UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Caracterização de Condutores Iônicos de Tipo Polimérico por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)) e Análises Térmicas. Sensor de Umidade.

Maria Gorette Cavalcante

USP / IFQSC / SBI
[redacted]
0-2-000040

Tese apresentada ao
Instituto de Física e Química de São Carlos, USP,
para obtenção do Título de Doutor em Ciências,
"Física Aplicada"

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

São Carlos — São Paulo

1992

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MARIA GORETTI CAVALCANTI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 08.04.1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof.Dr.José Pedro Donoso Gonzalez

Prof.Dr.Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Prof.Dr.Tito José Bonagamba

Profa.Dra.Ligia Cristina de Moura Walmsley

Profa.Dra.Ana Cândida M.Rodrigues

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. José Pedro Donoso, pela orientação e incentivo neste trabalho, pela amizade e compreensão.

Aos Profs. Drs. Cláudio Magon e Tito Bonagamba pelas discussões e convivência sempres cordial.

Ao Prof. Dr. Michel Armand pelo fornecimento de algumas das matérias primas para a preparação das amostras em nosso laboratório.

À Profa. Dra. Ana Maria Plepis pelo interesse e colaboração na realização de medidas de DSC e TG.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro pelas discussões quanto a interpretação dos resultados de DSC e TG.

À Lígia de Oliveira pela colaboração na realização de medidas de espectros no infravermelho.

Ao estudante de Iniciação Científica Rodrigo Portugal pela colaboração e dedicação no desenvolvimento e caracterização do sensor de umidade, e pela amizade.

Ao Engenheiro Edson Vidoto pelas importantes discussões na parte elétrica dos sensores de umidade.

Ao Kleber Mendonça pela colaboração nos ajustes e impressão de alguns gráficos.

Ao amigo Prof. Dr. Gil de Aquino Faria que mesmo de longe me incentivou muito.

Aos meus grandes amigos Artemis Cheschin, Dorotéia Bozano, Luiz Henrique

Dall' Antonia, Marcos Manzochi, Adão da Silva e Kátia Prates que sempre me deram o maior incentivo para que pudesse chegar ao final deste trabalho.

À Yara Gobato, Sérgio Souto e Luiz Telmo pela amizade e coleguismo.

À secretária Cristina Ligo, pela amizade e colaboração sempre que solicitada.

Aos técnicos José Roberto Ferro e João Gomes da Silva Filho pela excelente assistência em Instrumentação Eletrônica e pronta disponibilidade nos momentos de necessidade.

Aos técnicos Odir Canevarollo e José Menegazzo pela qualidade excepcional das peças confeccionadas.

Aos técnicos José Carlos Gazziro, Roberto Fukuhara, Isabel de Morais., Ercio Santoni e Gilberto Victorino, que sempre deram "uma mãozinha" quando foi preciso.

Ao Samuel Alvarez pelos desenhos.

Às bibliotecárias do nosso Departamento e do Departamento de Química pelo atendimento sempre cordial.

Aos técnicos das oficinas Mecânica, Eletrônica e de Ótica que contribuiram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao CNPq/RHAE, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras i

Lista de Tabelas ii

Resumo iii

Abstract iv

Introdução 1

Capítulo I — Complexos de P(OE) e sais de metais alcalinos.

1.1 — P(OE) - Poli(óxido de Etileno) 5

1.2 — $P(OE)M^{+}X^{-}$ - Formação dos condutores poliméricos 10

1.3 — Condutividade e outras propriedades 22

1.4 — Efeito da hidratação em polímeros 27

1.5 — Complexos poliméricos estudados neste trabalho 36

Capítulo II — Relaxação do spin nuclear

2.1 — Conceitos básicos de RMN 42

2.2 — Relaxação na presença da interação dipolar 47

2.3 — Matriz densidade 53

2.4 — Forma de linha: método dos momentos 57

2.5 — Taxa de relaxação nuclear 61

2.6 — Funções densidade espectral 66

Capítulo III — Método de preparação e caracterização das amostras.

3.1 — Preparação das amostras 80

3.2 — Técnicas de medidas das taxas de relaxação e segundo momento 81

3.2.1 — Tempos de relaxação nuclear 81

3.2.2 — Forma de linha: método dos momentos 90

3.3 — Análises térmicas 91

3.4 — Espectroscopia infravermelho 93

Capítulo IV — Efeito da umidade nos eletrólitos poliméricos: medidas e resultados experimentais.

4.1 — Sensor 94

4.1.1 — Medidas de impedância 97

4.1.2 — Comportamento do sensor com a freqüência 100

4.1.3 — Estabilidade do sensor 104

4.2 — Calorimetria exploratória diferencial — DSC 106

4.3 — Termogravimetria 111

4.4 — Espectroscopia infravermelho 115

4.5 — Taxas de relaxação spin—rede, T_1^{-1} 120

Capítulo V — Estudo de relaxação e segundo momento em POE—LiX^-.

5.1 — Relaxação nuclear 130

5.2 — Segundo momento 138

5.3 — Taxas de relaxação 143

Conclusão 156

Referências Bibliográficas 159

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Termograma do P(OE) puro: $T_g \simeq 225K$ e $T_f \simeq 335K$.

Figura 2 — Estrutura cristalina do P(OE) puro.

Figura 3 — Espectro infavermelho do: P(OE) puro, $P(OE)_{4,5}LiBF_4$ e $P(OE)-NaBF_4$.

Figura 4 — Modelo Estrutural da cadeia do $P(OE)M^+X^-$.

Figura 5 — Estrutura tridimensional do $P(OE)_3NaI$.

Figura 6 — Curvas de DSC para o $P(OE)_XLiCF_3SO_3$.

Figura 7 — Fracões de prótons (^1C) e flúor (^{13}C pertencentes as fases cristalinas do $P(OE)_9LiCF_3SO_3$.

Figura 8 — Diagrama de fase esquemático.

Figura 9 — Diagrama de fases do sistema $P(OE)-LiClO_4$.

Figura 10 — Dependência térmica da condutividade de alguns polímeros que formam complexos com sais, como: $LiClO_4$, $LiBF_4$ e $LiCF_3SO_3$.

Figura 11 — Dependência de R_b com a umidade.

Figura 12 — Dependência da impedância com a umidade em 10^3Hz e 303K.

Figura 13 — Dependência com o tempo da absorcão de água.

Figura 14 — Espectros infravermelho do filme de $POE-H_2O$.

Figura 15 — Espectros infravermelho do filme de $POE-LiBF_4-H_2O$.

Figura 16 — Amostra de $POE-LiClO_4$ preparada com acetonitrila anídrica.

Figura 17 — Amostra de $POE-LiClO_4$ preparada com acetonitrila a 5% de H_2O.

Figura 18 — Dependência da condutividade a temperatura para o complexo $P(OE)_XLiCF_3SO_3$.

Figura 19 — Condutividade do $P(OE)_XLiBF_4$ versus 1/T.

Figura 20 — Diagrama de fases do sistema $POE-LiAsF_6$.

Figura 21 — Condutividade versus 1/T para o sistema POE—$LiAsF_6$.

Figura 22 — Níveis de energia para um núcleo de spin 1/2 na presença de um campo H_0.

Figura 23 — Rotação da magnetização em torno do campo efetivo $\vec{H}_1$.

Figura 24 — Segundo momento do ^{19}F como uma função da temperatura.

Figura 25 — Densidade espectral do modelo BPP.

Figura 26 — Função Densidade espectral de Davidson-Cole versus o tempo de correlação τ.

Figura 27 — Gráfico da função "Stretches Exponential".

Figura 28 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{31}P em $P(OE)_{2,4}(D_3PO_4)$.

Figura 29 — Arranjo esquemático de uma experiência de RMN pulsada.

Figura 30 — Seqüência típica para obtenção de eco de spins.

Figura 31 — Seqüência de pulsos para medida de T_1.

Figura 32 — Esquema de um espectrômetro de RMN.

Figura 33 — Ressonador.

Figura 34 — Circuito elétrico ressonante.

Figura 35 — Sistema de altas temperaturas.

Figura 36 — Esquema de uma termobalança.

Figura 37 — Diagrama esquemático de um espectrofotometro simples.

Figura 38 — Esquema experimental do sistema utilizado para a medida de impedância.

Figura 39 — Esquema de sensor de umidade.

Figura 40 — Dependência logarítmica da impedância em função da umidade para $P(OE)_6LiBF_4$ e $P(OE)_6LiClO_4$.

Figura 41 — Dependência logarítmica da impedância em função da umidade para

$P(OE)_6LiClO_4$.

Figura 42 — Comportamento da impedância do sensor em função da variação da freqüência da fonte AC.

Figura 43 — Circuito RC equivalente.

Figura 44 — Dependência logarítmica da impedância em função da freqüência para o $P(OE)_6LiClO_4$ em fenolite (ajuste teórico).

Figura 45 — Dependência logarítmica da impedância em função da freqüência para o $P(OE)_6LiClO_4$ em fibra de vidro (ajuste teórico).

Figura 46 — Impedância dos sensores em função do tempo decorrido.

Figura 47 — Curva de DSC para $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ seco.

Figura 48 — Curva de DSC para $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratado a 66% de umidade relativa.

Figura 49 — **(a)** Curva de DSC para $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratado a 85% de umidade relativa. **(b)** Repetindo a medida na amostra da curva-a.

Figura 50 — Curva de TG para $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ seco.

Figura 51 — Curva de TG para $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratado a 66% de umidade relativa.

Figura 52 — **(a)** Curva de TG para $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratado a 85% de umidade relativa. **(b)** Repetindo a medida na amostra da curva-a.

Figura 53 — Espectros infravermelho do $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ para as amostra seca (1) e hidratada (2).

Figura 54 — Espectros infravermelho do $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratado (amostra-2), após ser aquecido 30 minutos.

Figura 55 — Espectros de RPE do $P(OE)_{12}Cu(ClO_4)_2$.

Figura 56 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^1H e do ^{19}F no $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ seco.

Figura 57 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F, em dois ciclos de temperatura, no $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_2$ hidratado a 66% de umidade relativa.

Figura 58 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F no $P(OE)_6LiAsF_6$.

Figura 59 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$.

Figura 60 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H, ^{7}Li e ^{19}F no $P(OE)_8LiBF_4$.

Figura 61 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{7}Li no $P(OE)_8LiClO_4$.

Figura 62 — Dependência térmica dos dados de condutividade e do tempo de correlação do ^{7}Li em $P(OE)_8LiClO_4$ deduzidos dos dados de relaxação spin—rede.

Figura 63 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F no $P(OE)_6LiAsF_6$.

Figura 64 — Ajuste com o modelo BPP para $T_1^{-1}(T,\omega)$ do ^{1}H no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$.

Figura 65 — Ajuste com o modelo BPP para $T_1^{-1}(T,\omega)$ do ^{19}F no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$.

Figura 66 — Ajuste com o modelo BPP para $T_1^{-1}(T,\omega)$ e $T_{1\rho}^{-1}(T,\omega)$ do ^{1}H no $P(OE)_8LiClO_4$.

Figura 67 — Ajuste com o modelo DC para $T_1^{-1}(T,\omega)$ do ^{1}H no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$.

Figura 68 — Ajuste com o modelo DC para $T_1^{-1}(T,\omega)$ do ^{19}F no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$.

Figura 69 — Gráfico da dependência de T_1^{-1} com freqüência para o ^{19}F no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$.

LISTA DE TABELAS

Tabela I —Formação dos complexos entre vários sais e poli(óxidos de etileno), P(OE).

Tabela II —Segundos momentos medidos ^{1}H, ^{19}F e ^{7}Li nos sistemas $P(OE)_3LiBF_4$ e $P(OE)_6LiAsF_6$.

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos um estudo por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análises Termogravimétricas (DSC e TG) e Espectroscopia Infravermelho em complexos poliméricos formados entre poli(óxido de etileno), POE, e sais de lítio.

Estes complexos têm mostrado uma grande potencialidade em aplicações tecnológicas (baterias, sensores, etc). Desenvolvemos e caracterizamos sensores de umidade e, discutimos como a umidade afeta a conformação do complexo e a mobilidade das espécies iônicas e da cadeia polimérica.

Nossos resultados indicam que a hidratação afeta a conformação dos complexos poliméricos através do efeito plasticizante da água, o qual induz uma expansão volumétrica na cadeia do POE. Entretanto, para os níveis de hidratação utilizados, o processo mostrou-se completamente reversível.

Através do estudo de RMN, conseguimos diferenciar os movimentos da cadeia polimérica daqueles das espécies iônicas (cátion e ânion). A análise do segundo momento das formas de linha de ressonância e os estudos de relaxação nuclear, nos permitiram estimar distâncias médias entre as espécies iônicas e os prótons da cadeia nestes complexos. Observamos tambem, que o comportamento da relaxação spin—rede do hidrogênio e do fluor no P(OE)—$LiBF_4$, em funcão da temperatura e da frequencia, reflete a natureza desordenada do material e a complexidade do processo de condução iônica nestes sistemas.

ABSTRACT

In this work we report on a study using Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Thermogravimetry Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Infrared Spectroscopy in polymeric complexes formed between poly(ethylene oxide), (PEO), and lithium salts. These complexes have shown a large potential in for technological applications in batteries, sensors, etc. We developed and characterized humidity sensors and we discussed how the humidity affects the conformation of the complexes, the mobility of ionic species, and the polymeric chains. The results indicate that the hydration affects the conformation of polymeric complexes by plasticizing the water, which induces a volumetric expansion in the PEO chain. The process was completely reversible for the level of hydration studied.

NMR was used to distinguish the movement of polymeric chains from the movement of the ionic species. From the analysis of the second moment of resonance lines and from the study of the nuclear relaxation we were able to estimate the average distance between the ionic species and the proton in the complexes chains. The behaviour of spin—lattice relaxation of hydrogen and flurine in the P(EO)—$LiBF_4$ as a function of temperature and frequency reflects the nature of the disorder and the complexity of the ionic conduction process in these materials.

INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas que apresentam em sua estrutura unidades químicas idênticas (monômeros) e repetidas.

Recentemente foram reconhecidos sistemas onde a condutividade se origina de movimentos de íons numa matriz polimérica, na ausência de qualquer solvente[1,2]. Nestes condutores poliméricos sólidos, conhecidos também como eletrólitos poliméricos, a macromolécula atua como um solvente para um sal, o qual fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, originando uma condutividade iônica.

Em 1973, P.V. Wright e colab.[3] abriram um novo campo de pesquisa na área dos condutores iônicos do estado sólido, quando mostraram que sais de metais alcalinos podiam dissolver-se em materiais poliméricos, formando um complexo. Em 1978, M. Armand e colab.[4] reconheceram o potencial destes sistemas como eletrólitos sólidos poliméricos em baterias de estado sólido de alta densidade de energia (>120Wh/kg) e potência (>100W/kg). Polímeros da família dos poli-éters, como poli(óxido de etileno), P(OE), ou poli(óxido de propileno), P(OP), formam, sob certas condições, complexos com sais alcalinos ou ácidos inorgânicos, mostrando uma condutividade essencialmente iônica[2,4].

Estas soluções sólidas são materiais onde fases cristalinas estão embebidas numa fase amorfa. Uma outra fase semi-cristalina, de baixa temperatura de fusão (~335K), também pode estar presente. A condutividade iônica, a qual segue a teoria de volume livre[5], ou equivalentemente, a lei de Willians—Landel—Ferry (WLF)[6], está associada com a fase amorfa. Presume-se que a condutividade iônica observada seja originada dos movimentos, que permitem aos cátions, deslocarem-se de um estado

de complexação a outro[1]. Por esta razão, as altas condutividades são observadas a temperaturas acima da temperatura de fusão da fase semi-cristalina; sendo que a baixas temperaturas as condutividades observadas são muito baixas.

A conformação destes complexos foi determinada por experiências de raios-X e espectroscopia ótica. Estas confirmaram a existência de uma estrutura helicoidal onde os átomos de oxigênio distribuidos ao longo da cadeia polimérica têm seus dubletos eletrônicos voltados para o interior da hélice, onde se acomodam os cátions do sal, enquanto que os ânions são repelidos para o seu exterior[7,8].

Os condutores iônicos tradicionais de estado sólido são, em geral, eficientes somente a altas temperaturas, da ordem de 473 a 973K. Os complexos poliméricos apresentam uma condutividade apreciável já a temperaturas moderadas, ou seja, condutividade iônica nestes eletrólitos poliméricos é da ordem de 10^{-3} a $10^{-6}(\Omega\ cm)^{-1}$, a temperatura ambiente, e sua variação em função da temperatura, em geral, segue uma lei de Arrhenius ou de volume livre.

O interesse tecnológico e científico despertado após os trabalhos pioneiros de Wright e Armand não parou de crescer, motivado na enorme potencialidade de utilização destes materiais em dispositivos práticos. O fato de se poder utilizar estes eletrólitos poliméricos na forma de filmes flexíveis, permite desenhar a geometria dos dispositivos. Esta e outras vantagens como a ausência de problemas de corrosão e a estabilidade termoquímica, definida pela região de temperatura na qual o eletrólito sólido não sofre nenhuma reacão de decomposicão, tornam estes materiais atrativos para aplicações em baterias ultrafinas[9,10], telas eletrocrômicas[11], células fotoeletroquímicas[12] e sensores de umidade[13].

Esta última aplicação recebeu uma atenção especial neste trabalho. Desenvolvemos e caracterizamos em nosso laboratório, sensores de umidade em

diferentes substratos, a partir de complexos de poli(óxido de etileno), POE, e sais de lítio. Conseguimos dispositivos de grande sensibilidade, com uma resposta de mais de quatro décadas de variação da impedância em função da umidade (5—90%). Este desenvolvimento está descrito com detalhes no Capítulo—IV.

Apesar do interesse na síntese dos eletrólitos poliméricos ser motivado pela potencialidade em aplicações tecnológicas, muitos problemas interessantes de natureza fundamental estão em aberto. Toda esta área ainda está num estágio inicial de pesquisa. Os eletrólitos poliméricos amorfos representam uma forma nova de condutores iônicos de estado sólido, que numa escala macroscópica comportam-se como sólidos, mas a níveis moleculares têm modos locais de relaxação semelhantes aos das soluções líquidas. Seus mecanismos de condutividade iônica ainda não estão esclarecidos, nem os modelos propostos são universalmente aceitos[1].

Neste trabalho, estudamos dois aspectos diferentes destes materiais. Primeiro, estudamos sua resposta à hidratação, empregando diversas técnicas, como: Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia Infravermelho. Segundo, realizamos um estudo por RMN tentando caracterizar separadamente a dinâmica iônica (cátion e ânion) daquela da cadeia polimérica. Para estes estudos, selecionamos complexos poliméricos do tipo P(OE)—LiX.

O plano deste trabalho é o seguinte: No Capítulo—I apresentamos uma revisão sobre os eletrólitos poliméricos, descrevendo de forma sucinta a estrutura, conformação, morfologia, condutividade, etc. No Capítulo—II, abordamos os conceitos gerais sobre RMN e a sua aplicação no estudo de movimentos iônicos e moleculares. Descrevemos no Capítulo—III, os métodos e técnicas experimentais, como: o método de RMN, incluindo a análise do segundo momento e as técnicas pulsadas para

determinação de tempos de relaxação, análises térmicas (DSC e TG) que identificam a temperatura de fusão e efeito de hidratação, e espectroscopia infravermelho que identifica mudanças morfológicas. No Capítulo—IV, apresentamos os resultados e discussões do estudo de hidratação realizado em complexos poliméricos P(OE)—LiX, assim como o desenvolvimento dos sensores de umidade. Finalmente, no Capítulo—V, apresentamos o estudo de relaxação e de forma de linha (método dos momentos) em complexos poliméricos P(OE)—LiX.

CAPÍTULO - I

COMPLEXOS DE P(OE) E SAIS DE METAIS ALCALINOS

1.1 — P(OE) - Poli (óxido de etileno)

O poli (óxido de etileno) foi sintetizado pela primeira vez, ainda no século passado, por Laurenço[14] e por Wurtz[15]. Na época, eles obtiveram polímeros de baixa massa molecular. Polímeros com massa molecular maior (acima de $1x10^5$) foram sintetizados na década de vinte por Staudinger[16], enquanto que a produção comercial de polímeros com alta massa molecular ($M_W \geq 5x10^6$), também conhecidos como "altos polímeros", só tornou-se possível nos anos 50 [17].

A unidade monomérica do P(OE) é uma das mais simples, tendo como fórmula química:

$$(- CH_2 - CH_2 - O -)$$

Esta simplicidade da unidade monomérica induz uma grande variedade de comportamento em relação à condutividade iônica dos complexos devido a sua morfologia semicristalina. O P(OE) é um polímero linear (a macromolécula é formada numa seqüência linear), estereoregular (todas as unidades e seus elementos químicos constituintes são arranjados no espaço numa ordem definida), e semicristalino[18].

A temperatura ambiente, o P(OE) de alta massa molecular ($M_W = 9x10^5$) é um polímero altamente cristalino (80%), termoplastico e resistente. Abaixo de sua temperatura de fusão ($T_f \simeq 335K$) ele apresenta-se como uma mistura de fases cristalina e amorfa. Estudos realizados dos mecanismos e cinética de cristalização

mostraram que este é um processo complexo, o qual depende da massa molecular do polímero, da história térmica da amostra e de vários outros fatores [18,19].

A temperatura de transição vítrea ($T_g \simeq 225K$) —temperatura onde começa a haver movimento segmental da cadeia principal nas regiões amorfas de polímeros— indica uma boa flexibilidade das cadeias e a facilidade com que elas podem mudar de conformação para maximizar a interação com sais de metais alcalinos[7].

A transição vítrea aparece como uma descontinuidade do calor específico, observada por calorimetria exploratória diferencial (D.S.C) (Fig. 1). A fase amorfa é chamada vítrea para $T<T_g$ e elastômera (quase líquida) para $T>T_g$. Abaixo de T_g, a reorganização das cadeias a longas distâncias torna-se muito lenta para permitir o processo de recristalização.

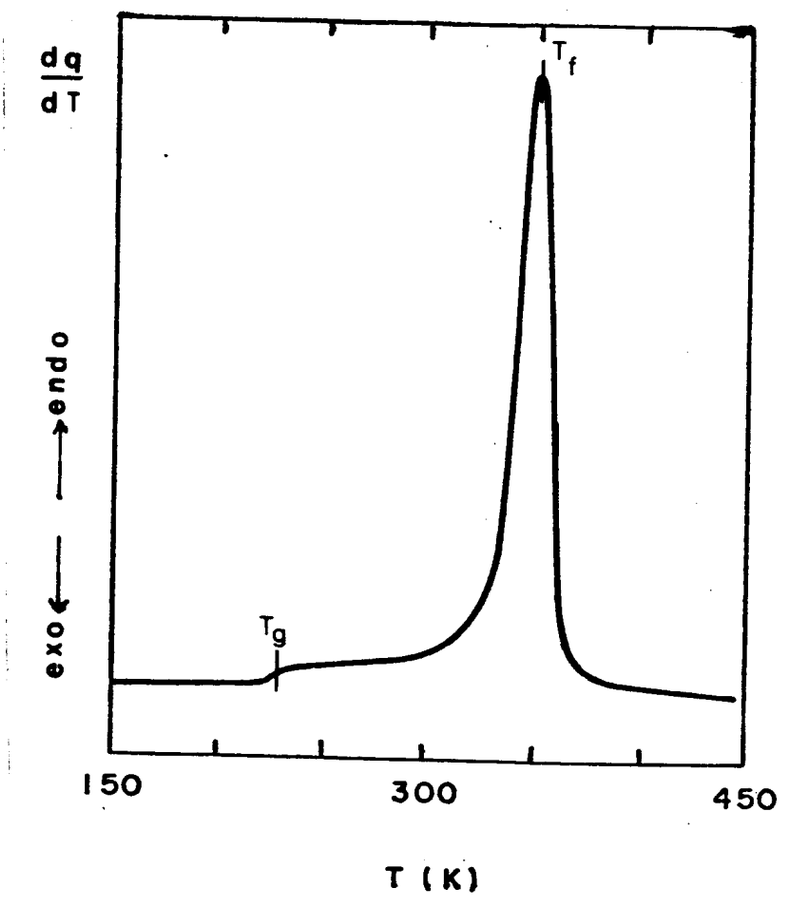
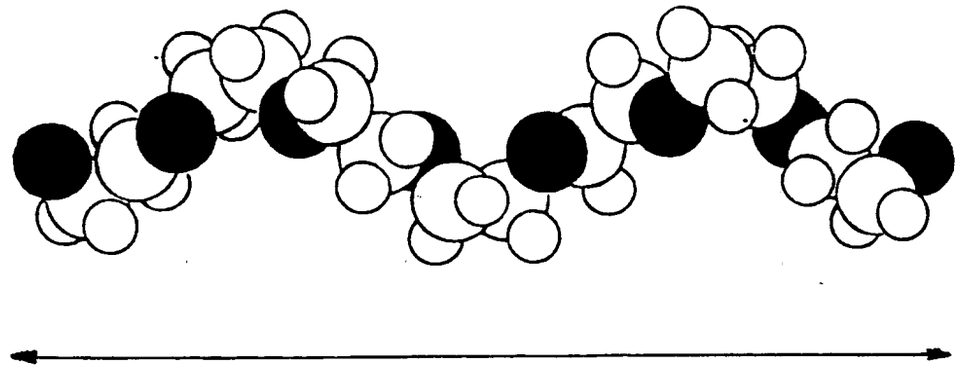
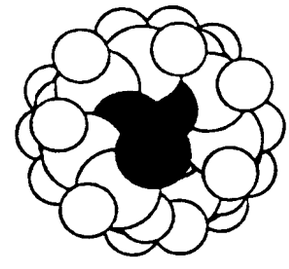


FIGURA 1 — Curva de DSC do P(OE) puro: $T_g \simeq 225K$ e $T_f \simeq 335K$ [ref. 20]

A estrutura da fase cristalina do P(OE) foi determinada por Tadokoro e colab.[21] Arlie e colab.[22] e Takahashi e colab.[23], baseados em dados de difração de raio-X. A estrutura proposta tem uma forma helicoidal, a qual é também encontrada em outros polímeros estereoregulares. A rede tem uma simetria $P2_{1/a}$, e compreende quatro hélices paralelas segundo o eixo—c (Fig. 2). Seus parâmetros são: a=8,05Å, b=13,04Å, c=19,48Å, onde c indica o eixo da cadeia. A distância de repetição segundo o eixo—c, 19,48Å, corresponde a duas voltas da hélice, contendo sete unidades monoméricas CH_2 — CH_2 — O. O diâmetro da hélice (distância máxima C — C perpendicular ao eixo—c) é da ordem de 3,7Å. Uma análise mais detalhada da estrutura[23] revelou que existiam consideráveis distorções na simetria helicoidal simples, devido à variações nos ângulos internos de rotação em torno do "esqueleto". Estas distorções são atribuídas à influência de forças intermoleculares, enfatizando o alto grau de flexibilidade da cadeia macromolecular.



(a) 19,48 Å



(b)

FIGURA 2 —Estrutura cristalina do P(OE) puro, onde as esferas grandes vazias indicam os átomos de carbono e as cheias os átomos de oxigenio, e as pequenas os atomos de hidrogenio [ref. 23].

(a) vista paralela ao eixo—c da helice

(b) vista perpendicular ao eixo—c da helice.

1.2 — P(OE) M^+ X^- — Formação dos complexos poliméricos.

Os complexos poliméricos, onde os sais são dissolvidos em polímeros hospedeiros neutros, despertaram grande interesse quando P.V.Wright[3] mostrou que o poli (óxido de etileno), P(OE), era um excelente hospedeiro para vários sais. A presença do dubleto eletrônico (dois orbitais incompletos — $2p^4$) de cada oxigênio ao longo da cadeia do P(OE), além da configuração estrutural, conferem a este polímero um forte poder de solvatação.

A complexação de um sal (MX) com o P(OE) é governada pelo oxigênio do éter e pela flexibilidade da cadeia, a qual permite a aproximação do cátion (M) do sal e dos oxigênios do éter. Esta aproximação é essencial para maximizar a interação cátion (M)—oxigênio[7], ou seja, as interações entre o cátion (M) do sal e o oxigênio da cadeia polimérica vencem as interações entre cátion (M) — ânion (X) do sal. Estas interações cátion—oxigênio é que determinam a energia reticular do sal. Portanto, a formação de um complexo corresponde a uma competição entre a energia de solvatação do polímero e a energia da rede do sal.

Papke e colab.[7] mostraram, para o caso do poli (óxido de etileno), P(OE), um limite superior na energia da rede do sal, abaixo do qual os complexos podem ser formados. A Tabela—I resume o conhecimento atual dos sistemas que formam complexos com o P(OE).

TABELA—I: Formação dos complexos entre vários sais e poli (óxido de etileno), P(OE) [ref. 2].

(+) formação do complexo

(-) não formação do complexo

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^+	Ba^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Cl^-	+	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
Br^-	+	+	—	—	—	—	+	+		+	+
I^-	+	+	+	—	—	+	+	+		+	+
SCN^-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ClO_4^-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$CF_3SO_3^-$	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+
BF_4^-	+	+									
AsF_6^-	+	+									
PF_6^-	+										
$H_2PO_4^-$	+										

Estudos de espectroscopia infravermelho e Raman realizados com P(OE) puro[7] e em complexos de P(OE)—MX (M = Li, Na)[7] (Fig. 3), mostram espectros semelhantes, mas não idênticos ao do P(OE) puro. Como foi proposto de estudos cristalográficos [21,22,23] no POE que sua estrutura tem uma forma helicoidal, a semelhança dos espectros de infravermelho na Fig. 3 indica que esses complexos poliméricos conservam a estrutura helicoidal do P(OE) puro, cujo diâmetro interno da hélice pode acomodar íons com raios de até aproximadamente 1,5 Å. Os átomos de oxigênio repartidos ao longo da cadeia, têm seus dubletos eletrônicos voltados para o

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

interior da hélice, onde se acomodariam os cátions, enquanto os ânions seriam repelidos ao seu exterior (Fig. 4)[4].

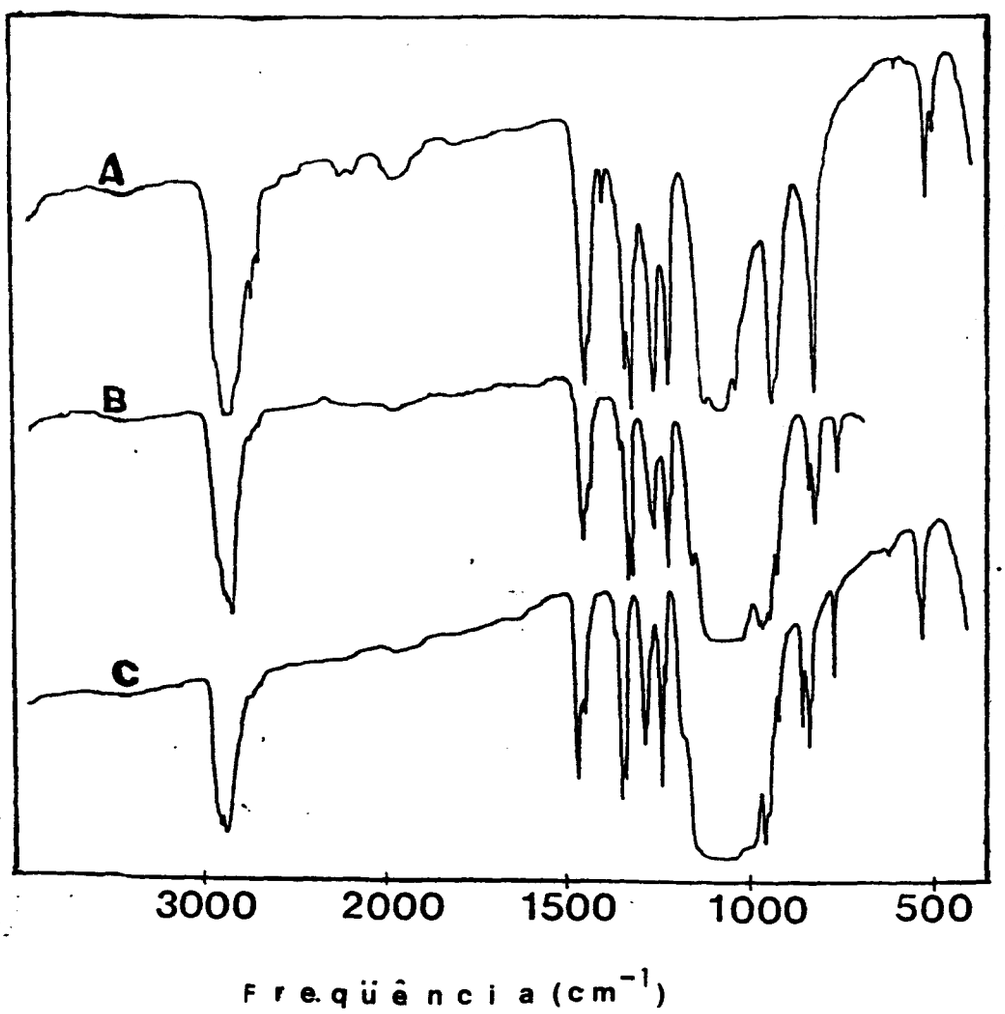


FIGURA — 3 Espectro infravermelho do:

(A) P(OE) puro; (B) $P(OE)_{4,5}$ $LiBF_4$; (C) P(OE)-$NaBF_4$. [ref. 7]

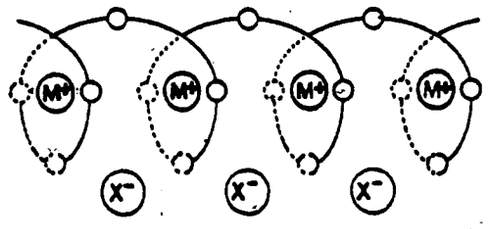


FIGURA 4 — Modelo estrutural da cadeia do P(OE) M^+X^-.

Um estudo feito no complexo P(OE)—NaI por difração de raios—X[24] (Fig. 5), mostra que os íons sódio estão realmente localizados ao longo do eixo da hélice. Entretanto, em razão da grande flexibilidade da cadeia do P(OE), outras conformações de aproximadamente mesmas energias, são possíveis. Este é o caso, por exemplo, da estrutura proposta para o complexo P(OE)—KSCN[25,26], onde o P(OE) adota uma estrutura helicoidal desordenada, e os cátions são estabilizados pelas interações com os oxigênios de mais de uma cadeia polimérica.

Nesses estudos de espectroscopia infravermelho e Raman e difração de Raios-X[7,24,25,26], muita atenção foi dada às possíveis interações cátion—polímero, as quais podem compensar, ao menos parcialmente, a energia da rede do sal durante seu processo de dissolução. Entretanto, pouco se sabe sobre o papel dos ânions e das interações íon—íon, as quais podem ter importantes implicações no processo de transporte iônico[27]. Na estrutura cristalina do complexo P(OE)—NaI[24] (Fig. 5), cada íon Na^+ é coordenado por três átomos de oxigênio do polímero e dois íons I^-, ou seja, esta estrutura mostra uma separação cátion—ânion muito pequena, o que pode

significar fortes interações interiônicas. Contudo, estes efeitos podem ser mascarados pelas interações íon—polímero. Estas interações afetam significativamente os movimentos segmentários das cadeias, devido aos ligantes que mobilizam o sistema, influenciando diretamente o transporte iônico.

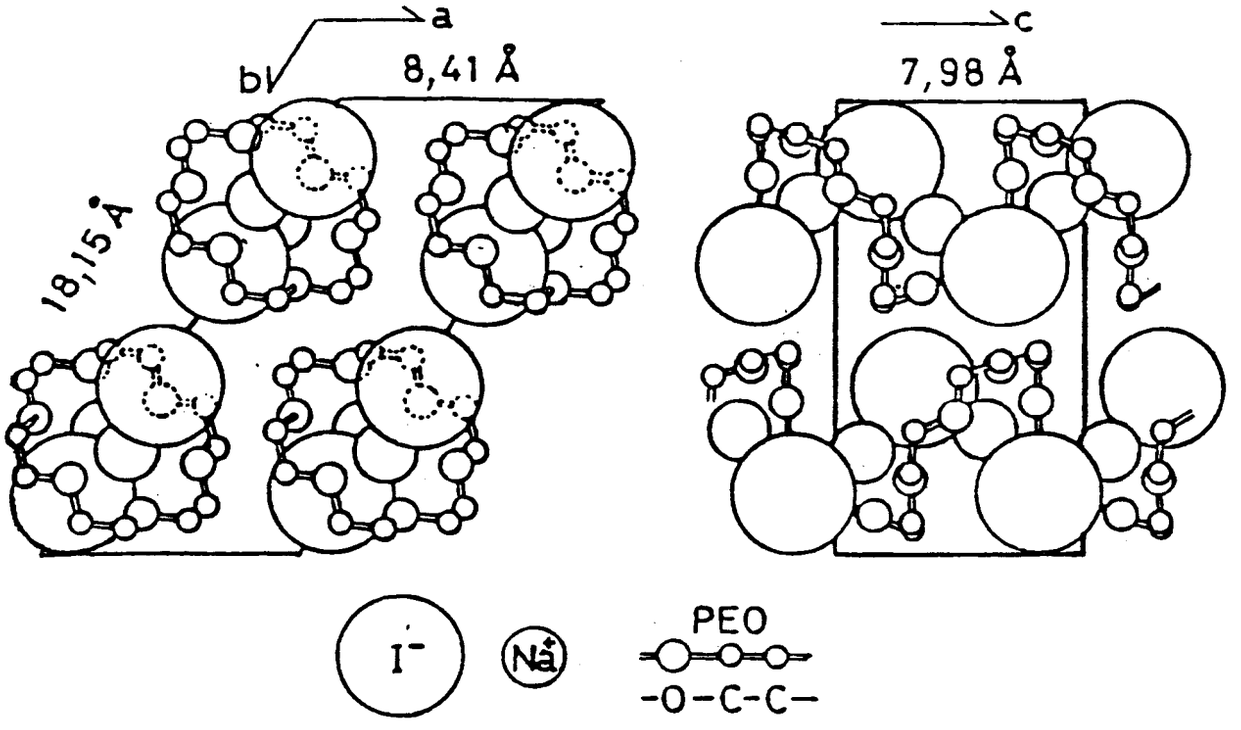


FIGURA 5 —Estrutura tridimensional do $P(OE)_3$ NaI. [ref. 24].

A maior parte dos complexos poliméricos à base de poli (óxido de etileno), tem tendência a conservar o caráter semicristalino do P(OE) puro. Há uma coexistência de uma fase "cristalina" e de uma fase amorfa ou elastômera ($T > T_g$), com as suas proporções variando em função da temperatura. A temperatura de fusão do complexo cristalino é, em geral, mais elevada que aquela do P(OE) puro. Dependendo da natureza do sal, da sua concentração e intervalo de temperatura, podemos obter complexos inteiramente elastômeros (amorfos), como é o caso de alguns sais de Li, K ou Cs[1], enquanto os compostos à base de sódio[7] têm uma forte tendência a cristalizar-se, com exceção do complexo P(OE)—$NaCF_3SO_3$ que é quasi-amorfo, como foi observado por medidas de DSC e estudos de microscopia ótica com luz polarizada[7]. Provalvemente isto acontece porque o ânion $CF_3\ SO_3^-$ é muito grande para ajustar-se numa rede cristalina POE—sal. Mas, a cinética de recristalização de um complexo fundido pode ser extremamente lenta.

Os sistemas mais estudados, devido a sua importância em aplicações, são os complexos de P(OE)—$LiClO_4$ e P(OE)—$LiCF_3SO_3$. Através de medidas de RMN e DSC nestes complexos, Gorecki e colab.[28] e Minier e colab.[29] comprovaram que existem ambas as regiões cristalina e amorfa, e que a condutividade ocorre quase que inteiramente nas regiões amorfas. As curvas de DSC obtidas para $P(OE)_x\ LiCF_3SO_3$ com x = 4; 4,5; 6; 8; 10 e 16, (x é a fração de cátion por unidade monomérica), entre 200K e 400K são mostradas na Fig. 6. O pico endotérmico em torno de 325K corresponde à fusão do P(OE) puro cristalino, enquanto o evento endotérmico que se extende do fim do pico de fusão do P(OE) até 390/440K corresponde à dissolução progressiva de uma fase cristalina, no complexo, rica em sal numa fase elastômera (amorfa).

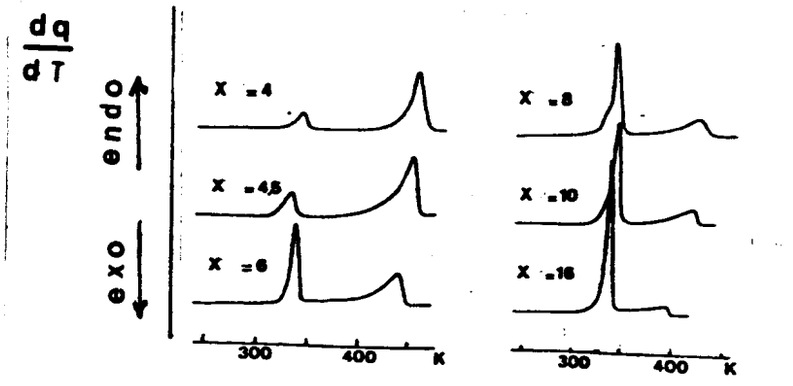


FIGURA 6 —Curvas de DSC para o $P(OE)_X$ $LiCF_3SO_3$.

Taxa de aquecimento de 20K/min. [ref. 29]

A Fig. 7, mostra as frações de prótons (^1H) e flúors (^{19}F) pertencentes às fases cristalinas do $P(OE)_8$ $LiCF_3SO_3$, obtidas por Berthier e colab.[30] usando RMN, no intervalo de temperatura de 290—480K.

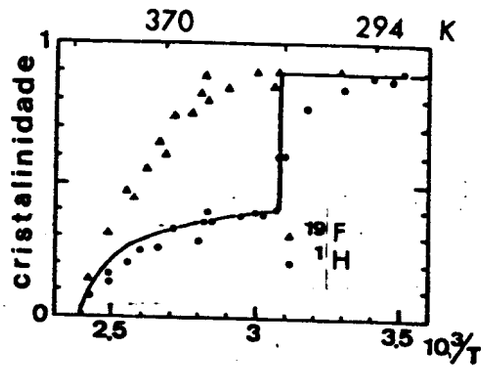


FIGURA 7— Frações de prótons (^1H) e flúor (^{19}F) pertencentes as fases cristalinas do $P(OE)_8$ $LiCF_3SO_3$. [ref. 30].

Abaixo de 328K a fração de prótons (^1H) é da ordem de 0,9%. Em 328K esta fração cai para 0,4%, e acima de 328K a fração de prótons pertencente à fase cristalina diminui, atingindo zero em 433K. Quanto ao flúor, este não apresentou variação de ^{19}F em 328K. Concluiu-se então, que o decaimento abrupto da cristalinidade dos prótons em 328K é devido à fusão de P(OE) não-complexado (puro), e a fase cristalina acima de 328K é devido ao complexo cristalino rico em sal que progressivamente dissolve-se na fase elastômera (amorfa).

O conhecimento de diagramas de fases, de forma geral, permite, para uma dada concentração, a determinação das regiões de temperatura onde o sistema se encontra na fase amorfa.

Os diagramas de fases são construídos com a ajuda de informações obtidas de medidas térmicas (DSC ou DTA), difração de raios—X, estudos de RMN, e microscopia ótica.

A Fig. 8, mostra um diagrama esquemático das fases geralmente presentes:

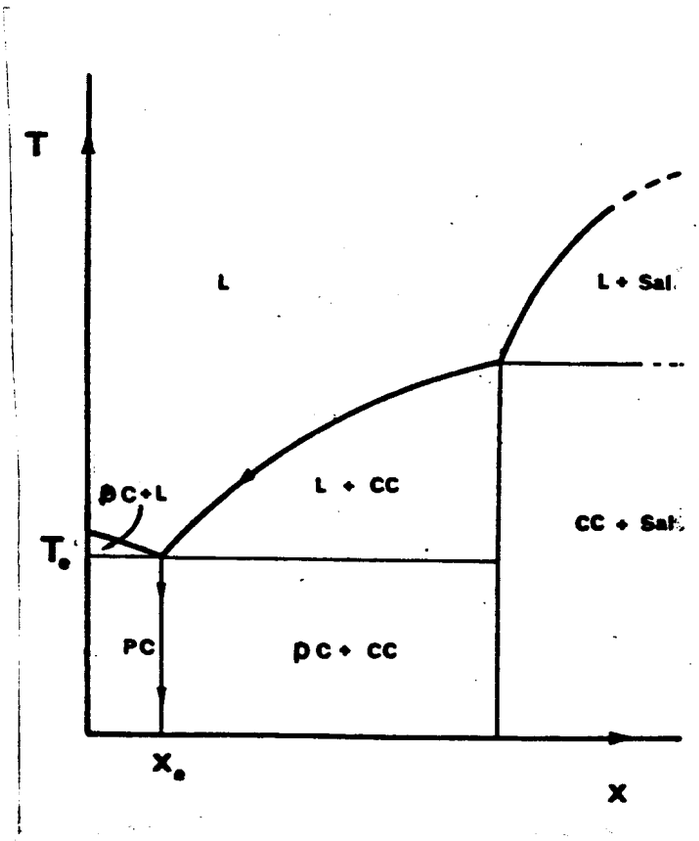


FIGURA 8 — Diagrama de fases esquemático. [ref. 27]

L:— Líquida (isto é, fase amorfa)

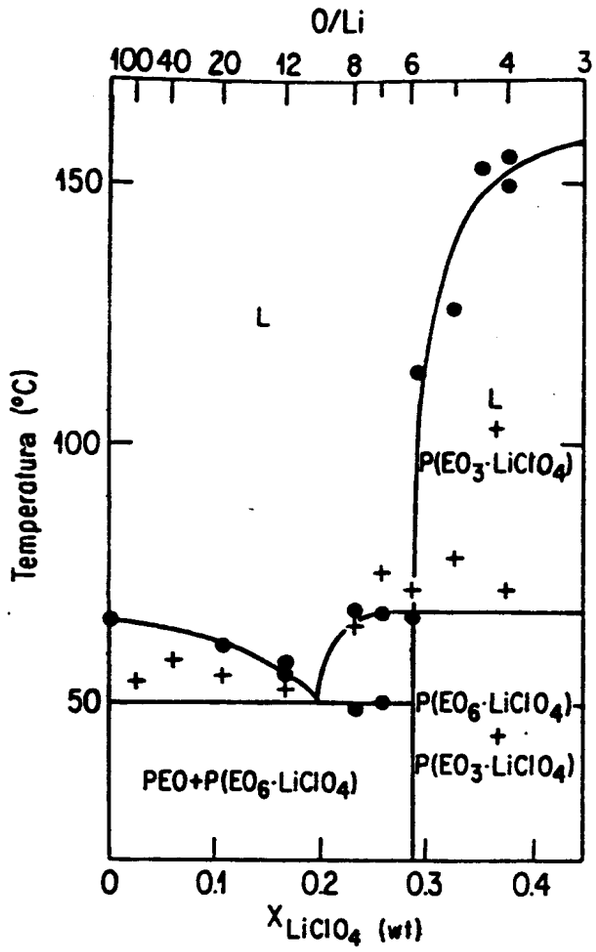
CC:— Complexo Cristalino

PC:— Polímero "Cristalino"

X_e:— Composição do eutético como fração molar.

T_e:— Temperatura do eutético.

Geralmente, na região de temperatura de interesse, a maior parte dos eletrólitos poliméricos contêm mais de uma fase. A baixas temperaturas ($T < 330K$), em geral, coexistem três fases: P(OE) puro cristalino, um complexo cristalino rico em sal, e uma fase amorfa. A $T \simeq 330K$, o P(OE) cristalino se funde, enquanto o complexo cristalino dissolve-se progressivamente na fase amorfa[2]. O diagrama de fases do sistema P(OE)—$LiClO_4$[8] na Fig. 9 mostra a formação dos compostos cristalinos estequiométricos, $P(OE)_3$ $LiClO_4$ e $P(OE)_6$ $LiClO_4$. O $P(OE)_6$ $LiClO_4$ funde-se a 338K e forma com o P(OE) um eutético, cuja temperatura de fusão é 323K, e cuja composição aproximada é $P(OE)_{10}$ $LiClO_4$. Ou seja, nesta composição eutética pode-se aumentar a temperatura desde 273K até 323K sem ter separação de fases, chegando-se diretamente à fase amorfa. Não é observado nenhum eutético entre os compostos intermediários indicados acima. Foi verificado experimentalmente[30] que a composição $P(OE)_3$ $LiClO_4$, preparada sob condições estritamente anídricas (sem umidade), é totalmente amorfa acima da temperatura de fusão do P(OE).



RA 9 — Diagrama de fase do sistema P(OE)—$LiClO_4$. [ref. 8]

1.3 — Condutividade e outras propriedades

Os eletrólitos poliméricos sólidos têm despertado grande interesse devido a suas possíveis aplicações em baterias de alta densidade de energia. De forma que, suas propriedades tais como a condutividade e o processo de transporte de portadores iônicos precisam ser esclarecidos, para se entender os mecanismos de condução iônica.

A grande dificuldade na interpretação da condutividade em eletrólitos poliméricos surge, principalmente, da complexidade do comportamento de fases e da história térmica da amostra, como é o exemplo do POE—NaI[30,31,32]. Na prática, é extremamente difícil preparar amostras de eletrólitos poliméricos diretamente comparáveis, a menos que eles sejam sistemas totalmente amorfos.

As medidas de condutividade em eletrólitos poliméricos são, em geral, realizadas em vácuo, colocando-se a membrana polimérica entre dois eletrodos de aço inoxidável ou metal precioso. Uma análise da dependência de freqüência das partes real e imaginária da impedância da célula permite separar a condutividade do eletrólito dos efeitos do eletrodo, podendo-se determinar um valor efetivo quando a freqüência tende à zero[4]. Esta medida da condutividade por análise da impedância complexa, entretanto, não permite separar as contribuições eletrônica e iônica no material, o valor obtido é a condutividade total. Estudos de condutividade eletrônica em materiais macromoleculares indicam que, nos compostos que não possuem ligações conjugadas, como é o caso do poli(óxido de etileno), a contribuição eletrônica para a condutividade é da ordem de $10^{-14}\Omega^{-1}cm^{-1}$, a temperatura ambiente[33].

A condutividade nos sólidos cristalinos ocorre devido à existencia de defeitos pontuais na rede cristalina[34]. A dependência logarítmica da condutividade

(ln σ) em função do inverso da temperatura (1/T), nestes sólidos, é linear e obedece a lei clássica de Arrhenius:

$$\sigma (T) = A\ e^{-E_a/k_B T} \qquad (I.1)$$

onde E_a representa a energia de ativação do processo, e k_B é a constante de Boltzmann.

Para os condutores iônicos poliméricos em geral, não se obtém uma variação linear de ln σ versus 1/T (Fig. 10). A curvatura típica da condutividade é normalmente explicada com o auxílio de duas leis que são formalmente equivalentes[20]:

— a lei de William-Landel-Ferri (WLF)[6], baseada nas variações com a temperatura de parâmetros viscoelásticos de polímeros, e

— a lei de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)[35], inicialmente usada para descrever a variação com a temperatura da viscosidade em líquidos superfrios e depois processos de relaxação em sistemas amorfos. A expressão fenomenológica é:

$$\sigma = A \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left[\frac{-\Delta E}{k_B (T-T_0)} \right] \qquad (I.2)$$

onde ΔE é uma pseudo-energia de ativação da ordem de 0,1 a 1,0eV e T_0 é a temperatura "ideal" de transição vítrea nunca obtida pela experiência, empiricamente $T_g \simeq 1{,}3\ T_0$[20]. A dependência com a temperatura do fator pré-exponencial, na prática, ainda não foi verificada, porque o intervalo de temperaturas onde são realizadas as medidas de condutividade não é suficientemente amplo.

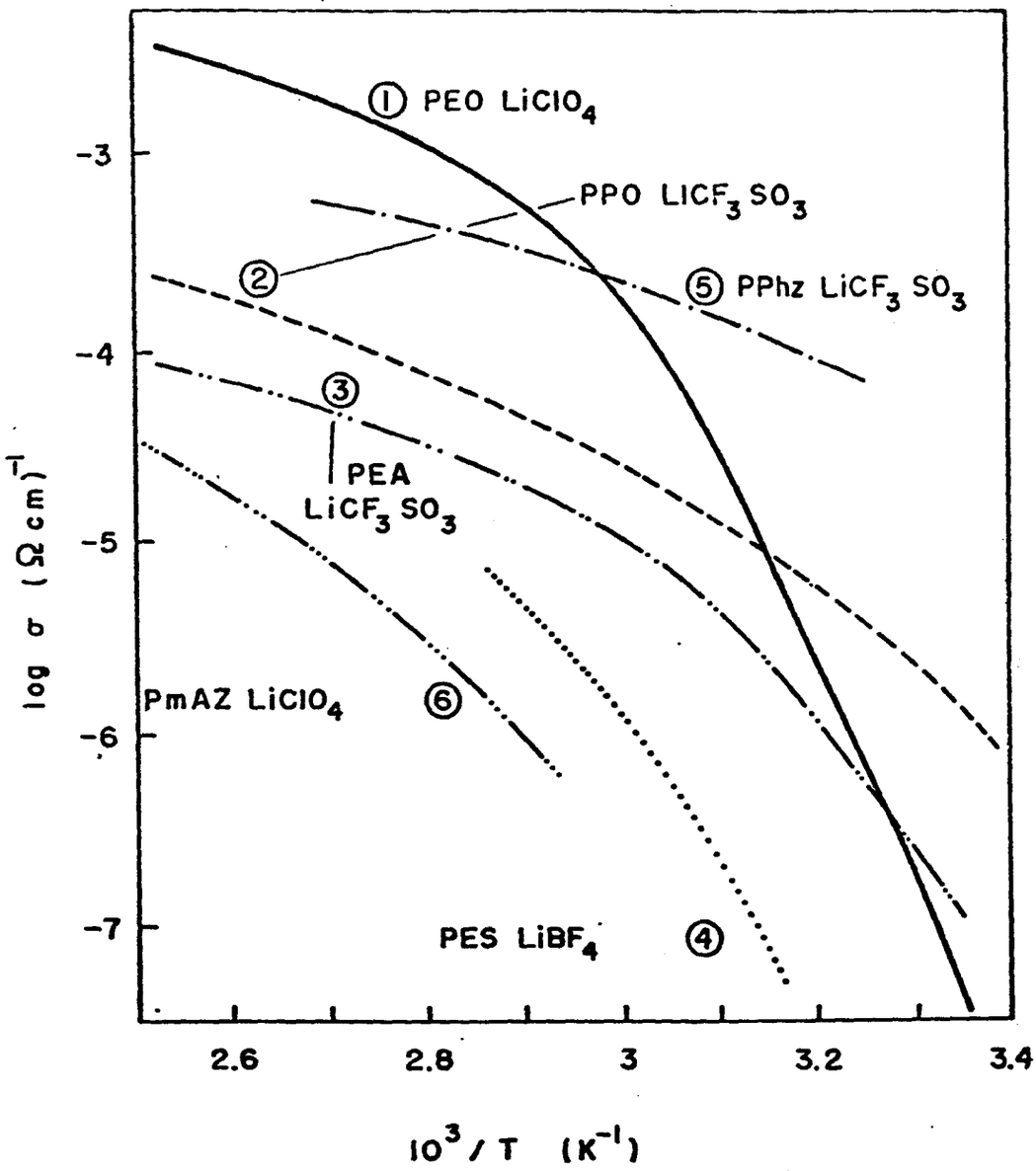


FIGURA 10 -Dependência térmica da condutividade de alguns polimeros que formam complexos com sais, como: $LiClO_4$, $LiBF_4$ e $LiCFSO_3$[4]. [ref. 2]

(1) $P(OE)_{10}$ $LiClO_4$ (2) $(POP)_6$ $Li\ CF_3SO_3$

(3) $(PEA)_4$ $LiCF_3SO_3$ (4) $(PES)_6$ $LIBF_4$

(5) $(PPhz)_4$ $LiCF_3SO_3$ (6) $(PmAZ)_6$ $LiClO_4$

As propriedades de transporte e relaxação, tais como: $D.T^{-1/2}$ (difusão), $D^{-1}T^{1/2}$ (viscosidade), $\sigma T^{1/2}$ (condutividade) e $\epsilon T^{1/2}$ (constante dielétrica), variam com $\exp[-\Delta E/k_B(T-T_0)]$. Explica-se a dinâmica dos polímeros tomando como base uma das duas hipóteses:

— a primeira, que teve sua justificativa física dada por Cohen e Turnbull[5], considera que o movimento em sistemas líquidos não é um processo termicamente ativado, mas ocorre como um resultado da redistribuição do "volume livre" dentro do sistema. Ou seja, as partículas do meio líquido oscilam numa célula cujo volume médio é $\bar{V}$, pouco diferente do seu volume próprio V_0 (definido pelo seu raio de van der Walls). A diferença média entre estes dois volumes é chamada volume livre. V_l:

$$V_l = \bar{V} - V_0$$

se $T > T_g$, V_l aumenta com T, se $T < T_g$, o comportamento é de caráter sólido porque não há rearranjo significativo no tempo de experiência e V_l não varia:

— a segunda hipótese está relacionada com o modelo de entropia configuracional de Gibbs e colab.[36,37] e revisto por Ratner[38]. Este modelo descreve essencialmente o movimento da matriz polimérica. Se os íons do eletrólito polimérico estão fortemente unidos ao polímero, então o movimento iônico estaria de fato acoplado e correlacionado com o da matriz. Entretanto, os íons podem também fazer movimentos de translação, independentes dos movimentos segmentários da cadeia polimérica. Teorias baseadas neste modelo permitem compreender as bases físicas reais dos parametros nas equações de transporte, e em certas circunstâncias, predizer seus valores.

Foi observado[30,39] por RMN e DSC, que a condutividade iônica em eletrólitos poliméricos é uma propriedade da fase amorfa acima de sua temperatura

de transição vítrea. Desta forma, estudos para se entender o comportamento da condutância estão sendo concentrados em materiais amorfos homogêneos.

Num polímero amorfo, acima de sua temperatura de transição vítrea, as moléculas apresentam modos internos de movimentos bastante rápidos, de forma que as rotações dos ligantes produzem movimentos segmentários nas cadeias. O processo de condução, isto é, a difusão das espécies carregadas, pode ser descrito em termos de uma migração catiônica através da estrutura helicoidal das ligações dos oxigênios, envolvendo um processo permanente de solvatação/dessolvatação do cátion pela macromolécula, e tudo isto assistido pelos movimentos segmentários do polímero[7,4]. Quanto à contribuição aniônica, é necessário mais informações estruturais de outros complexos para esclarecer a relação entre estrutura e condutividade em sistemas de POE—sais de metais alcalinos.

Existem grandes controvérsias, em relação ao processo de transporte iônico, tanto no que diz respeito à dissociação iônica no polímero, quanto na determinação dos portadores de carga. Ao que parece, nos eletrólitos poliméricos a dissociacão das espécies é parcial, como se pode observar de resultados de condutividade iônica determinada de medidas de impedância complexa[40] são utilizados para se obter os números de transporte (ou transferência), t^+ e t^-, que correspondem à fração de corrente transportada por ambas as espécies iônicas. Uma das hipóteses usadas é que somente os cátions seriam móveis ($t^+ = 1$)[40], enquanto outra propoẽ que os principais portadores de carga seriam os ânions ($t^+ \rightarrow 0$), já que eles não estão ligados tão fortemente ao polímero, tendo então maior capacidade para se moverem através do sistema[27]. Também é possível, que tanto os cátions quanto os ânions tenham número de transporte comparáveis[40]. Isto não significa, necessariamente, que seus mecanismos de transporte sejam semelhantes. Os valores medidos do número

de transporte catiônico, t^+, no POE—$LiClO_4$ estão entre 0,2 e 0,4, valor semelhante ao encontrado em líquidos[27]. Apesar de não haver consenso quanto aos portadores de cargas, há em relação às espécies não dissociadas, isto é, estas não seriam móveis nos eletrólitos poliméricos.

1.4 – Efeito da hidratação em polímeros.

Como o P(OE) é um polímero higroscópico, espera-se que a condução em complexos de P(OE) com sais de metais alcalinos seja afetada pela absorção de água. Existem controvérsias quanto ao comportamento da condutividade em eletrólitos poliméricos hidratados. Alguns autores[41] observaram uma diminuição na condutividade destes filmes poliméricos hidratados. Entretanto, muitos estudos[13,42,43] realizados nestes complexos hidratados mostraram um aumento na condutividade com a hidratação.

Como já mencionamos na seccão 1.3, a condutividade nestes complexos poliméricos é obtida de medidas de impedância complexa[4]. A Fig. 11, mostra a dependência da resistência do "bulk" do eletrólito (R_b) com a umidade relativa (u.r) para o POE—$LiClO_4$ e POE—LiCl.

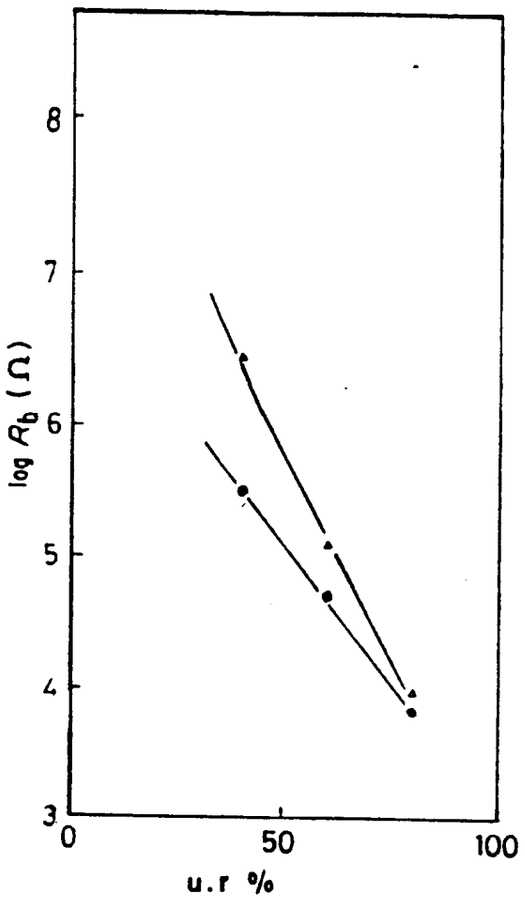


FIGURA 11—Dependência de R_b com a umidade: (●) POE—$LiClO_4$, (Δ) POE—LiCl. [ref.13]

Sadaoka e colab.[13] observaram uma variação da impedância do "bulk" do eletrólito com a umidade relativa (u.r.) para vários sais de lítio, Fig. 12. Eles desenvolveram ainda um sensor de umidade usando filmes de POE—$LiClO_4$ e verificaram que este sensor tinha uma boa variação de impedância no intervalo de 10^7 a $10^3\Omega$ através do processo hidratação/desidratação.

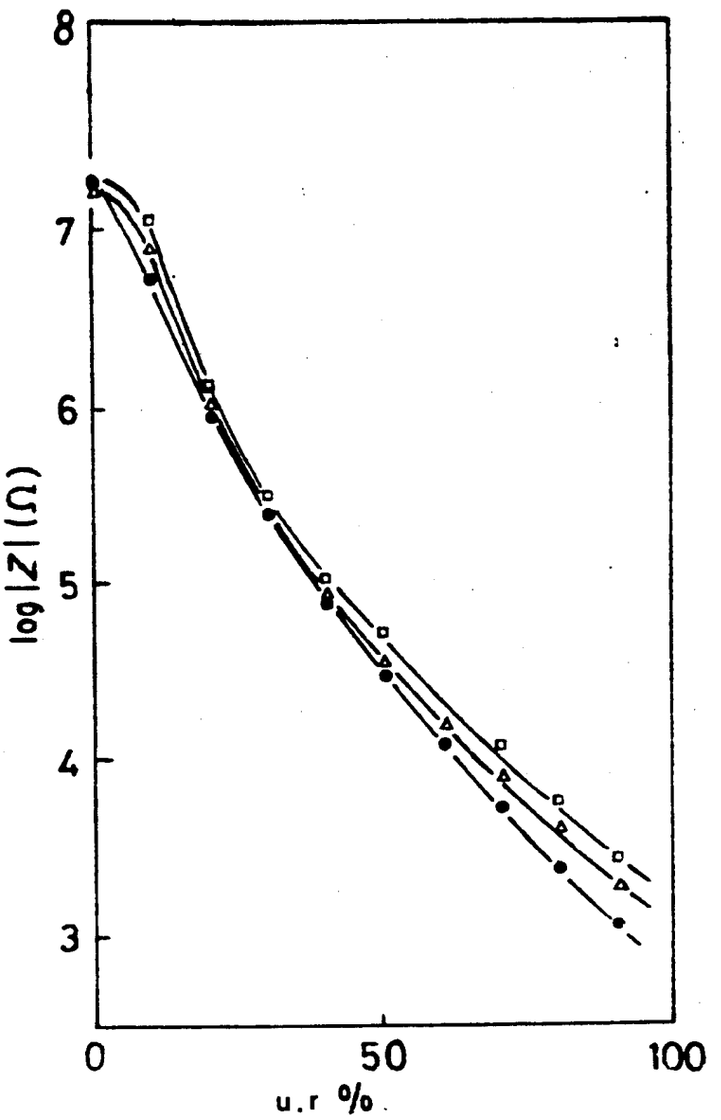


FIGURA 12 –Dependência da impedância com a umidade em 10^3 Hz e 303K:

(●) POE –$LiClO_4$, (Δ) POE –LiBr, (□) POE –LiCl. [ref. 13]

Em sensores de umidade desenvolvido por nós, os quais apresentaremos no Capítulo IV, usando vários substratos e filmes de POE—sais de lítio, também verificamos um bom comportamento para o sensor de POE—$LiClO_4$.

Um estudo de infravermelho realizado por Nicholson e colab[43] no POE—$LiBF_4$, mostrou que a absorção de água por estes filmes têm uma extraordinária dependência com o tempo. Após uma pré-secagem em vácuo durante 24 horas, o filme de POE—$LiBF_4$ absorveu água rapidamente atingindo um máximo entre 7 — 10 minutos. Depois deste tempo há uma diminuição gradual na direção do nível correspondendo a $LiBF_4$—$3H_2O$ (FIG. 13a). O POE puro (livre de sal) comporta-se de forma muito semelhante ao POE—$LiBF_4$. Entretanto, a absorção final de água foi relativamente mais próxima a zero (Fig. 13b).

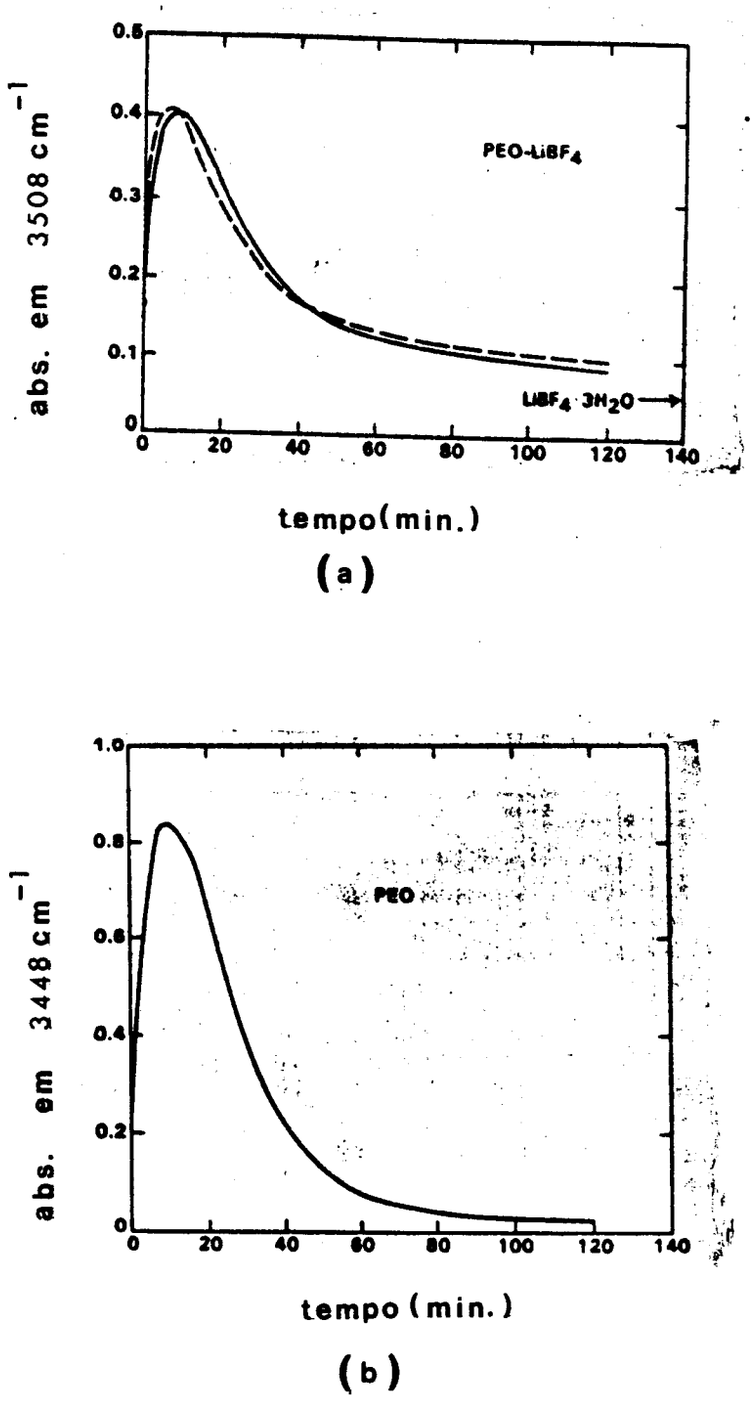


FIGURA 13 —Dependência com o tempo da absorção de água em:

(a) Filme de POE—$LiBF_4$—H_2O

(b) POE puro, registrada continuamente sob pressão de água de 18,7 torr. [ref. 43]

Para saber se a perda espontânea de água era uma propriedade do sal ou do polímero, eles realizaram ainda um estudo de espectroscopia infravermelho em filmes de POE puro (Fig. 14), e em filmes de complexos POE—$LiBF_4$ (FIG. 15), seco e com várias hidratações. O filme de POE puro era visivelmente escuro, enquanto o filme de POE—$LiBF_4$ era transparente. O espalhamento de luz no infravermelho ocorreu num intervalo menor de transmissão do espectro para o POE puro. Seu espectro também apresentou pontos "isosbestic" em 3623cm^{-1} e 3115cm^{-1}. Tais pontos são característicos de uma estequiometria fixa entre as espécies inicial e final num processo químico. Eles não foram observados nos filmes contendo $LiBF_4$. Concluiu-se, então, que a maior dependência com o tempo da absorção de água estava associada ao polímero (POE).

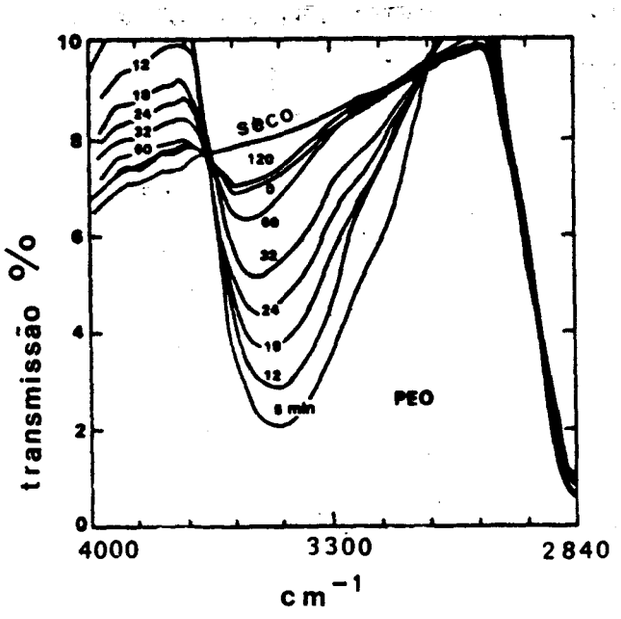


FIGURA 14—Espectro infravermelho do filme de POE—H_2O registrados em tempos diferentes sob pressão de água de 18,7 torr. [ref. 43]

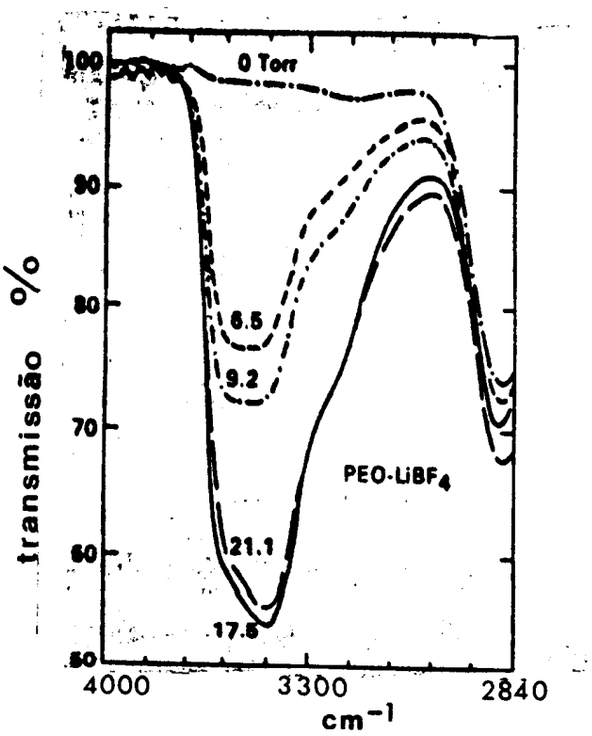


FIGURA 15—Espectro infravermelho do filme de POE—$LiBF_4$—H_2O registrado após 30 minutos da mudança de pressão de vapor de água. [ref. 43]

Weston e colab.[42] realizaram um estudo em complexos poliméricos POE—$LiClO_4$ usando co-solventes (acetonitrilas) anídrico (sem água) e com uma pequena quantidade de água presente. Os filmes de POE—$LiClO_4$ preparados com acetonitrila anídrica foram chamados de amostras de "baixa pureza" enquanto os outros foram classificados como amostras de "alta pureza". As análises de DSC nestas amostras, realizadas no intervalo de temperatura de ambiente a 453K, apresentam para a amostra de "baixa pureza" (Fig. 16) dois picos endotérmicos: um em ~341K correspondendo a fusão do POE puro e outro em temperatura mais alta devido à fusão/dissolução da fase cristalina rica em sal do complexo. Entretanto, para as amostras de "alta pureza" (Fig. 17) a temperatura de fusão da fase complexa superpõe-se àquela da fase de POE puro.

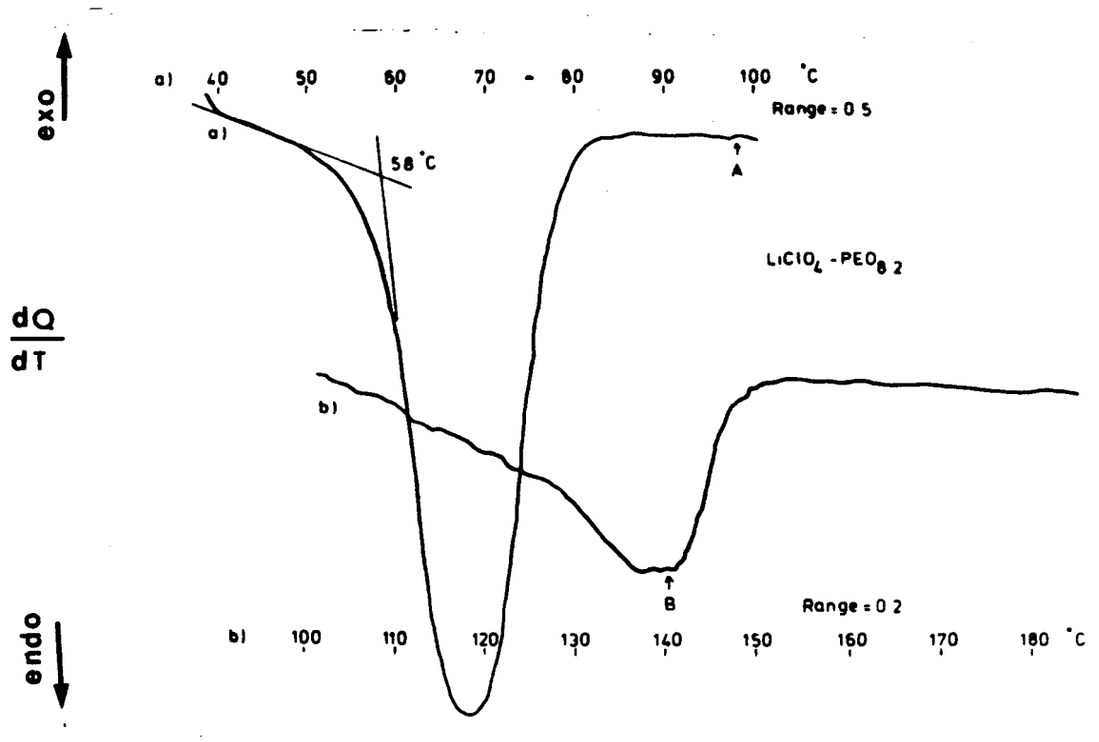


FIGURA 16—Amostra de POE—$LiClO_4$ preparada com acetonitrila anídrica (amostra de "baixa pureza"). [ref. 42]

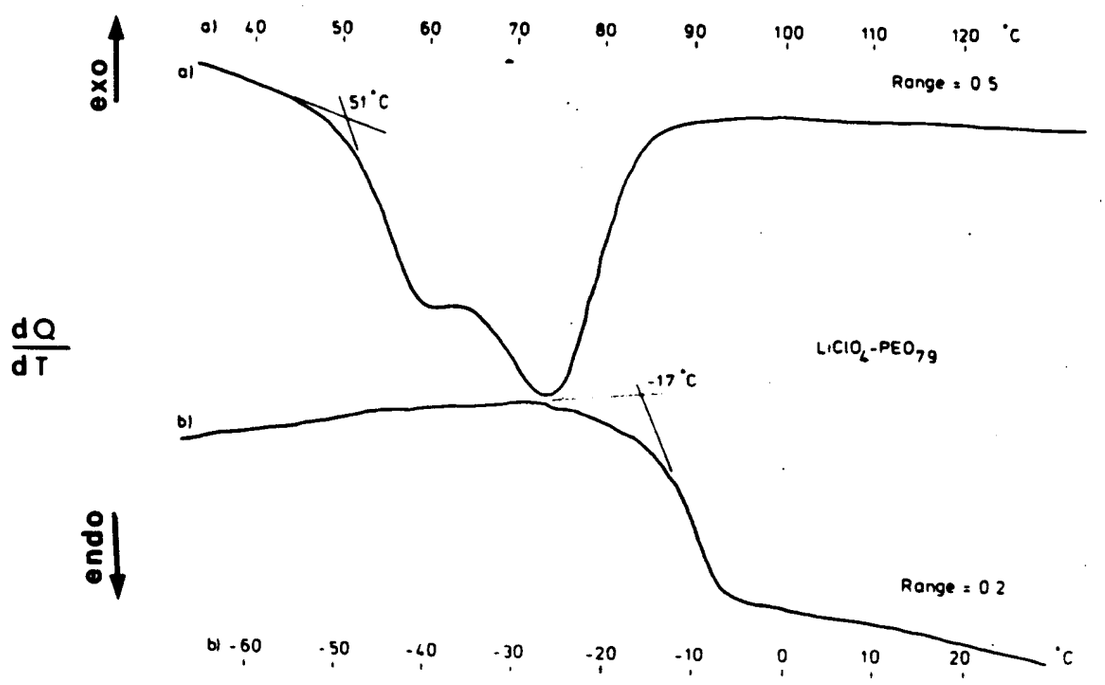


FIGURA 17—Amostra de POE—$LiClO_4$ preparada com acetonitrila a 5% de H_2O (amostra de "alta pureza"). [ref. 42]

Espectroscopia infravermelho também foi usada por Weston e colab.[42] nesse estudo. Segundo estes autores, a amostra de "baixa pureza" apresenta picos agudos típicos de um polímero cristalino, inclusive um pico muito agudo em $750cm^{-1}$ característico do grupo $-(CH_2)_2-$. Enquanto a amostra de "alta pureza" apresenta picos mais largos indicando uma menor cristalinidade nestes materiais. Também estavam presentes picos em $3420cm^{-1}$ e $1630cm^{-1}$, correspondendo a perclorato de lítio hidratado ($LiClO_4.3H_2O$), desde que bandas de absorção em 3500 – $3660cm^{-1}$, são associadas à presença de ligação hidrogênio de água na amostra.

Portanto, os resultados da análise infravermelho sugerem que a forma do complexo POE—sal de lítio pode ser influenciada pela quantidade de água presente no co-solvente usado em sua preparação.

1.5 — Complexos poliméricos estudados neste trabalho.

Neste trabalho estudamos os complexos de POE com os sais de lítio: $LiC_8F_{17}SO_3$, $LiBF_4$ e $LiAsF_6$.

A primeira parte do trabalho é dedicada ao estudo de hidratação no complexo $P(OE)_5LiC_8F_{17}SO_3$, no qual observamos a influência da água na dinâmica da cadeia polimérica.

O diagrama de fases proposto para este sistema, segundo Gorecki e colab.[44], é semelhante àquele do POE—$LiClO_4$ (ver Fig. 9 — secção - 1.2).

A Fig. 18 mostra a dependência da condutividade com a temperatura para o $P(OE)_x-LiC_8F_{17}SO_3$[44] nas razões molares (x = O/Li) x = 20, 8 e 6. A condutividade apresenta um comportamento do tipo Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), (eq. 1.2 — secção - 1.3), em todo o intervalo de temperatura estudado, exceto para a

razão molar x = 20, onde um processo de recristalização ocorre em baixas temperaturas.

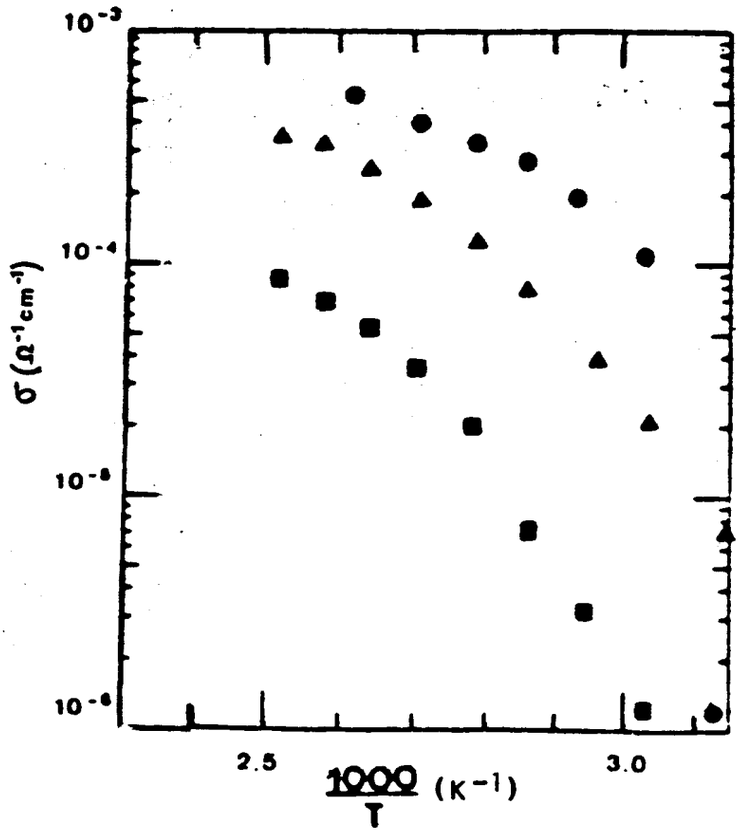


FIGURA 18—Dependência da condutividade com a temperatura para o complexo $P(OE)_X\ LiC_8\ F_{17}\ SO_3$, com: (●) x = 20, (Δ) x = 8 e (□) x = 6. [ref. 44]

A outra parte deste trabalho dedicamos ao estudo das taxas de relaxação e segundo momento nos complexos $P(OE)_8$ $LiBF_4$ e $P(OE)_6$ $LiAsF_6$.

O diagrama de fase proposto para o sistema POE—$LiBF_4$ por Chiodelli e colab.[45] é provisório e, portanto, não apresentaremos nenhum comentário sobre o mesmo.

A Fig. 19 mostra a dependência da condutividade com a temperatura para o sistema POE—$LiBF_4$ em várias razões molares (x = O/Li) [45]. Na região de altas temperaturas e para x>4, observa-se uma inclinação linear no gráfico log σ x (1/T). No cálculo da energia de ativação usando a expressão de Arrhenius (eq. 1.1).

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T} \right)$$

foram obtidos, nesta região de temperatura, valores variando de 0,3 a 0,4eV. Para as razões molares x = 2 e 3, as curvas de condutividade são contínuas até aproximadamente 433K, onde ocorre uma descontinuidade devido à fusão dos complexos POE—sal.

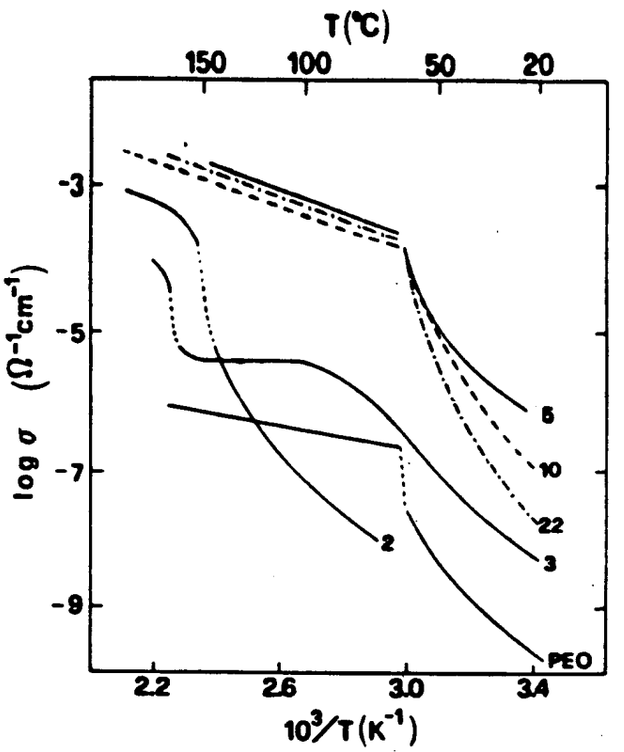


FIGURA 19—Condutividade do $P(OE)_x$ $LiBF_4$ versus 1/T. A razão molar x está indicada em cada curva. [ref. 45]

Robitaille e colab.[8] propuseram o diagrama de fases para o sistema POE—$LiAsF_6$, Fig. 20. Neste diagrama de fases, observa-se a formação de um eutético entre um composto intermediário, $P(OE)_6$ $LiAsF_6$, e POE puro. A temperatura do eutético é aproximadamente 328K.

Como no caso do sistema POE—$LiClO_4$, (Fig. 9 — secção - 1.2), observa-se um aumento abrupto na linha líquida do $P(OE)_3$ $LiAsF_6$. A temperatura de fusão do $P(OE)_6LiAsF_6$, T = 409K, é 70K maior do que a do $P(OE)_6$ $LiClO_4$.

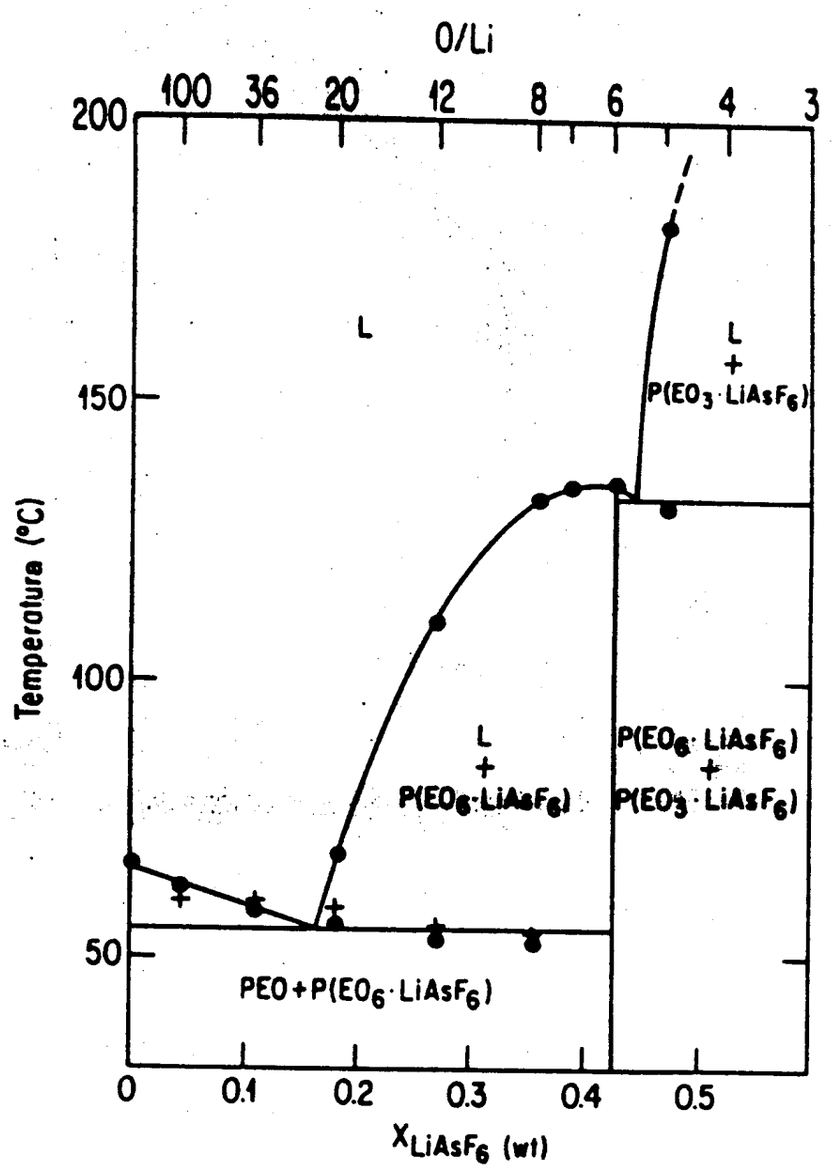


FIGURA 20 —Diagrama de fases do sistema POE—$LiAsF_6$. [ref. 8]

Existe uma grande semelhança entre os sistemas POE—$LiAsF_6$ e POE—$LiClO_4$[8]. Esta semelhança foi observada através de WAXS (do inglês—Wide Angle X-ray scattering), quando substituiu-se, no composto intermediário $P(OE)_6LiClO_4$, o ânion ClO_4^- pelo ânion AsF_6^- e o resultado foi pouco afetado. Concluiu-se então, que estes dois compostos têm a mesma estrutura cristalina. Entretanto, os valores dos parâmetros da célula unitária são um pouco maiores para o $P(OE)_6$ $LiAsF_6$ em concordância com o volume estimado para o ânion AsF_6^-, que é também um pouco maior.

A dependência da condutividade com a temperatura é mostrada na Fig. 21, para razões molares entre 4 e 100. As curvas de condutividade são descritas pela expressão de Arrhenius (eq. 1.1).

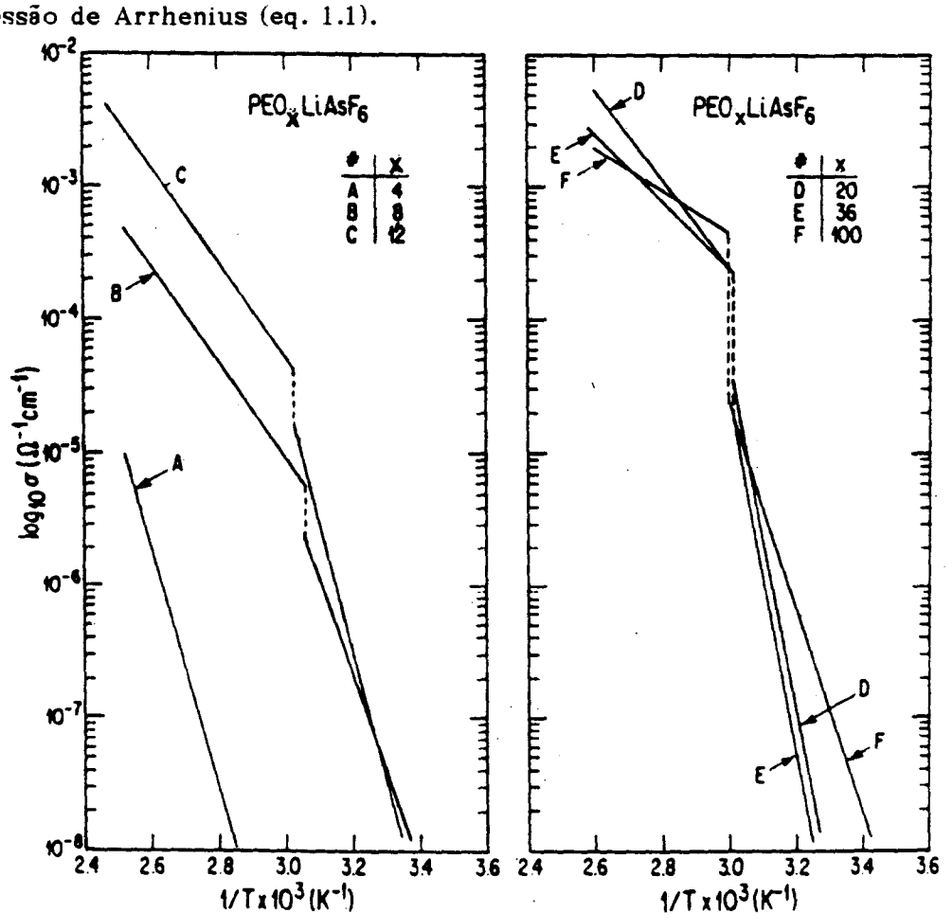


FIGURA 21 — Condutividade versus 1/T para o sistema POE—$LiAsF_6$. [ref. 8]

CAPÍTULO - II

RELAXAÇÃO DO SPIN NUCLEAR

2.1 — Conceitos básicos de RMN

O experimento de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é possivel porque núcleos de muitos átomos possuem momentos magnéticos, $\vec{\mu}$, e momentos angulares intrínsecos (spins), $\vec{J}=\hbar\vec{I}$.

Considere um sistema onde os núcleos possuam momento magnético $\vec{\mu}$ e momento angular de spin $\hbar\vec{I}$, relacionados da seguinte forma[46]:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \tag{II.1}$$

onde γ é a razão giromagnética, a qual é unicamente definida para cada núcleo distinto.

O momento total do sistema é dado por:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \tag{II.2}$$

onde $\vec{\mu}_i$ especifica o momento magnético do i-ésimo spin.

Na presença de um campo magnético estático $\vec{H}_o$, cada núcleo tem o seguinte Hamiltoniano de interacão Zeeman:

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu} \bullet \vec{H}_o \tag{II.3}$$

Para $\vec{H}_o = H_o \vec{z}$, temos:

$$\mathcal{H} = -\gamma \, h \, H_o \, I_z \tag{II.4}$$

O qual descreve a interação dos spins com o campo externo na direção-z. Desta forma, os níveis de energia do núcleo são dados por (Fig. 22):

$$E = -\gamma \hbar H_0 m \qquad \text{(II.5)}$$

onde m = I, I-1, ..., -I.

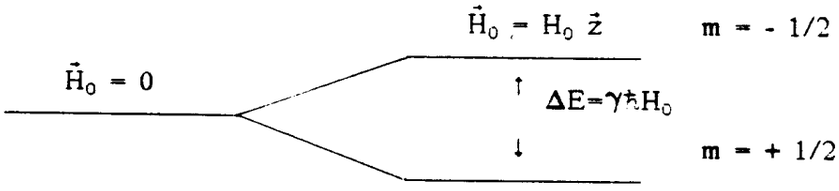


FIGURA 22 -Níveis de energia para um núcleo de spin I = 1/2 na presença de um campo H_0.

Um campo magnético oscilante, perpendicular ao campo H_0, poderá induzir transições entre os níveis de energia. De acordo com a teoria de perturbação[47], as transições permitidas correspondem àquelas entre níveis de energia adjacentes ($\Delta m = \pm 1$), ou seja, as transicões ocorrem quando:

$$\hbar \omega = \Delta E = \gamma \hbar H_0 \qquad \text{(II.6)}$$

onde ω é a freqüência do campo oscilante.

Este fenômeno é conhecido como Ressonância Magnética Nuclear, e a freqüência $\omega = \gamma H_0$ é denominada freqüência de Larmor.

Além da interacão Zeeman, o sistema interage com a rede via translacões,

rotações e vibrações, ou seja, tem-se uma transferência de energia entre os spins e a rede. Num sistema de spins I=1/2, os núcleos se distribuem nos dois estados de energia, de forma que a razão de populações entre eles seja a razão de populações entre eles seja dada pela distribuição de Boltzman exp [-ΔE/kT], resultando numa magnetização efetiva macroscópica na amostra.

Ambos os tratamentos quântico e clássico, para a descrição da magnetização, levam às mesmas equações de movimento[46]. Apresentamos apenas um resumo do tratamento clássico do problema.

Na presença de um campo magnético $\vec{H}_0$, um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ sofre um torque dado por[46] :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}_0) \qquad \text{(II.7)}$$

Com o campo magnético $\vec{H}_0 = H_0 \hat{z}$, obtemos, através da eq. (II.7), que o momento magnético precessiona em torno de H_0 com velocidade angular $\omega = -\gamma H_0$.

Para se discutir o efeito de um campo magnético oscilante $\vec{H}(t)=H_1\cos(\omega t)\hat{x}$, este pode ser escrito como:

$$\vec{H}(t) = \vec{H}_r + \vec{H}_l \qquad \text{(II.8)}$$

onde: $$\vec{H}_r = H_1 \left[\cos(\omega t)\,\hat{x} + \text{sen}(\omega t)\,\hat{y}\right] \qquad \text{(II.9)}$$

$$\vec{H}_l = H_1 \left[\cos(\omega t)\,\hat{x} - \text{sen}(\omega t)\,\hat{y}\right] \qquad \text{(II.10)}$$

porque uma oscilacão linear pode ser considerada como a superposicão de duas rotacões em sentidos opostos.

Se $H_1 \ll H_0$ o efeito do campo oscilante sobre o momento magnético é desprezível, a menos que sua freqüência de oscilação esteja próxima da freqüência de Larmor. Desta forma, o problema pode ser tratado[46] considerando-se apenas o campo $\vec{H}_1 = \vec{H}_r$, pois o efeito da componente com frequência $-\gamma(H_1)$, fora da ressonância por 2ω, é muito pequeno, podendo ser desprezado. Escrevendo a eq. (II.7) num sistema de referencial ($\hat{x}'$, $\hat{y}'$, $\hat{z}'$), girando em relação ao referencial do laboratório, com uma velocidade angular ω em torno de $\hat{z}' = \hat{z}$, onde ω é a mesma freqüência do campo oscilante, teremos:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}_0 - \omega \hat{z}) \qquad \text{(II.11)}$$

mas $\vec{H}_0 = H_0 \hat{z} + \vec{H}_1$, e assim:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \left[\left(\gamma H_0 - \omega \right) \hat{z}' + \gamma H_1 \hat{x}' \right] \qquad \text{(II.12)}$$

Chamando $\vec{H}_{ef} \equiv \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{z}' + H_1 \hat{x}'$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_{ef} \qquad \text{(II.13)}$$

De forma que, no sistema girante, o momento magnético precessionará em torno de um campo efetivo $\vec{H}_{ef}$. Na condição de ressonância, temos que $\omega=\gamma H_0$ e $\vec{H}_{ef}=\vec{H}_1\hat{x}'$, assim o momento magnético, que estava paralelo ao campo $H_0\hat{z}'$, precessionará no plano $y'z'$.

Quando o campo oscilante $\vec{H}(t)$ é aplicado por um período de tempo curto Δt, o momento magnético irá se deslocar de um ângulo $\theta=\gamma H \Delta t$ em relação a direção $\hat{z}'$. Se Δt for tal que $\theta=\pi$, o pulso inverterá o momento magnético, e será chamado de pulso

π. Analogamente, se $\theta=\pi/2$ (pulso de $\pi/2$), o momento magnético irá apontar na direção $\hat{y}'$ (Fig. 23)

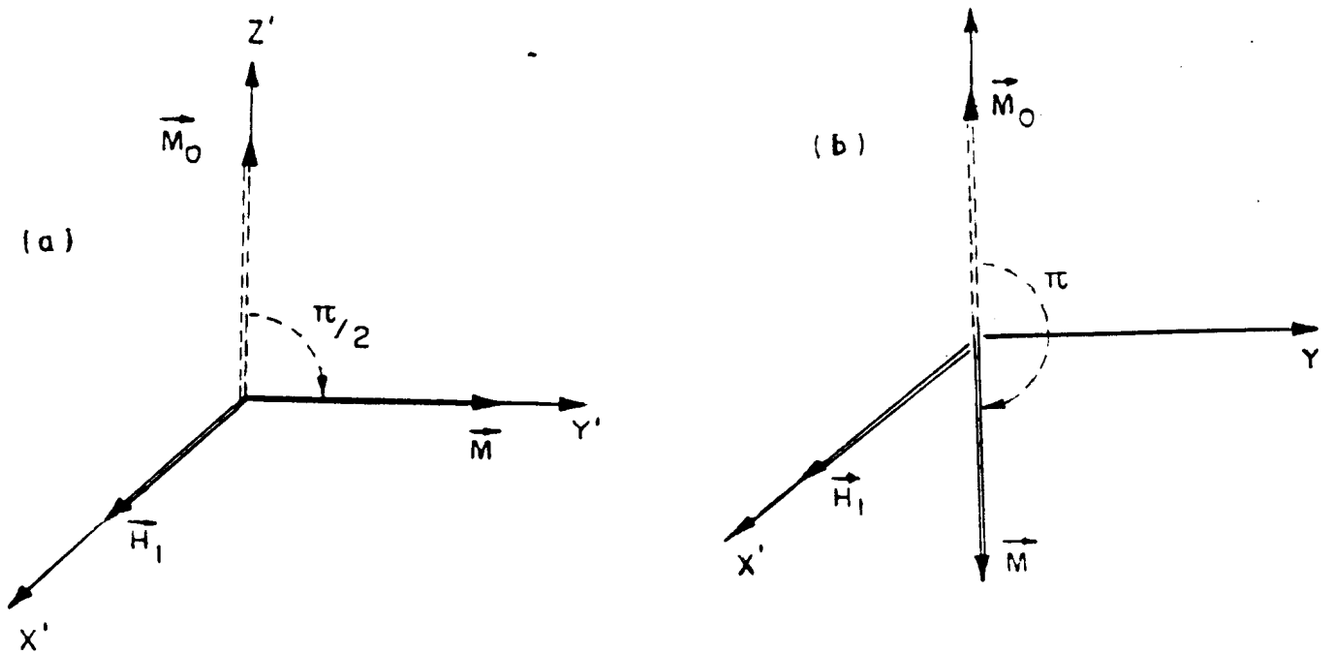


FIGURA 23 —Rotação da magnetização em torno do campo efetivo $\vec{H}_1$.

(a) pulso de $\pi/2$

(b) pulso de π

A eq. (II.7) não descreve a magnetizacão de equilíbrio $M_z = \chi_z H_z$, resultante da aplicação de um campo magnético estático $\vec{H}_z = H_z \hat{z}$, no sistema de spins. Este fenômeno pode ser descrito através das equacões de Bloch[48]. Essas equacões são derivadas de argumentos fenomenológicos e descrevem a evolucão da magnetização, sendo dadas por:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \left[\vec{M} \times \vec{H}_0\right]_x - \frac{M_x}{T_2} \qquad \text{(II.14)}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{H}_0\right)_y - \frac{M_y}{T_2} \qquad \text{(II.15)}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left(\vec{M} \times \vec{H}_0\right)_z + \frac{\left(M_0 - M_z\right)}{T_1} \qquad \text{(II.16)}$$

De acordo com estas equações, na presença de um campo magnético estático $\vec{H}_0 = H_0\,\hat{z}$, a magnetização transversal (magnetização no plano x'y') decresce com um tempo característico T_2 e a magnetização longitudinal (magnetização na direção de z'=z) cresce com um tempo característico T_1, até atingir o valor de equilíbrio termodinâmico, M_0. Este fenômeno é conhecido como relaxação nuclear.

O tempo T_1 é normalmente denominado de tempo de relaxação spin—rede (ou longitudinal) e está associado com a evolução da magnetização para o valor de equilíbrio térmico.

O tempo T_2 está relacionado com o aparecimento de campos locais diferentes para cada núcleo, decorrentes das interações entre eles. Isto resulta numa mudança na taxa de precessão dos núcleos individuais. Desta forma, haverá uma defasagem entre eles, induzindo o anulamento da magnetização transversal. Por esta razão, T_2 é chamado de tempo de relaxação spin—spin (ou transversal).

Tanto a relaxação longitudinal quanto a transversal são conseqüência das interações dos spins com a rede e entre spins, respectivamente.

2.2 — Relaxação na presença da interação dipolar.

Desde que surgiu na década de 50, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN),

transformou-se numa técnica clássica para o estudo das propriedades microscópicas dos sólidos e dos líquidos. Basicamente dois tipos de informações podem ser obtidos:

1º) Informações de Tipo "Estático", em particular a frequência de ressonância do núcleo observado. As variações de freqüência de Larmor $\omega_L = \gamma_n H_o$, onde γ_n é a razão giromagnética do núcleo, dependem das interações estáticas entre as funções de ondas eletrônicas do sólido (ou da molécula) estudado, com o spin nuclear, I. Para o caso de spin I=1/2, existem apenas as interações de tipo magnético, enquanto que para spins I>1/2, devem ser consideradas as interações eletrostáticas como o momento quadrupolar do núcleo;

2º) Informações de caráter dinâmico, são obtidas a partir das funções de correlação das relaxações de spin nuclear. Estas funções refletem as flutuações dos campos locais, aos quais estão submetidos os spins nucleares.

O estudo da forma de linha também dá informações de tipo estático ou dinâmico, conforme ela seja uma linha homogênea ou inomogênea.

Os experimentos de relaxação do spin nuclear em matéria condensada dão informações relacionadas a processos dinâmicos como, por exemplo, os movimentos translacionais e rotacionais ou os movimentos internos de sub-grupos macromoleculares. O intervalo de freqüências disponível é bastante amplo, desde movimentos muito lentos ($\simeq$ 10 Hz) até movimentos relativamente rápidos ($\simeq 10^{12}$Hz), dependendo, como veremos mais adiante, da taxa de relaxação medida.

Os núcleos são influenciados por campos locais que se acoplam com seus momentos magnéticos ou quadrupolares. Estes movimentos mudam os campos locais, fazendo com que os núcleos experimentem flutuações nas interações magnéticas e/ou quadrupolares. Os processos de relaxação dependem destas flutuações e, como consequência, podemos obter informações a respeito desses movimentos através de

medidas dos tempos de relaxação spin—rede e spin—spin.

O formalismo para o cálculo dos tempos de relaxação é apresentado em detalhes na referência [49]. Estes cálculos são realizados através da expansão, em segunda ordem, da equação de evolução da matriz densidade.

Mostraremos, a seguir, os principais resultados referentes a este formalismo sem, no entanto, apresentá-los em detalhes.

Considerando as interações entre os spins como uma perturbação no sistema de spins isolados (secção 2.1), e sendo esta perturbação dependente do tempo, devido aos movimentos atômicos, podemos calcular a probabilidade de transição entre os níveis de energia do sistema, usando a teoria de perturbação dependente do tempo[47], a qual está relacionada com as taxas de relaxação spin—rede (T_1^{-1}) e spin—spin (T_2^{-1}).

Considere um sistema S possuindo autoestados $|\alpha>,\ldots|\beta>$; com energias $\hbar\alpha$, $\hbar\beta$, etc; e sujeito a uma perturbacão dependente do tempo $\hbar\mathcal{H}_1(t)$. Neste caso, o estado do sistema pode ser representado por:

$$|A> = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t)\, e^{-i\alpha t}\, |\alpha> \qquad \text{(II.17)}$$

onde: $$i\frac{dc_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} <\alpha|\mathcal{H}_1(t)|\beta>\, e^{i\omega_{\alpha\beta}t}\, c_{\beta}$$

e

$$\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha} - \omega_{\beta}$$

De forma que a probabilidade de transição entre os níveis do sistema é dada

por[47]:

$$P_{\alpha\beta} = \int_0^t <\beta|\,\mathcal{H}_1\,(t)\,|\alpha> <\alpha|\,\mathcal{H}_1\,(t')\,|\beta> e^{i\omega_{\alpha\beta}(t'-t)}\,dt' + c.c \qquad (II.18)$$

onde c.c significa o complexo conjugado.

Suponha que $\mathcal{H}_1$ (t) seja um operador aleatório, isto é, seus elementos de matriz são funções aleatórias no tempo. Isto ocorre, por exemplo, no acoplamento dipolar entre dois spins em movimento relativo Browniano. Neste caso, $P_{\alpha\beta}$ é também uma função aleatória. Tomando o valor médio de $P_{\alpha\beta}$ num "ensemble" estatístico, temos:

$$\overline{P}_{\alpha\beta} = \int_0^t \overline{<\beta|\mathcal{H}_1(t)|\alpha> <\alpha|\mathcal{H}_1(t')|\beta>}\; e^{i\omega_{\alpha\beta}(t'-t)}\,dt' + c.c \qquad (II.19)$$

A quantidade $\overline{<\beta|\mathcal{H}_1(t)|\alpha> <\alpha|\mathcal{H}_1(t')|\beta>}$ é definida como a função de **correlação, $G_{\alpha\beta}$, da função aleatória** $<\alpha|\mathcal{H}_1(t)|\beta>$. Assim:

$$G_{\alpha\beta} \equiv \overline{<\beta|\mathcal{H}_1(t)|\alpha> <\alpha|\mathcal{H}_1(t')|\beta>} \qquad (II.20)$$

A função de correlação é uma espécie de função memória, pois mede durante quanto tempo uma dada propriedade de um sistema conserva-se até ser anulada pelo movimento microscópico dos átomos do sistema. Esta função tem valor elevado para tempos curtos, e decai para zero, à medida que t aumenta. Como o espectro de freqüência de $G_{\alpha\beta}(t)$ é uma grandeza mensurável, ou seja, ela é real, a parte real de

$G_{\alpha\beta}(t)$ é invariante em relação à escolha do tempo de referência τ ($t'=t-\tau$), e sua derivada na origem ($t=0$) em relação ao tempo, é nula[50]. Assim,

$$G_{\alpha\beta}(\tau) = G_{\alpha\beta}(-\tau) = \overline{<\beta|\mathcal{H}_1(t)|\alpha> <\alpha|\mathcal{H}_1(t-\tau)|\beta>} \qquad \text{(II.21)}$$

para qualquer t.

Para tempos menores que um certo valor τ_c, o movimento pode ser considerado desprezível, assim $\mathcal{H}_1(t) \simeq \mathcal{H}_1(t+\tau)$. Para $\tau > \tau_c$ os valores de $\mathcal{H}_1(t+\tau)$ tornam-se progressivamente menos correlacionados com os valores de $\mathcal{H}_1(t)$, à medida que τ aumenta. Desta forma, $G_{\alpha\beta}(\tau)$ é máximo quando $\tau=0$ e tende a zero quando $|\tau| \gg \tau_c$[46]. O tempo τ_c é normalmente denominado de tempo de correlação e é uma medida do tempo entre as flutuações do campo.

Substituindo (II.21) em (II.19), e fazendo a mudança de variável $t'=t-\tau$, temos:

$$\bar{P}_{\alpha\beta} = \int_0^t G_{\alpha\beta}(\tau)\, e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau}\, d\tau + c.c$$

$$= \int_{-t}^{t} G_{\alpha\beta}(\tau)\, e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau}\, d\tau \qquad \text{(II.22)}$$

Considerando $t \gg 1/\omega_{\alpha\beta}$, temos:

$$\bar{P}_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\alpha\beta}(\tau)\, e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau}\, d\tau \qquad \text{(II.23)}$$

Observamos que $\bar{P}_{\alpha\beta}$ é a transformada de Fourier de $G_{\alpha\beta}(\tau)$.

Geralmente usa-se:

$$\bar{P}_{\alpha\beta} \equiv J_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}) \qquad (II.24)$$

que é normalmente chamada de densidade espectral[46].

As taxas de relaxação do spin nuclear, em geral, podem ser expressas como uma soma de funções densidades espectrais (J), calculada em freqüências específicas:

$$R = \sum J(\omega_i) \qquad (II.25)$$

Estas densidades espectrais são transformadas de Fourier das funções tempo de correlação $G(\tau)$. Aqui eliminamos os sub-índices (α,β). Estas funções de correlação determinam a eficiência do campo local em produzir transições entre estados quânticos de spin. O número de termos no somatório do lado direito da eq.(II.25), e freqüências ω_i dependem dos detalhes do movimento, das interações que estiverem sendo moduladas e das taxas de relaxação que estiverem sendo medidas.

Na ausência de acoplamentos quadrupolares, o Hamiltoniano de spin nuclear se reduz à soma dos Hamiltonianos Zeeman e dipolar:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D \qquad (II.26)$$

onde:

$$\mathcal{H}_Z = \sum_i \gamma \hbar H_0 I_z^i \qquad (II.27)$$

e i representa cada spin nuclear de mesma espécie.

O Hamiltoniano dipolar entra como uma perturbação e envolve a interacão entre dois spins. Este termo surge da teoria eletromagnética clássica[51].

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i>j} \hbar^2 \gamma_i \gamma_j \left[\frac{\vec{I}^i \bullet \vec{I}^j}{r_{ij}^3} - \frac{3\left(\vec{I}^i \bullet \vec{r}_{ij}\right)\left(\vec{I}^j \bullet \vec{r}_{ij}\right)}{r_{ij}^5} \right] \tag{II.28}$$

onde $\vec{r}_{ij}$ é o vetor que dá a posição do spin j em relação ao spin i. A interação dipolar é, geralmente, o mecanismo de relaxação nuclear dominante em sólidos cujos núcleos possuem spin I=1/2.

2.3 — Matriz Densidade

A evolução temporal da matriz densidade ρ do sistema S é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\,[\mathcal{H}, \rho(t)] \tag{II.29}$$

onde $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$

e

$\mathcal{H}_1(t)$ uma perturbação aleatória.

O valor médio de um operador de spin Q é dado por:

$$\langle Q \rangle = \mathrm{tr}\,\{\, \rho(t)\, Q \,\} \tag{II.30}$$

Para calcular os tempos de relaxação nuclear, geralmente resolvemos a eq.(II.29), utilizando uma série de aproximações.

Consideremos a seguinte transformacão:

$$\tilde{\rho}(t) = \exp(i\mathcal{H}_0 t)\rho \exp(-i\mathcal{H}_0 t) \tag{II.31}$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_1(t) = \left[\exp\,(i\mathcal{H}_0 t)\right]\,\mathcal{H}_1(t)\,\left[\exp\,(-i\mathcal{H}_0 t)\right] \tag{II.32}$$

Neste caso:

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -i\,\left[\,\tilde{\mathcal{H}}_1(t),\,\tilde{\rho}(t)\,\right] \tag{II.33}$$

Expandimos $\tilde{\rho}(t)$ em segunda ordem, obtemos:

$$\rho(t) = \tilde{\rho}(0) - i\int_0^t \left[\,\tilde{\mathcal{H}}_1(t),\,\tilde{\rho}(0)\right] dt' - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \left[\tilde{\mathcal{H}}_1(t'),\,\left[\tilde{\mathcal{H}}_1(t''),\,\tilde{\rho}(0)\right]\right] \tag{II.34}$$

Realizando algumas aproximações[49] em (II.33), obtemos:

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\int_0^{\infty} d\tau\,\left[\tilde{\mathcal{H}}_1(t),\,\left[\tilde{\mathcal{H}}_1(t-\tau),\,\tilde{\rho}(t)\right]\right] \tag{II.35}$$

onde $\tau = t - t'$

A forma de linha e as taxas de relaxação podem ser calculadas a partir da evolução da matriz densidade, ρ, do sistema de spins. A matriz densidade é um operador estatístico e seus elementos descrevem os estados possíveis de um sistema.

Consideremos a equação de evolução da matriz densidade (II.29):

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i\,\left[\,\mathcal{H},\,\rho(t)\,\right]$$

Se o sistema estiver em equilíbrio na temperatura T, o operador estatístico ρ será simplesmente $\rho_0 \approx \exp\left(-\hbar\mathcal{H}/k_B T\right)$, com $\mathcal{H}$ independente do tempo. Se $\mathcal{H}=\mathcal{H}_0$, os níveis de energia do sistema são os níveis Zeeman.

As aproximações usadas no tratamento desta equação diferem conforme o

Hamiltoniano seja independente do tempo, isto é, ausência de movimento atômico (regime chamado de "rede rígida"), ou seja modulado pelos movimentos dos átomos ou moléculas mudando suas posições relativas. Neste caso, a interação será modulada pelo movimento e ocorrerá a relaxação nuclear.

Quando se abaixa a temperatura a valores suficientemente baixos, todos os movimentos atômicos e moleculares ficam "congelados" na escala de tempo de RMN ($\simeq 10^{-5}$s). Este é o regime de "rede rígida", no qual a forma do espectro de ressonância é governada pela intensidade das interações dipolares magnéticas entre todos os pares de spin i e j do sistema de spins nucleares presentes na amostra. Esta interação depende da distância r_{ij} entre os spins, e da orientação do vetor $\vec{r}_{ij}$ em relação ao campo magnético externo. Devido a esta dependência em $\vec{r}$, a análise quantitativa do espectro experimental é de grande importância nos estudos estruturais em sólidos.

Se o sistema de spins está em equilíbrio termodinâmico, sua matriz densidade é diagonal; somente a parte secular do Hamiltoniano dipolar, $\mathcal{H}_D{}^0$, é considerada:

$$\rho_{eq} = 1 - \frac{\hbar\left(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D{}^0\right)}{k_B\,T} \approx 1 + \frac{\gamma\,\hbar\,H_0\,I_Z}{k_B\,T} \qquad \text{(II.37)}$$

Consideremos então, a matriz densidade no referencial girante, na freqüência de Larmor, isto é,

$$\tilde{\rho}(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t}\,\rho(t)\,e^{-i\mathcal{H}_0 t} \qquad \text{(II.38)}$$

onde, no equilíbrio, $\tilde{\rho}_{eq} = \rho_{eq}$

Após um pulso de $\pi/2$ (90°), $\tilde{\rho}$ toma a forma:

$$\tilde{\rho}(0) \approx 1 + \frac{\gamma\,\hbar\,H_0\,I_X}{k_B\,T} \qquad \text{(II.39)}$$

A evolução de $\tilde{\rho}$ é então governada pela equação:

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -i \left[\mathcal{H}_D^{\circ}, \tilde{\rho}(t) \right], \tag{II40}$$

isto é,

$$\tilde{\rho}(t) = e^{-i\mathcal{H}_D^{\circ}t} \, \tilde{\rho}(0) \, e^{i\mathcal{H}_D^{\circ}t}. \tag{II.41}$$

A envolvente do sinal de precessão livre (FID), observado experimentalmente, na ausência de inomogeneidade do campo magnético, corresponde então a:

$$g(t) = < \tilde{I}_x(t) > = tr \left[\tilde{\rho}(t) \, I_x \right]$$

$$g(t) = \frac{\gamma \hbar H_0}{k_B T} \, tr \left[e^{-i\mathcal{H}_D^{\circ}t} \, I_x \, e^{i\mathcal{H}_D^{\circ}t} \, I_x \right] \tag{II.42}$$

onde usaram-se as eqs. (II.39), (II.40) e (II.41).

Como estamos considerando apenas a parte secular do Hamiltoniano dipolar, então a linha de ressonancia magnética é simétrica em relação à frequência de Larmor ω_L. De modo que, se $f(\omega)$ é a função forma de linha, temos que[49] $g(\omega)=f(\omega_L+\omega)$ é uma função par de ω. E uma vez que a transformada de Fourier do FID é a forma do sinal de RMN, então $g(\omega)$ é a transformada de Fourier de $g(t)$.

2.4 — Forma de linha: método dos momentos.

Na ausência de interação hiperfina (interação entre spin do elétron e o spin do núcleo), a forma de linha é totalmente determinada pelas interacões dipolares magnéticas entre spins nucleares. Como o acoplamento dipolar é uma interação "espacial", ele é diretamente afetado pelos parametros estruturais do sistema.

Entretanto, como não é possível extrair os parâmetros estruturais do espectro, devido às dificuldades de cálculo num problema de muitos corpos e também, devido a mudanças relativamente sutis no espectro, o método tradicional de se estudar a interação dipolar é aquele dos momentos (Van Vleck)[46].

Como dissemos na secção (2.3), a forma de linha $g(\omega)=f(\omega_L+\omega)$ é a transformada de Fourier de g(t). Seus momentos, definidos por[46,49].

$$M_n = \frac{\int \omega^n \, g(\omega) \, d\omega}{\int g(\omega) \, d\omega} \tag{II.43}$$

podem ser obtidos a partir das derivadas de:

$$g(t) = \frac{(-1)^n}{g(0)} \left. \frac{d^{2n} g(t)}{dt^{2n}} \right|_{t=0} \tag{II.44}$$

A derivada 2n-ésima na eq.(II.44) é obtida da eq.(II.42), e assim, todos os momentos. Os momentos de ordem ímpar são nulos por razão de simetria; enquanto que os de ordem par são calculáveis[52]. Em particular, o segundo e quarto momentos podem ser expressos, respectivamente, como:

$$M_2 = \frac{tr\left\{\left[\mathcal{H}_D^{\,0}, I_x\right]^2\right\}}{tr\left(I_x^2\right)} \tag{II.45}$$

e

$$M_4 = \frac{tr\left\{\left[\mathcal{H}_D^{\,0}, \left[\mathcal{H}_D^{\,0}, I_x\right]\right]^2\right\}}{tr\left(I_x^2\right)} \tag{II.46}$$

onde: $I_x = \sum_i I_x^i$

Nos sólidos, $M_4/M_2^2 = 3$[46] e a aproximação mais usada é considerar que a forma de linha é Gaussiana:

$$g(t) = g(0)\, e^{-t^2/2\sigma^2} \tag{II.47}$$

com

$$M_2 \equiv \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{4\pi^2}{\sigma^2} \tag{II.48}$$

onde σ^2 é a largura média quadrática.

A expressão do segundo momento dada pela fórmula de Van Vleck[52], é:

$$M_2 = \frac{3}{4}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\sum_j \frac{\left[1-3\cos^2(\theta_{ij})\right]^2}{r_{ij}^6} + \frac{1}{3}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\sum_{j'} \frac{\left[1-3\cos^2(\theta_{ij'})\right]^2}{r_{ij'}^6} \tag{II.49}$$

onde r_{ij} é a distância entre os núcleos i e j, e θ_{ij} é o angulo entre o vetor $\vec{r}_{ij}$ e o campo magnético externo $\vec{H}_0$. O primeiro termo representa a interação homonuclear entre spins I. O segundo termo representa a soma sobre todas as outras espécies nucleares, de spin S e razão giromagnética γ_S, da interação heteronuclear entre os spins I e os outros spins.

Na ausencia de movimento, o angulo θ_{ij} é aleatório numa amostra policristalina amorfa. Faz-se então uma média na eq.(II.49) sobre todas as orientações possíveis do vetor $\vec{r}_{ij}$ em relação ao campo magnetico. O cálculo da integral:

$$\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi} (1 - 3\cos^2\theta)^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{4}{5} \tag{II.50}$$

leva a seguinte expressão para o primeiro termo da eq.(II.49):

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \sum_j r_{ij}^{-6} \qquad \text{(II.51)}$$

Na presença de movimentos nucleares faz-se uma média no termo $(1-3\cos^2\theta_{ij})$, sobre todas a orientações tomadas no decorrer do movimento; e calcula-se, num material amorfo ou policristalino, a média sobre as orientações em relação ao campo magnético externo. Neste caso,

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \sum_j \frac{\overline{<1 - 3\cos^2\theta_{ij}>^2}}{r_{ij}^6} \qquad \text{(II.52)}$$

onde < > representa a média sobre o movimento e a barra a média sobre as orientações.

É a dependência em r^{-6}, que dá a medida do segundo momento cristalográfico preciso, porque é r que descreve as posições relativas dos nucleares interagindo, e os efeitos desta interacão dependem de se r é fixo ou muda no espaço devido ao movimento dos núcleos.

A variação do segundo momento, M_2, com a temperatura pode tambem fornecer informacões úteis sobre movimentos moleculares no estado sólido. Vejamos, por exemplo, o estudo de segundo momento para o flúor feito por Reynhardt e colab.[53] no $LiBF_4$ sólido (Fig. 24). Abaixo de 200K o M_2 do flúor tem um valor da ordem de 23,5 $\pm$ 0,4 G^2 (regime de rede rígida), aumentando-se um pouco a temperatura ocorre um decaimento (transição) muito longo sobre um intervalo de temperatura em torno de 100K. Entre 300 e 370K observa-se um segundo patamar no segundo momento de

2,7 ± 0,2 G^2, indicando um considerável movimento molecular médio das interacões dipolares. Entre 400K e o ponto de fusão (~570 K), o segundo momento decai para um valor menor que 0,1 G^2, que pode ser explicado em termos de difusão dos íons BF_4^- e Li^+.

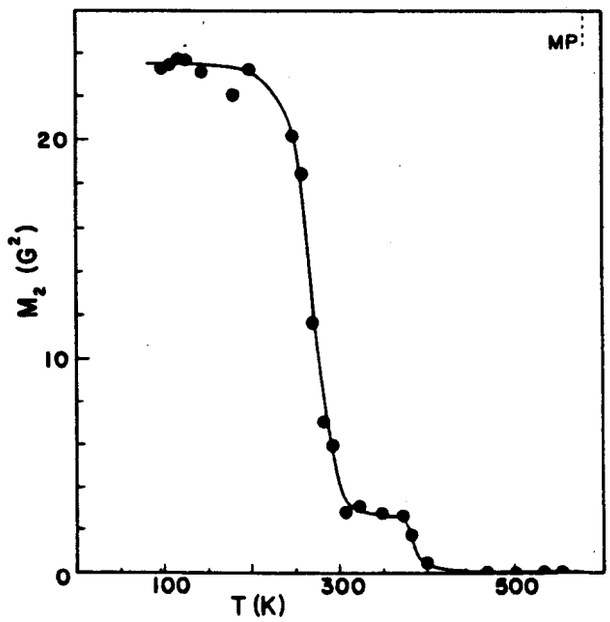


FIGURA 25 —Segundo momento do ^{19}F como uma função da temperatura. [ref. 53]

2.5 — Taxas de relaxação nuclear.

O efeito do movimento molecular na largura de linha de RMN e nas taxas de relaxação foi primeiro estudado por Bloembergen, Pound e Purcell (BPP)[54]. A análise BPP das relaxações devido às interações dipolares foi fundamental para o desenvolvimento de muitas teorias existentes na literatura.

No regime de rede rígida, a forma de linha reflete a distribuição de "campo local" — campo magnético criado por um dado spin no conjunto dos outros spins —, cujo tempo característico de flutuação devido às interações spin—spin é da ordem de σ, [eq.(II.47)]. Quando os átomos portadores de spin nuclear se deslocam, seus movimentos modulam a interação dipolar. A distribuição instantânea dos campos locais permanece a mesma. Entretanto, quando as flutuações do campo local tornam-se muito rápidas, o spin observará somente o seu valor médio no tempo. Consequentemente, o campo local diminui, provocando um estreitamento na largura de linha, o que conduz a uma relaxação da magnetização spin—spin (ou transversal), T_2, mais longa. A diminuição do campo local também facilita a saturação do sinal de ressonância, ou seja, a relaxação da magnetização spin—rede (ou longitudinal), T_1, é longa.

Como a interação dipolar é uma interação de curto alcance [eq.(II.28)], seus efeitos de relaxação são sensíveis somente a nível microscópico dos movimentos. A evolução da forma de linha durante o processo de estreitamento pode ser obtida semi-qualitativamente, independente de qualquer modelo de movimento ou difusão[49].

As expressões gerais para as relaxações spin—spin, T_2, e spin—rede, T_1, podem ser obtidas considerando a evolução da matriz densidade sob o efeito de uma perturbação aleatória[46]:

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -i \left[\tilde{\mathcal{H}}_D(t), \tilde{\rho}(t) \right] \qquad \text{(II.53)}$$

na qual está incluída a parte não secular do Hamiltoniano dipolar. É esta parte não secular que permite o tratamento da relaxação spin—rede.

O Hamiltoniano dipolar é descrito como uma soma de produtos de operadores de spin e de funções aleatórias que dependem das posicões relativas dos núcleos considerados[20], isto é,

$$F_n(t) = C_n \frac{Y_{2n}(\vec{\Omega}_{ij})}{r_{ij}^3} \tag{II.54}$$

onde C_n são constantes e $Y_{2n}(\vec{\Omega}_{ij})$ são os harmônicos esféricos[51].

A eq.(II.53) conduz, como vimos em (II.35), a:

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\int_0^{\infty} \left[\tilde{\mathcal{H}}_D(t'), \left[\tilde{\mathcal{H}}_D(t'-t), \tilde{\rho}(t) \right] \right] dt \tag{II.55}$$

Pode-se então calcular:

$$\frac{d\langle I_\alpha \rangle}{dt} = tr\left(\frac{d\tilde{\rho}}{dt} I_\alpha \right) \tag{II.56}$$

onde α=x,y,z, e encontrar as expressões para as taxas de relaxação T_2^{-1} e T_1^{-1}. Considerando apenas contribuições de spins semelhantes, as expressões de T_2^{-1} e T_1^{-1}, definidas por:

$$\frac{d\langle I_x \rangle}{dt} = \frac{1}{T_2} \langle I_x \rangle \tag{II.57}$$

e

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = \frac{1}{T_1} \left(\langle I_z \rangle - I_0 \right) \tag{II.58}$$

onde I_0 é o valor médio de I_Z no tempo t=0, são:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8}\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{(0)}(0) + 10\, J_{ij}^{(1)}(\omega_L) + J_{ij}^{(2)}(2\omega_L) \right] \tag{II.59}$$

e

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{(1)}(\omega_L) + J_{ij}^{(2)}(2\omega_L) \right] \tag{II.60}$$

onde ω_L é a frequência de Larmor, e as funções $J_{ij}^{(n)}(\omega)$ são as densidades espectrais associadas as funções $F_{ij}^{(n)}(\vec{r}_{ij})$ que representam a parte espacial da interação dipolar, isto é,

$$J_{ij}^{(n)}(\omega) = \int_0^{+\infty} G^{(n)}(t)\, e^{i\omega t}\, dt \tag{II.61}$$

onde

$$G^{(n)}(t) = \sum_{ij} \overline{F^{(n)}\left[\vec{r}_{ij}(t)\right]\; F^{(n)}\left[-\vec{r}_{ij}(0)\right]} \tag{II.62}$$

As eqs. (II.59) e (II.60), para T_2^{-1} e T_1^{-1}, foram obtidas para a relaxação magnética do sistema no referencial do laboratório. Entretanto, usando um método pulsado próprio, também se pode medir a taxa de relaxação spin—rede, T_{1r}^{-1}, do sistema no referencial girante. Esta relaxação magnética é causada pelos movimentos que ocorrem na freqüência de Larmor no sistema girante, ou seja, $\omega_1=\gamma H_1$ onde H_1 é o campo de rf. Novamente, considerando a interação dipolar como uma perturbacão

na interação Zeeman, obtém-se:

$$\frac{1}{T_{1r}} = \frac{3}{8}\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{(0)}(2\omega_1) + 10\, J_{ij}^{(1)}(\omega_L) + J_{ij}^{(2)}(2\omega_L) \right] \qquad \text{(II.63)}$$

Enquanto as medidas de relaxação no referencial do laboratório são sensíveis a movimentos na região de freqüência de MHz, as medidas de relaxação do sistema no referencial girante são sensíveis a movimentos lentos na região de kHz. Desta forma, as taxas de relaxação T_2^{-1}, T_1^{-1} e T_{1r}^{-1} ocorrem em diferentes regiões de freqüências. Para uma experiência de RMN com prótons, ^1H (γ=4,257 kHz/G), num campo magnético convencional ($H_0 \simeq$ 10kG), T_1^{-1} será sensível a movimentos correspondentes a freqüência de Larmor $\omega_L = \gamma H_0 \simeq 42$ MHz; T_{1r}^{-1} detectará movimentos correspondentes a freqüências de rf, tipicamente, $\omega_1 = \gamma H_1 \simeq$ [illegible] T_2^{-1} apresentará uma maior sensibilidade para os movimentos caracterizados por freqüências ainda mais baixas, da ordem de $\gamma H_{loc} \simeq 10$Hz, onde H_{loc} é o campo local.

O estudo da dependência com a temperatura, e eventualmente com a freqüência de T_2, T_1 e T_{1r}, permite através das eqs. (II.59), (II.60) e (II.63), se conhecer as densidades espectrais associadas aos movimentos atômicos. Existem muitos modelos teóricos propostos[55], alguns sendo apenas de natureza empírica, que explicam tanto os resultados de relaxação de spin nuclear, quanto de relaxação dielétrica.

Muitas vezes grandes desvios são observados entre o comportamento previsto por modelos teóricos e aquele observado em experimentos. É provável que estas anomalias ocorram em função da grande simplicidade dos modelos usados, em comparação com a complexidade estrutural dos materiais estudados. Pois não são considerados parametros tais como: a baixa dimensionalidade dos movimentos, ou a forte correlação no movimento dos íons, ou ainda a distribuição de barreiras de

energia devido à desordem estrutural, etc.

Reduzindo-se a dimensionalidade do movimento, por exemplo, a uma dimensão, as densidades espectrais $J(\omega,\tau)$ divergem para $\omega\tau \to 0$[56]. Esta é uma consequência do fato de que a probabilidade para o átomo retornar a seu ponto de partida num tempo t, ou ainda, a probabilidade de encontrá-lo a uma distância r da origem, varia com $t^{-d/2}$ para tempos longos. Este comportamento assintótico se encontra nas funções de correlação das funções $F^{(n)}(\vec{r}_{ij})$, levando a divergências de $J(\omega)$ na origem. No caso de uma difusão unidimensional de átomos num conjunto de sítios idênticos, esta divergência está em $\omega^{-1/2}$ para baixas concentrações[57].

Estas e outras anomalias observadas quando o movimento iônico está confinado a uma ou duas dimensões foram discutidas em detalhe por Richards[34,56].

Também é possível se fazer uma avaliação direta da função densidade espectral, e consequentemente, da função de correlação, a partir dos dados experimentais, através de uma análise das taxas de relaxação spin—rede em função da temperatura e da freqüência. Este procedimento se aplica quando existe um único tempo de correlação e, consequentemente, um único processo de relaxação[58].

Na próxima secção, discutiremos as principais funções de densidades espectrais usadas para ajustar resultados de relaxacão nuclear, tanto no estado sólido em macromoléculas.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

2.6 — Funções densidade espectral

O cálculo de funcões densidade espectral exatas, para qualquer movimento molecular real, ainda não foi obtido. A principal dificuldade é que os movimentos moleculares (ou atômicos) são extremamente complicados. Embora se diga que o movimento é aleatório, ele não o é totalmente e pode ser de caráter anisotrópico devido às interações entre moléculas[59].

—Densidade Espectral Lorentziana (modelo BPP).

Supondo-se um movimento aleatório simples, caracterizado por um único tempo de correlação τ — que é uma medida do tempo entre as flutuações do campo local — então, a funcão de correlacão de spin nuclear decai exponencialmente com o tempo (BPP):

$$G(t) \propto e^{-t/\tau} \tag{II.64}$$

e se obtém, por transformada de Fourier, uma densidade espectral Lorentziana (Fig.25):

$$J_{BPP}(\omega,\tau) = \frac{2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{II.65}$$

O modelo usado nos cálculos usuais considera que a mudanca no estado molecular, seja ela uma rotacão ou uma translacão, é rápida, ficando nesse estado por um tempo τ até que ocorra a flutuacão seguinte.

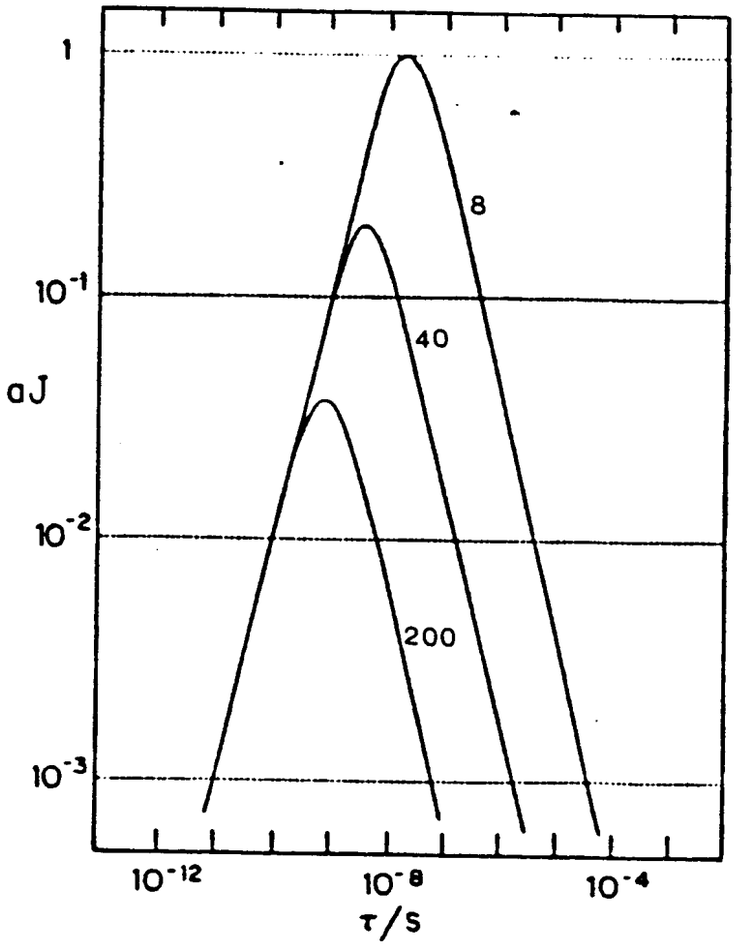


FIGURA 25 — Densidade espectral do modelo BPP, nas frequências de 8, 40 e 200MHz. O fator a é escolhido para que todos os gráficos das funções densidades espectrais estejam na mesma escala. [ref. 55]

O tempo de correlacão τ deve estar teoricamente ligado a um observável experimental, como a temperatura ou pressão. Quando os movimentos são termicamente ativados, costuma-se expressar o tempo de correlação por uma relação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T} \right) \qquad \text{(II.66)}$$

No caso de sistemas poliméricos, esta relação é ligeiramente modificada, introduzindo-se a temperatura "ideal" de transição vítrea do sistema, T_0 (secção 1.3):

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{k_B (T - T_0)} \right] \qquad \text{(II.67)}$$

onde τ_0 é o tempo de correlacão correspondente a uma temperatura infinita, e pode ser independente (ou fracamente dependente) da temperatura. O parâmetro ΔE é uma energia de ativação, efetiva ou aparente, que pode ser relacionada às energias de ativação fisicamente relevantes ou às barreiras de potencial do movimento.

A função densidade espectral Lorentziana, eq. (II.65), passa por um máximo quando $\omega\tau=1$. Como mostra a Fig.25, a forma da curva é simétrica em relação máximo. As expressões para as taxas de relaxação nuclear sao obtidas substituindo-se a eq. (II.65) nas eqs. (II.59), (II.60) e (II.63), com $J^{(0)}$: $J^{(1)}$: $J^{(2)}$= 6: 1: 4. Assim,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{3}{2}\tau + \frac{5}{2} \frac{\tau}{1 + (\omega_L \tau)^2} + \frac{\tau}{1 + (2\omega_L \tau)^2} \right] \qquad \text{(II.68)}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_L \tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega_L \tau)^2} \right] \qquad \text{(II.69)}$$

$$\frac{1}{T_{1r}} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{3}{2} \frac{\tau}{1 + (2\omega_1 \tau)^2} + \frac{5}{2} \frac{\tau}{1 + (\omega_L \tau)^2} + \frac{\tau}{1 + (2\omega_L \tau)^2} \right] \qquad \text{(II.70)}$$

onde $\omega_L=\gamma H_0$ é a freqüência de Larmor no campo magnético externo H_0, $\omega_1=\gamma H_1$ é a freqüência de precessão no campo de r.f. H_1, e r é a distância entre o vizinho mais próximo.

Na Fig. 25, podemos observar que estas taxas de relaxação apresentam vários aspectos interessantes:

— no limite de altas temperaturas (estreitamento extremo), as três taxas de relaxação são iguais, isto é,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1r}} = 5\,\tau\,C, \qquad \omega_L\tau \ll 1 \tag{II.71}$$

onde $C = \dfrac{\gamma^4\,\hbar^2\,I(I+1)}{r^6}$;

— em baixas temperaturas, $1/T_1$ depende da freqüência de Larmor, ou seja,

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{\omega_L^2\tau}, \qquad \omega_L\tau \gg 1 \tag{II.72}$$

— e, em temperaturas ainda mais baixas, tem-se

$$\frac{1}{T_{1r}} \approx \frac{1}{\omega_1^2\tau}, \qquad \omega_1\,\tau \gg 1$$

A energia de ativação, obtida da inclinação das partes retilíneas da curva é, a princípio, a mesma obtida das medidas de condutividade[34], já que esta é inversamente proporcional a τ.

A ordem de grandeza do fator pré-exponencial τ_0, na eq. (II.66), é obtida da condição $\omega_L\tau=1$, na temperatura do mínimo de T_1 (máximo de T_1^{-1}). Na teoria clássica de difusão, τ é identificado como o inverso da freqüência de oscilação da partícula no fundo de seu poço de potencial, ou seja, é da ordem da freqüência de um fônon

ótico: $10^{12} - 10^{13}$ s^{-1} [34].

O modelo BPP aplica-se relativamente bem a substâncias, tais como líquidos simples, cujos movimentos moleculares podem ser descritos por um único tempo de correlação. Em sistemas mais complexos ou em materiais onde exista uma difusão rápida (como, por exemplo, os condutores superiônicos), observa-se desvios qualitativos importantes em relação a teoria BPP. Os mais comumente observados são[57]:

(1) forma assimétrica da curva ln T_1 vs. $1/T$;

(2) incoerência entre os resultados de T_1, T_2 e T_{1r}. A razão T_1/T_2 no mínimo de T_1 difere do valor previsto pelo modelo BPP de 1:6;

(3) discordância entre a energia de ativacão medida por RMN e aquela medida por condutividade ou difusão:

(4) a dependência de T_1 com a freqüência, em baixas temperaturas, seguindo uma lei $T_1 \propto \omega^2$.

(5) valores do fator pré-exponencial τ_0, sem sentido físico, ou seja, fora do intervalo vibracional ($10^{+12} - 10^{+14}$ s^{-1}).

Estas e outras anomalias, observadas nos estudos da relaxacão nuclear em condutores iônicos rápidos, foram recentemente discutidas[50,57,60]. Vários autores obtiveram funções de correlação para mecanismos específicos[50, 60 – 67].

Existem basicamente duas razões pelas quais a densidade espectral observada não tem a forma Lorentziana, como no modelo de BPP. Primeiro, que o movimento não seja propriamente aleatório, o que acontece se os movimentos são correlacionados[68]. Segundo, que na amostra existam regiões onde os movimentos são aleatórios, cada uma delas caracterizada por uma densidade espectral $J_{BPP}(\omega,\tau)$. Entretanto, cada região está caracterizada por um tempo de correlacão diferente. Este pode ser o

caso de sólidos amorfos, onde há uma "distribuição" de regiões ou domínios. A soma de densidades espectrais do tipo da eq. (II.25) não terá mais a forma dada pela eq. (II.65), e da mesma forma, a função de correlação resultante não será mais exponencial, pois a combinação linear de funções de correlação, eq. (II.64), resulta numa função de correlação não-exponencial.

A necessidade de se usar uma distribuição de tempos de correlação, caracterizada por uma função de correlação exponencial ou não-exponencial, em experiências de relaxação nuclear, é ainda motivo de discussões e pesquisas[55]. Como do ponto de vista formal, estes dois casos são indistinguíveis, pode-se escrever:

$$J(\omega, \tau, X_1, X_2, \ldots) = \int_0^\infty \Lambda\,(\tau, X_1, X_2, \ldots)\,\frac{2\,\tau}{1 + (\omega\tau)^2}\,d\tau \qquad \text{(II.74)}$$

onde $\Lambda\,(\tau, X_1, X_2, \ldots)$ é a distribuição de tempos de correlação τ, normalizada a unidade, e X_i é um conjunto de parâmetros que caracterizam a distribuição. Nem todas as funções de densidade espectral tem associada a elas uma distribuição $\Lambda(\tau, X_1, X_2, \ldots)$. Algumas são simplesmente de natureza fenomenológica, e com freqüência são usadas apenas para parametrizar um dado comportamento observado. Colocar estas densidades espectrais numa base mais formal ou interpretá-las como casos particulares de teorias mais gerais é, atualmente, uma importante área de pesquisa. Apresentamos, agora, algumas das densidades espectrais mais usadas no processo da análise dos dados experimentais da relaxação em RMN.

—Densidade Espectral de Davidson—Cole (DC)

Esta função tem sido usada com um certo sucesso na interpretação de resultados de relaxação nuclear

A função distribuição de Davidson—Cole é,

$$\Theta_{DC}(\tau/\tau_0) = \begin{cases} \frac{\text{sen}(\epsilon\pi)}{\pi}\left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau}\right)^{\epsilon} & \tau < \tau_0 \\ 0 & \tau \geq \tau_0 \end{cases} \qquad \text{(II.75)}$$

onde $0 < \epsilon \leq 1$

A densidade espectral para relaxação nuclear[55] é:

$$J_{DC}(\omega,\tau,\epsilon) = \frac{2}{\omega}\,\frac{\text{sen}[\epsilon\ \text{arctg}(\omega\tau)]}{(1+\omega^2\tau^2)^{\epsilon/2}} \qquad \text{(II.76)}$$

Com $\epsilon \neq 1$ nesta função, isto indica movimentos não correlacionados, além de uma distribuição de energia de ativação e, consequentemente, uma distribuição de tempo de correlação. Assim, o desenvolvimento fenomenológico original desta densidade espectral de Davidson—Cole é consistente com a recente teoria microscópica desenvolvida por Dissodo e Hill[69]. Muitos estudos de relaxação dielétrica envolvem macromoléculas (polímeros), onde os movimentos correlacionados são importantes. Entretanto, uma boa parte dos estudos de relaxação nuclear envolve sistemas simples, onde não se espera existir movimentos correlacionados. É compreensível então, que a densidade espectral de Davidson—Cole tenha uma ampla aplicacão em estudo de relaxação nuclear de moléculas simples.

A fig.26 (a) e (b), mostra a dependência de ln J_{DC} vs. ln τ com a freqüência e o parâmetro ϵ. Os limites para altas e baixas temperaturas, são:

$$J_{DC}(\omega,\tau,\epsilon) = 2\epsilon\tau, \qquad \omega\tau \ll 1$$

e

$$J_{DC}(\omega,\tau,\epsilon) = 2\left[\text{sen}\left(\frac{\epsilon\pi}{2}\right)\right]\tau^{-\epsilon}\,\omega^{-(1+\epsilon)}, \qquad \omega\tau \gg 1 \qquad \text{(II.77)}$$

A baixas temperaturas então, prediz-se uma dependência com a freqüência: $J_{DC} \sim \omega^{-1-\epsilon}$. O resultado BPP, $J_{DC} \sim \omega^{-2}$, é obtido com $\epsilon=1$.

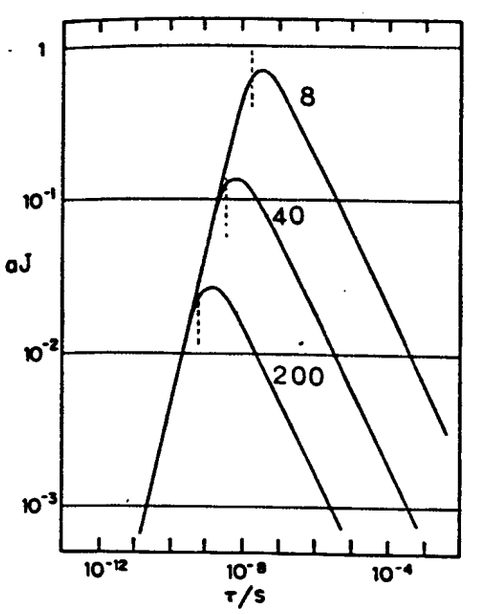


FIGURA 26 — Gráfico dilog da função densidade espectral de Davidson – Cole versus o tempo de correlação τ para as mesmas freqüências e normalização da fig.25.

—Funções de correlação "Stretched—Exponential" (SE) ou fórmula de Kohlrausch—Williams—Watts:

Processos de relaxação em sistemas desordenados podem, em geral, ser descritos pela função de correlação "Stretched Exponential" [70].

$$G(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^{\alpha} \right] \qquad \text{(II.78)}$$

com $0<\alpha< 1$ (Fig. 27)

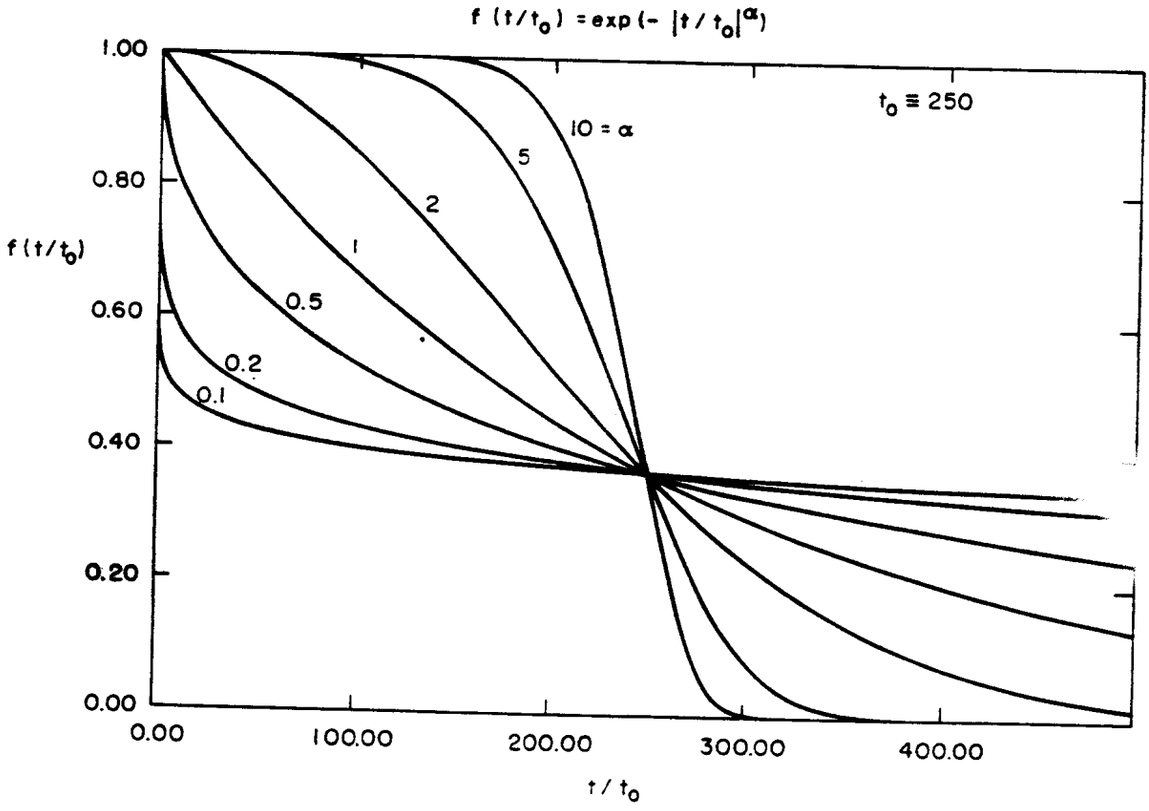


FIGURA 27 — Gráfico da função "Stretched Exponential", $f(t/t_0)=\exp(-|t/t_0|^{\alpha})$ para vários valores do parâmetro α. Por razões de escala, o parâmetro t_0 foi escolhido arbitrariamente igual a 250.

A densidade espectral para esta função na freqüência de Larmor é:

$$J_{SE}(\omega_L) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_L t}\, G(t)\, dt$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_L t}\, e^{-(t/\tau)^{\alpha}}\, dt \qquad \text{(II.79)}$$

No limite de altas temperaturas (regime de movimentos rápidos), tem-se

$$J(\omega_L) = \frac{2\tau}{\alpha}\,\Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right), \qquad \omega_L\tau \ll 1 \qquad \text{(II.80)}$$

e

$$\frac{1}{T_1} \approx \tau \qquad \text{(II.81)}$$

No limite de baixas temperaturas (regime de movimentos lentos), retorna-se a eq. (II.79) com $z=\omega_L t$, e através de uma integração parcial chega-se à

$$J(\omega_L) \approx \frac{2\,\alpha}{\omega_L^{(1+\alpha)}\,\tau^{\alpha}} \int_0^{\infty} z^{(\alpha-1)}\, \text{sen}z\, dz, \qquad \omega_L\tau \gg 1 \qquad \text{(II.82)}$$

e

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{\omega_L^{(1+\alpha)}\,\tau^{\alpha}} \qquad \text{(II.83)}$$

Usando as expressões assintóticas (II.80), (II.82), Donoso e colab.[71] fizeram o ajuste da dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{31}P em

$P(OE)(D_3PO_4)_{0,42}$ (Fig. 28), com α=0,27. Para este ajuste eles utilizaram

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{k_B\,(T-T_0)}\right]$$

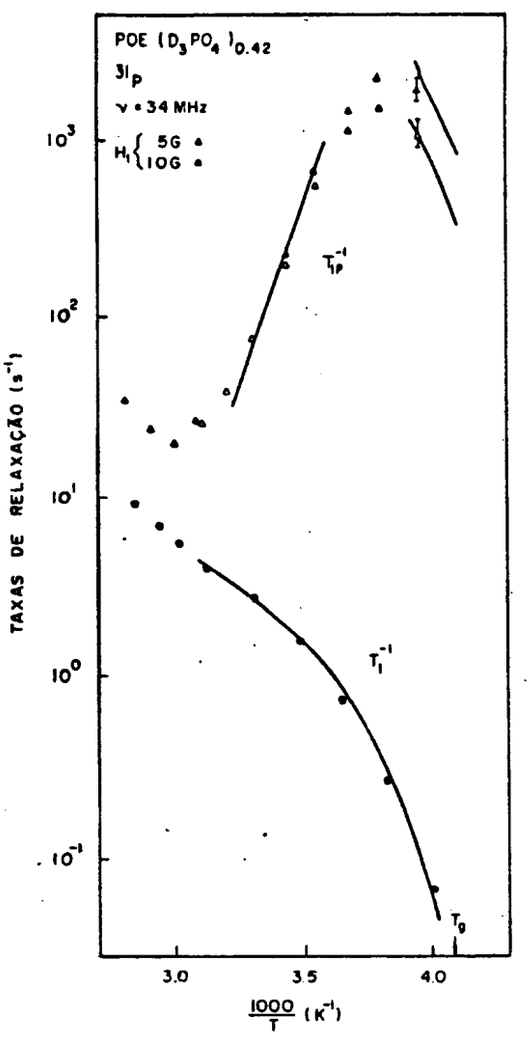


FIGURA 28 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{31}p em $P(OE)_{24}(D_3PO_4)$. [ref. 71]

A função de correlação exponencial fracional ("fractional exponential")[72] é idêntica à "Stretched Exponential", com α=1-n, ou seja,

$$G(t) = \exp\left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1-n} \right] \qquad \text{(II.84)}$$

com $0<n<1$, e

$$\tau = \tau_\infty^* \exp\left(\frac{E_a^*}{k_B T} \right) \qquad \text{(II.85)}$$

onde $E_a^* = \dfrac{E_a}{(1 - n)}$, e

$$\tau_\infty^* = \left[(1 - n) \exp\left(n\gamma\right) E_c^{\,n} \tau_0\right]^{1/(1-n)}$$

A diferença entre estas funções está na interpretação dos parâmetros. Enquanto na "Stretched Exponential" não há correlação entre E_a, τ_0 e α, na exponencial fracional E_a e τ_0 estão renormalizados por n e por um parâmetro E_c, que reflete os efeitos do meio.

A função de correlação exponencial foi usada para interpretar os dados das relaxações spin—rede (T_1 e T_{1r}) do ^1H num policarbonato sólido[72]. O ajuste foi obtido com n=0,8, o que corresponde a α=0,2 na eq. (II.78).

Finalmente, vamos discutir um procedimento gráfico desenvolvido por Donoso e colab.[73], que permite determinar a densidade espectral e a função de correlação, a partir de medidas da taxa de relaxação spin—rede em funcão da temperatura e da freqüência.

Este procedimento só é aplicado quando existe um único tempo de correlacão

(e não uma distribuição) e um único mecanismo de relaxação. Esta condição tem a vantagem de distingüir a interação dipolar de outras fontes extrínsecas de relaxação e constitui a base do método gráfico alternativo desenvolvido por Halstead e colab.[74].

A dependência exponencial da função de correlação do modelo BPP é substituida por uma função $f(t/\tau)$, ou seja, supõe-se que a função de correlação de spin depende apenas do movimento de um dado núcleo, que se ajusta proporcionalmente com o tempo τ. A densidade espectral é proporcional à transformada de Fourier da função de correlação, eqs. (II.64) e (II.65),

$$J(\omega) = C\tau \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{t}{\tau}\right) e^{i\omega t}\, dt$$

$$J(\omega) = C \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)\, e^{i\Omega z}\, dz \qquad \text{(II.86)}$$

onde $\Omega=\omega t$ e $z=t/\tau$. Da eq. (II.60):

$$\frac{1}{T_1} \approx \tau \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) \left[C_1\, e^{i\Omega z} + C_2\, e^{2i\Omega z}\right] dz \qquad \text{(II.87)}$$

Analisando os limites para valores grandes e pequenos de Ω, mostra-se que eles determinam as formas assintóticas da densidade espectral, $J(\omega \to \infty)$ e $J(\omega \to 0)$:

— para $\Omega \ll 1$:

$$\frac{1}{T_1} \approx \tau \int_{-\infty}^{+\infty} f(z)\, e^{i\Omega z}\, dz \qquad \text{(II.88)}$$

—para $\Omega \gg 1$:

$$\frac{1}{T_1} = \tau \int_{-\infty}^{+\infty} f(z=0)\, e^{i\Omega z}\, dz \qquad \text{(II.89)}$$

Comparando a eq. (II.86) com as eqs. (II.88) e (II.89), tem-se que, nos limites $\Omega \ll 1$ e $\Omega \gg 1$, o produto $(T_1\tau)^{-1}$ é a densidade espectral $J(\omega)$ dividida por τ.

Este método foi aplicado ao estudo de relaxação do ^{19}F no condutor superiônico $K_{0,4}\ Bi_{0,6}\ F_{2,2}$, o qual exibe mínimos fortemente assimétrico de T_1 em função do inverso da temperatura $(1/T)$[73].

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

CAPÍTULO - III

MÉTODO DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Neste capítulo, após uma breve descrição do método de preparação das amostras, discutiremos aspectos experimentais relevantes da RMN, da espectroscopia infravermelho e de análises térmicas: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG).

3.1 — Preparação das amostras.

Na preparação dos filmes, usamos o poli(óxido de etileno) de massa molecular $9x10^5$ (Janssen) e os sais de lítio: $LiC_8F_{17}SO_3$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ e $LiAsF_6$ fornecidas pelo Dr. M. Armand (Grenoble). Quantidades determinadas do P(OE) e dos sais, para obter a razão molar $x=[O]/[Li^+]$ desejada, foram pesadas e dissolvidas em solução de acetonitrila e, agitadas por 24 horas. Uma vez completada a dissolução, a mistura foi depositada sobre placas de teflon (PTFE), procedendo-se a evaporação do co-solvente (acetonitrila). Esta se fez numa estufa a 323K durante 48 horas, e a eliminação dos últimos traços do co-solvente e umidade, foi realizada alternando-se vácuo e gás nitrogênio por aproximadamente 12 horas. Após este procedimento, os filmes poliméricos foram conservados e manipulados dentro de uma caixa hermética em atmosfera inerte e em condições de umidade controlada.

Para o desenvolvimento dos sensores de umidade, depositamos a mistura diretamente sobre placas de circuito impresso, de fenolite e fibra de vidro.

Para as medidas de RMN, as membranas do complexo polimérico foram colocadas em tubos "porta-amostra" de pirex. Para a amostra anídrica (seca), o tubo

foi selado a vácuo, enquanto que para as amostras hidratadas, os tubos foram mantidos por 20 dias, à temperatura ambiente, na presença de soluções salinas saturadas. A hidratação foi controlada pela variação do peso do complexo.

Para as medidas de infravermelho, DSC e TG, apenas alguns minutos ($\approx$ 30min.) na presença de soluções salinas saturadas, foram necessários para a hidratação das amostras. Para DSC, pequenas quantidades da amostra ($\approx$ 10mg) foram colocadas em cadinhos de alumínio e para TG quantidades semelhantes da amostra foram colocadas diretamente no suporte de amostras (de platina) do equipamento. O procedimento para controlar a hidratação nos sensores será descrito no próximo Capítulo.

3.2 — Técnicas de medidas das taxas de relaxação e segundos momentos.

Descrevemos brevemente, nesta secção, os métodos de RMN usados para as medidas das taxas de relaxação nucleares e na determinação dos segundos momentos das linhas de ressonância.

3.2.1 — Tempos de relaxação nuclear.

Para as medidas dos tempos de relaxação nucleares T_1 e T_2, utilizamos espectrômetros de RMN pulsados. As técnicas pulsadas têm a vantagem que ambos os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2), podem ser medidos de uma forma direta.

— <u>Procedimento experimental</u>

O procedimento experimental típico, envolve a aplicação na amostra, de uma seqüência de pulsos de rádio frequência (r.f.) preparatórios, onde o primeiro pulso

(ou um grupo de pulsos) remove a magnetização $\vec{M}(t)$ de sua configuração de equilíbrio termodinâmico inicial $\left[\vec{M}(t)//\vec{H}_0\right]$. Isto é, o sistema de spins é removido da condição de equilíbrio pela aplicação de um campo oscilante $\vec{H}_1$, perpendicular a $\vec{H}_0$, por um intervalo de tempo curto (pulso). O campo $\vec{H}_1$ é, geralmente, produzido por uma bobina de r.f. que envolve a amostra (Fig. 29). Tipicamente, $\vec{H}_1$ é da ordem de 10 Gauss para um pulso de duração de alguns microsegundos, o que exige níveis de potência de r.f. da ordem de 100 a 1000Watts.

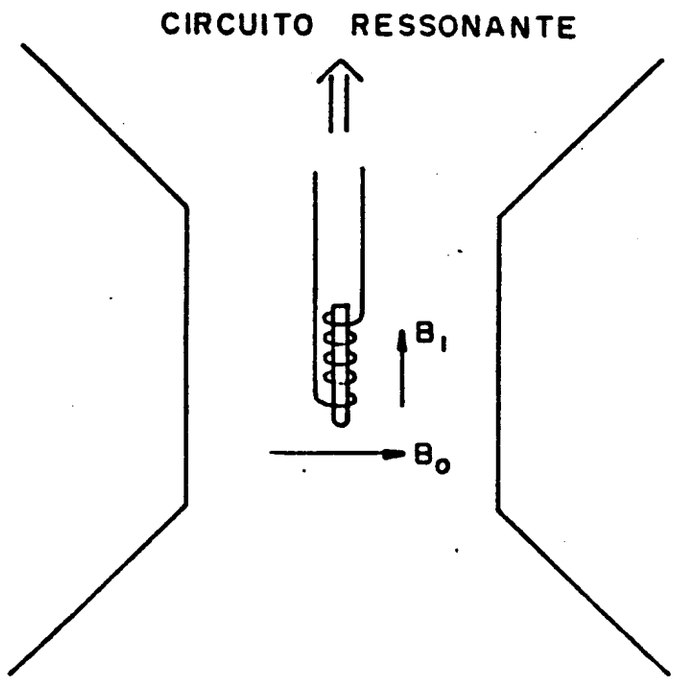


FIGURA 29 —Arranjo esquemático de uma experiência de RMN pulsada.

Após um tempo τ, um segundo pulso de r.f., o pulso de monitoracão, é aplicado à amostra, detectando-se o sinal induzido (FID). Mudando-se o valor de τ e repetindo-se o procedimento citado, pode-se determinar o tempo do retorno de M(t) ao equilibrio, ou seja, o tempo de relaxação.

— **Sequência de pulsos**

As seqüências de pulsos usadas nas medidas de T_2 e T_1 serão discutidas a seguir.

a) Medidas de T_2

Quando se aplica um pulso (pulso de $\pi/2$) ao sistema de spins nucleares, inicialmente em equilíbrio termodinâmico, cria-se uma situacão de não-equilíbrio onde a magnetizacão que estava na direcão de $\vec{H}_0$ ($\vec{H}_0 = H_0\hat{z}$) é projetada no plano xy. Esta magnetização irá precessionar neste plano em torno do campo magnético $\vec{H}_0$, no referencial do laboratório. Como a freqüência de precessão, $\omega=\gamma H_0$, depende do efeito das interacões entre os spins nucleares, isto é, do campo local local é diferente para todos os spins, haverá uma perda de coerencia da magnetizacão no plano xy, fazendo com que a magnetização resultante neste plano decaia a zero. Geralmente este decaimento é denominado de decaimento de indução livre (FID).

Este decaimento pode ser exponencial, resultando num sinal senoidal cuja amplitude decai na taxa $\exp(-t/T_2)$. Como, em geral, o campo magnético $\vec{H}_0$ é inomogêneo, o sinal observado decai com uma constante de tempo T_2^* menor que T_2. Portanto, dificilmente se obtem o tempo de relaxacão spin-spin do FID. O valor correto de T_2, normalmente, é obtido utilizando-se a tecnica de eco de spins.

Uma seqüencia de pulsos muito usada para obtencão de T_2 é a tecnica de eco de spins: seqüencia $\pi/2 - \tau - \pi$ (Fig. 30). Imediatamente após a aplicacão do pulso de

$\pi/2$, a magnetização é projetada no eixo y' do sistema girante (x', y', z'). A inomogeneidade do campo estático $\vec{H}_0$ faz com que alguns núcleos passem a precessionar com uma freqüência mais alta que ω_L, enquanto outros o fazem com uma freqüência mais baixa, de forma que as diferentes contribuições para a magnetização ficarão fora de fase entre si, ou seja, ocorre o anulamento da componente transversal da magnetização. Entretanto, essa perda de coerência de fase dos núcleos pode ser recuperada com a aplicação de um pulso de π após um tempo τ, para se obter uma magnetização líquida num tempo 2τ. É isto que gera os chamados ecos de spins (Fig. 30)

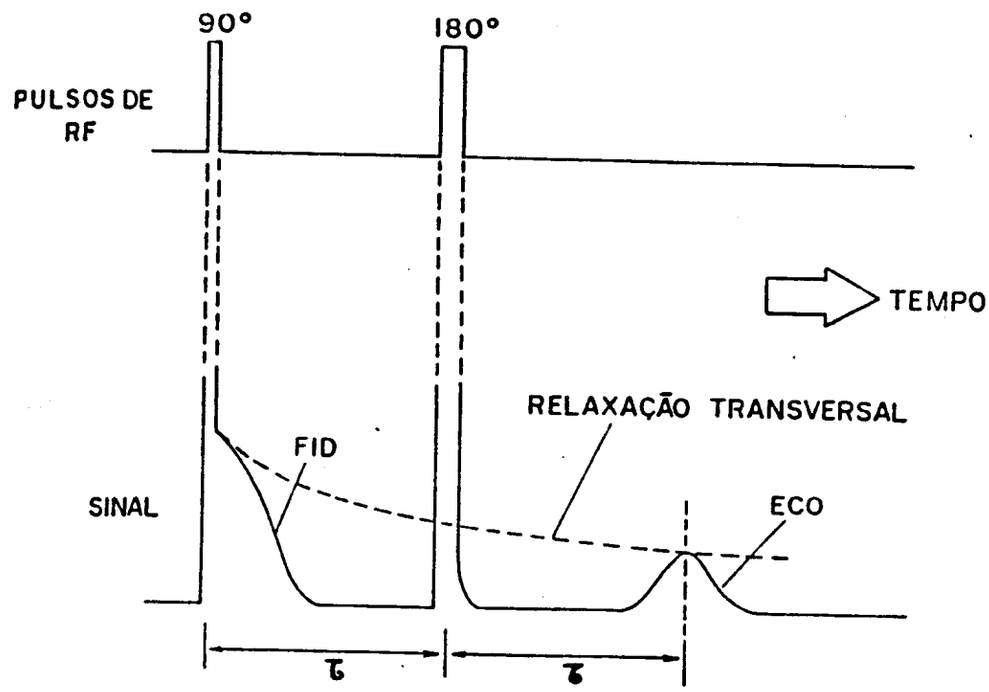


FIGURA 30 — Seqüência típica para obtencão de eco de spins

Na prática, T_2 é determinado diretamente do FID na região de baixas temperaturas (abaixo de T ambiente para nossos complexos poliméricos), $T_2 \approx 100\mu s$. Para temperaturas superiores, o valor de T_2 é extraido do decaimento dos ecos de spin.

b) <u>Medidas de</u> T_1

Quando o sistema de spins nucleares está inicialmente em equilíbrio termodinâmico, tem-se uma magnetização resultante $\vec{M}_0$ alinhada segundo $\vec{H}_0$ ($\vec{H}_0 = H_0\hat{z}$). Em t=0, aplica-se um pulso de r.f. (pulso de $\pi/2$), de duração $\pi/(2\gamma H_1)$, cujo efeito é girar a magnetização de 90^0. Durante um tempo variável, τ, deixa-se a magnetização relaxar, a qual tende a voltar ao seu valor de equilíbrio com uma constante de tempo T_1:

$$\frac{dM_Z}{dt} = \frac{M_0 - M_Z}{T_1}$$

Com a condição inicial M_Z (t=0) = M_0, obtém-se a evolucão de $M_Z(t)$:

$$M_Z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1} \right)\right]$$

Após um tempo τ, aplica-se um segundo pulso (pulso de $\pi/2$), o qual projeta sobre o plano xy (no sistema girante) o quanto de magnetização foi recupera- direção $\hat{z}$, permitindo se fazer a medida através do sinal obtido, proporcional a $M_Z(t)$.

Permite-se ao sistema voltar ao equilíbrio termodinâmico, esperando um tempo maior que T_1, e se recomeca a seqüência $\pi/2$ - τ - $\pi/2$ com um outro valor de τ. A repeticão deste procedimento permite a determinação do tempo de relaxação spin—rede (Fig. 31).

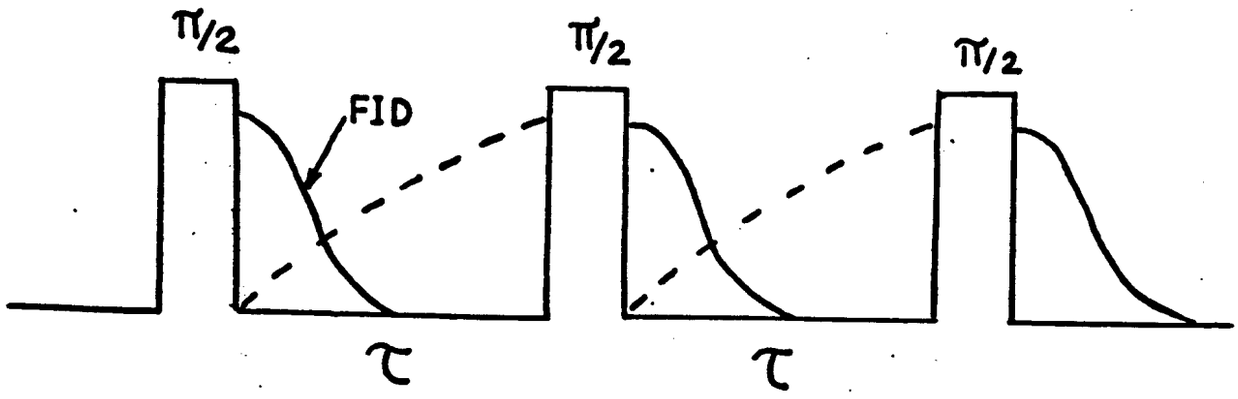


FIGURA 31 — Seqüência de pulsos para medida de T_1.

— Espectrômetro

Um esquema ilustrativo do espectrômetro de RMN pulsado é mostrado na Fig. 32. Ele é basicamente constituído de um eletroímã, um gerador de rádio freqüência, um gerador e amplificador de pulsos, do ressonador e um receptor.

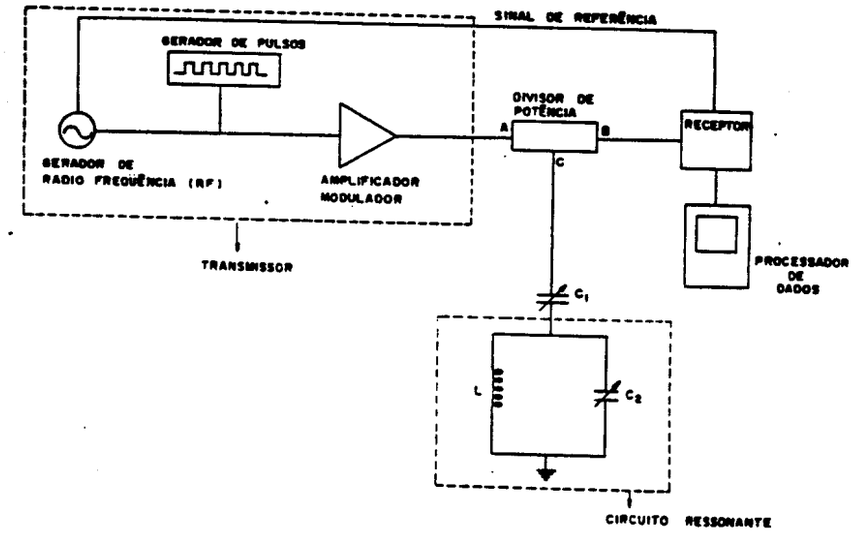


FIGURA 32 — Esquema de um espectrômetro de RMN.

O eletroímã usado foi fabricado pela Varian, modelo V-7200 equipado com uma fonte de alimentação V-7700. O gerador de rádio freqüência, modelo 8640B da Hewlet Packard, foi usado como fonte cw. A rádio freqüência é amplificada e modulada na forma de pulsos por um modulador Matec, modelo 5100 equipado com os módulos 515A (0,5—25MHz) e 525A (25—150MHz). A seqüência de pulsos é enviada para a bobina de rádio freqüência, que envolve a amostra. O sinal gerado na bobina, após cada pulso, é amplificado e detectado num receptor da Matec modelo 615.

Finalmente, utilizamos uma unidade de processamento de dados "Signal Averager" da Princeton Applied Research Corporation, modelo 4002, com uma resolução (tempo mínimo de digitalização) de 5μs, onde foram realizadas médias, para melhorar a razão sinal/ruído.

O ressonador de RMN usado em nosso estudo será descrito a seguir.

— **Ressonador**

Uma das partes mais importantes de um espectrômetro de RMN é o ressonador. Ele basicamente determina a sensibilidade do sistema e, consequentemente, a qualidade dos resultados obtidos. O ressonador usado por nós neste trabalho é mostrado esquematicamente na Fig. 33. Ele é constituido de um capacitor variável de sintonia C, com valor máximo de 30pF, duas bobinas de sintonia (indutores) —uma fixa, L_1, e outra móvel, L_2—, e uma bobina (removível) que envolve a amostra. A Fig. 34 mostra o esquema do circuito elétrico ressonante.

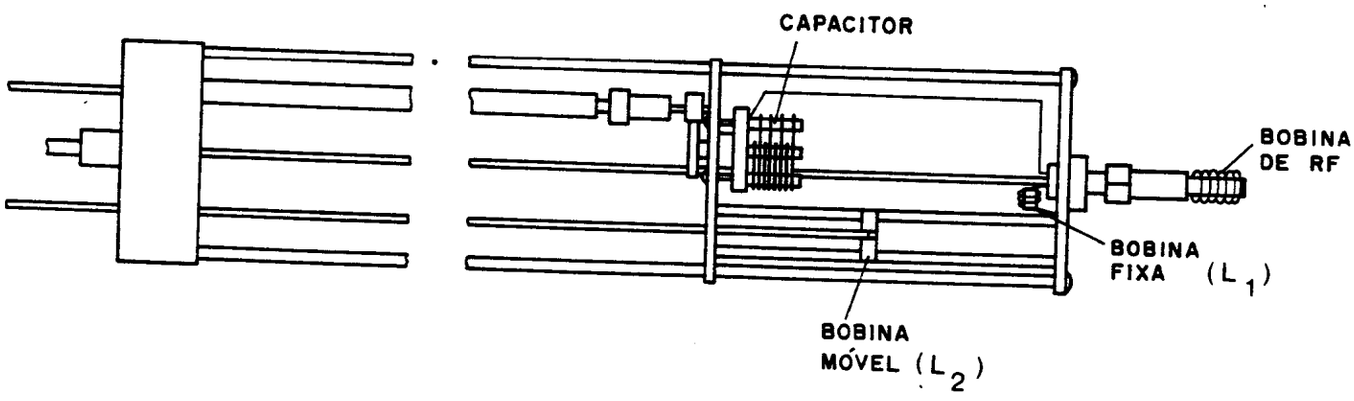


FIGURA 33 —Ressonador

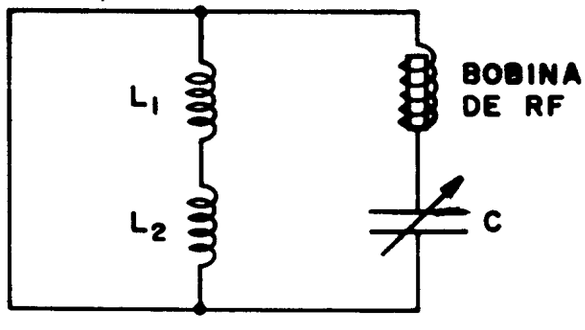


FIGURA 34 —Circuito elétrico ressonante.

O ressonador está protegido, para efeito de blindagem, por um tubo de alumínio. A bobina contendo a amostra é posicionada no centro do eletroímã, região de maior homogeneidade de campo. Conectado ao ressonador, temos um sistema de aquecimento ou resfriamento, os quais são utilizados dependendo do intervalo de temperatura de interesse para as medidas de tempos de relaxação.

Para temperaturas de ambiente à 423 K, usamos o sistema mostrado na Fig. 35. Uma resistência de níquel-cromo (1000Watts), colocada no interior de um tubo de alumina, é responsável pelo aquecimento do fluxo de gás N_2, passando por ela, e chegando até a amostra. A temperatura da amostra é obtida usando um termopar de cobre-constantan, posicionado muito próximo da bobina de r.f..

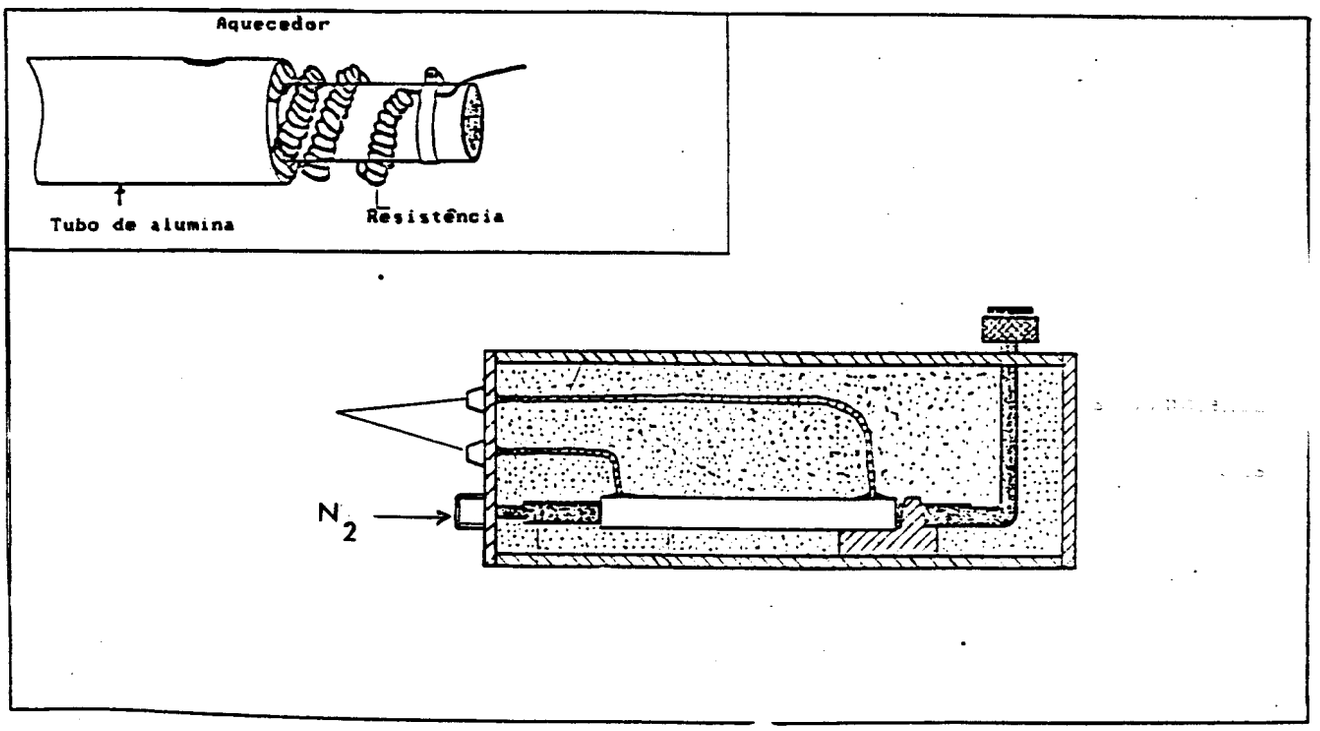


FIGURA 35 –Sistema de altas temperaturas.

Para as medidas de taxas de relaxação no intervalo de temperatura abaixo da ambiente, utilizamos uma válvula de agulha conectada ao ressonador, através da qual e controlada por ela, passa um fluxo frio de N_2 que chega até a amostra, resfriando-a.

3.2.2 — Forma de linha: Método dos momentos.

No Capítulo — II (secção - 2.3), descrevemos o método teórico tradicional de se estudar a interação dipolar em sólidos, isto é, o método dos momentos. Nesta secção apresentaremos a forma experimental de se obter o sinal de precessão livre (FID) e, consequentemente, o segundo momento.

A forma de linha do FID tanto pode ser ajustada a uma função Gaussiana

$$f(\omega) \propto \exp\left[-\frac{\omega^2}{2\,\sigma^2}\right]$$

que tem a propriedade que sua transformada de Fourier é também uma Gaussiana, e onde σ^2 é a largura média quadrática, como a uma função Lorentziana

$$g(\omega) \propto \left[\frac{1}{T_2}\right] \frac{1}{\left[\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + \omega^2\right]}$$

que transforma-se numa exponencial

$$G(t) \propto \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right].$$

Entretanto, sólidos normalmente têm uma forma de linha próxima a uma Gaussiana.

Num experimento de RMN, o sinal de precessão livre é obtido aplicando-se sobre a amostra um pulso de r.f. de $\pi/2$. A detecção do sinal é feita tanto com o canal de recepção direta (em fase), como com o de recepção em quadratura[59]. Este último permite o controle permanente da fase e a verificacão da condição exata de

ressonância. Este sinal pode ser acumulado com o objetivo de melhorar a razão sinal/ruído. Uma vez digitalizado, ele é ajustado a uma Gaussiana, extraindo-se o parâmetro de momento relevante, σ^2.

A notação usual para M_2 (ver eq. II-48), em unidades de campo ($Gauss^2$) é $<\Delta H^2>$, enquanto que em unidades de freqüência é $<\Delta\omega^2>$. Como ω e H estão relacionados pela relação de Larmor, então $<\Delta\omega^2>=\gamma^2<\Delta H^2>$.

O segundo momento $<\Delta H^2>$ é uma medida da média quadrática do campo dipolar local, ou seja:

$$M_2 = <\Delta H^2> \sim \frac{H_{loc}^2}{3}$$

3.3 — Análises Térmicas.

a) Calorimetria exploratória diferencial — DSC

As medidas de DSC ("Differential Scanning Calorimetry") com fluxo de calor, foram realizadas em equipamentos da DuPont Instruments (910 Differential Scanning Calorimetry e 9900 Computer/Thermal Analysis), instalados no Departamento de Química e Física Molecular do IFQSC—USP

Esta técnica experimental permite observar a temperatura de transição vítrea, T_g; de cristalização e de fusão em funcão da taxa de aquecimento, dQ/dt. Nas medidas de DSC são registrados eventos térmicos, endotérmicos ou exotérmicos, que ocorrem numa amostra aquecida a uma taxa constante.

Num equipamento de DSC a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura durante o aquecimento. Desta forma, quando ocorre um evento endotérmico ou exotérmico na amostra, o equipamento aumenta ou diminui, respectivamente, a transferencia de calor para a amostra, em relação à

referência[75,76]. É esta transferência, ou fluxo, de calor que é registrada pelo equipamento. Eventos térmicos na amostra aparecem como desvios na linha de base de DSC.

b) Termogravimetria – TG:

Para as medidas de TG, foi usado um analisador termogravimétrico da DuPont Instruments, modelo 951, também instalado no Departamento de Química e Física Molecular do IFQSC–USP.

O sistema é basicamente constituido por uma balança e um forno (Fig. 36). Através desta técnica, pode-se medir a variação da massa de determinada amostra em função da temperatura (método dinâmico), enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura[75].

Para evitar que os gases liberados pela amostra retornem por difusão, um fluxo de gás N_2 é introduzido na câmara. A taxa de aquecimento e a temperatura do forno são ajustadas pelo programador.

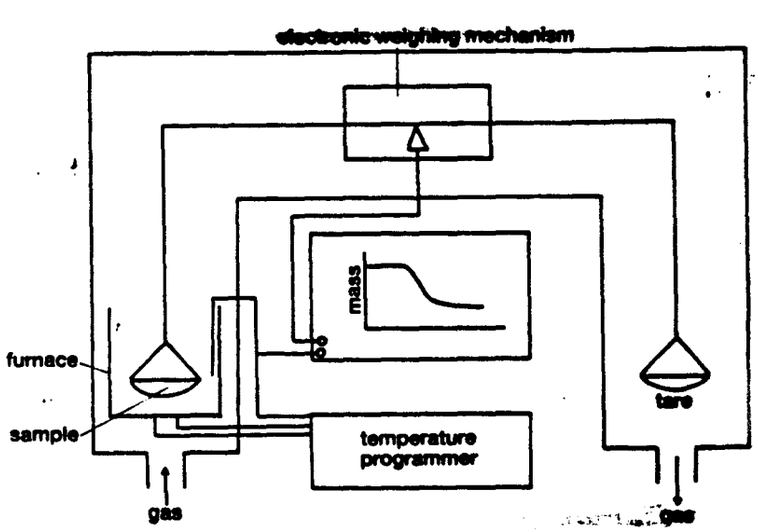


FIGURA 36 –Esquema de uma termobalanca. [ref. 76]

3.4 — Espectroscopia Infravermelho.

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin—Elmer, modelo 180. A região do espectro eletromagnético usado está no intervalo de comprimentos de onda de 4200—800cm^{-1}. A espectroscopia infravermelho é um meio de se estudar mudanças energéticas rotacionais puras, vibracionais puras e mistas, em moléculas simples e complexas.

A Fig. 37 mostra um diagrama esquemático de um espectrofotômetro simples. A função do monocromador é variar automaticamente a freqüência da radiação examinada, enquanto o fotômetro compara as intensidades relativas dos feixes transmitidos e de referência, lançando em gráfico a porcentagem obtida —quantidade de radiação absorvida. A intensidade do feixe incidente é igual à intensidade do feixe de referência.

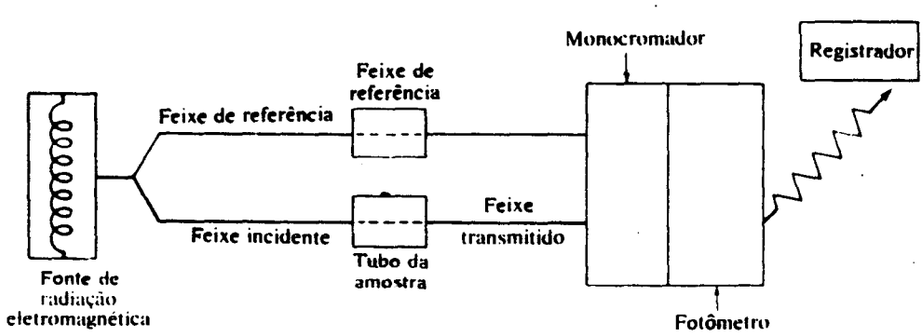


FIGURA 37 — Diagrama esquemático de um espectrofotômetro simples. [ref. 77]

CAPÍTULO IV

EFEITO DA UMIDADE NOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS: MEDIDAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Apresentamos neste capítulo um estudo do efeito da umidade relativa em eletrólitos poliméricos. Como já foi mencionado (Cap. I — secção-1.4), vários autores têm ressaltado o efeito da umidade nas propriedades elétricas destes sistemas[5,13,36—38,40—43]. Por esta razão, eles estão sendo propostos como sensores de umidade. Em primeiro lugar, apresentamos o desenvolvimento e a caracterização destes dispositivos. Em seguida, utilizando as técnicas de análises térmicas— termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) com fluxo de calor —, além da espectroscopia infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN), discutimos como a umidade afeta a conformação do complexo e a mobilidade das espécies iônicas e da cadeia polimérica.

4.1 — Sensor

Os efeitos da absorção de água nas propriedades elétricas dos complexos poliméricos foram mostrados já em 1981 por Tanzella e colab. , os observaram um aumento na condutividade elétrica quando os filmes poliméricos eram expostos a umidade ambiente.

Em 1982, Weston e colab.[42] discutiram os efeitos dos métodos de preparação nas propriedades elétricas dos complexos POE—LiX. Eles observaram que a presença de água nos co-solventes utilizados na preparação dos complexos, afetava também a morfologia do polímero, alterando as temperaturas de transicão vítrea e de fusão.

Armstrong e colab.[41] em 1984, estudaram os efeitos da umidade ambiente na resistividade de filmes de $P(OE)_{4,5}LiCF_3SO_3$. Eles observaram que a hidratação provocava uma diminuição da condutividade, a qual foi explicada supondo que as moléculas de água hidratavam os íons Li^+, impedindo seus movimentos. Esta hidratação mostrou-se ser um fenômeno essencialmente reversível.

Em 1985, Nicholson e colab.[43] também estudaram o efeito da hidratação na condutividade de filmes de POE—$LiBF_4$. Eles observaram um aumento da condutividade ao variar a hidratação de 3 a 20 moléculas de água para cada unidade $LiBF_4$.

Finalmente, em 1986, Sadaoka e colab.[13] observaram a potencialidade destes sistemas como sensores de umidade. Seguindo o modelo proposto por estes autores, desenvolvemos sensores de umidade de $P(OE)_6LiBF_4$ e $P(OE)_6LiClO_4$. Caracterizamos o comportamento destes sensores através da medida da impedância entre os terminais do dispositivo, em função da umidade relativa (entre 6 e 90%). O esquema do sistema experimental para a medida da impedância é mostrado na Fig. 38.

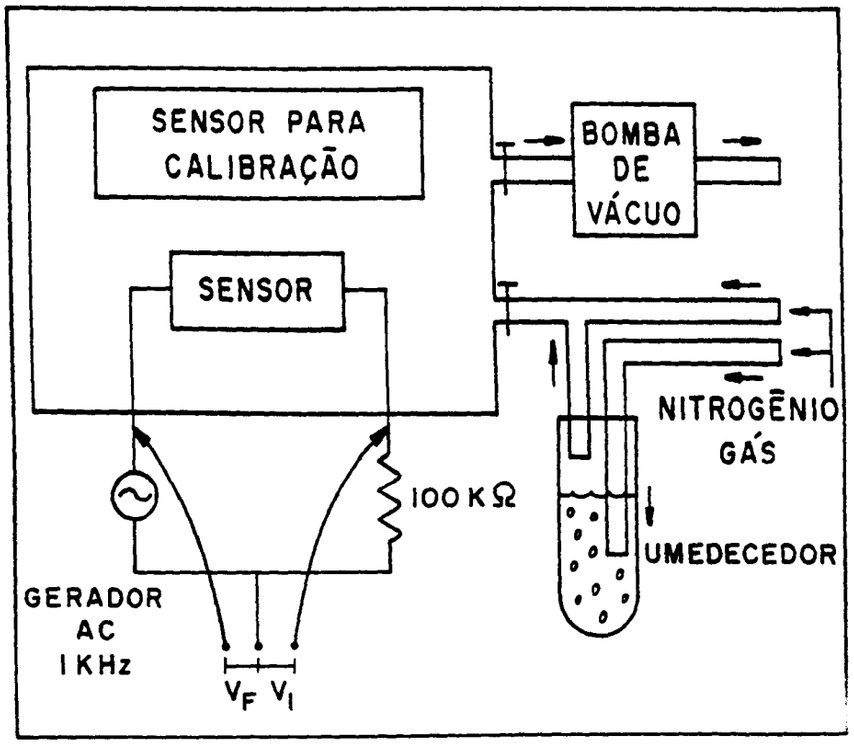


FIGURA 38 — Esquema experimental do sistema utilizado para a medida de impedância. V_F e V_1 são a voltagem da fonte e a voltagem da resistência de prova (100 kΩ), respectivamente.

Estes sensores são construídos depositando-se o complexo polímero — substrato (ver secção-3.1). Devido às dificuldades encontradas para fazermos um eletrodo num substrato de alumina, utilizamos substratos tradicionais de circuito impresso de fibra de vidro e fenolite (Fig. 39). Realizamos um estudo do comportamento do sensor em função da freqüência da fonte AC; e a estabilidade do sensor, medindo sua impedância em função do tempo, mantendo-o em [illegible] seco. Finalmente, fizemos uma simulação do comportamento do sensor em função da freqüência, utilizando para isso um circuito RC equivalente.

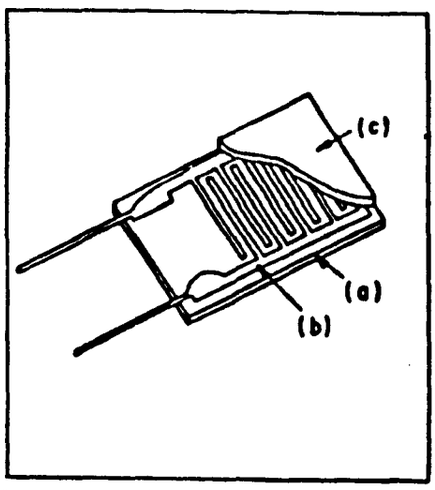


FIGURA 39— Esquema do sensor de umidade. (a) substrato, (b) contato elétrico, (c) filme do complexo polimérico.

4.1.1 — Medidas de impedância

A variação da impedância com a umidade obtida em 10^3 Hz [illegible]atura ambiente para o complexo $P(OE)_8LiBF_4$ depositado nos substratos de fenolite e fibra de vidro, e para o complexo $P(OE)_6LiClO_4$ depositado no substrato de fibra de vidro é mostrada na Fig. 40. Foi observada uma variação logarítmica da impedância do sensor em função da umidade para ambos os complexos, sendo que o sensor de $P(OE)_6LiClO_4$ apresentou um comportamento reversível imediato. Isto [illegible] que o $P(OE)—LiClO_4$ é mais apropriado para a fabricação de sensores de [illegible]

Este mesmo comportamento entre a impedância e a umidade foi observado para diferentes complexos entre P(OE) e sais de metais alcalinos, por Sadaoka e colab.[13] (Fig. 12 — Cap. I— secção-1.4). Estes autores interpretaram tal comportamento em termos da expansão do volume livre da cadeia polimérica, devido ao efeito plasticizante da água, o qual modifica a conformação do complexo causando um aumento na mobilidade iônica e portanto, um aumento na condutividade. Observamos também, no sensor de $P(OE)_8LiBF_4$ em fenolite, uma tendência a uma resposta constante (saturação) da impedância com o aumento da umidade relativa, acima de 55%. Este fenômeno foi também observado por Nicholson, nas medidas de dependência

com o tempo da absorção de água no complexo P(OE)—$LiBF_4$[43] (Fig. 13 — Cap. I — secção-1.4).

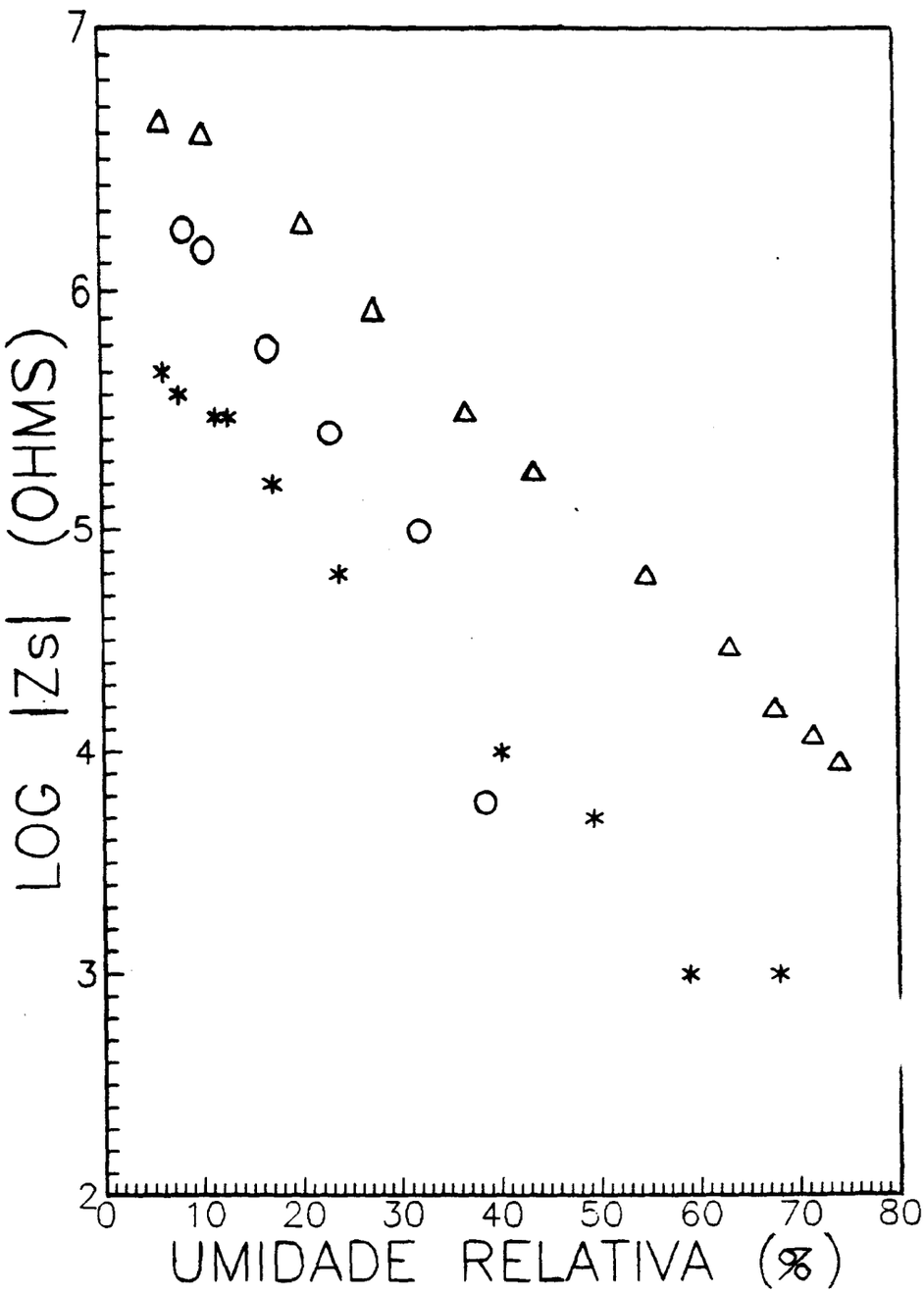


FIGURA 40 — Dependência logarítmica da impedância em função da umidade relativa em 10^3Hz e temperatura ambiente. $P(OE)_9LiBF_4$ em fenolite (asterisco) e fibra de vidro (círculo), e $P(OE)_5LiClO_4$ em fibra de vidro (triângulo)

Em aproximadamente 70% de umidade relativa, a resistência do sensor tornou-se insignificante em relacão à resistência de prova (100 kΩ). Então, para solucionarmos este problema em medidas de maior umidade, trocamos a resistência de prova de 100 kΩ por outra de 10 kΩ para o sensor no substrato de fenolite e de 1kΩ para o sensor no substrato de fibra de vidro, e refizemos as medidas de impedância em função da umidade relativa para o sensor de $P(OE)_5LiClO_4$, como mostra a Fig. 41.

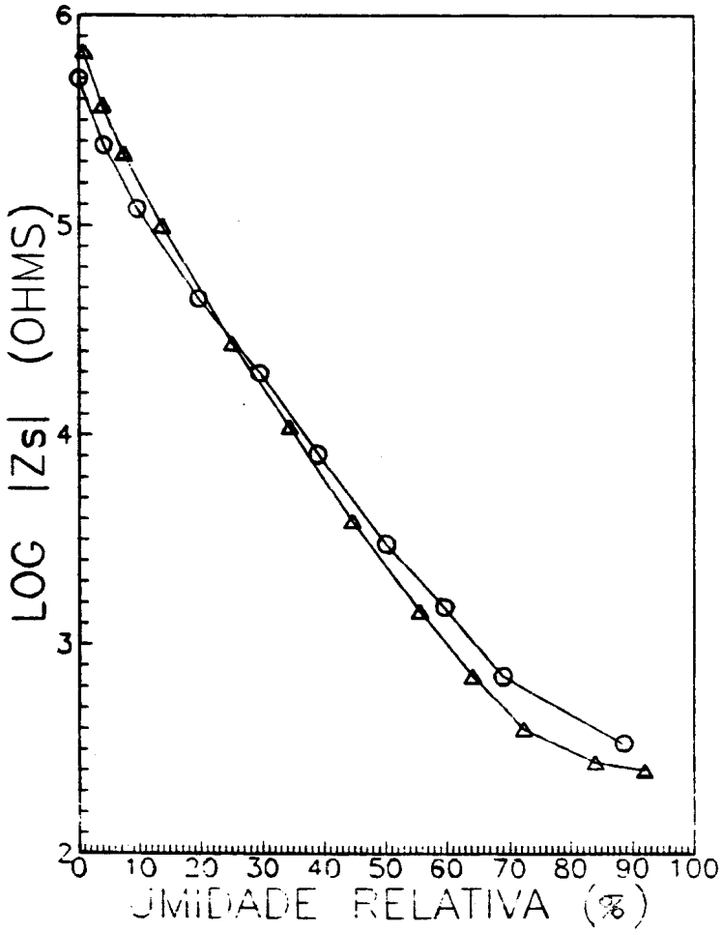


FIGURA 41 — Dependência logarítmica da impedância em função da umidade em 10^3Hz e temperatura ambiente, para o $P(OE)_5LiClO_4$ em fibra de vidro (triângulos) e em fenolite (círculos).

4.1.2 — Comportamento do sensor com a freqüência.

Como observamos no parágrafo anterior que o P(OE)—$LiClO_4$ parece ser o mais indicado para utilização em sensores de umidade, realizamos um estudo do seu comportamento com a freqüência da fonte AC, mantendo-o em ambiente seco.

Como a voltagem do resistor obedece a uma relação linear com a impedância do sensor, de acordo com

$$I = \frac{V_1}{R}, \qquad Z_T = \frac{V_F}{I}, \qquad Z_S = Z_T - R \tag{IV.1}$$

tal que,

$$Z_S = R\left(\frac{V_F}{V_1} - 1\right) \tag{IV.2}$$

onde R é a resistência equivalente à associação em paralelo da resistência interna do osciloscópio (1MΩ) com a resistência de prova (100 kΩ). V_F é a voltagem da fonte AC (3Volts) e V_1 é a voltagem da resistência de prova, como mostra a Fig. 38. Z_T Z_S são as impedâncias total e do sensor, respectivamente. De acordo com a (IV.2), o comportamento do sensor em função da freqüência, pode ser caracterizado pela medida da tensão do resistor. Assim sendo, fizemos medidas comparativas da voltagem em função da freqüência nos substratos de fibra de vidro e fenolite, com e sem o complexo polimérico. Observamos que o módulo da impedância no substrato de fenolite com o complexo de P(OE)—$LiClO_4$, varia muito lentamente em relação ao comportamento do complexo depositado em fibra de vidro, até aproximadamente 10kHz. Como a impedância é constituída de componentes resistiva e capacitiva, este comportamento do sensor no substrato de fenolite está relacionado com a componente resistiva, a qual é muito menor do que a componente capacitiva nesse intervalo de

freqüência (0 a 10kHz), mesmo não ocorrendo para o sensor no substrato de fibra de vidro. Isto parece indicar que o substrato de fenolite· é mais apropriado para ser utilizado no desenvolvimento de sensores de umidade. A partir da freqüência de 10kHz todos estes dispositivos, com e sem o complexo depositado, apresentam o mesmo comportamento. Provavelmente, a tão altas freqüências a resposta observada não traduz o comportamento do complexo polimérico no sensor. O resultado é apresentado na Fig. 42.

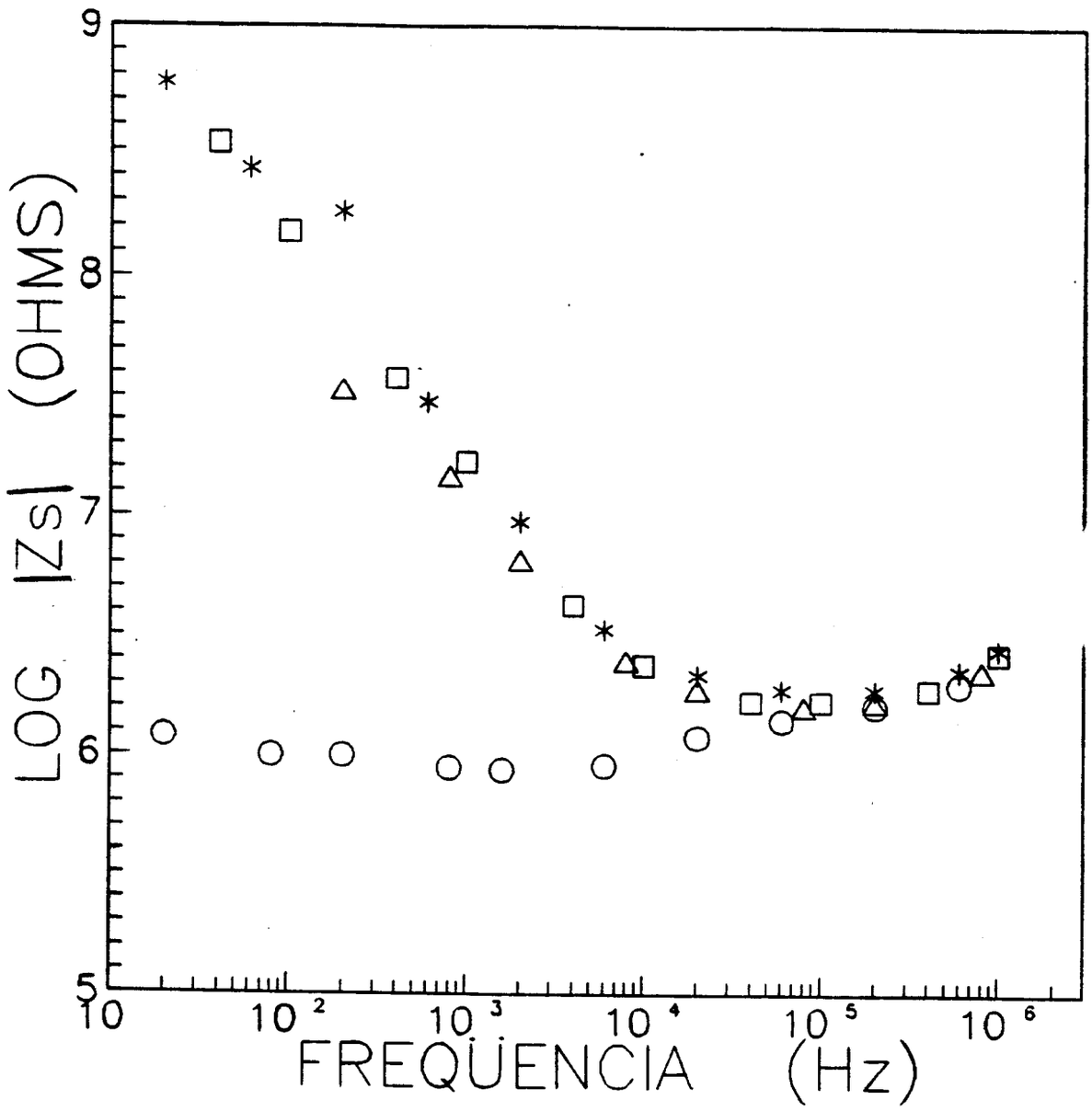


FIGURA 42 — Comportamento da impedância do sensor em função da variação da freqüência da fonte AC. Substrato de fibra de vidro (asterisco), substrato de fenolite (quadrado), sensor de $P(OE)_6LiClO_4$ em fibra de vidro (triângulo) e fenolite (círculos).

Baseando-nos em modelos de circuitos equivalentes[40] usados na interpretação de espectros de impedância complexa, desenvolvemos um modelo elétrico de um circuito RC equivalente para explicar através de simulação o comportamento dos sensores na região de baixas freqüências (Fig. 43). Os valores usados foram: C_0 = $4{,}7x10^{-11}$ F, R_0 = $1x10^6$ Ω, R_C = $1x10^6$ Ω, R_S = $7{,}5x10^5$ Ω e C_S = $1{,}67x10^{-11}$ F para o substrato de fenolite e R_S = $1{,}2x10^7$ Ω e C_S = $1{,}77x10^{-11}$ F para o substrato de fibra de vidro.

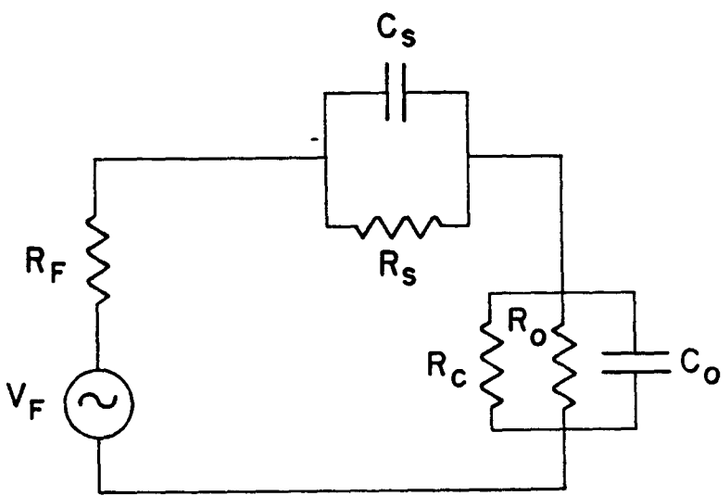


FIGURA 43 –Circuito RC equivalente.

R_C: resistência do circuito (ou de prova);

R_S e C_S: resistencia e capacitancia, respectivamente, do sensor;

R_0 e C_0: resistência e capacitância, respectivamente, do osciloscópio;

R_F e V_F: resistencia interna da fonte e voltagem da fonte, respectivamente.

Apresentamos nas Figs. 44 e 45, as curvas experimentais e teóricas da variação da impedância do sensor de $P(OE)_5LiClO_4$ em função da freqüência. Observamos que para o $P(OE)_5LiClO_4$ depositado em fenolite (Fig. 44), o modelo do circuito RC equivalente é mais apropriado, enquanto que para o substrato de fibra de vidro (Fig. 45), este modelo não parece ajustar-se adequadamente.

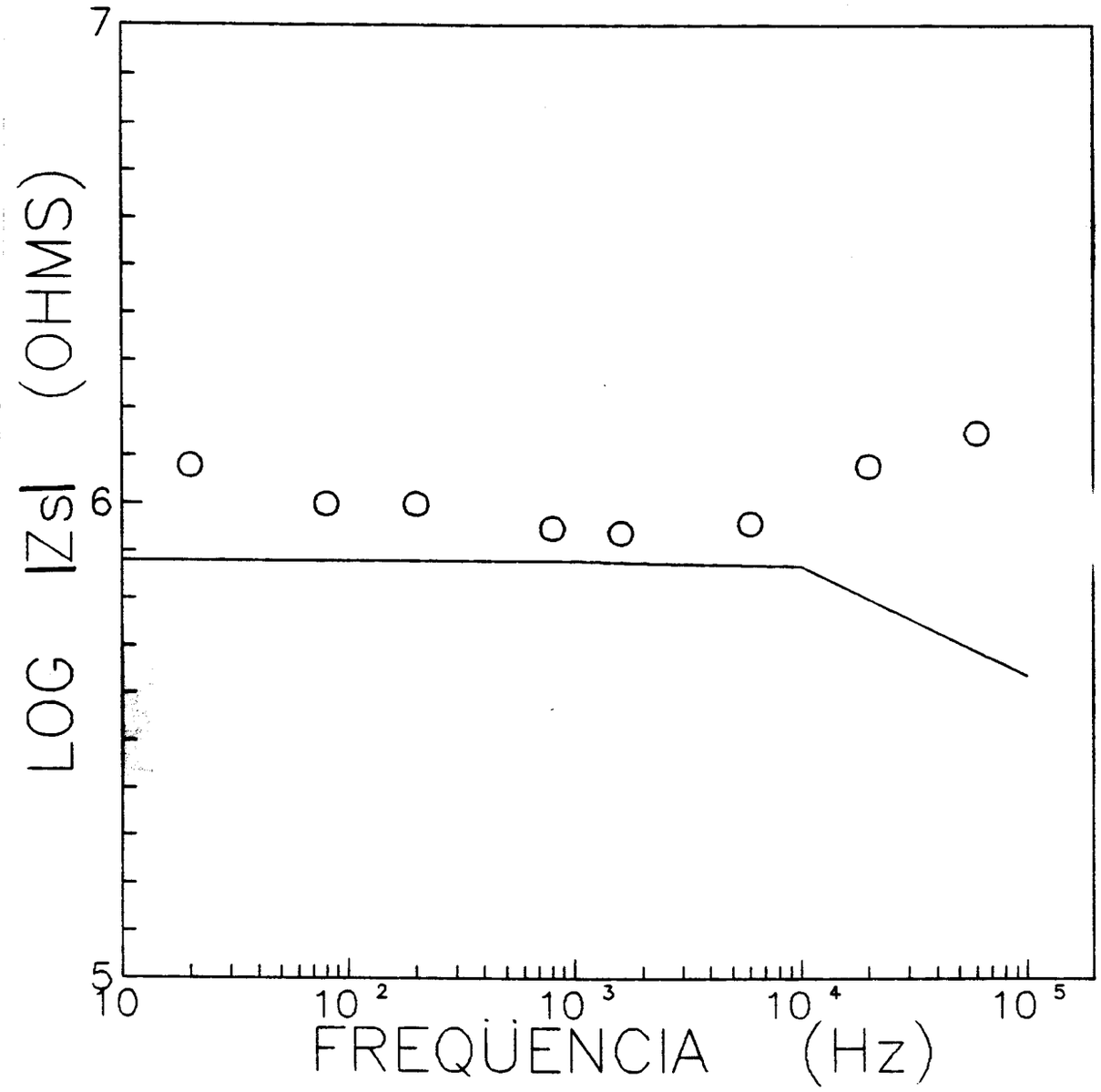


FIGURA 44 — Dependência logarítmica da impedância em função da freqüência para o $P(OE)_5LiClO_4$ em fenolite. Experimental (círculos), teórico (linha sólida).

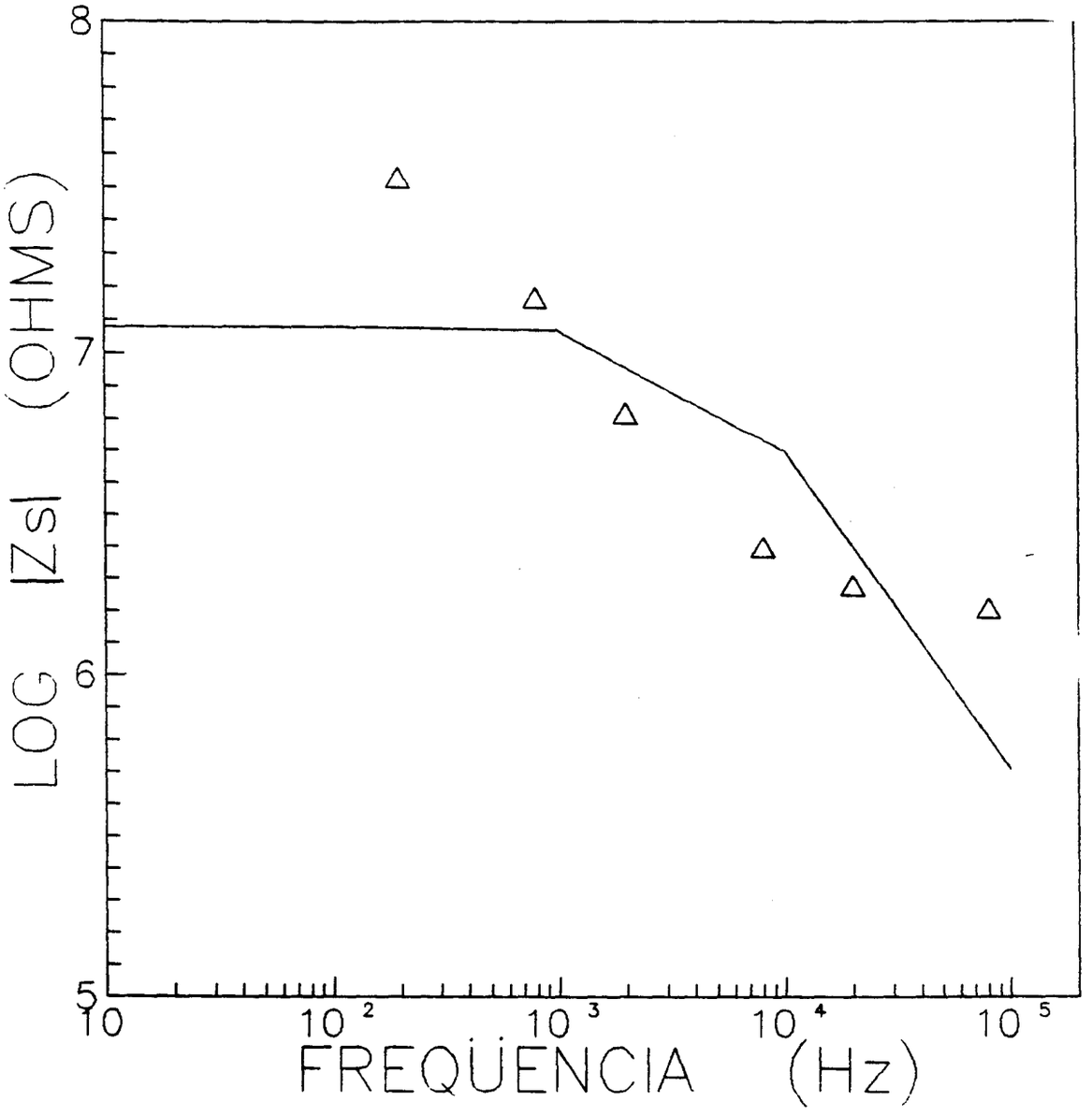


FIGURA 45 — Dependência logarítmica da impedância em função da freqüência para $P(OE)_8LiClO_4$ em fibra de vidro. Experimental (triângulos), teórico (linha sólida)

4.1.3 — Estabilidade do sensor

Finalmente, realizamos um estudo da estabilidade do sensor de $P(OE)-LiClO_4$ em função do tempo. Para isto, os sensores foram mantidos em ambiente seco, a temperatura ambiente, por vários dias. O resultado é mostrado na Fig. 46.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

Observamos que a impedância do sensor manteve um comportamento estável para o complexo no substrato de fenolite, enquanto que no sensor com o complexo depositado em fibra de vidro, a impedância aumentou significantemente com o decorrer do tempo, ou seja, sua estabilidade foi afetada. Entretanto, como pode ser visto, o substrato de fibra de vidro sem o complexo manteve-se estável durante todo o período de observação experimental, o que mostra que esse comportamento apresentado pelo sensor, em princípio, não é devido apenas ao substrato. Atualmente, não sabemos explicar porque isso ocorre, talvez esteja relacionado com a interface entre o substrato e o filme polimérico. Portanto, no nosso caso, o substrato de fenolite parece ser o mais apropriado na fabricação do sensor de umidade de POE—$LiClO_4$.

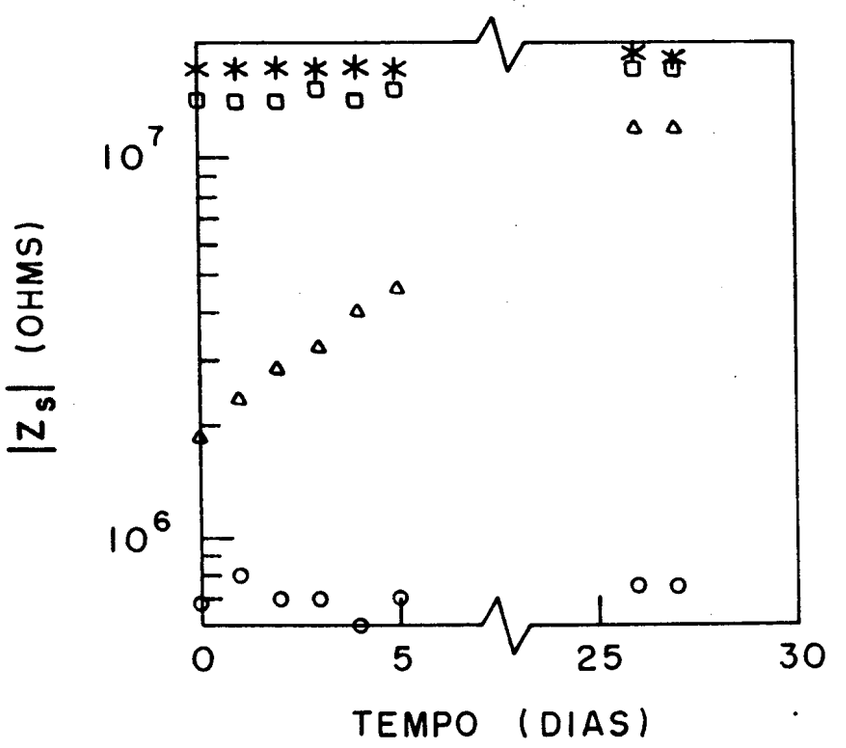


FIGURA 46 — Impedância dos sensores em função do tempo decorrido (dias). Substrato de fibra de vidro (asterisco), substrato de fenolite (quadrados), sensor de fibra de vidro (triângulos), sensor de fenolite (círculos).

4.2 — Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Usando a DSC com fluxo de calor, realizamos um estudo em amostras de $P(OE)_6LiC_3F_{17}SO_3$ anídrica (seca), a qual chamaremos de amostra-1, e hidratadas a 66 e 85% de umidade relativa, identificadas como amostras 2 e 3, respectivamente. A taxa de aquecimento foi de 10K/min. numa atmosfera de gás N_2.

Na amostra-1 (Fig. 47), ocorrem dois eventos endotérmicos no aquecimento de temperatura ambiente a 453K, indicando que podem existir duas fases cristalinas presentes em temperatura ambiente. O primeiro pico de fusão ocorre numa temperatura (330K) próxima àquela apresentada na literatura[20] para o P(OE) puro, aproximadamente 335K, sugerindo que uma fase do material contém muito pouco ou nenhum sal de lítio, ou seja, este pico corresponde à fusão do POE cristalino residual na amostra. Imediatamente depois, um segundo pico, de 349K a 374K que pode ser devido à fusão/dissolução gradual da segunda fase cristalina rica em sal (provavelmente o polímero totalmente complexado em temperatura ambiente) na fase amorfa (elastômera). Um resultado semelhante foi obtido por Weston e colab.[42] para amostras de $P(OE)-LiClO_4$ (Figs. 16 e 17 — Cap. I — secção-1.4). Usando co-solventes (acetonitrila) anídrico (sem água) e com uma pequena quantidade de a presente eles observaram dois picos endotérmicos, o primeiro correspondendo à fusão do POE puro e um segundo devido à fusão/dissolução da fase cristalina do complexo, rica em sal.

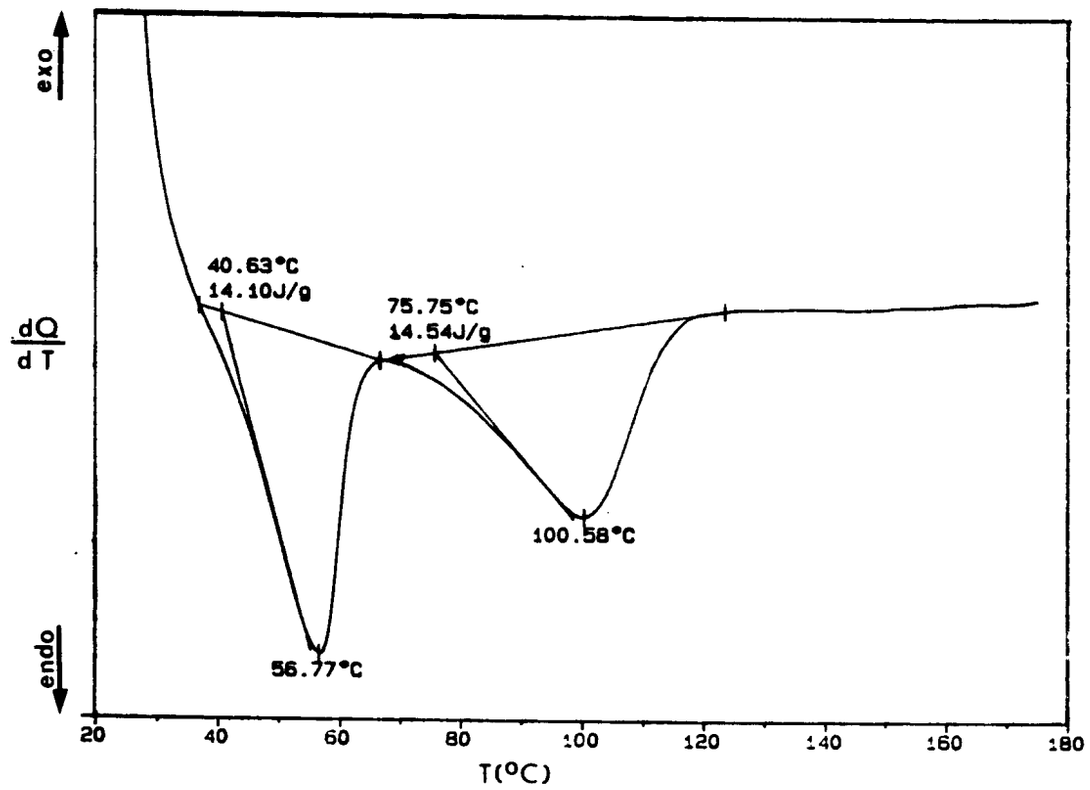


FIGURA 47 — Curva de DSC para $P(OE)_8LiCF_3SO_3$ seca. A taxa de aquecimento foi de 10K/min.

As Figs. 48 e 49, mostram curvas de DSC para as amostras 2 e 3, respectivamente. Nestas curvas não observamos o pico de fusão presente na amostra seca. Isto ocorre porque, enquanto não perde toda a água o material não funde, isto é, a água parece ajudar a estabilizar o material. Os picos presentes nestas duas curvas são causados pela evaporação lenta da água, devido às medidas terem sido realizadas em cadinhos fechados. O cadinho deveria estar aberto ou ter um orifício central na tampa para que a água pudesse sair. Entretanto, apesar de não podermos tirar mais conclusões destes resultados, verificamos dois dias depois de termos realizado as primeiras medidas nas mesmas amostras (Fig. 49b) (as quais permaneceram em ambiente seco (sílica-gel) neste período), que as curvas apresentam o mesmo comportamento da amostra-1. Ou seja, a absorção de água pelo material não parece ter efeito permanente, pelo menos no intervalo de temperatura considerado, já que depois de sua retirada a curva de DSC foi idêntica àquela da amostra seca. Portanto, a hidratação parece ser um efeito completamente reversível.

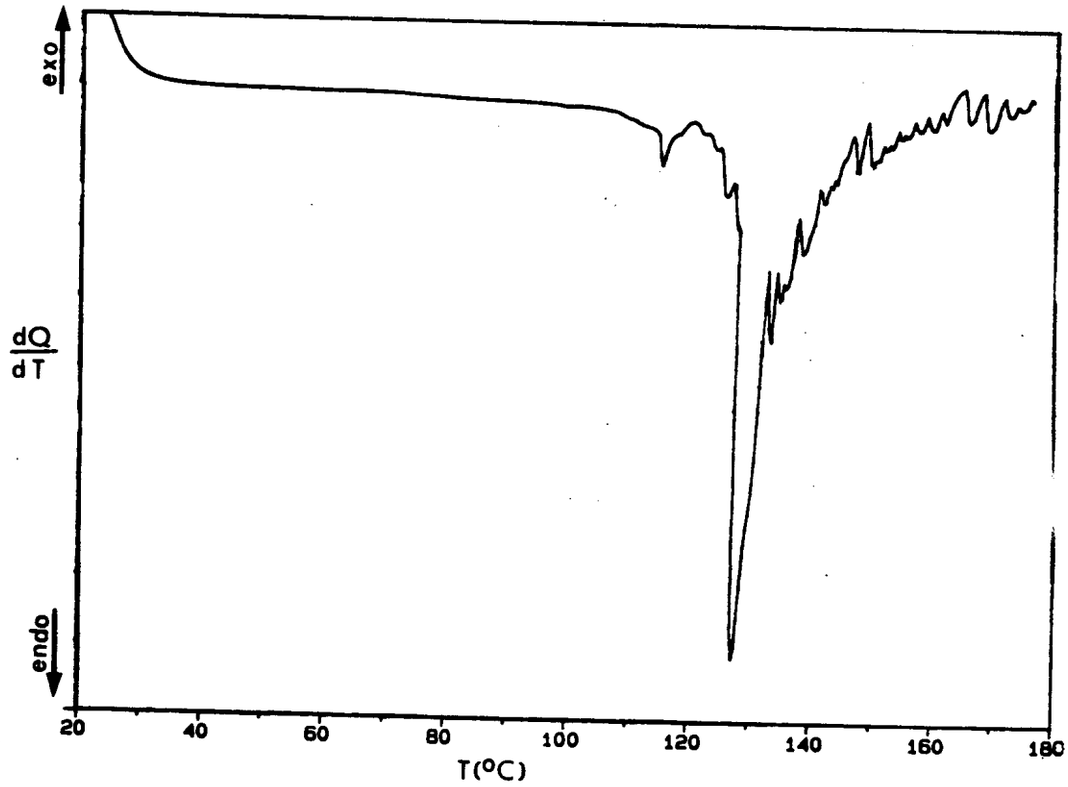
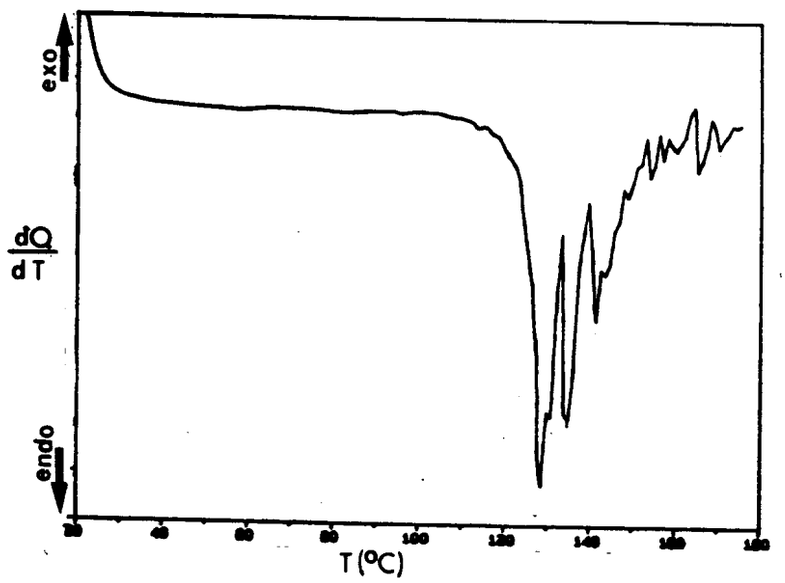
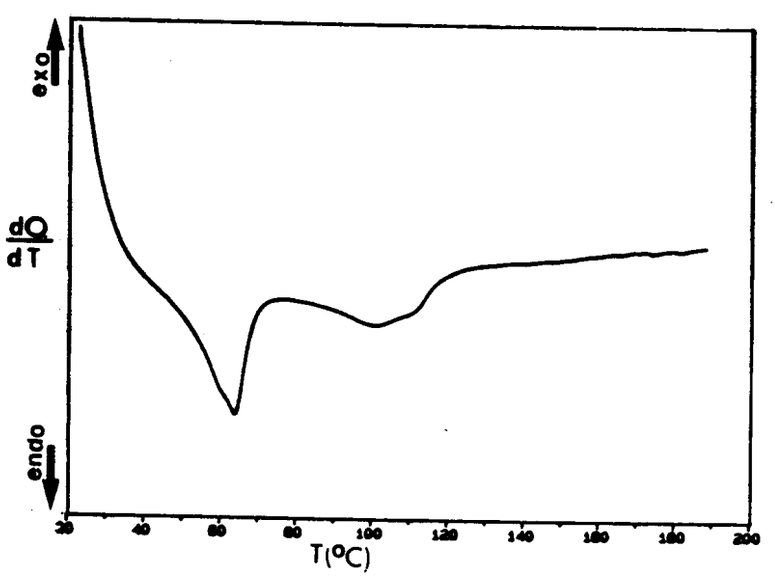


FIGURA 48 — Curva de DSC para $P(OE)_8LiC_8F_{17}$-SO_3 hidratada a 66% de umidade relativa. Taxa de aquecimento igual à 10K/min.



(a)



(b)

FIGURA 49 — (a) - Curva de DSC para $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratada a 85% de umidade relativa. Taxa de aquecimento igual à 10K/min.

(b) - Repetindo a medida na amostra da curva - a

4.3 — Termogravimetria - TG

Dando continuidade ao estudo de hidratacão em amostras de $P(OE)_8LiC_9F_{17}-SO_3$, realizamos medidas de TG em amostras seca (amostra-1) e hidratadas a 66 e 85% de umidade relativa (amostras 2 e 3, respectivamente). As curvas foram obtidas para uma taxa de aquecimento de 10K/min. no intervalo de temperatura de ambiente a 453K.

A Fig. 50 mostra a curva de TG para a amostra-1. Nesta curva observamos uma pequena perda de peso (0,03mg ou 0,35%), provavelmente causada pela evaporação de alguma água absorvida quando de sua manipulação no momento de colocá-la no suporte de amostras.

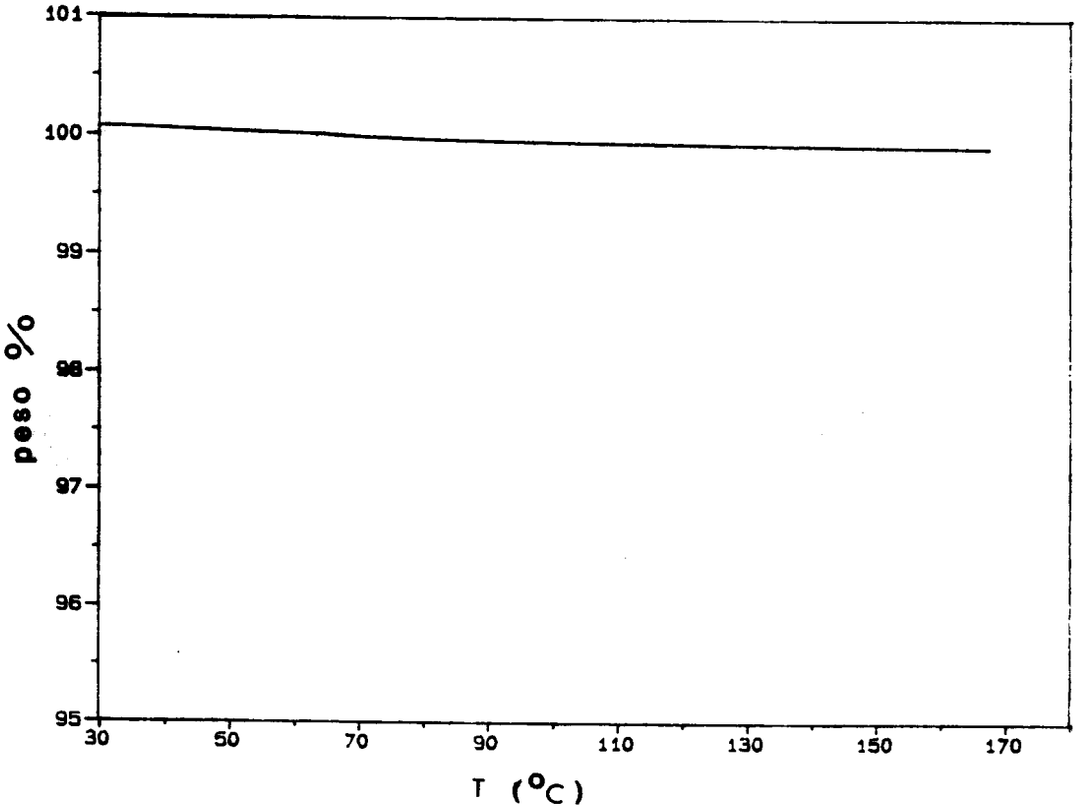


FIGURA 50 — Curva de TG para $P(OE)_8LiC_9F_{17}-SO_3$ seca. Taxa de aquecimento igual à 10K/min.

Apresentamos nas Figs. 51 e 52 as curvas de TG das amostras 2 e 3, respectivamente. Estas curvas mostram dois estágios de remoção de água. No primeiro estágio, de 298 a 388K, observamos para a amostra-2, uma perda de 4,106% de seu peso inicial ou 1,9 moléculas de água, e no segundo estágio, de 388 a 453K, uma perda de 1,755% ou 0,8 moléculas de água. A curva de TG para a amostra-3 apresenta uma perda de 6,735% de seu peso inicial no primeiro estágio, de 298 a 373K, ou a perda de 3,3 moléculas de água, enquanto no segundo estágio, de 373 a 453K, essa perda é de 5,774% ou 2,8 moléculas de água. Devido à incerteza na localização exata do ponto de inflexão nas curvas de TG, estas perdas de água podem ser ligeiramente modificadas. De modo que, na amostra-2, o primeiro estágio corresponda a perda de duas moléculas de água, enquanto o segundo estágio pode corresponder a perda de uma molécula de água. De forma semelhante, na amostra-3 o primeiro estágio pode corresponder a perda de três moléculas de água, e o segundo estágio também perde três moléculas de água. Estes estágios estão associados com a liberação de moléculas de água ligadas, de forma diferente, à estrutura do complexo polimérico. Fazemos as seguintes hipóteses:

a) que o primeiro estágio na curva de TG corresponde à água fracamente ligada, porque este estágio vai até aproximadamente 373 K que é o ponto de ebulição da água;

b) o segundo estágio, provavelmente, corresponde à água ligada ao íon lítio, porque sabe-se que todo íon de metal alcalino hidrata facilmente.

A hipótese (a), foi também observada por Twomey e colab.[79] num estudo realizado em POE—$NdCl_3.nH_2O$. Estes autores identificaram um primeiro estágio (primeira perda de peso) de 298 a 423K, como sendo devido a vaporização de água que eles chamaram de água residual. Tanzella e colab.[78] também observaram esta perda de peso, nas curvas de TG, abaixo de 373K, em amostras de POE—LiTFA

(POE —$LiCF_3COO$) que haviam sido expostas a umidade ambiente.

A hipótese (b) pode ser confirmada através de espectroscopia infravermelho, onde observaram-se bandas devido à hidratacão. Estas bandas, como sugeriu Weston e colab.[42], podem ser devido à formação de grupos (LiX. nH_2O).

Em 453K as amostras que foram hidratadas ainda podem estar perdendo peso, mas quando refizemos a medida dois dias depois (Fig. 52b), no mesmo intervalo de temperatura, as curvas apresentaram o mesmo comportamento da curva de TG da amostra seca. Novamente, concluimos que a morfologia do material não muda quando se aquece as amostras só até 453K. A partir desta temperatura, provavelmente pode começar a haver decomposição do material. A decomposição do POE foi observada por Twomey e colab.[79] nos complexos de POE —$NdCl_3$ hidratados, no intervalo de temperatura entre 573 e 773K.

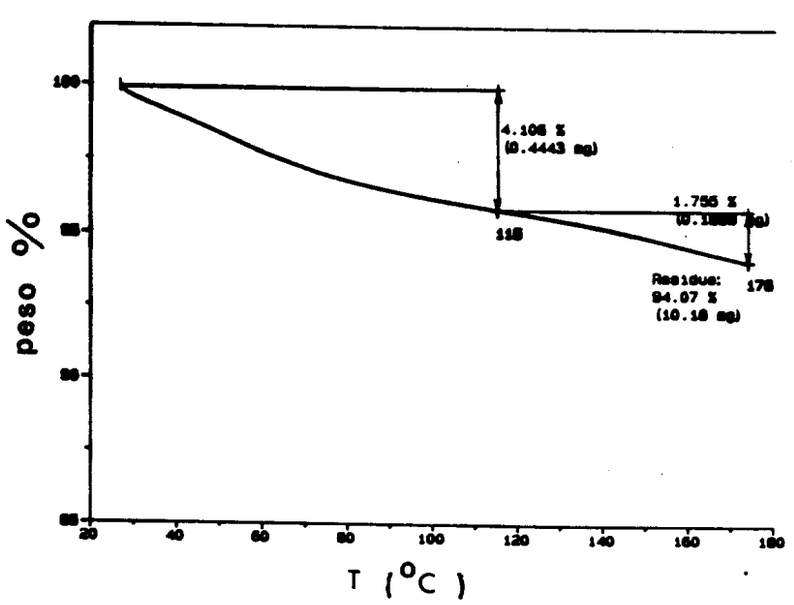
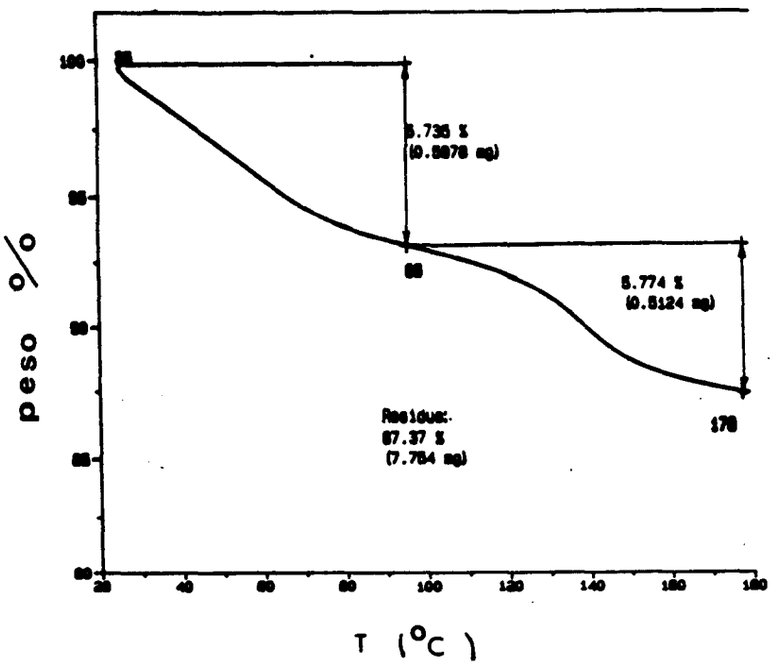
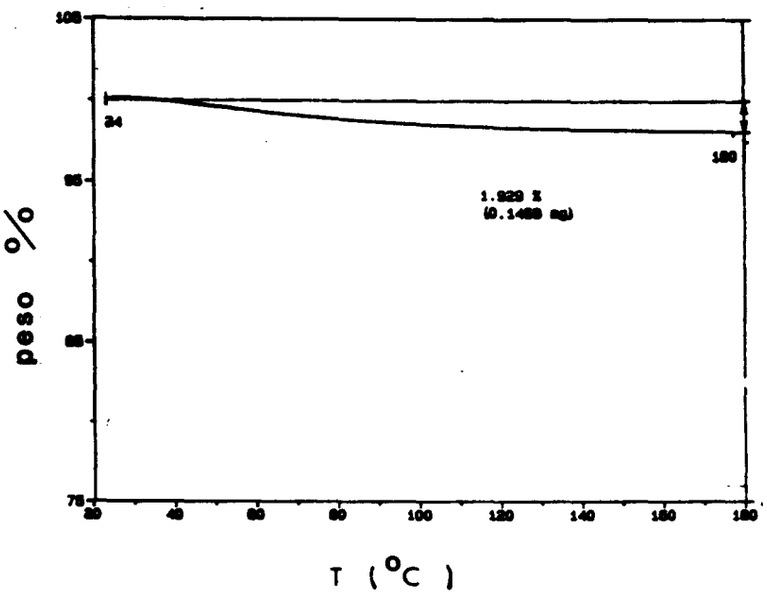


FIGURA 51 — Curva de TG para $P(OE)_5LiC_8F_{17}SO_3$ hidratada a 66% de umidade relativa. Taxa de aquecimento igual à 10K/min.



(a)



(b)

FIGURA 52 –(a) - Curva de TG para $P(OE)_8LiC_9F_{17}SO_3$ hidratada a 85% de umidade relativa. Taxa de aquecimento igual à 10 K/min.

(b) - Repetindo a medida na amostra da curva - a

4.4 — Espectroscopia infravermelho

Obtivemos também os espectros de infravermelho do complexo $P(OE)_6LiC_6F_{13}$-SO_3 Fig. 53, para uma amostra seca (amostra-1) e outra hidratada (amostra-2), a temperatura ambiente, no intervalo de 4200 a 800 cm^{-1}. Estes espectros mostram bandas, na amostra-2, em 3500 e 1620 cm^{-1} do estiramento O—H e da deformação H—O—H, respectivamente, da água. Estas bandas também foram observadas em vários estudos realizados em complexos poliméricos hidratados[42,78,79]. Weston e colab.[42] ao estudarem os complexos P(OE)—$LiClO_4$ em várias condições de preparação, sugeriram que as bandas em 3500 e 1620 cm^{-1} eram causadas pela hidratação do perclorato de lítio ($LiClO_4.3H_2O$). As duas amostras estudadas apresentam uma banda larga na região de 2800—2950 cm^{-1}, correspondendo ao estiramento C—H. Existe ainda, uma banda intensa em ~1450 cm^{-1} devido ao modo de flexão CH_2. As bandas na região de 800—1000 cm^{-1}, são devido à combinação dos modos oscilante CH_2 e estiramento C—O—C. Ao se comparar os espectros de infravermelho do POE puro com aqueles de complexos poliméricos (ver Fig. 3—Cap.I—secção-1.2), observa-se na região de 800—1000 cm^{-1} o aparecimento de novas bandas, o que parece indicar a complexação do sal pelo polímero[7,79]. Observamos nessa região, em ambas as amostras, duas bandas: uma em 825 cm^{-1} e outra em 930 cm^{-1} também observadas por Papke e colab.[7] em complexos de POE—NaX, e por Twomey e colab.[79] nos complexos POE—$NdCl_3$.

Portanto, o espectro de infravermelho da amostra-1 é semelhante ao da amostra-2, exceto pela ausencia das bandas de estiramento O—H e deformação H—O—H em 3500 cm^{-1} e 1620 cm^{-1}, respectivamente. Esta ausência parece indicar que a amostra-1 é realmente anídrica (seca), como observaram Papke e colab.[7] e Twomey e colab.[79] em seus resultados.

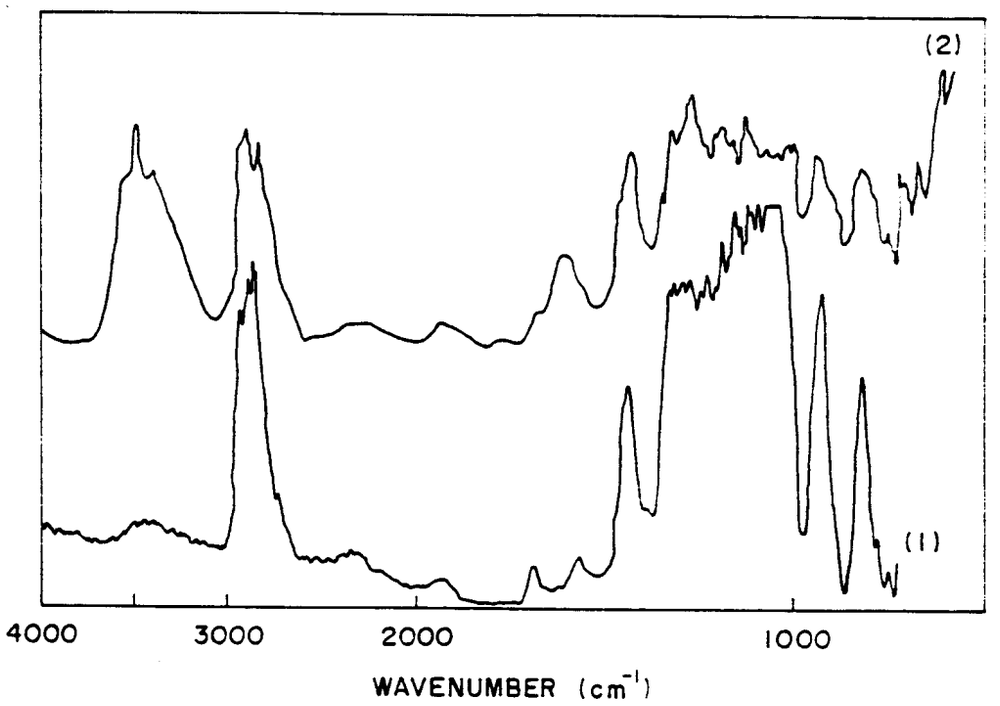


FIGURA 53 — Espectros infravermelho do complexo $P(OE)_6LiC_3F_{17}SO_3$, para as amostras seca (1) e hidratada (2).

Verificamos no experimento, que o espectro de infravermelho da amostra-2 torna-se semelhante àquele da amostra-1 após um aquecimento lento da amostra durante 30 minutos, como mostra a Fig. 54. Isto sugere que a água pode ser removida completamente ao aquecer a amostra.

Portanto, estes resultados de espectroscopia infravermelho sugerem, como foi observado por Weston e colab.[42], que a forma do complexo P(OE) –sal de lítio pode ser influenciada pela umidade relativa. Entretanto, quando essa umidade é retirada, o complexo volta a sua conformacão inicial como pudemos observar também nas curvas de DSC e TG. Estas observacões também foram verificadas em outros estudos de complexos poliméricos hidratados[7, 42, 79].

Num estudo realizado por R. Hug e colab.[80] nos complexos $P(OE)_9NiBr_2$ e $P(OE)_{16}CoBr_2$ secos e hidratados, usando espectroscopia com absorção no visível e no ultra-violeta (UV), observou-se que estes sistemas absorvem da ordem de 30 moléculas de água por cátion a temperatura ambiente, levando também à formação de espécies do tipo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

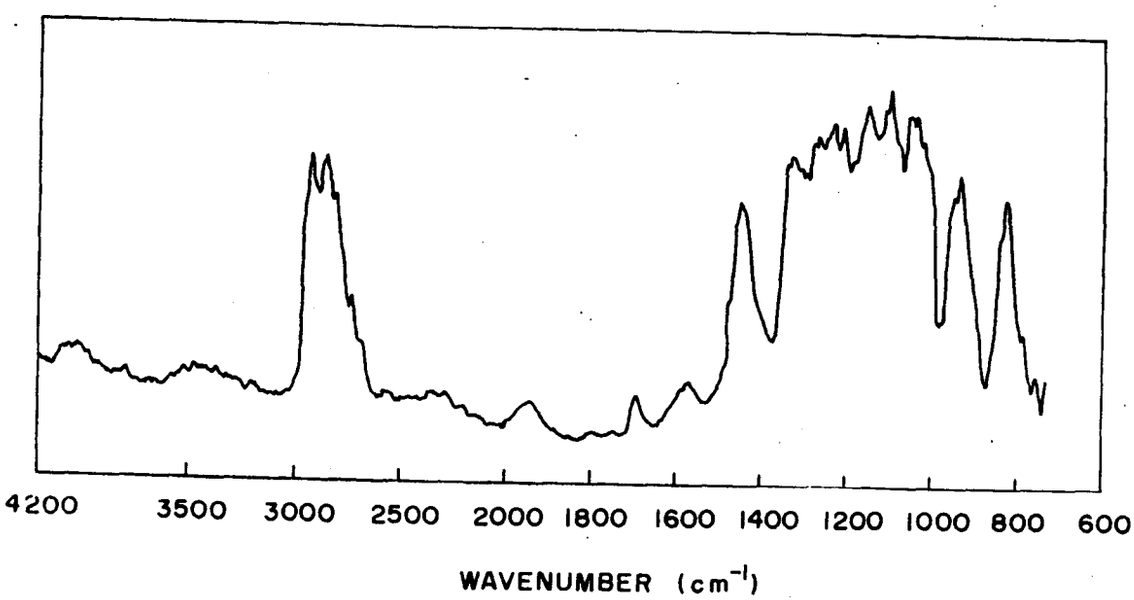


FIGURA 54 — Espectro infravermelho do $P(OE)_5LiC_8F_{17}SO_3$ hidratado (amostra-2) após ser aquecido por 30 minutos.

Neste nosso estudo de infravermelho, não foi possível observar bandas correspondentes ao movimento do cátion (Li^+) em relação à cadeia polimérica e ao ânion, devido às freqüências típicas do lítio serem ~400 cm^{-1}. Isto é, somente espectros no infravermelho distante nos daria tais informações. Entretanto, Papke e colab.[7] ao observarem espectros de infravermelho distante de vários complexos P(OE)—NaX anídricos, cujas freqüências típicas para o Na^+ são ~ 180 cm^{-1}, notaram que não havia nenhuma mudança no espectro ao trocar os anions. Isto indica que não

existem interações cátion—ânion significativas nestes complexos. Como o raio iônico do Na^+ (0,97 Å) é pouco maior do que o do Li^+ (0,68 Å), este comportamento também pode ser previsto para os nossos complexos P(OE)—LiX. Papke e colab.[7] observaram ainda, movimentos de flexão C—O—C e rotacional C—O ou C—C acoplados aos movimentos do cátion, indicando mais uma vez que o cátion é coordenado pelos movimentos da cadeia polimérica. Um estudo detalhado de infravermelho em complexos poliméricos é apresentado na referência [81].

Para entendermos melhor o efeito da hidratação no cátion, realizamos em colaboração com o prof. Dr. Otaciro Rangel, um breve estudo de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) numa amostra de $P(OE)_{48}Cu(ClO_4)_2$. Esta composição (n=48) foi escolhida porque o íon paramagnético precisa estar muito diluído para que se possam obter informações do espectro de RPE, e por estar bem descrita e caracterizada[82].

O íon Cu^{2+} tem 9 elétrons na camada 3d. Seu estado fundamental é ^2D, com spin total s=1/2. Um campo cristalino octaédrico desdobra este estado num dubleto (^2E) e um tripleto ($^2T_2$). A distorção tetragonal (campo axial) deixa um dubleto no estado fundamental, cuja degenerescência é removida pelo campo magnético observando-se o espectro de RPE. Este espectro tem duas linhas, uma em ~2.677 Gauss e outra centrada em 3.138 Gauss. Isto dá

$$g_{\perp} = 2{,}08 \qquad \text{e} \qquad g_{//} = 2{,}44,$$

valores típicos do Cu^{2+} em simetria axial, citados na literatura[83]. A primeira linha aparece desdobrada pela interação hiperfina (spin nuclear 3/2 do ^{63}Cu e ^{65}Cu), em quatro linhas, com $A_{//} \sim 125 \times 10^{-4}$ cm^{-1}. A segunda linha do espectro de RPE ($g_{\perp}$=2,08) não aparece desdobrada porque $A_{\perp}$ é muito pequeno e não consegue ser resolvido ($A_{\perp}$ é da ordem de 20×10^{-4} cm^{-1}). Assim, esta linha tão intensa em 2.677

Gauss é o resultado da superposicão das quatro linhas hiperfinas.

Os espectros de RPE mostrados na Fig. 55, foram obtidos em 113K para uma amostra seca (espectro-1) e outra hidratada (espectro-2), num campo central de 2.850 Gauss, varredura de 1000 Gauss e frequência de 9.142 GHz. O espectro-1 corresponde ao espectro de RPE do Cu^{2+} numa simetria axial com complexação tetraédrica. Isto mostra que o íon Cu^{2+} (com raio iônico 0,72 Å), no nosso sistema, está complexado pelos oxigênios da cadeia polimérica, já que ao se formar o complexo, o sal é dissociado, sendo o cátion complexado pelo POE e o ànion repelido para o exterior do mesmo[24]. Verificamos que o espectro-2 é diferente do espectro-1. Isto ocorre porque em baixas temperaturas, quando todos os movimentos estão congelados, a presenca de água afeta o espectro do Cu^{2+}, alterando os parâmetros de RPE. O que significa que a água está ligada ao Cu^{2+}.

Com este resultado de RPE, podemos confirmar a hipótese-b do estudo de TG (secção-4.3), na qual dissemos que a água estava ligada ao íon lítio devido à facilidade com que os íons de metais alcalinos hidratam.

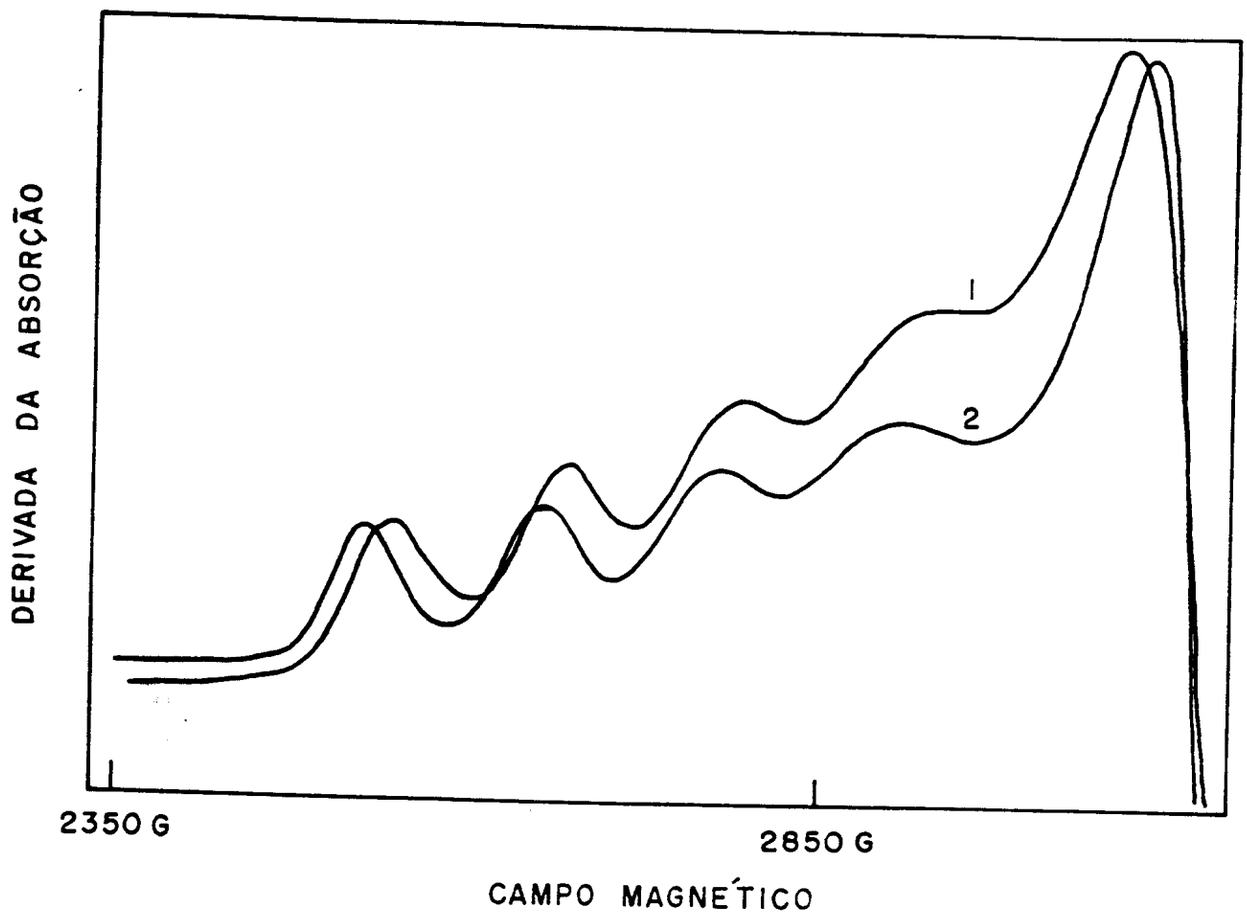


FIGURA 55 —Espectros de RPE do Cu^{2+} em banda x no $P(OE)_{45}Cu(ClO_4)_2$.

1 — amostra seca

2 — amostra hidratada

4.5 — Taxas de relaxação spin—rede, T_1^{-1}.

Com o objetivo de estudar os efeitos da hidratação na mobilidade da cadeia polimérica e das espécies iônicas no $P(OE)_5LiF_{17}SO_3$, realizamos também um estudo das propriedades de relaxação nuclear usando a RMN pulsada. Medimos a dependência térmica da taxa de relaxação spin—rede, T_1^{-1}, do próton (^1H) e do flúor (^{19}F) em amostras seca (amostra-1) e hidratada a 66% de umidade relativa (amostra-2). Este estudo foi realizado com o espectrômetro operando a uma freqüência de Larmor de 24,1 MHz, e variando o campo magnético para os núcleos estudados.

A Fig. 56 mostra a dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede do ^1H e do ^{19}F na amostra-1. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 279 a 390K. Observamos que o ^1H apresenta um máximo para T_1^{-1} ($40s^{-1}$) em 311K, onde $\omega_0\tau \sim 1$. Como $\omega=2\pi(24MHz)$, temos $\tau \approx 6{,}6x10^{-9}s$ a essa temperatura, onde τ é o tempo característico do movimento ou processo dinâmico que este núcleo está realizando. Observamos também, que a taxa de relaxação do ^{19}F na amostra-1 apresenta a existência de dois máximos, sendo um em torno de 323K e o s 359K (7 e $6s^{-1}$, respectivamente).

Estes resultados podem ser interpretados, considerando-se o processo de dissociação do sal alcalino resultante da formacão do complexo. Os dados sugerem a presenca de um mecanismo de relaxação adicional para o ânion, o qual pode ser devido aos movimentos do tipo rotação—translacão, que será discutido com mais detalhes no Capítulo-V.

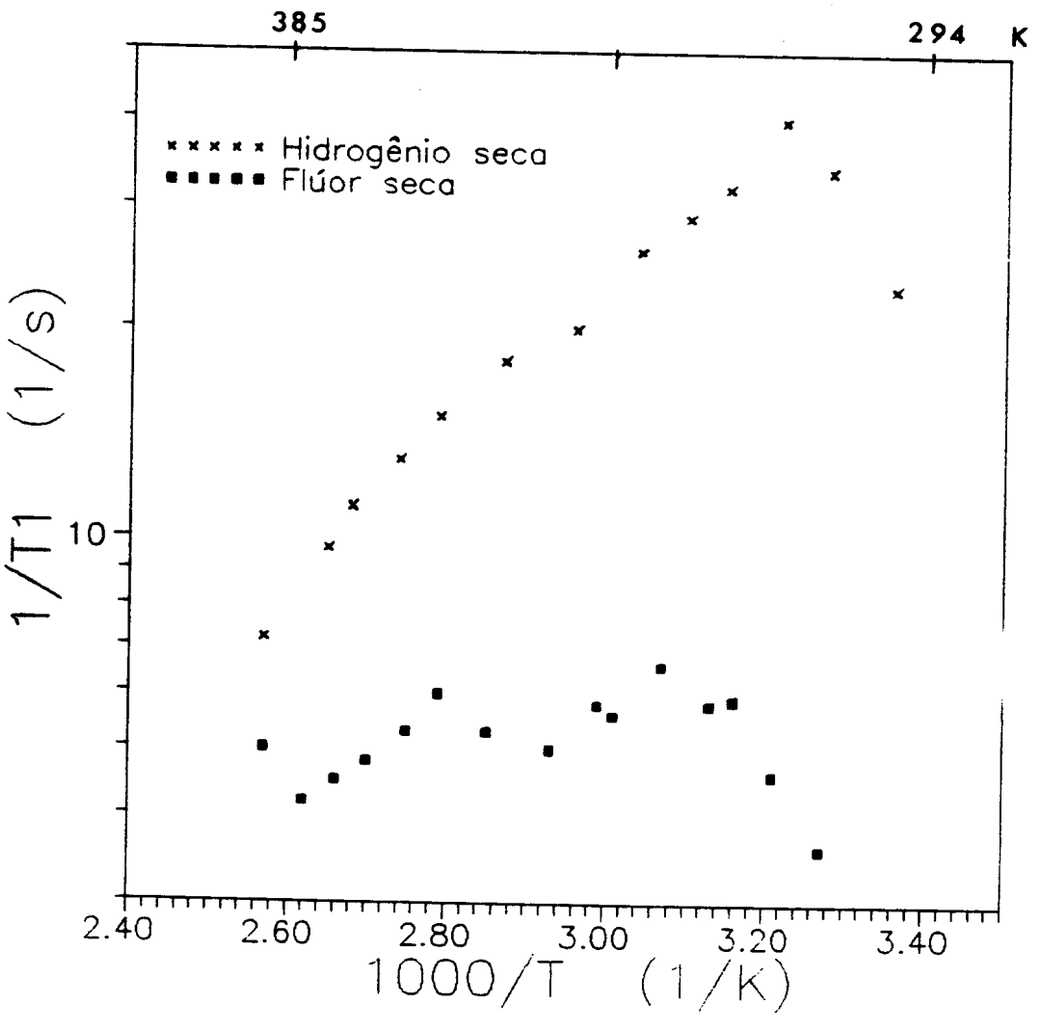


FIGURA 56 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F, medidas a 24.1 MHz na amostra $P(OE)_6LiC_3F_{17}SO_3$ seca.

Apresentamos na Fig. 57, a dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F na amostra-2, em dois ciclos de temperatura. Observamos que o máximo da taxa de relaxação protônica no processo de aquecimento da amostra, ocorre em torno de 282K ($T_1^{-1} \approx 41s^{-1}$), enquanto no processo de resfriamento da amostra ele ocorre em 300K ($T_1^{-1} \approx 27s^{-1}$). Na amostra-1, vimos que esse máximo ocorre em 311K. Estes resultados refletem uma mudança na mobilidade da cadeia polimérica. Entretanto, chamamos a atenção para o fato de que a taxa de relaxação medida para ^{1}H contém as contribuições do protón (^{1}H) do POE e do próton da água devido à hidratação. De modo que, estes resultados devem ser observados com certa cautela. Esta mudança também é observada no comportamento da relaxação do flúor, o qual aparece com a mobilidade bastante alterada, quando a amostra está hidratada (ver resultado da amostra-1)

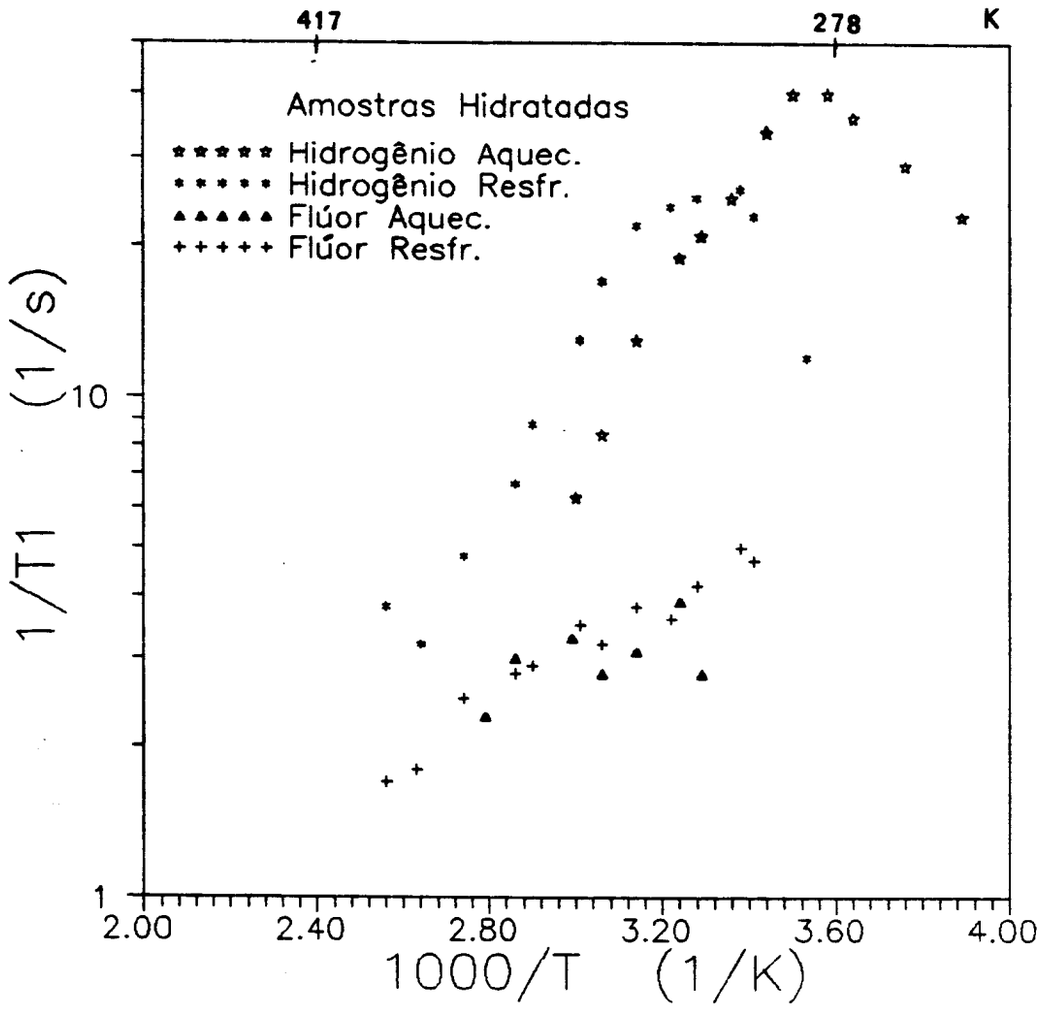


FIGURA 57 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F, em dois ciclos de temperatura, medidas a 24,1 MHz na amostra $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratada a 66% de umidade relativa.

Para que pudéssemos caracterizar melhor essa mudança na mobilidade do ^{1}H e do ^{19}F, realizamos um estudo de relaxação no $P(OE)_6LiAsF_6$ hidratado a 26% de umidade com D_2O. Estas medidas foram feitas em 24,1 MHz no intervalo de temperatura de 250 a 301K, para a amostra hidratada, e de 250 a 400K para a amostra seca.

A Fig. 58 mostra a dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede, T_1^{-1}, do ^{1}H e do ^{19}F em amostras de $P(OE)_6LiAsF_6$ seca e hidratada. Observamos que o ^{1}H apresenta um máximo para T_1^{-1} ($\sim 28s^{-1}$) em torno de 303K na amostra seca, enquanto que para a amostra hidratada o máximo em T_1^{-1} ($\sim 38s^{-1}$) mudou para 281K, ou seja, sofreu um deslocamento de 22K. A taxa de relaxação para ^{19}F na amostra seca apresenta dois máximos, um em 291K ($T_1^{-1}=7s^{-1}$) e outro em 362K ($T_1^{-1}=3,4s^{-1}$). Na amostra hidratada o primeiro máximo foi deslocado para 284K ($T_1^{-1}=11s^{-1}$). Como, neste caso, só fomos até 301K para evitar problemas de evaporação, não pudemos observar o que acontece com o segundo máximo do ^{19}F.

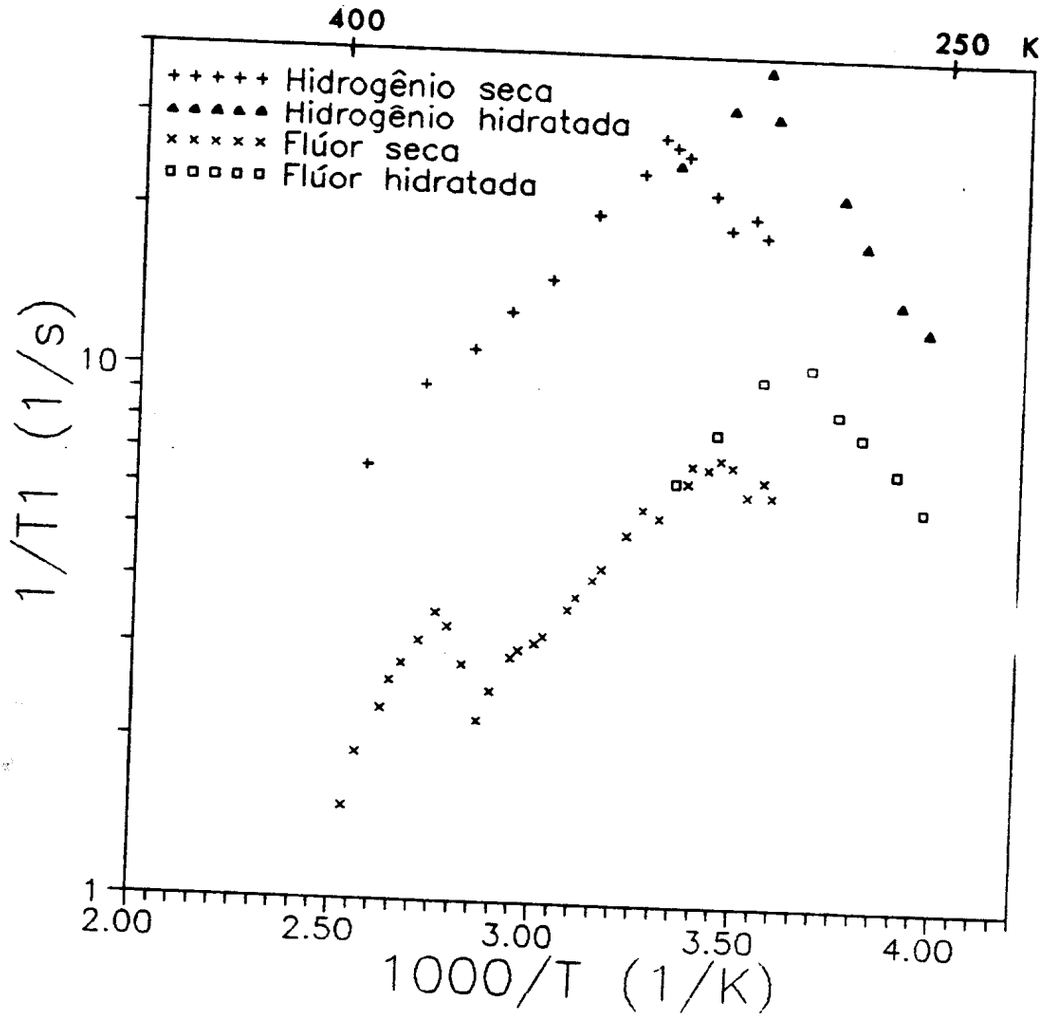


FIGURA 58 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F, no $P(OE)_6LiAsF_6$.

Usando a condição $\omega\tau \approx 1$ e a relação de Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

obtivemos as energias de ativação E_a da inclinação das curvas das taxas de relaxação no lado de altas temperaturas e, em conseqüência, o fator pré-exponencial τ_0. Em sistemas cristalinos, este fator pré-exponencial corresponde ao inverso da freqüência do fônon ótico da rede. Em sistemas moleculares, este fator está associado à escala de tempos dos movimentos (reorientação, translação, etc.). As energias de ativação e as escalas de tempo para o ^1H e o ^{19}F nas amostras de $P(OE)_6LiAsF_6$ seca e hidratada, dentro do erro experimental, parecem ser da mesma ordem, isto é, $E_a \approx 0{,}18$ eV e $\tau_0 \approx 10^{-12}$s, indicando que a hidratação não provocou mudanças apreciáveis na energia de ativação dos seus respectivos movimentos.

Observamos então, que ao hidratarmos a amostra de $P(OE)_6LiAsF_6$ com D_2O, parece ter havido uma mudança na dinâmica do complexo polimérico, como tinhamos já observado através das curvas de DSC e TG, e também dos espectros de infravermelho em amostras de $P(OE)_6LiC_8F_{17}SO_3$ hidratadas, porque houve um aumento de amplitude nos máximos das taxas de relaxação do ^1H e do ^{19}F da amostra hidratada em relação à amostra seca.

Resultados preliminares do T_1^{-1} do ^7Li, obtidos a $\omega = 2\pi(33$ MHz) em $P(OE)_{6,7}LiBF_4$ seco e hidratado a 25% com D_2O, mostram que o seu máximo sofre um deslocamento de pelo menos 30K na amostra hidratada em relação àquele da amostra seca. A energia de ativação parece ser bastante alterada, ou seja, a hidratação parece afetar de forma considerável a dinâmica do cátion. Atualmente não dispomos de dados suficientes para que possamos interpretar estas mudancas.

Medidas da taxa de relaxação spin—spin, T_2^{-1}, do ^1H no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$ seco e

hidratado a 25 e 33% com D_2O, foram obtidas extraindo-se os dados do decaimento do eco de spin e do sinal de precessão livre (FID) para $\omega=2\pi$ (24,1 MHz), no intervalo de temperatura de 251 a 300K. Observamos, pelas inclinacões das curvas na Fig. 59, que as energias de ativação das amostras seca e hidratadas, aparentemente, não sofrem alterações, pelo menos na amostra hidratadas a 25% com D_2O. Para a amostra hidratada a 33% com D_2O é difícil fazer qualquer afirmação porque, como o decaimento dos ecos de spin ou do sinal de precessão livre não são exponenciais, não é possível extrair um valor de T_2. Os valores colocados no gráfico devem então ser considerados somente como aproximados, e foram usados apenas para parametrizar o decaimento de T_2. Entretanto, neste intervalo de temperatura, os valores de T_2^{-1} indicam uma mudança na morfologia do complexo, passando de "sólido" a um "quasi—líqüido". Notemos que o valor de T_2, em temperatura ambiente, na amostra seca é da ordem de 0,7ms, enquanto que nas amostras hidratadas a 25 e 33% muda para 1ms e 2ms, respectivamente.

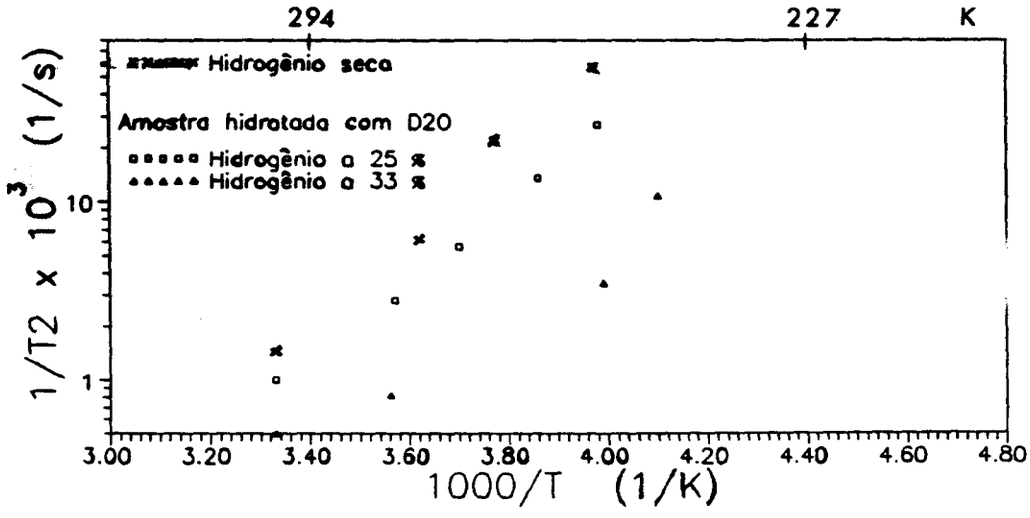


FIGURA 59 — Dependência térmica da taxa de relaxação spin—spin do ^1H no $P(OE)_{5,7}LiBF_4$.

Foi possível observar melhor a mudança conformacional nos complexos poliméricos hidratados, causada pela expansão volumétrica devido ao efeito plasticizante da água, realizando um estudo da forma de linha do ^1H e do ^{19}F em amostras de $P(OE)_{6,7}LiBF_4$ hidratadas a 25 e 33% com D_2O, em T=250K e ω=24,1 MHz. Obtivemos seus respectivos segundos momentos ajustando o sinal de precessão livre (FID) a uma Gaussiana.

Para a amostra de $P(OE)_{6,7}LiBF_4$ hidratada a 25% com D_2O, obtivemos um segundo momento (M_2) para ^{19}F igual a 1,2 G^2 e para o ^1H igual a 2,9 G^2. Enquanto que, para a amostra hidratada a 33% com D_2O, o segundo momento do ^{19}F diminuiu para 0,01 G^2 e o do ^1H para 0,21 G^2. Na amostra seca estes valores são ~1,6 e ~9,9 G^2, respectivamente, nessa mesma temperatura. Como o segundo momento tem uma dependência espacial com r^{-6} (Cap.II—eq.(II.49)), estes valores parecem indicar realmente uma expansão volumétrica da cadeia polimérica e/ou aumento de mobilidade, consequentemente, mudanças conformacionais. Entretanto, devemos lembrar que a hidratação, como observamos em nossos resultados de DSC, TG e infravermelho; parece ser um fenômeno reversível, pelo menos para os complexos usados neste trabalho, e dentro dos níveis de hidratação por nós utilizados.

A mudança observada no segundo momento do ^1H é consistente com uma expansão volumétrica da cadeia polimérica da ordem de 30—40%. Esta expansão volumétrica ocorre porque a água tende a complexar o cátion, que está localizado no "interior" da cadeia polimérica. Como o $M_2(H)$ depende sobretudo das interações H—H, uma alteração nas distâncias internucleares significa uma redução destas interações, ou seja, no valor de M_2.

Neste Capítulo, discutimos os efeitos da umidade em eletrólitos poliméricos. Em primeiro lugar, apresentamos o desenvolvimento de um sensor de umidade, a sua

INFORMAÇÃO - IFQSC

resposta, a sua estabilidade e uma simulação de seu comportameto através de um modelo de circuito RC equivalente. Em seguida, utilizando as técnicas de RMN, TG, DSC e espectroscopia infravermelho, estudamos como a umidade afeta a dinâmica e a conformação dos complexos poliméricos. O estudo de RMN revela um aumento na dinâmica da cadeia polimérica e da espécie aniônica (BF_4^-, AsF_6^-), sem, no entanto, afetar de forma significativa a energia de ativação e a escala de tempo dos seus respectivos movimentos. O estudo de T_2 e da forma de linha do ^1H, por outro lado, mostra o efeito plasticizante da hidratação no complexo polimérico.

CAPÍTULO V

ESTUDO DE RELAXAÇÃO E SEGUNDO MOMENTO EM POE—LiX.

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos no estudo das taxas de relaxação spin—rede e segundos momentos nos complexos $P(OE)_9LiBF_4$ e $P(OE)_6LiAsF_6$. Com este estudo de relaxação em função da temperatura, pretendemos obter informações, basicamente, sobre:

1) os movimentos dos íons do sal e da cadeia polimérica; e

2) se estes movimentos estão ou não correlacionados, e efeitos de dimensionalidade destes movimentos.

5.1 — Relaxação nuclear

Os complexos $P(OE)_9LiBF_4$ e $P(OE)_6LiAsF_6$ foram escolhidos por serem sistemas onde todas as espécies iônicas (cátion, ânion) do sal e da cadeia polimérica podem ser estudadas independentemente, através da dependência térmica das taxas de relaxacão spin—rede do ^1H, ^7Li e ^{19}F. De forma que, o comportamento da relaxação do ^1H nos dá informacões sobre os movimentos segmentários da cadeia polimérica, a relaxacão do ^7Li nos dá informacões sobre o movimento de transporte iônico do cátion, e a relaxacão do ^{19}F nos dá informações sobre o movimento do ânion (BF_4^-, AsF_6^-). Observamos na Fig. 60, que tanto o ^1H como o ^7Li no $P(OE)_9LiBF_4$ apresentam um máximo para T_1^{-1} (33 e 20 s^{-1}, respectivamente) em torno de 294K, onde $\omega\tau \sim 1$. Como a freqüência de Larmor é $\omega=2\pi$ (33 MHz), temos um tempo de correlacão, τ, da ordem de $4{,}8\times10^{-9}$s a essa temperatura. Este é um tempo característico dos movimentos ou processos dinâmicos que estes núcleos estão realizando nessa temperatura. Este

comportamento onde as relaxações do ^1H e do ^7Li são semelhantes, também foi observado no complexo P(OE)—$LiClO_4$ (Fig. 61), para uma freqüência de Larmor de $\omega=2\pi$ (19 MHz) no sistema de laboratório, e uma freqüência $\omega_1=\gamma H_1$, onde o campo girante é $H_1=5$ Gauss, no sistema girante. De modo que no sistema de laboratório $\tau \approx 8{,}4\times10^{-9}$s nos máximos das taxas de relaxação do ^1H e do ^7Li, o qual é da mesma ordem de grandeza do tempo de correlação observado para o ^1H e o ^7Li no $P(OE)_8LiBF_4$.

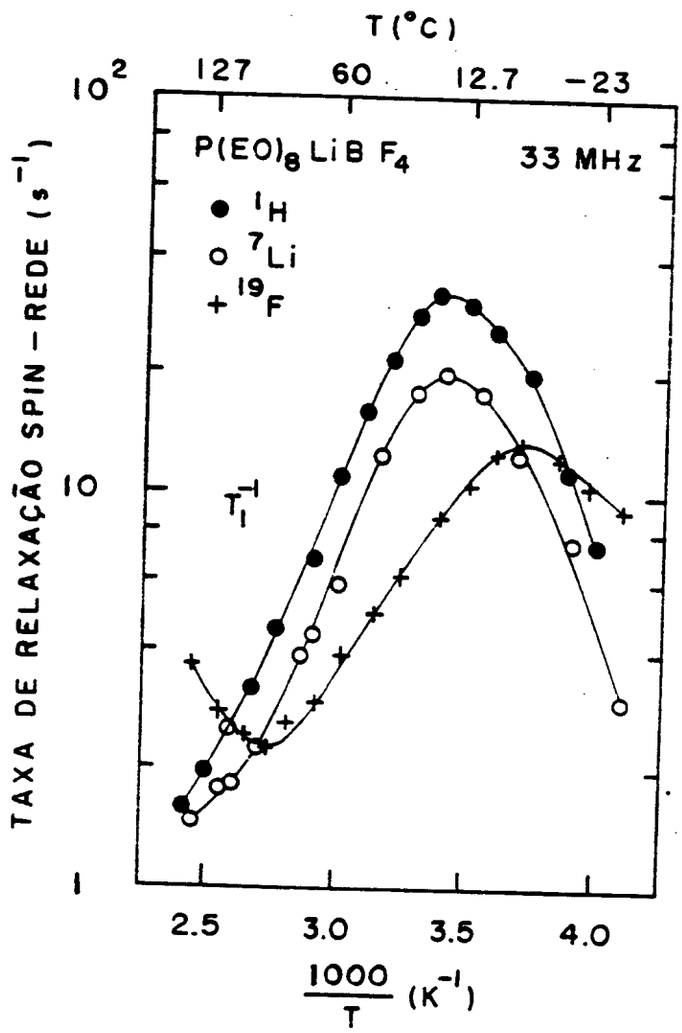


FIGURA 60 — Dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^1H, ^7Li e ^{19}F no $P(OE)_8LiBF_4$, com $\omega=2\pi$ (33 MHz).

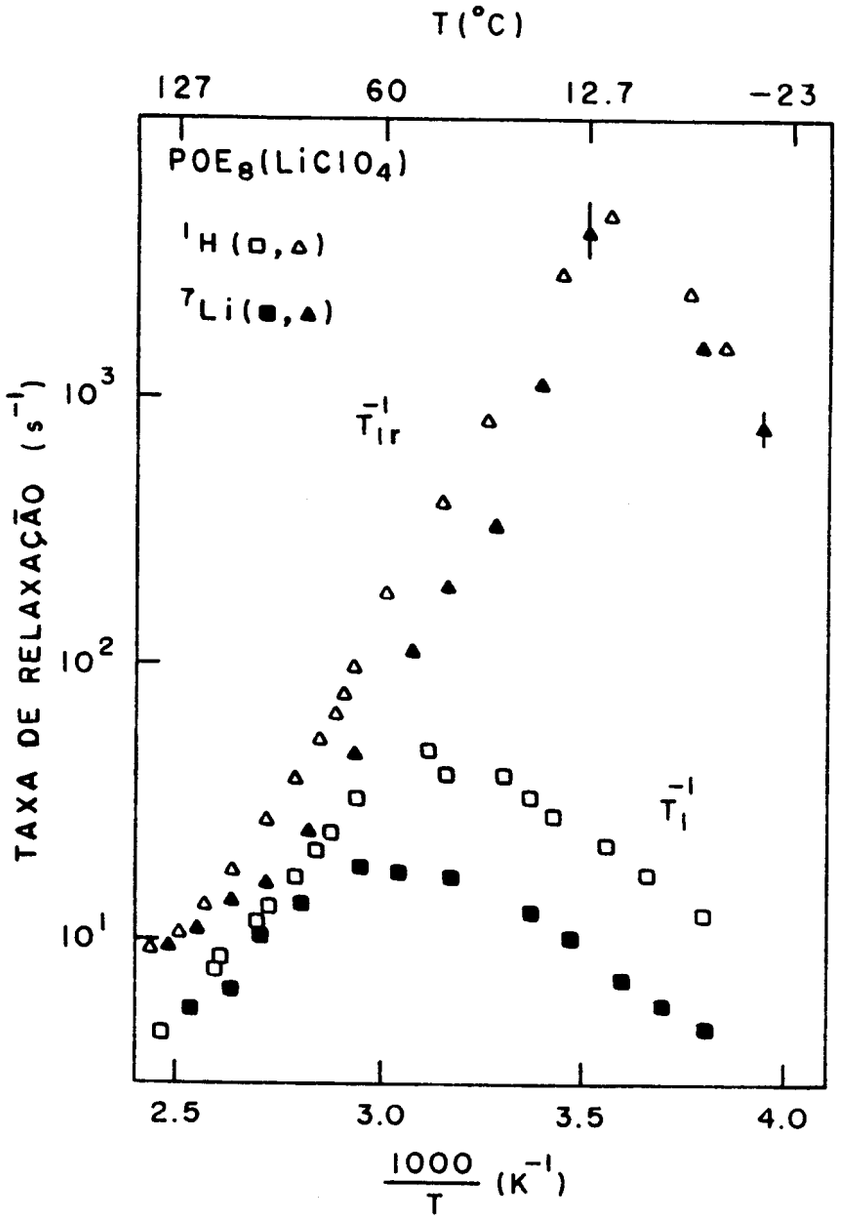


FIGURA 61 — Dependencia térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H (□, △) e ^{7}Li (■, ▲) no $P(OE)_8LiClO_4$ em 19MHz. Para as medidas de T_{1r}, H_1 = 5 Gauss. [ref.84]

Como o máximo em T_1^{-1} do ^1H está associado com os movimentos da cadeia polimérica e, desde que a cadeia molecular do POE é mais flexível (Cap. I — seccão-1.1), e as forcas intermoleculares atuam nos átomos da cadeia principal mais fortemente [23], então, a semelhança no comportamento das taxas de relaxação do ^1H e do ^7Li com a temperatura, sugere que o processo de relaxação dominante é a modulacão da interação H—Li. Isto é, o movimento do cátion (Li^+) está fortemente correlacionado com os movimentos segmentários da cadeia polimérica. A diferença observada entre os valores máximos das taxas de relaxação destes núcleos, para uma mesma freqüência, está provavelmente relacionada com as diferencas entre a forte interacão H—H na cadeia polimérica, comparada com a interacão H—Li intermolecular.

A influência dos efeitos do movimento da cadeia polimérica no coeficiente de difusão pode ser determinada, colocando-se em gráfico os valores do tempo de correlação do lítio no $P(OE)_8LiClO_4$ deduzidos dos máximos de T_1^{-1} e $T_{1\rho}^{-1}$, obtidos para várias freqüências, onde $\omega\tau \approx 1$ e $2\omega_1\tau \approx 1$, com os dados de condutividade[71] (Fig. 62). Este gráfico mostra que os valores de τ correspondem razoavelmente bem aos dados de condutividade, dentro do erro experimental, comprovando que o coeficiente de difusão é governado pelos movimentos segmentários da cadeia polimérica. Este resultado confirma então, que os movimentos do cátion estão correlacionados com os movimentos da cadeia.

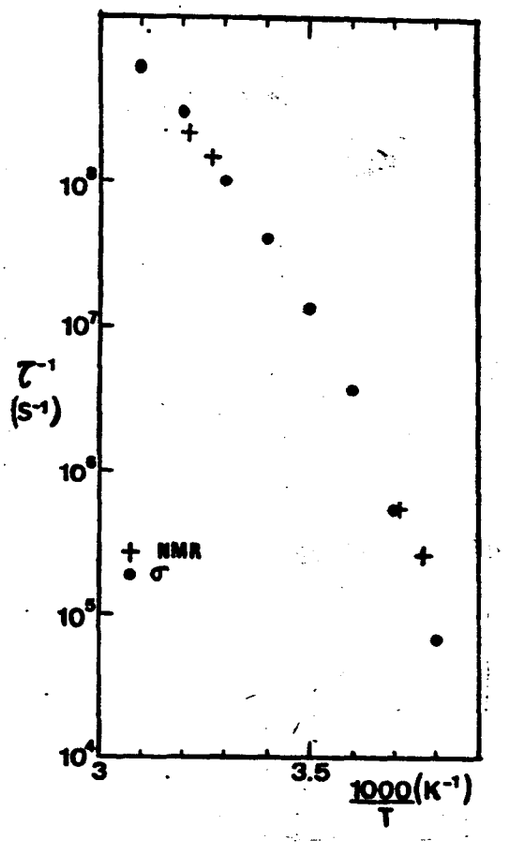


FIGURA 62 — Dependência térmica dos dados de condutividade (normalizada) e do tempo de correlação do ^7Li em $P(OE)_2LiClO_4$ deduzidos dos dados de relaxação spin—rede. [ref. 71]

Um estudo da taxa de relaxacão em função do inverso de temperatura realizado no $LiBF_4$ sólido [53], mostra que o máximo do T_1^{-1} do lítio medido a 30 MHz, aparece em torno de 400K, enquanto no nosso estudo do $P(OE)_2LiBF_4$ e aqueles

nos complexos $P(OE)_8LiClO_4$ [84] e $P(OE)-LiCF_3SO_3$ [85], a temperatura dos máximos de T_1^{-1} do lítio são sempre menores do que 360K. Esta diminuição da temperatura no valor máximo da relaxação, provavelmente, está relacionada com a correlação entre os movimentos do cátion do sal e da cadeia polimérica.

Apresentamos na Fig. 63, a dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^1H e do ^{19}F no complexo $P(OE)_6LiAsF_6$. Estas medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 280 a 400K, com o espectrômetro operando numa freqüência de Larmor de 24,1MHz. Observamos um máximo na taxa de relaxação do ^1H ($30s^{-1}$) em torno de 305K, onde $\omega\tau \sim 1$. Desde que $\omega = 2\pi$ (24,1MHz), temos um tempo de correlação da ordem de $6{,}6 \times 10^{-8}s$ a essa temperatura. Este ma[illegible] associado com os movimentos da cadeia polimérica, para esta freqüência de Larmor.

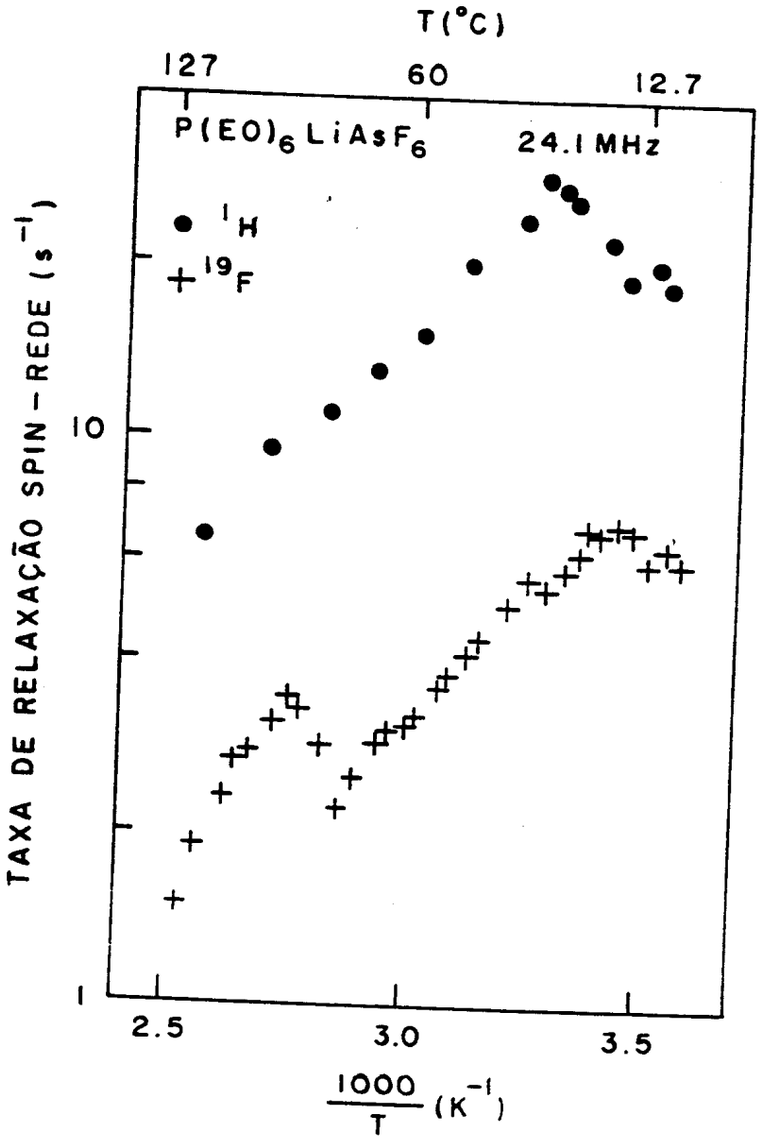


FIGURA 63 — Dependência térmica das taxas de relaxacão spin—rede do ^{1}H e do ^{19}F no complexo $P(OE)_6LiAsF_6$ em 24,1MHz.

A dependência com a temperatura da taxa de relaxação spin—rede do ^{19}F nos complexos $P(OE)_6LiBF_4$ e $P(OE)_6LiAsF_6$ (Figs. 60 e 63, respectivamente), é particularmente interessante, desde que, seu comportamento difere muito daquele mostrado pelo ^{1}H e pelo ^{7}Li. O ^{19}F no $P(OE)_6LiAsF_6$ apresenta dois máximos em T_1^{-1} bem definidos, um observado em 290K ($T_1^{-1} \approx 7s^{-1}$) e o outro em 366K ($T_1^{-1} \approx 3,7s^{-1}$). Enquanto a relaxacão do ^{19}F no $P(OE)_6LiBF_4$ mostra a existência de dois máximos em T_1^{-1}, o primeiro observado em torno de 282K ($T_1^{-1} \approx 13\ s^{-1}$) e um segundo, infelizmente fora do intervalo de temperatura acessível.

Esta diferenca entre as taxas de relaxacão do ^{19}F e aquelas do ^{1}H e do ^{7}Li, sugerem um grau de liberdade adicional para o movimento dos anions em relação mobilidade da cadeia polimérica. A relaxacão do flúor, portanto, parece principalmente, pelas interacões intramoleculares ao invés de intermolecular.

A análise destes dados de T_1^{-1} do flúor, os quais refletem uma maior mobilidade do ànion no complexo polímero—sal, não é uma questão simples, embora seja possível se fazer algumas hipóteses, tais como: a origem destes dois máximos na taxa de relaxacão pode se atribuída a movimentos de rotacão e translação dos íons BF_4^- e AsF_6^-, como sera verificado no estudo de segundo momento apresentado na próxima seccão. Implicidamenta isto significa que existe uma maior dissociacão do sal em conseqüência da formacão do complexo polimérico. Esta é uma hipotese razoável para as razões [O]/[Li] usadas nos complexos estudados.

Resumindo, o comportamento da relaxacão do ^{1}H, ^{7}Li e ^{19}F nos sistemas $P(OE)-LiBF_4$ e $P(OE)-LiAsF_6$ permite distinguir a dinamica da cadeia polimérica daquela das espécies anionicas e associá-la àquela da espécie cationica.

5.2 — Segundo Momento

Como mencionamos no Capítulo-II (secção-2.3), a análise do segundo momento da linha de ressonância pode, em princípio, dar informações sobre as propriedades estruturais de sólidos, já que o método é muito sensível a distâncias interatômicas (eqs. II.49 a II.52). Mesmo num material desordenado, ainda é possível estimar distâncias interatômicas médias.

Resumimos na Tabela—II, os valores medidos dos segundos momentos para o ^{1}H, ^{19}F e ^{7}Li nos dois sistemas estudados: o POE—$LiBF_4$ e o POE—$LiAsF_5$. Estes valores foram obtidos ajustando-se o sinal de precessão livre (FID) a uma Gaussiana.

TABELA II

Segundos momentos medidos (em Gauss^2) para POE puro e alguns complexos de POE—sais de lítio. Indicamos também, para comparação, os segundos momentos do flúor no Polipirrol—BF_4 e $LiBF_4$ sólido.

Sistemas	^{1}H	^{19}F	^{7}Li
POE (puro) em 290K [ref. 20]	14	—	—
$P(OE)_5LiBF_4$ em 253K	$9,9 \pm 0,4$	$1.6 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,5$
$P(OE)_5LiAsF_5$ em 250K	$10,4 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,2$
PP_y-BF_4 [ref.86]	—	16 ± 2 ($T \leq 50K$) $2,0 \pm 0,5$ ($150K < T < 300K$)	—
$LiBF_4$ [ref. 53]	—	$23,5 \pm 0,4$ ($T < 200K$) $2,7 \pm 0,2$ ($300K < T < 370K$)	—

A definição física e o princípio do cálculo do segundo momento dados no Capítulo-II, dizem respeito a espécies nucleares tanto de spins idênticos quanto diferentes. Na verdade, uma amostra de POE contém outros núcleos susceptíveis de interagir com o spin do ^{1}H. Trata-se dos isótopos ^{17}O e ^{13}C. Mas, como eles têm uma abundância isotópica natural muito pequena (0,04 e 1%, respectivamente), não são considerados no cálculo de segundo momento.

Usando as distâncias interatômicas[23,71]:

H(1) — H(2) = 1,74 Å

H(3) — H(4) = 2,80 Å

H(1) — H(3) = 2,20 Å

H(1) — H(4) = 3,68 Å

H(2) — H(3) = 1,80 Å

H(2) — H(4) = 2,45 Å

```
        H(1)  H(3)
         |     |
—O(1)—C(1)—C(2)—O(2)—
         |     |
        H(2)  H(4)
```

Estimamos as diferentes contribuições para o segundo momento protônico da seguinte forma: primeiro avalia-se o segundo momento correspondente ao próton H(1), resultante das interações H(1)—H(2), H(1)—H(3) e H(1)—H(4), com o auxílio das eqs. (II.49) a (II.52). Depois repete-se o procedimento para os demais prótons e finalmente, calcula-se o valor médio de todas estas contribuições. Desta forma, obtemos um valor estimado do segundo momento total para o ^{1}H, $\langle M_2^{H-H} \rangle = 14{,}4\ G^2$, o qual está de acordo com o segundo momento experimental observado por Gorecki[20], em baixas temperaturas, $\sigma^2 = 14\ G^2$.

Retornando aos nossos resultados, podemos observar na Tabela—II, que o segundo momento do próton (^{1}H) nos complexos de POE—sais de lítio difere daquele

do POE puro. No POE—$LiBF_4$ e POE—$LiAsF_6$, este valor experimental (9,9±0,4 e 10,4±0,4 G^2, respectivamente) pode ser explicado qualitativamente como uma expansão do volume da cadeia polimérica, resultante do processo de complexação. A estrutura destes complexos pode ser do tipo proposto por Okamura e Chatani[24] para o POE—NaI, onde a unidade de repetição da fibra pode mudar em aproximadamente 11%, quando se forma o complexo polímero—sal. Isto corresponde a uma redução de ~2 a $4G^2$ no segundo momento, em concordância com o valor experimental obtido para os complexos POE—sal mencionados acima.

Provavelmente o aspecto mais interessante em nossos resultados é a pequena magnitude do segundo momento do flúor (^{19}F), nos complexos estudados. Se os valores experimentais do segundo momento do ^{19}F, entre 1,6—2,1G^2, se com os segundos momentos do ^{19}F para os grupos moleculares BF_4 e AsF_6 no limite de rede rígida, verifica-se que estes íons não estão "estacionários" em 250K, isto é, próximo a T_g destes complexos. O segundo momento de rede rígida intraiônico do ^{19}F no íon BF_4^-, para uma separação típica B—F de 1,44 Å, é ~14,3G^2, enquanto que para o íon AsF_6^-, com uma distância As—F de 1,58 Å, é 12,2G^2. Os valores experimentais são significativamente menores do que qualquer um dos valores citados acima.

Considerando que existe uma dissociação completa do sal, resultante do processo de complexação com o polímero, um número grande de modelos pode ser considerado como possíveis mecanismos para reduzir os segundos momentos do ^{19}F observados. Entretanto, qualquer modelo que envolva movimentos translacionais do cátion (Li^+) ou ânion (BF_4^-, AsF_6^-) pode ser eliminado, desde que os coeficientes de difusão do lítio e do flúor são muito pequenos em baixa temperatura ($D^{19} \sim 2(^7D) < 10^{-8}$ cm^2/s para T<345K no $P(OE)_6LiC_{p+1}F_{2p+1}SO_3$)[44].

Estes segundos momentos muito pequenos do ^{19}F poderiam ser explicados

então, em termos dos movimentos de reorientação do BF_4^- e do AsF_6^-, em que todos os vetores F—F vizinhos mais próximos trocam de posição num período de tempo curto. Neste caso, a contribuição intramolecular para o segundo momento iria a zero, e o mecanismo de estreitamento da linha de ressonância do ^{19}F é representado apenas pelas contribuições interiônica residual ou intermolecular F—H e F—Li. Um modelo rotacional restrito também pode ser postulado, como um possível mecanismo, para reduzir os segundos momentos do flúor nestes grupos moleculares, como mostra Miller e Gutowsky[87] em seus estudos por RMN em sólidos alcalinos hexafluorfosfatos.

Uma redução semelhante no segundo momento do flúor foi observada no $LiBF_4$ sólido[53], onde um movimento de reorientação isotrópica do íon BF_4^- foi considerado como um possível mecanismo para reduzir o $M_2(F)$ experimental de $23.5G^2$ em baixas temperaturas ($T < 200K$) ao valor de $2,7G^2$ em $300K < T < 370K$. Também no polímero condutor polipirrol dopado com BF_4, onde se considerou que a relaxação nuclear do flúor é dominada pela rotação do íon BF_4^-, foi observada uma redução análoga no segundo momento do flúor de $16G^2$ para $2,0G^2$ em $150K < T < 300K$ (ver Tabela-II). Portanto, pode-se concluir que no intervalo de temperatura considerado, a redução no segundo momento do flúor pode ser descrita pelo movimento de reorientação do anion nos complexos poliméricos estudados.

A Tabela-II também apresenta os valores experimentais do segundo momento do lítio (^7Li) em 250K para o POE—$LiBF_4$ e o POE—$LiAsF_6$, os quais são $5.5 \pm 0,5G^2$ e $5.3 \pm 0.2G^2$, respectivamente. Este valor do segundo momento do ^7Li surge das diferentes interações íon—íon e íon—polímero, desde que os íons Li^+, resultantes da dissociação do sal, são, em princípio, os responsáveis pela condutividade iônica observada, cuja variação depende de movimentos segmentários da cadeia polimérica.

No complexo POE—$LiBF_4$, as contribuições para o segundo momento total do ^7Li são as seguintes:

M_2 (Li) = M_2 (Li—Li) + M_2 (Li—H) + M_2 (Li—B) + M_2 (Li—F)

Atualmente não temos condições de calcular exatamente cada contribuição, mas podemos determinar a ordem de grandeza das interações dominantes. De acordo com o estudo estrutural no complexo POE—NaI[24], a distância entre os íons sódio (^{23}Na) vizinhos mais próximos parece ser maior do que 3Å. Portanto, no complexo POE—$LiBF_4$, a contribuição interiônica Li—Li para o segundo momento total do estimada como sendo menor do que 0,2 G^2, para uma distância interionica típica de 3 Å. No estudo de segundo momento do $LiBF_4$ sólido[53], a contribuição Li—B é menor do que $0{,}5G^2$ numa molécula estacionária (limite de rede rígida), de modo que no complexo POE—$LiBF_4$, esta contribuição pode ser ainda menor, desde que a distancia média Li—B deve ser maior devido ao processo de dissociação do sal e complexação polimérica. Portanto, pode-se concluir que as contribuições dominantes para a medida de M_2(Li) surge das interações Li—F e Li—H, sendo a interação Li—H a predominante.

Tomando como base os resultados do segundo momento do flúor discutidos acima, parece-nos que a 250K a interação Li—F está entre um íon Li^+ quasi-estacionário e um íon BF_4^- com movimentos de reorientação, de forma que a contribuição para o segundo momento seria pequena. O cálculo para o M_2(Li—F) com a molécula de $LiBF_4$ estacionária é $11G^2$ [53], enquanto um modelo em que o íon BF_4^- reorienta-se isotropicamente e o íon Li^+ é estacionário dá aproximadamente $2G^2$. Num complexo POE—sal de lítio este valor pode ser da mesma ordem ou um pouco menor, de modo que a contribuição do M_2(Li—H) seria de aproximadamente $3{,}5G^2$. Em consequência, a distância média Li—H pode ser estimada como estando no intervalo

de 2,5—3,5Å. Este resultado é consistente com a distância média Na—H, a qual pode ser deduzida de uma análise Gaussiana do estudo de forma de linha de RMN no ^{23}Na por Greenbaum em $P(OE)_{4,5}NaClO_4$ [88], considerando que a contribuição dominante no segundo momento do sódio surge da interação Na—H.

Nossa análise parece indicar que a interação Li—H, seguida pela interação Li—F, seriam as contribuições dominantes para o segundo momento do lítio observado em 250K, nos complexos POE—sal de lítio estudados.

Com um estudo detalhado da variação do segundo momento com a temperatura, nestes e em outros sistemas poliméricos, poderíamos verificar a temperatura onde começa a haver maior grau de liberdade, assim como informações da dinâmica dos movimentos e das interações (intra— e intermoleculares) dos cátions com a cadeia polimérica e com os ânions.

Recentemente, Boden e colab.[89] mediram os coeficientes de difusão do ^{7}Li e do ^{19}F no $P(OE)—LiCF_3SO_3$ por RMN. Eles observaram que, para valores baixos da temperatura reduzida $T=(\bar{T}-T_0)$, a difusão e a condutividade podem ser descritas pela relação de Nernst—Einstein, e que o processo de transporte é dominado pela migração dos íons Li^+ e $CF_3SO_3^-$. Seus resultados indicam também que interagem mais fortemente com a cadeia do POE do que os anions. Estes ultimos não participam de qualquer interação específica com o polímero. Isto está de acordo com os nossos resultados de segundo momento.

5.3 — Taxas de relaxação

Em condutores iônicos se observam os mais diversos comportamentos da dependência com a freqüência e temperatura da relaxação nuclear. Por exemplo, no conhecido condutor superiônico PbF_2[10], a relaxação do ^{19}F pode ser perfeitamente

descrita por um modelo BPP[54]. Outros condutores superiônicos não seguem este modelo, devido ao alto grau de desordem dinâmica do sistema e dimensionalidade reduzida dos movimentos[50]. Observa-se também em sistemas vítreos e amorfos que a relaxação não segue os modelos clássicos[54], mas um modelo que assume um decaimento não exponencial na função de correlação[70]. Nos complexos poliméricos existe um único trabalho que discute a dependência na freqüência da relaxação do Na^+, no sistema $P(OP)-NaB(C_6H_5)_4$[90]. Entretanto, os autores não conseguiram chegar a esta dependência em função do grande erro experimental em suas medidas.

Nesta seccão, realizamos um estudo da dependência térmica e da freqüência da taxa de relaxação spin—rede, T_1^{-1}, do ^1H e do ^{19}F no $P(OE)_{5,7}LiBF_4$ em 14,5, 24,2 e 38MHz, respectivamente. Nosso objetivo é determinar a dependência na freqüência da função densidade espectral que governa esta taxa de relaxação e obter informações sobre os efeitos da dimensionalidade e do caráter desordenado dos movimentos nestes complexos poliméricos.

A dependência com a temperatura é introduzida supondo-se uma dependência de Arrhenius para o tempo de correlação,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \qquad (V.1)$$

ou uma dependência do tipo VTF,

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{k_B(T-T_0)}\right] \qquad (V.2)$$

Considerando somente interações dipolares entre os spins I e S, a expressão para a taxa de relaxação spin—rede, é:

$$\frac{1}{T_1^I} = \frac{3}{2}\gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1)\left[J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I)\right] \qquad (V.3)$$

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \left[\frac{1}{12} J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2} J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)\right] \qquad (V.4)$$

tal que,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{I}} + \frac{1}{T_1^{II}} \qquad (V.5)$$

Para o caso do ^1H no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$, consideramos como principal mecanismo de relaxação a interação H—H da cadeia polimérica, enquanto que para o ^{19}F as interações dominantes são flúor—flúor e flúor—boro, já que as interacões F—Li e F—H são muito fracas devido à grande distância entre eles. De forma que a taxa de relaxacão do flúor, temos:

$$\frac{1}{T_1} = A\left[\tilde{J}(\omega_F) + 4\,\tilde{J}(2\omega_F)\right] + B\left[\frac{1}{3}\,\tilde{J}(\omega_F-\omega_B) + \tilde{J}(\omega_F) + 2\,\tilde{J}(\omega_F+\omega_B)\right] \qquad (V.6)$$

onde

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{2}{15}\,\frac{1}{r^6}\,\tilde{J}(\omega) \qquad (V.7)$$

sendo $\tilde{J}(\omega)$ uma densidade espectral "reduzida" e r é a distância entre os spins interagindo, e

$$A = 3\,\frac{3}{2}\,\gamma_F^4 \hbar^2 I_F(I_F+1)\,\frac{2}{15}\,\frac{1}{r^6_{FF}}\,\frac{100}{100} \qquad (V.8)$$

$$B = \gamma_F^2 \gamma_B^2 \hbar^2 S_B(S_B+1)\,\frac{2}{15}\,\frac{1}{r^6_{FB}}\,\frac{3}{2}\,\frac{81}{100} \qquad (V.9)$$

onde a razão (81/100) refere-se à abundância natural do ^{11}B.

Para obtermos uma interpretacão mais quantitativa destes dados de relaxacão

do ^{1}H e do ^{19}F no $P(OE)_{8,7}LiBF_4$, recorremos às densidades espectrais discutidas no Capítulo-II, secção-2.6.

Inicialmente, usamos a função densidade espectral do modelo BPP, eq.(II.65),

$$J_{BPP}(\omega,\tau) = \frac{2\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad ,$$

o qual supõe uma função de correlação exponencial e prediz uma dependência quadrática com a freqüência para T_1^{-1}, na região de baixas temperaturas, onde $\omega\tau \gg 1$. As Figs. 64 e 65 mostram o ajuste para as taxas de relaxação do ^{1}H e do ^{19}F, respctivamente, em função da temperatura e freqüências. Esse ajuste foi obtido usando os parâmetros: E_a=0,4eV, τ_0=4,2x10^{-15}s e A=2,7x$10^{8}s^{-2}$ para o ^{1}H e E_a= 0,3eV, τ_0=5,7x10^{-15}s, A=8,2x$10^{8}s^{-2}$ e B=2,9x$10^{8}s^{-2}$ para ^{19}F. Este modelo, aparentemente, consegue ajustar os dados experimentais dentro do pequeno intervalo de freqüências medido. Entretanto, observando com mais atencão, vemos que o comportamento da relaxacão não é corretamente descrito . Além disso, os valores de τ_0 não têm significado físico, ou seja, estão fora do intervalo vibracional (10^{-12}—10^{-14}s).

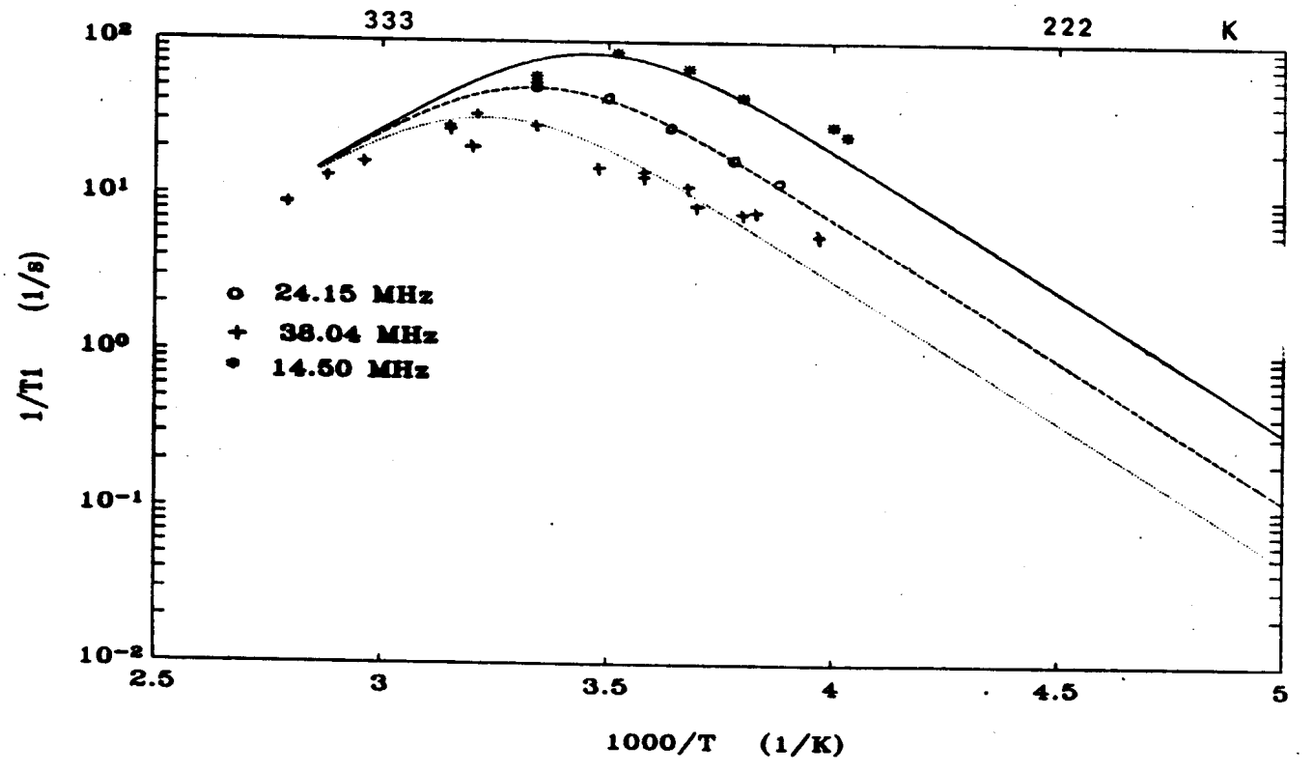


FIGURA 64 — Ajuste com o modelo BPP, para a dependência com a temperatura e freqüência da taxa de relaxação spin—rede do ^{1}H no $P(OE)_{6,}$-$LiBF_4$.

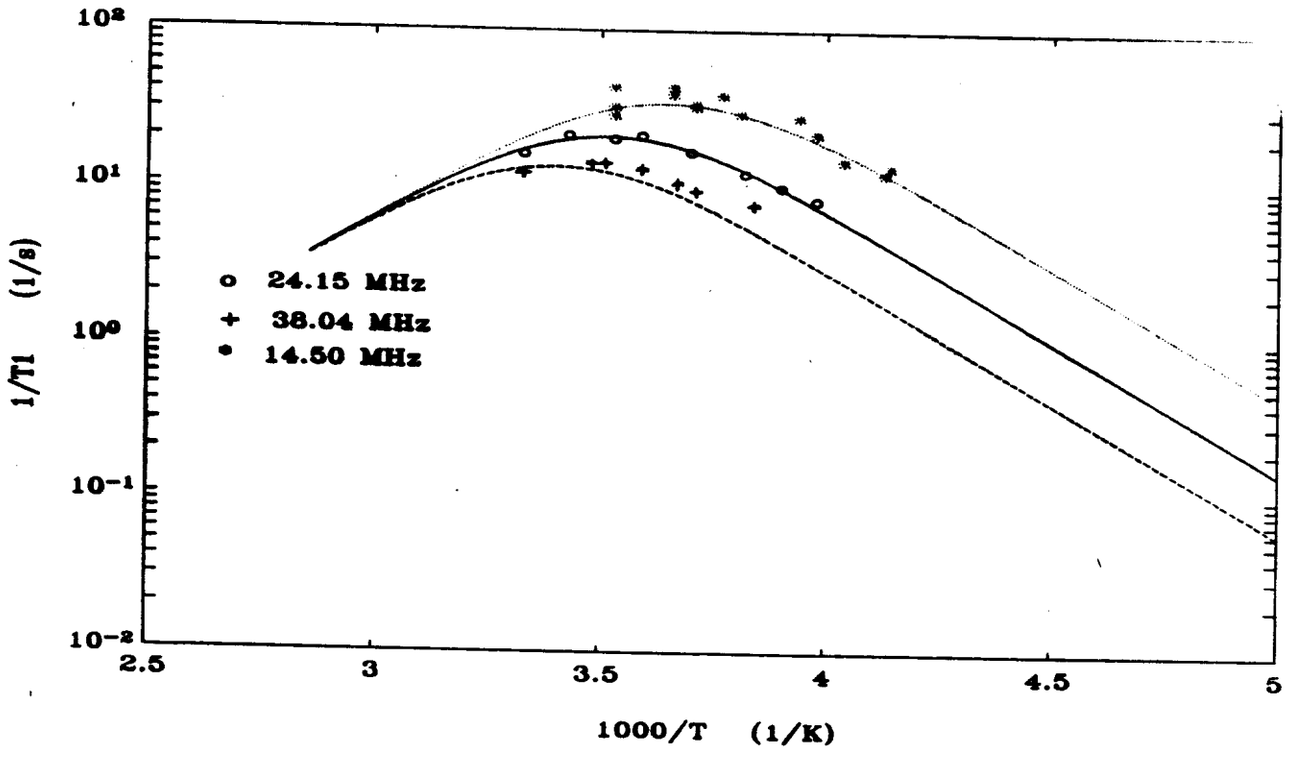


FIGURA 65 — Ajuste com o modelo BPP, para a dependência com a temperatura e freqüência da taxa de relaxação spin—rede do ^{19}F no $P(OE)_5$,-$LiBF_4$.

Isto se torna mais evidente se considerarmos também os dados da taxa de relaxação spin—rede no sistema girante, T_{1r}^{-1}. Usando os dados do ^1H no complexo $P(OE)_8LiClO_4$ (Fig. 66) verificamos que o modelo BPP não consegue efetivamente ajustar os dados experimentais.

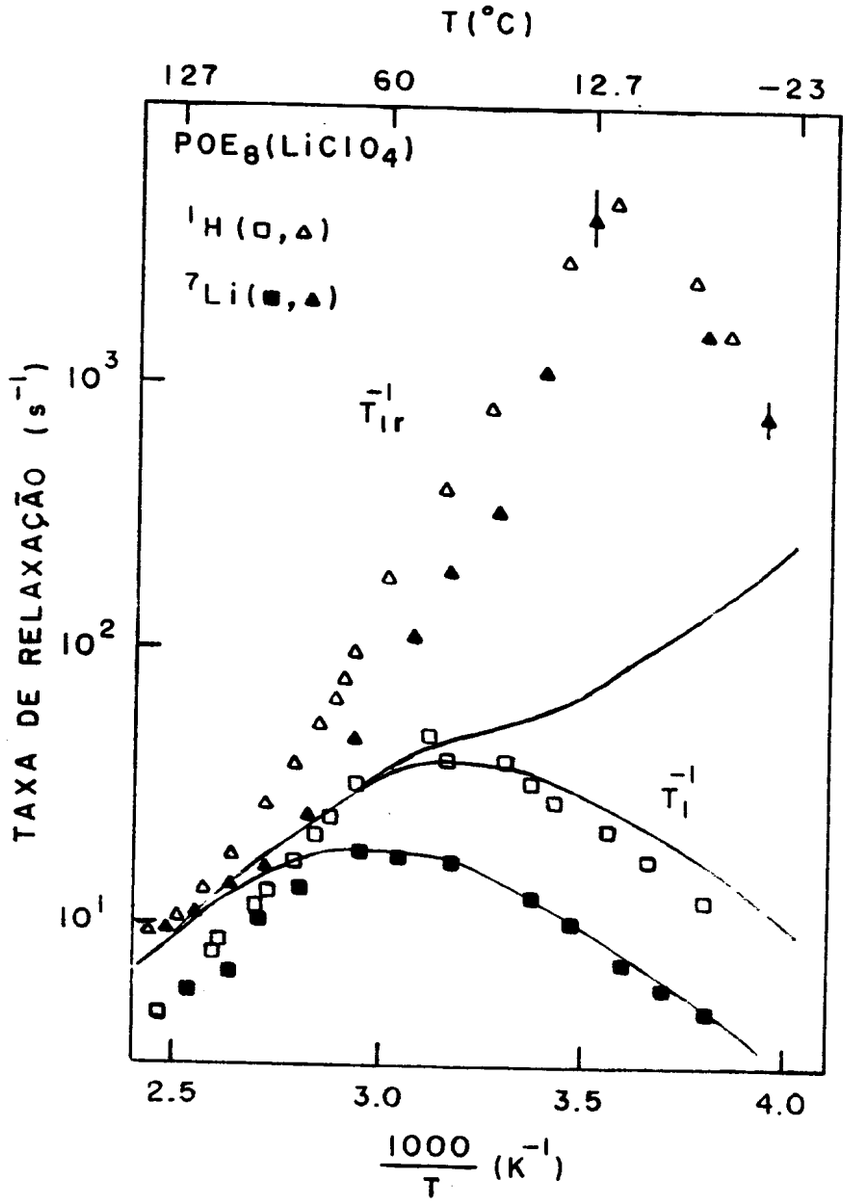


FIGURA 66 — Ajuste com o modelo BPP (linha sólidas), para a dependência com a temperatura e freqüência da taxa de relaxação spin—rede T_1^{-1} e $T_{1\rho}^{-1}$ do ^1H no $P(OE)_8LiClO_4$.

Quando o modelo BPP não consegue descrever os resultados, o passo seguinte é usar modelos que envolvem distribuições de tempos de correlação. Então, usamos a seguir, a densidade espectral de Davidson—Cole (DC)[55],

$$J_{DC}(\omega,\tau,\epsilon) = \frac{2}{\omega}\,\frac{\mathrm{sen}[\epsilon\ \mathrm{arctag}(\omega\tau)]}{(1+\omega^2\tau^2)^{\epsilon/2}},$$

a qual introduz um parâmetro $0<\epsilon\leq 1$, que explica a assimetria da dependência térmica da relaxação. Podemos observar nas Fig. 67 e 68, o ajuste das taxas de relaxação spin—rede do ^1H e do ^{19}F no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$ em função da temperatura e freqüências. Os parâmetros usados para o ^1H foram: E_a=0,43eV, τ_0=3,6x10^{-16}s, A=3,6x$10^9 s^{-2}$ e ϵ=0,8, e para o ^{19}F foram: E_a=0,5eV, τ_0=1,8x10^{17}s, A=1,0x$10^9 s^{-2}$, B=6,8x$10^8 s^{-2}$ e ϵ=0,5. Esta função densidade espectral consegue descrever a ligeira assimetria de nossos dados, entretanto, não descreve a dependência com ω. O τ_0 obtido do ajuste novamente não tem significado físico.

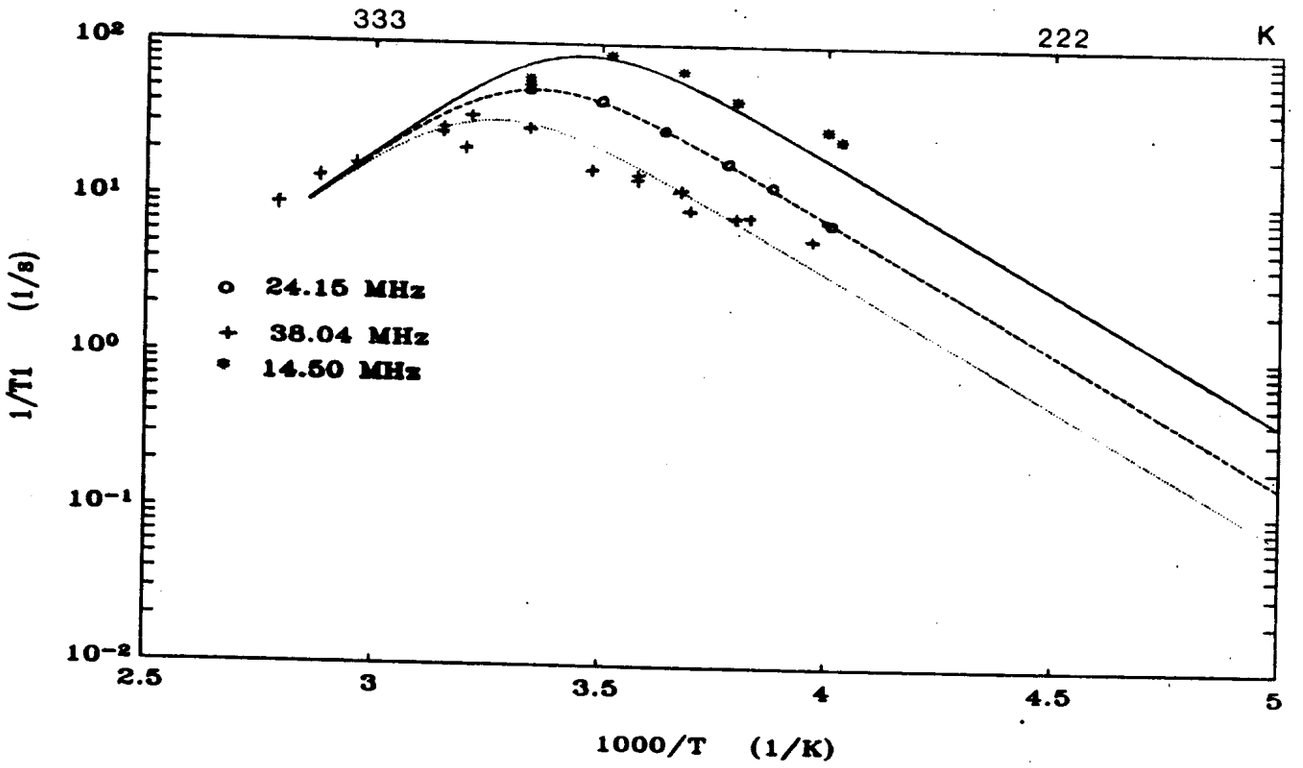


FIGURA 67 — Ajuste com o modelo DC, para a dependência com a temperatura e frequência da taxa de relaxação spin—rede do ^{1}H no $P(OE)_{5,7}LiBF_4$.

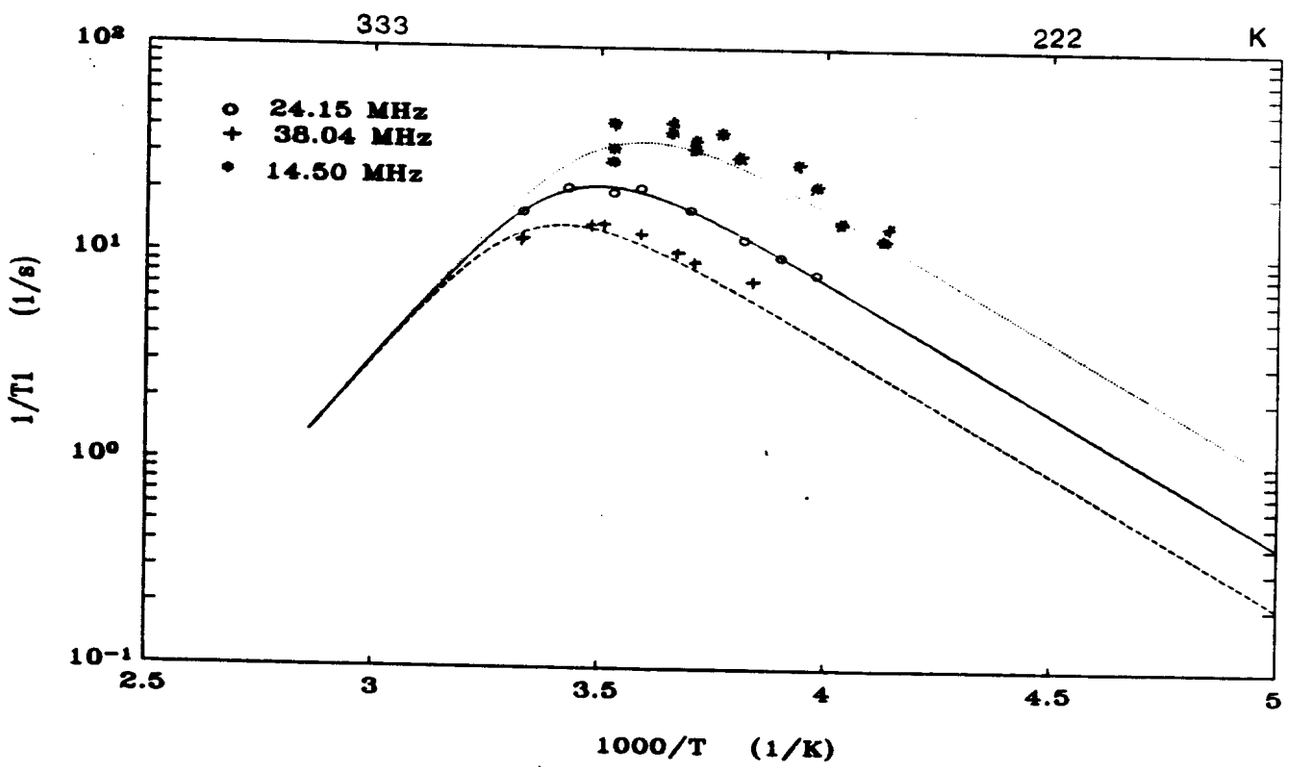


FIGURA 68 — Ajuste com o modelo DC, para a dependência com a temperatura e freqüência da taxa de relaxação spin—rede do ^{19}F no $P(OE)_{8}$-$LiBF_4$.

O fato destes modelos clássicos não conseguirem explicar o comportamento dos dados, nem da dependência com a freqüência, se deve, provavelmente, à complexidade do processo de relaxação num material altamente desordenado, como é o caso destes complexos poliméricos.

Para obtermos a dependência correta das taxas de relaxação com a freqüência, usamos o procedimento gráfico desenvolvido por Donoso e colab.[58].

Para o gráfico de T_1^{-1} em função de Ω, onde $\Omega=\omega\tau$, precisamos primeiro da energia de ativação: U/1000 = 0,348K. A seguir escolhemos uma temperatura $\bar{T}_0$ arbitrária, neste caso temos $[1000/(\bar{T}_0-T_0^*)]=3,75K^{-1}$ onde $T_0^* \approx 233K$, e uma freqüência de Larmor $\bar{\omega}_L$=24,15MHz, de forma que:

$$\log \frac{T_1\,\tau}{\tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B \bar{T}_0}\right)} \quad \text{vesus} \quad \frac{1000}{U} \log \frac{\omega\tau}{\bar{\omega}_L\,\tau_0}$$

onde

$$\frac{1000}{U} \log \frac{\omega\,\tau}{\bar{\omega}_0\,\tau_0} = \frac{1000}{U} \log \left(\frac{\omega}{\bar{\omega}_L}\right) + \frac{1000}{k_B T}$$

$$\log \frac{T_1\,\tau}{\tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B \bar{T}_0}\right)} = \log \frac{T_1 \exp(U/k_B T)}{\exp\left(\frac{U}{k_B \bar{T}_0}\right)},$$

como mostra a Fig. 69. Nesta figura, observamos uma baixa dependência com a freqüência ($T_1 \sim \omega^{1}$) na relaxação do ^{19}F, o que parece indicar efeitos de baixa dimensionalidade dos movimentos das espécies envolvidas no meio dinamicamente desordenado da fase amorfa no complexo polimérico.

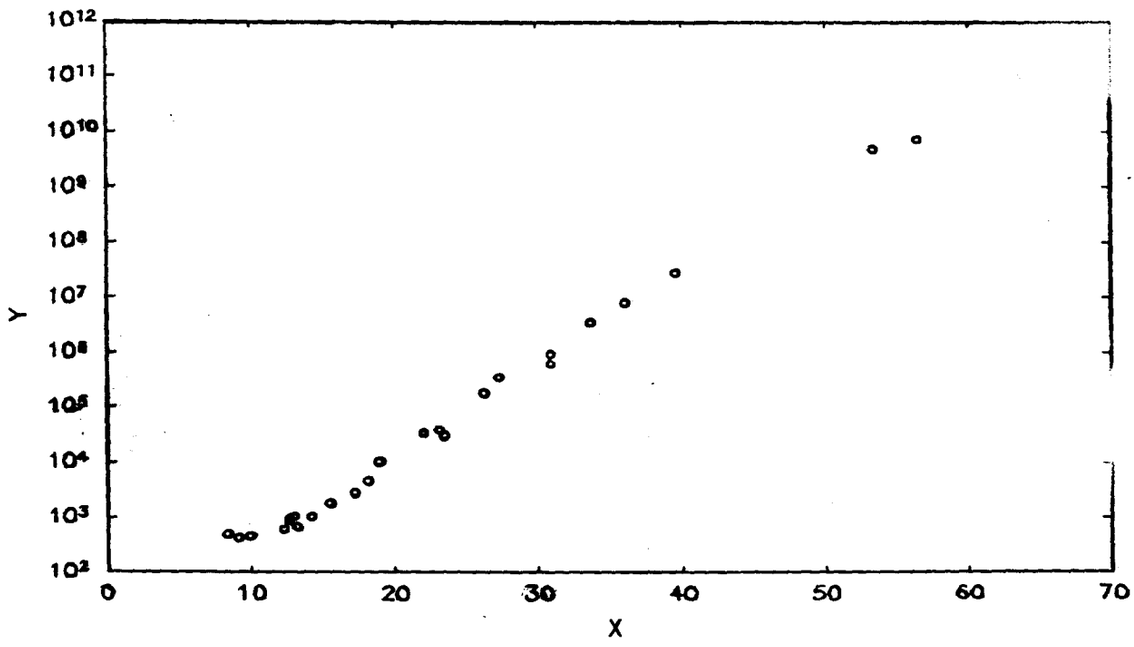


FIGURA 69 — Gráfico obtido pelo método de Donoso e colab. para o ^{19}F no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$. $Y=T_1\tau$ e $X=\omega\tau$. Os pontos foram obtidos de dados experimentais.

Uma dependência semelhante foi observada também na relaxação do ^{19}F no condutor iônico vítreo $0{,}1NaF_2(0{,}9Na_2O{,}3B_2O_3)$[91]. Parece que a baixa dependencia com a freqüência da relaxação é uma característica de sistemas desordenados e amorfos. Entretanto, será necessário um estudo detalhado em outros sistemas, antes de se poder propor um modelo que explique a dinâmica neste tipo de sistemas sólidos.

CONCLUSÃO

Nos complexos poliméricos do tipo poli(óxido de etileno) — sais de metais alcalinos ($P(OE)M^+X^-$), é a própria macromolécula polimérica que atua como um solvente para os sais. Estes ficam parcialmente dissociados na matriz, dando origem à condutividade iônica. Assim, estes complexos constituem uma nova classe de condutores iônicos, cujas propriedades mecânicas macroscópicas são como as de um sólido, mas o movimento iônico a nível microscópico pode ser melhor descrito com conceitos de líquidos. Atualmente considera-se que a difusão das espécies iônicas envolve um processo permanente de solvatação/dessolvatacão por parte da macromolécula, tudo assistido pelos movimentos segmentários da cadeia polimérica.

O estudo das propriedades destes complexos poliméricos, especialmente a condutividade constitui, atualmente, um campo de pesquisas muito abrangente, tendo em vista o enorme potencial destes materiais em aplicações tecnológicas. Entretanto, muitos problemas interessantes de natureza fundamental estão em aberto e não se dispõe ainda de um modelo detalhado para o transporte iônico nestes condutores. Há controvérsias tanto no que diz respeito ao grau de dissociacão iônica, como na determinacão dos portadores de carga.

Neste trabalho, um dos nossos objetivos foi estudar o efeito da hidratacão em alguns complexos de P(OE)—sais de lítio. Inicialmente, desenvolvemos e caracterizamos sensores de umidade. Conseguimos observar um melhor desempenho para aqueles sensores de $P(OE)_8LiClO_4$ depositado em substrato de fenolite, o qual apresentou uma variação logaritmica da impedância com a umidade relativa e um comportamento reversível imediato. Este sensor, mantido em ambiente seco, também apresentou um comportamento estável durante todo o período de observação

experimental. Com um modelo elétrico de um circuito RC equivalente, conseguimos uma simulação razoável para este sensor.

Dando continuidade ao estudo de hidratação em complexos P(OE)—LiX, usando a ressonância magnética nuclear, análises termogravimétricas (DSC e TG) e espectroscopia infravermelho, observamos que, dentro dos níveis de hidratação usados por nós, esta afeta a morfologia e a conformação dos complexos poliméricos. Entretanto, a hidratação mostrou-se completamente reversível. Das curvas de TG foi possível observar que existem dois tipos de água ligada, de forma diferente, à estrutura do complexo polimérico. Fizemos às seguintes hipóteses: que um tipo de água está fracamente ligada ao complexo polimérico e o outro tipo está ligada ao lítio, como ficou evidente em espectros de RPE.

Estudamos também o efeito da hidratação na mobilidade da cadeia polimérica e das espécies iônicas (cátion, ânion), através das propriedades de relaxação nuclear. Observamos que a hidratação muda a dinâmica do complexo polimérico, provocando um aumento de amplitude nos máximos das taxas de relaxação do ^{1}H e do ^{19}F no $P(OE)_6LiAsF_6$ sem, no entanto, afetar de forma significativa a energia de ativação e a escala de tempo dos seus respectivos movimentos. A hidratacão também afeta a morfologia do complexo polimérico, passando de "sólido" para "quasi-líquido". Este efeito pode ser observado tanto nos valores de T_2, em temperatura ambiente, no $P(OE)_6$-$LiBF_4$ como nos valores do segundo momento protonico, refletindo o efeito plasticizante da hidratacão.

Finalmente, realizamos uma análise do segundo momento das formas de linha de ressonância e estudo de relaxação nuclear. Isto nos permitiu obter informacões de tipo estrutural nestes complexos semi-cristalinos e estimar distâncias médias entre as espécies iônicas (cátion, ânion) e os prótons da cadeia em complexos de

P(OE)—LiX. Observamos através da dependência térmica das taxas de relaxação spin—rede do ^{1}H, ^{7}Li e ^{19}F no $P(OE)_3LiBF_4$, um comportamento semelhante entre as taxas de relaxação do ^{1}H e do ^{7}Li, sugerindo que o processo de relaxacão dominante é a modulação da interação H—Li. Isto indica, que o movimento do cátion está fortemente correlacionado com os movimentos segmentários da cadeia

O estudo das taxas de relaxação do ^{19}F no $P(OE)_6LiAsF_6$ e no $P(OE)_3LiBF_4$ sugere um grau de liberdade adicional para o movimento dos ânions em relação à mobilidade da cadeia polimérica. Assim, o comportamento da relaxação do ^{1}H, ^{7}Li e ^{19}F nos sistemas mencionados, permite distingüir a dinâmica da cadeia polimérica daquela das espécies iônicas (cátion, ânion).

Observamos ainda uma baixa dependência com a freqüência na relaxação do flúor no $P(OE)_{6,7}LiBF_4$. Esta baixa dependência com a freqüência é também observada para o ^{1}H e o ^{7}Li. Isto parece indicar efeitos de baixa dimension movimentos das espécies envolvidas no complexo polimérico.

Como vemos, vários aspectos ainda estão em aberto, e seria necessário um estudo detalhado em outros sistemas, para que se possa entendê-los melhor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] — J.M. Chabagno; Thèse de Doctorat. Laboratoire de Spectrometrie Physique. Université Scientifique et Medicale de Grenoble (1980).

[2] — M. B. Armand; Ann. Rev. Mater. Sci. **16**, 245 (1986).

[3] — P.V. Wright; Polymer **14**, 589 (1973).

[4] — M. B. Armand, J. M. Chabagno, and Duclot; Second international Conference on Solid Electrolytes. St. Andrews Scotland (1978).

[5] — M. H. Cohen, D. Turnbul; J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959).

[6] — M. L. Williams, D. E. Landel, J. D. Ferry; J. Am. Chem. Soc. 77, 3701 (1955).

[7] — B. L. Papke, M. A. Ratner, D.F. Shriver; J. Electrochem. Soc. **129**, 1694 (1982) — J. Phys. Chem. Solids **42**, 493 (1981).

[8] — C. D. Robitaille, D. Fauteux; J. of Electrochem. Soc. **133**, 315 (1986).

[9] — M. Gauthier, D. Fauteaux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M. B. Armand, D. Deroo; J. Electrochem. Soc. **132**, 1333 (1985).

[10] — A. Hooper, J. M. North; Solid St. Ionics **9/10**, 1161 (1983).

[11] — D. Pedone; Thèse de Douteur (1987). P. Baudry; Thèse de Docteur (1989). Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG). Université Scientifique, Technologique et Medicale de Grenoble (Franca).

[12] — T. A. Skotheim; Appl. Phys. Lett. **38**, 712 (1981) — T. A. Skotheim, O. Ingranas; J. Electrochem. Soc. 132, 2116 (1985). J. Physique **44**, 615 (1983).

[13] — Y. Sadaoka, Y. Sakai, H. Arkiyama; J. of Materials Science **21**, 235 (1986).

[14] — A. Laurenco; Compt. Rend. **49**, 619 (1859).

[15] — A. Wurtz; Compt. Rend. **49**, 813 (1859).

[16] — H. Staudinger and H. Lohmann; Ann. Chim. **41**,m 505 (1933).

[17] — F.N. Hill, F.E. Bailey Jr., and F.J. Fitzpatrick; Ind. Eng. Chem. **50**, 5 (1958).

[18] — F.E. Bailey Jr and J.V Koleske; Poli(ethylene oxide) — Academic Press, N.Y. (1976).

[19] — K. Se, K. Adachi and T. Kotaka; Polymer J. **13**, 1009 (1981).

[20] — W. Gorecki; Thèse de Doctorat, Laboratoire de Spectrometrie Physique, Université Scientifique et Medicale de Grenoble (1984).

[21] — H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi; Makromolec. Chem. **73**, 109 (1964).

[22] — J.P. Arlie, P. Segt, A. Skoulios; Makromolec. Chem. **104**, 212 (1967).

[23] — T. Takahashi, H. Tadokoro; Macromolecules **6**, 672 (1973).

[24] — Y. Chatani, and S. Okawura; Polymer **28**, 1815 (1981).

[25] — J. M. Papker, P. V. Wright, and C.C. Lee; Polymer **22**, 1305 (1981).

[26] — T. Hibma; Solid St. Ionics **9/10**, 1101 (1983).

[27] — C.A. Vincent; Prog. Solid St. Chem. **17**, 145 (1987).

[28] — M. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann; Solid St. Ionics **18/19**, 295 (1986) — Solid St. Ionics **28/30**, 1018 (1988).

[29] — M. Minier, C. Berthier, W. Gorecki; J. Physique **45**, 739 (1984).

[30] — C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud; Solid St. Ionics **11**, 91 (1983).

[31] — C. K. Chiang, C. A. Harding, J. Aarons; Solid St. Ionics **9/10** 1121 (1983).

[32] — M. Minier, C. Berthier, W. Gorecki; Solid St. ionics **9/10**, 1125 (1983).

[33] — R. Dupon, D. H. Whitmore, D. F. Shriver; J. Electrochem. Soc. **128**, 716 (1981).

[34] — M. B. Salamon (Ed.), "Topics in Current Physics" V.15, Cap. 6 — Springer Verlag (1979).

[35] — C. A. Angell; J. Phys. Chem. **68** 1917 (1964).

[36] — J. H. Gibs, E. A. Di Marzio; J. Chem. Phys **28**, 373 (1958).

[37] — G. Adam, J. H. Gibbs; J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).

[38] — M. A. Ratner; "Polymer Electrolyte Review", 1 (1987).

[39] — R. Dupon, B. L. Papke, M.A. Ratner, D. H. Whitmore, D. F. Shriver; J. Am. Chem. Soc. **104**, 6247 (1982).

[40] — M. Watanabe, K. Sanvi, N. Ogata; J. Appl. Phys. **57**, 123 (1985).

[41] — R. D. Armstrong, M. D. Clarke; Solid St. Ionics **11**, 305 (1984).

[42] — J. E. Weston, B. C. H. Steele; Solid St. Ionics **7**. 81 (1982).

[43] — M. M. Nicholson, T. P. Weismuller; J. Electrochem. Soc. **132**, 89 (1985).

[44] — W. Gorecki, P. Donoso, C. Berthier, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, M. B. Armand; Solid St. Ionics **28/30**, 1018 (1986).

[45] — G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, M. Sanesi; Solid St. Ionics **28/30**, 1009 (1988).

[46] — C. P. Slichter; "Principles of Magnetic Resonance" Springer—Verlag Berlin Heidelberg N. Y. (1980).

[47] — L. Landau, E. Lifshitz; "Mecânica Quântica"— Mir — Moscou (1985).

[48] — R. Schumacher; "Introduction to Magnetic Resonance"— Benjamin (1970).

[49] — A. Abragam: "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press (1961).

[50] — J. L. Bjorkstam, M. Villa; Solid St. Ionics **19/19**. 117 (1986) — Solid St. ionics 1421 (1983) — Phys. Rev. **B22**, 5025 (1980) — Magnetic Reson. Rev. **6**, 1 (1980) — J. Magnetic Reson. **65**, 383 (1985).

[51] — J. D. Jackson; "Eletrodinamica Clássica" — Guanabara Dois — R. de janeiro (9183).

[52] — J. H. Van Vleck: Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).

[53] — E. C. Reynhardt, J. A. J. Lourens: J. Chem. Phys. **80**. 6240 (1984).

[54] — N. Bloemberger, E. M. Purcell, R. V. Pound; Phys. Rev. **73**, 676 (1948).

[55] — P. A. Berckmann; Physics Reporters **171**, 85 (1988).

[56] — P. M. Richards; Solid St. Commun. **25**, 1019 (1978).

[57] — D. Brinkman; Magnetic Reson. Review **14**, 101 (1989).

[58] — J. P. Donoso, L. N. Oliveira, H. Panepucci, A. Cassanho, H. Guggenheim; J. Phys C: Solid St Phys **19**, 963 (1986).

[59] — E. Fukushima, S. B. W. Roeder; "Experimental Pulse NMR" — Addison — Wesley (1981).

[60] — R. C. T. Slade; Solid St. Commun. **54** 1035 (1985).

[61] — J. L. Bjorkstam, M. Villa; J. de Physique **42**, 345 (1980).

[62] — H. C. Torrey; Phys. Rev. **96**, 690 (1954).

[63] — H. A. Resing, H. C. Torrey; Phys. Rev. **131**, 1102 (1983).

[64] — P.A. Fedders, O. F. Sankey; Phys. Rev. **B18**, 5938 (1978) — **B20**, 39 (1979) e B22, 5135 (1980).

[65] — D. Wolf; Phys. Rev. **B10**, 2710 (1974) e D. Wolf, D. R. Figueroa. Strange; **Phys. Rev. B15**, 2545 (1977).

[66] — P. M. Richards; Phys. Rev. **B16**, 1393 (1977) — **B33**, 3064 (1986).

[67] — K. Funke: Solid St. Ionics **28/30**, 100 (1988).

[68] — J. H. Freed; J. Chem. Phys. **66**, 4183 (1977).

[69] — L. A. Dissodo, R. M. Hill: Philos. Magn. **B41**, 625 (1980); Nature **279**, 685 (1979); Adv. Chem. Phys. **63**, 253 (1985).

[70] — R. Hohlrausch: Ann. Phys. 12, 393 (1847). G. Williams, D. C. Watts; Trans Faraday Soc. **66**, 80 (1970).

[71] — J. P. Donoso; Tese de Livre—docente — IFOSC/USP — (1989) — São Carlos— S.P.

[72] — A. A. Jones, F. G. John, P. T. Inglefied, J. T. Bendler, A. F. Yee, K. L. Ngai;

Macromelecules **16**. 658 (1983).

[73] — J. P. Donoso, H. Panepucci, A. Cassanho, H. Guggenheim: Solid St. Commn. **48**, 95 (1983).

[74] — T. K. Halstead, K. Metcalfe, T. C. Jones: J. Magn. Reson **47**. 292 (1982).

[75] — M. Ionashiro e I. Giolito; Cerâmica **26**, 121, Janeiro (1980).

[76] — M. E. Brown; "Introduction to Thermal Analysis — Techniques and Applications"

[77] — N. L. Allinger — "Química Orgânica" — Guanabara Dois — R. de Janeiro (1978)

[78] — F. L. Tanzella. W. Bailey, D. Frydrych, G. C. Farrington, H. S. Story: Solid St. Ionics **5**, 681 (1981).

[79] — C. J. Twomey, S. H. Chen; J. of Polymer Science: Part B: Polymer Phys **29**, 859 (1991).

[80] — R. Hug, M. A. Saltzberg, G. C. Farrington; J. Electrochem. Soc. **136**, 1260 (1989).

[81] — Marie—France Daniel; Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I. France (1986).

[82] — A. Magistris, G. Chiodelli, K. Singh, P. Ferloni: Solid St. Ionics **38**, 235 (1990).

[83] — J. W. Orton — " Electron Paramagnetic Resonance" — Gordon — Breach (1968).

[84] — W. Gorecki, P. Donoso: A ser publicado

[85] — D. P. Tunstall, A. S. Tomlin, J. R. Mac Callum, C. A. Vicent: J. Phys. C21, 1039 (1988).

[86] — H. Lecavelier des Etangs — Levallois: Thèse de Doctorat Université Scientifique, Technologique et Médical de Grenoble (1986) (France).

[87] — G. R. Miller, H. S. Gutowsky; J. Chem. Phys. **39**, 1983 (1963).

[88] — S. G. Greenbaum; Solid St. Ionics **15**, 259 (1985).

[89] — N. Boden, S. A. Lene, I. M. Ward; Solid St. Ionics **45**, 261 (1991).

[90] — Y. S. Pak, K. J. Adamic, S. G. Greenban, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, C. S. Coughlin; Solid St. Ionics **45**, 277 (1991).

[91] — G. Balzer, Jöllenbeck, O. Kanert, J. Steinert; Solid St. Commun. **65**, 303 (1988).