**. In Multidimensional Solid-State NMR and Polymers. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21335-3>
- 3 LEVITT, M. H. (2002). **Spin dynamics**: basics of nuclear magnetic resonance. In Magnetic Resonance in Chemistry (Vol. 40).
- 4 CHASSÉ, W., LANG, M., SOMMER, J. U., & SAALWÄCHTER, K. (2012). **Cross-link density estimation of PDMS networks with precise consideration of networks defects**. *Macromolecules*, 45(2). <https://doi.org/10.1021/ma202030z>
- 5 SAALWÄCHTER, K. (2007). **Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials**. In Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Vol. 51, Issue 1). <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2007.01.001>
- 6 BAUM, MUNOWITZ, N. GARROWAY, AND A. PINES - **Multiple-quantum dynamics in solid state NMR J.** Chem. Phys. 83 (5).1 1985
- 7 SCHÄLER, K. **Low-field NMR studies of structure and dynamics in semicrystalline polymers**. 2012 Tese(Doutorado em Ciências da natureza) - Institut für Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2012
- 8 JAMES L. WHITE, DAVID D. CHOI, **Polyolefins**: Processing, Structure Development and Properties, E. Hanser Gardner Publications, 2005 - 271 páginas