UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

" CORRELAÇÃO ENTRE DIFUSÃO
IÔNICA E ESTRUTURA EM FLUORE
TOS VÍTREOS E CRISTALINOS "

Sandra Helena Pulcinelli

Tese apresentada ao Instituto de Fí
sica e Química de São Carlos, da U-
niversidade de São Paulo, para ob -
tenção do título de Doutor em Ciên-
cias (Física Aplicada).

Orientador:

Regina Helena de Almeida Santos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS •

1 9 8 7

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Sandra Helena Pulcinelli

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26 DE março DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Regina Helena de Almeida Santos Orientador

Dr. Edson Rodrigues

Dr. Horácio Carlos Panepucci

Dr. Jean Senegas

Dr. Cirano Rocha Leite

Este trabalho foi realizado no "Laboratoire de Chimie du Solide du Centre National de la Recherche Scientifique" (França) e no Instituto de Física e Química de São Carlos (USP) sob o patrocínio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Apoio: CNPq, FAPESP, FINEP.

AGRADECIMENTOS

Agradeço particularmente a todos que, por pensamentos ou atos, colaboraram comigo e especialmente,

Ao Prof. Paul Hagenmuller pela acolhida calorosa e simpática no Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, na França;

Ao Prof. Regina Helena de Almeida Santos pela orientação, dedicação e amizade demonstradas desde o início de minha formação científica;

Ao Prof. Jean Sênégas pela orientação junto ao Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, na França, pelas frutíferas discussões sempre pertinentes e pela amizade e paciência durante meu estágio em seu laboratório;

Aos Profs. Cirano da Rocha Leite, Édson Rodrigues e Horácio Carlos Panepucci que aceitaram julgar este trabalho trazendo valiosas sugestões;

Aos Profs. Gerard Villeneuve, Jean-Maurice Reau, Jean-Michel Dance, Jean-Pierre Chaminade e Michel Couzi do Laboratoire de Chimie du Solide e do Laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge du CNRS na França, pelas discussões proveitosas;

Aos Profs. Jhoannes Rudger Lechat, Mabel Rodrigues, Regina Helena Porto Francisco e Yvonne Primerano Mascarenhas pelos incentivos encorajadores;

Ao Carlito Lauriucci e aos colegas de ambos os laboratórios pela amizade e apoio cotidianos;

Aos meus familiares e ao Celso Santilli pelo amor, carinho e paciência;

Ao Instituto de Física e Química de São Carlos e ao Laboratoire de Chimie du Solide (França) pela facilidade encontrada para utilização de equipamentos científicos e recursos computacionais.

"Na esperança de que a desordem, que é tema deste trabalho, não tenha influenciado demasiadamente...".

INDICE

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - SISTEMAS E FASES ESTUDADAS.....	5
I.1. Introdução.....	5
I.2. Os diagramas de fase.....	5
I.3. Preparação das amostras.....	9
CAPÍTULO II- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	10
II.1. Introdução.....	10
II.2. Técnicas espectroscópicas.....	11
II.2.1. Ressonância Magnética Nuclear.....	11
II.2.1.1. Fundamentos teóricos.....	11
II.2.1.2. Equipamento utilizado....	17
II.2.2. Ressonância Paramagnética Eletrôni- ca.....	22
II.2.3. Espectroscopia vibracional.....	25
CAPÍTULO III-SISTEMAS VÍTREOS.....	28
III.1. Introdução.....	28
III.2. O sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	28
III.2.1. Controle das amostras.....	28
III.2.2. Aplicação de Ressonância Magnêti- ca Nuclear Contínua.....	29
III.2.2.1. Ressonância do Lítio..	31
III.2.2.2. Ressonância do Fluor..	38
III.2.3. Ressonância Magnética Nuclear Pul- sante do Lítio.....	38

III.2.4.	Espectroscopia de Infravermelho..	41
III.2.5.	Discussão do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	43
III.2.5.1.	Mobilidade do Lítio...	43
III.2.5.2.	Mobilidade do Fluor...	45
III.3.	O sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	50
III.3.1.	Balança Magnética e Ressonância	
	Paramagnética Eletrônica.....	51
III.3.2.	Análise vibracional.....	54
III.3.3.	RMN e a contribuição dos íons pa-	
	ramagnéticos.....	56
III.4.	O sistema $\text{Li}_x\text{Zr}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Th}_\gamma\text{F}_{4-3x-2\beta}$ ($\alpha+\beta+\gamma=1-x$)..	57
III.5.	Atuação dos diferentes íons.....	61
CAPÍTULO IV	- FASE CRISTALINA Li_3ThF_7	63
IV.1.	Introdução.....	63
IV.2.	Determinação da estrutura cristalina.....	63
IV.2.1.	Obtenção e controle da amostra...	63
IV.2.2.	Coleta e redução de dados de di -	
	fração.....	65
IV.2.3.	Resolução e refinamento da estru-	
	tura.....	66
IV.2.4.	Resultados e discussão da estru <u>tura</u>	
	ra.....	67
IV.3.	Estudo por Ressonância Magnética Nuclear.	73
IV.3.1.	Ressonância do ^{19}F	73
IV.3.2.	Ressonância do ^7Li	74
IV.4.	Determinação dos gradientes de campo elé-	
	trico.....	75
IV.5.	Processo de difusão do lítio.....	77
IV.6.	Comparação da difusão entre os compostos	
	vítreo e cristalino.....	80

CAPÍTULO V - FASE CRISTALINA LiZnF_3	82
V.1. Introdução.....	82
V.2. Estudo cristaloquímico do LiZnF_3	82
V.3. Estudo por Ressonância Magnética Nuclear...	85
V.3.1. Ressonância do ^{19}F	85
V.3.2. Ressonância do ^7Li	88
V.4. Discussão.....	92
CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
APÊNDICE I- CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO..	101
APÊNDICE II- FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS PARA O Li_3ThF_7	102
APÊNDICE III-TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Diagrama de fases para o sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}\cdots$	6
Figura 2	- Diagrama de fases para o sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}\cdots$	7
Figura 3	- Diagrama de fases ternários para o sistema $\text{Li}_x\text{Zr}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Th}_\gamma\text{F}_{4-3x-2\beta}\cdots$	8
Figura 4	- Vista esquemática de um espectrômetro para obser vação de sinais em regime permanente.....	18
Figura 5	- Esquema de um espectrômetro para observação em regime transitório.....	20
Figura 6	- Transformada de Fourier relacionando os regimes de ressonância contínua e transitória.....	21
Figura 7	- Esquema explicativo para a sequência de pulsos $\pi-\tau-\pi/2$	22
Figura 8	- Curva da imantação em função do tempo.....	23
Figura 9	- Sistema de eixos principais do tensor g.....	24
Figura 10	- Evolução térmica do sinal de ressonância do ^7Li para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}\cdots$	32
Figura 11	- Evolução da largura de raia, ΔH_{pp} (G), em função da temperatura, $1/T(\text{K}^{-1})$ para as amostras do sis tema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}\cdots$	34
Figura 12	- Evolução do logaritmo neperiano da frequência de salto do ^7Li , $\ln \nu_s$ (Hz), em função do inverso da temperatura.....	37
Figura 13	- Evolução térmica do sinal de ressonância do ^{19}F para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}\cdots$	39
Figura 14	- Evolução térmica do tempo de relaxação spin-rede, $10^3/T_1(\text{ms}^{-1})$, para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}\cdots$	41

Figura 15 - Evolução da frequência de vibração no infravermelho, $\nu_{\text{Th-F}}(\text{cm}^{-1})$ com a composição, para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	42
Figura 16 - Variação do coeficiente de difusão de Li^+ a 400K, D_{400} , em função da concentração de lítio nas amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	44
Figura 17 - Variação da fração de íons F^- móveis em função da temperatura para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	46
Figura 18 - Variação do tempo de permanência em função da temperatura.....	48
Figura 19 - Espectros de ressonância paramagnética eletrônica para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ à temperatura ambiente.....	53
Figura 20 - Espectros de ressonância paramagnética eletrônica para a amostra nº 4, $\text{Li}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{F}_{2,50}$ à temperatura ambiente e do hélio líquido.....	53
Figura 21 - Evolução da frequência de vibração no infravermelho, $\nu_{\text{U-F}}(\text{cm}^{-1})$ com a composição para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	55
Figura 22 - Projeção dos poliedros $[\text{ThF}_9]$, com os átomos identificados; (A) no plano ab, (B) no plano ac..	69
Figura 23 - Projeção estereoscópica, do encadeamento de poliedros $[\text{ThF}_9]$, segundo o eixo cristalográfico a.	69
Figura 24 - Projeção estereoscópica dos poliedros de coordenação do Th e Li segundo o eixo cristalográfico a.	71
Figura 25 - Projeção estereoscópica dos poliedros de coordenação do Th e Li segundo o eixo cristalográfico c.	71
Figura 26 - Evolução do sinal de ressonância do ^{19}F com a temperatura para Li_3ThF_7 policristalina.....	73

Figura 27 - Evolução do sinal de ressonância do ^7Li com a temperatura para Li_3ThF_7 policristalina.....	74
Figura 28 - Análise térmica diferencial para Li_3ThF_7	80
Figura 29 - Sequências catiônicas ao longo do eixo c hexagonal para estruturas ABO_3 de tipo coríndon (a), ilmenita (b) e LiTaO_3 (c).....	84
Figura 30 - Sinal de ressonância do ^{19}F em LiZnF_3	85
Figura 31 - Sinais de ressonância do ^7Li no LiTaO_3 (a) e em solução sólida de estrutura coríndon derivada de LiTaO_3	89
Figura 32 - Sinal de ressonância do ^7Li em LiZnF_3 ; (a) raia derivada do sinal de absorção; (b) sinal integrado (traço cheio), histograma de pó da separação quadrupolar de primeira ordem do sinal de ressonância de um núcleo de spin 3/2 sem interação dipolar (pontilhado), convolução deste histograma para uma gaussiana de característica $\Delta = 3,43 \text{ G}$ (tracejado).....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Composições obtidas para o sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	6
Tabela II	- Composições obtidas para o sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	7
Tabela III	- Composições pertencentes ao sistema quaternário $\text{Li}_x\text{Zr}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Th}_\gamma\text{F}_{4-3x-2\beta}$	9
Tabela IV	- Temperaturas de vitrificação (T_G) e de cristali- zação (T_C) e energias de ativação (ΔE_G) medidas por condutividade para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	29
Tabela V	- Propriedades magnéticas dos vidros do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	30
Tabela VI	- Temperaturas de início de movimento do ^7Li , $T_{A_{\text{Li}}}$ (K) e de transição, T_R (K); largura da rede rígida do ^7Li , ΔH_{pp}^R (G); energias de ativação, ΔE_{Li}^1 (eV) acima de T_R e ΔE_{Li}^2 (eV), abaixo de T_R e coeficientes de difusão do ^7Li a 400K , D_{400} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).....	35
Tabela VII	- Temperatura de início de movimento do ^{19}F , T_{A_F} (K); temperatura experimental máxima, T_B (K) ; proporção de F^- móveis, $f(\%)$; número de F^- móveis N_{mF} ; energias de ativação limites ΔE_A e ΔE_B (eV) no domínio de distribuição; largura $\Delta E_B - \Delta E_A$ (eV) e centro $(\Delta E_A + \Delta E_B)/2$ (eV) do domínio de distri - buição.....	47
Tabela VIII	- Temperaturas de vitrificação, T_G (K) e cristaliza- ção, T_C (K) e energias de ativação, ΔE_G (eV) medi- das por condutividade para as amostras do siste- ma $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	50

Tabela IX - Comportamento magnético para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$	52
Tabela X - Temperaturas de vitrificação, $T_G(\text{K})$ e cristalização, $T_C(\text{K})$ e energias de ativação, $\Delta E_G(\text{eV})$, por condutividade.....	58
Tabela XI - Temperaturas de início de movimento do ^7Li , $T_{A_{\text{Li}}}$ (K) e do ^{19}F , $T_{A_{\text{F}}}$ (K); largura da rede rígida do ^7Li , $(\Delta H_{\text{pp}}^R)_{\text{Li}}(\text{G})$ e do ^{19}F , $(\Delta H_{\text{pp}}^R)_{\text{F}}(\text{G})$; energias de ativação do movimento de lítio, $\Delta E_{\text{Li}}(\text{G})$ e do fluor, $\Delta E_{\text{F}}(\text{G})$, calculados a partir da frequência de salto; limites do domínio de distribuição ΔE_A e ΔE_B ; largura $(\Delta E_B - \Delta E_A)$ e centro $(\Delta E_A + \Delta E_B)/2$ do domínio de distribuição de energia.....	60
Tabela XII- Valores para a fração de fluor móveis, f a $T_{\text{BF}} = 448\text{K}$, o número de fluor móveis N_{mF} por cá- tion e da razão entre o número de fluor móveis e a concentração de Ba^{+2}	62
Tabela XIII- Parâmetros posicionais e de vibração térmica iso- trópicos para todos os átomos e de ocupação para os átomos de lítio, com os respectivos desvios padrão.....	68
Tabela XIV- Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos com seus respectivos desvios padrão.....	68
Tabela XV - Distâncias e ângulos entre os átomos de fluor no poliédro $[\text{ThF}_9]$ com respectivos desvios padrão..	70
Tabela XVI- Distâncias e ângulos interatômicos para todos os átomos com respectivos desvios padrão.....	72

Tabela XVII-	Eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico, fator de assimetria, constantes de acoplamento e separação quadrupolar para os átomos de lítio Li1 e Li2 na fase cristalina Li_3ThF_7 ...	78
Tabela XVIII-	Indexação do difratograma de pó da fase LiZnF_3 ...	83
Tabela XIX-	Parâmetros atômicos e valores obtidos para o segundo momento teórico nas hipóteses estruturais ($M_{2\text{teor.}}$) comparados ao valor experimental ($M_{2\text{exp.}}$).....	87
Tabela XX -	Segundos momentos teóricos para o ^7Li para as três hipóteses estruturais e alargamento dipolar	91
Tabela XXI-	Separação quadrupolar do ^7Li em fluoretos e óxidos.....	92

iii
RESUMO

O estudo de propriedades de transporte das fases vítreas do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ por RMN do ^7Li e do ^{19}F mostrou que tanto os íons Li^+ quanto F^- são condutores. O lítio é móvel para todas as temperaturas estudadas e atua como cátion modificador do retículo, enquanto que o fluor é condutor apenas acima de 373K. Por espectroscopia vibracional ficou evidenciada a variação do número de coordenação do Th (de 8,5 a 9,5) em função da composição.

No sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ verificou-se que o átomo de urânio assume coordenação 8, independentemente da composição. O paramagnetismo dos vidros de urânio, determinado por medidas magnéticas e de RPE, é devido ao paramagnetismo inerente ao átomo de urânio isolado impedindo o estudo destas amostras por RMN.

A determinação da estrutura cristalina da fase Li_3ThF_7 utilizando difração de raios-X por monocristal mostrou que este material cristaliza-se no grupo espacial $P4/ncc$ do sistema tetragonal; $a=6,200(1)\text{\AA}$, $c=12,937(2)\text{\AA}$, $Z=4$ moléculas/cela unitária. A estrutura é formada por camadas de poliedros $[\text{ThF}_9]$, com quatro vértices comuns no plano ab . Os átomos de lítio localizam-se entre estas camadas ligando os poliedros $[\text{ThF}_9]$ ao longo do eixo c . Há uma desordem dos átomos de lítio que ocupam os sítios 8f e 16g na proporção 1:3.

O efeito quadrupolar observado por RMN do ^7Li na fase cristalina, acima de 333K, pode ser explicado pela troca de íons lítio entre sítios não equivalentes que modulam os gradientes de campo elétrico a que cada núcleo individual está submetido. Cálculos dos componentes principais do tensor gradiente de campo elétrico, para os diferentes sítios ocupados pelo lítio, indicam a ionocovalência

da ligação Th-F e o processo de difusão planar deste íon entre as camadas de poliedros de tório.

O processo de difusão planar do lítio na fase cristalina Li_3ThF_7 , comparado ao da amostra vítrea de mesma composição $\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$, explica o valor ligeiramente inferior da energia de ativação do lítio medido para a amostra cristalina. No cristal há periodicidade das camadas de lítio facilitando a mobilidade o que não acontece no vidro onde o encadeamento dos poliedros é distorcido a curta distância.

O estudo cristaloquímico da fase policristalina LiZnF_3 e exibiu três tipos de estrutura possíveis: coríndon, ilmenita e LiTaO_3 , cujos grupos espaciais são indistinguíveis por difração de raios-X em policristais. Cálculos de segundo momento teórico comparados ao experimental observado por RMN contínua do ^{19}F , permiti - ram descartar a hipótese estrutural tipo LiTaO_3 . A desconvolução do espéctro de ressonância do ^7Li , evidenciando o mascaramento dos satélites quadrupolares do lítio, possibilitou o cálculo do momento quadrupolar. Este efeito permitiu eliminar a estrutura tipo corín - don e mostrou que este é o primeiro fluoreto sintetizado com estrutura ilmenita.

iv
ABSTRACT

The ^7Li and ^{19}F NMR study of transport properties of the vitreous phases in the system $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ shows that both Li^+ and F^- are ionic carriers. In all the temperature range studied lithium cations are mobile and behave as a network modifier, meanwhile fluorine anions are mobile above 373K. The variation of the thorium coordination number (from 8.5 to 9.5) with composition is followed by vibration spectroscopy.

It has been verified that, in the system $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ the coordination number of uranium (equal to 8) does not depend on the composition. The paramagnetism of uranium glasses determined by EPR and magnetic measurements, due to the paramagnetism of isolated uranium atom, forbids NMR studies on these samples.

Crystal structure determination of Li_3ThF_7 has been performed on single crystal by X-ray diffraction: tetragonal system, space group $P4/ncc$; $a=6.200(1)\text{\AA}$, $c=12.937(2)\text{\AA}$, $z=4$. The structure is characterized by layers of ThF_9 polyhedra sharing 4 corners in a,b plane. The lithium atoms are localized between these layers and bridge ThF_9 polyhedra along c -axis. There is a 1:3 disorder of lithium atoms in the sites 8f and 16g:

The rapid exchange of the lithium ions between non equivalent sites modulates the electric field gradients seen by individual lithium and can explain the behavior of the ^7Li quadrupolar effect observed (above 333K) in the crystalline phase. Calculations of the main components of the electric field gradient tensor according to the different sites of lithium atoms indicate a part of covalency in the Th-F bond and support the lithium planar diffusion between thorium polyhedra layers.

The comparison between the lithium planar diffusion in the crystalline phase Li_3ThF_7 and in the vitreous composition $\text{Li}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{F}_{1.75}$ allows an explanation of the slightly weaker activation energy observed in the crystal. The periodicity of the Li^+ layers in the crystal facilitates this mobility hindered at the contrary by the short range distorted chains of thorium polyhedra in the glass.

An X-ray study of the polycrystalline phase LiZnF_3 does not permit to choose between the three possible structures: corindon, ilmenite or LiTaO_3 type. A comparison between experimental and theoretical ^{19}F second moment leads to eliminate the structural hypothesis of LiTaO_3 type. The deconvolution of the ^7Li resonance spectrum shows a first order quadrupolar effect of the lithium and allows the calculation of the quadrupolar splitting. This effect in contradiction with a corindon type structure, is in good agreement with the ilmenite type, showing the first fluoride synthesized with an ilmenite structure.

INTRODUÇÃO

A tecnologia dos vidros é, sem dúvida alguma, uma das mais antigas na história da nossa civilização, entretanto, do ponto de vista científico o estudo dos sólidos não cristalinos apenas começou.

Sólido desordenado, o vidro possui uma estrutura difícil de definir com precisão. Líquido ordenado, é um material termodinamicamente metaestável que deve sua existência apenas a problemas de cinética.

As leis que regem os materiais no estado amorfo, tais como ordem a curta distância, transição vítrea, sistemas de dois níveis e relaxação dependente do tempo, entre outras, são leis universais. O conceito de desordem nestes materiais não se limita à desordem estrutural, estende-se à desordem de composição, de orientação molecular (cristais vítreos) e de orientação de spin (vidros de spin).

A utilização de fluoretos na arte de fabricação de vidros data de muitos séculos, sendo utilizados como agentes que provocavam a opacidade do material (opalina). O desenvolvimento da química do fluor introduziu novas técnicas de síntese e mostrou, particularmente, que como os óxidos, os fluoretos podem formar vidros. Esta analogia é resultante do tamanho dos íons O^{2-} e F^- . SiO_2 e BeF_2 possuem a mesma estrutura no estado cristalino e ambos conduzem a fases vítreas.

Um certo número de trabalhos foi consagrado aos vidros de fluor na última metade deste século, mas apenas recentemente as pesquisas conduziram a aplicações significativas. Foi a necessidade de novos materiais que fez renascer o interesse por vidros de fluor.

Devido à sua natureza (menor, mais eletronegativo e menos polarizável que o oxigênio) o íon F^- traz aos vidros propriedades particulares. As ligações, sendo iônicas, introduzem um campo cristalino fraco (Gerloch e Slade, 1973), explicando o deslocamento das transições óticas para a região de alta energia. A fraca polarizabilidade do íon F^- conduz à obtenção de um índice de refração e a uma dispersão menores nos vidros de fluor que nos de oxigênio.

Os primeiros vidros de tetrafluoreto de zircônio foram descobertos no sistema ZrF_4 - NaF - BaF_2 (Poulain e col., 1975). Numerosos sistemas foram então estudados devido à grande variedade de combinações ternárias e quaternárias possíveis. Poulain et Lucas, 1978, exploraram os sistemas: ZrF_4 - BaF_2 - $M'F_3$ ($M' = Al, Y, La, Nd...$);

Sistemas onde o Zr foi substituindo pelo Hf que possui a mesma estrutura eletrônica e o mesmo raio iônico foram estudados por Drexhage e col., 1980. Utilizando ThF_4 como vitrificador Leroy e col., 1978, estudaram o sistema ThF_4 - BaF_2 - $M'F_3$ enquanto que Fonteneau e col., 1978, analisaram o sistema ThF_4 - BaF_2 - $M'''F_2$ ($M''' = Mn, Zn$).

Os vidros a base de ZrF_4 e HfF_4 foram estudados, sobretudo, devido à sua facilidade em formar componentes óticos, transparentes na região do infravermelho próximo, ou seja, fibras óticas com perdas pequenas (Poulain e Lucas, 1978; Poulain, 1983).

Recentemente, diversos autores (Leroy e col., 1978; Chandrashekar e Shafer, 1980; Ravaine e col., 1982; Bray e col., 1983; Ravaine e col., 1983) interessaram-se pelas propriedades de transporte nestes materiais. A introdução de lítio nestes vidros foi motivada pelas propriedades condutoras apreciáveis deste íon, conhecidas e extensivamente estudadas (Taylor e col., 1977; Hong,

1978; Bruce e West, 1982; Delmas e col., 1978; Levasseur e col., 1980; Makyta e col., 1984; Obayashi e col., 1981(a) e (b) e Asai , 1984).

Os vidros a base de lítio possuem muitas vantagens tecnológicas: variabilidade de composição, ausência de defeitos de contorno de grãos, plasticidade e obtenção sob forma de camadas finas (Robert e col., 1981; Kulkarni e col., 1984; Wada e col., 1983; Burckhardt e col., 1984; Kone e col., 1979; Souquet e col., 1981 e Mercier e col., 1981).

A estes fatos adiciona-se um interesse particular pelos vidros contendo LiF: boa estabilidade eletroquímica devida à grande energia livre dos fluoretos e a forte eletronegatividade do fluor. Estas propriedades estendem-se às lamelas de fluoretos. Recentemente , filmes de LiF contendo fluoretos de metais di ou trivalentes foram preparados e sua condutividade elétrica estudada por Tetsu, 1984.

Com o objetivo de alcançar uma eventual otimização da performance condutora para vidros contendo uma forte proporção de LiF iniciou-se o estudo dos sistemas binários LiF-MF₄ (M= Th, U), adotando-se a notação científica Li_x Th_{1-x} F_{4-3x}, com o intuito de enfatizar os aspectos particularmente concernentes à química do estado sólido.

Nos dois capítulos iniciais são apresentadas as fases estudadas para os sistemas de interesse e as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

As propriedades de transporte e estrutura local estudadas por técnicas espectroscópicas para as fases vítreas dos sistemas binários, são mostrados no terceiro capítulo e comparados àqueles obtidos por Sênégas e col., 1986, para o sistema quaternário LiF-BaF₂-ZrF₄-ThF₄.

A determinação da estrutura cristalina de Li₃ThF₇ por difração de raios-X por monocristais é dada do capítulo IV, assim como os estudos espectroscópicos. A comparação dos resultados obtidos para a

fase cristalina e para a fase vítrea de mesma composição, $\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$, são discutidos.

O Capítulo V consiste no estudo cristaloquímico e espectroscópico da fase policristalina LiZnF_3 , única fase obtida e separada para o sistema LiF-ZnF_2 .

CAPÍTULO I

SISTEMAS E FASES ESTUDADAS

I.1. INTRODUÇÃO

Diversos pesquisadores (Barton e col., 1958; Toma e col., 1959) estudaram os diagramas de fase para sistemas binários envolvendo $\text{LiF} \cdot \text{MF}_4$, onde $\text{M} = \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}$, cujo interesse na época, fixava-se à possível utilização como combustíveis nucleares.

Com o advento da aplicação de vidros na indústria de telecomunicações, o interesse voltou-se novamente a estes sistemas e foi amplificado aos sistemas $\text{LiF} \cdot \text{MF}_4 \cdot \text{NF}_2$, onde $\text{N} = \text{Ba}, \text{Zn}$, por apresentarem propriedades condutoras e óticas.

Sênegas e col., 1986, estudando o sistema quaternário $\text{ZrF}_4 \cdot \text{BaF}_2 \cdot \text{ThF}_4 \cdot \text{LiF}$, observaram que a condutividade é devida tanto aos íons F^- quanto Li^+ para composições com baixa concentração de lítio, e que o Li^+ torna-se o principal responsável pelas propriedades de transporte em amostras com maior concentração de Li^+ .

I.2. OS DIAGRAMAS DE FASE

A seguir são apresentados os diagramas de fase para os sistemas de interesse neste estudo, assim como as composições que foram analisadas neste trabalho:

As composições estudadas neste sistema estão discriminadas no diagrama de fases (figura 1) e na Tabela I.

Figura 1 - Diagrama de fases para o sistema $\text{Li}_x \text{Th}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$
(Barton e col., 1958).

TABELA I - Composições obtidas para o sistema

amostra nº	x	composição	fórmula global
1	0,80	$\text{Li}_{0,80} \text{Th}_{0,20} \text{F}_{1,60}$	$\text{M F}_{1,60}$
2	0,75	$\text{Li}_{0,75} \text{Th}_{0,25} \text{F}_{1,75}$	$\text{M F}_{1,75}$
3	0,70	$\text{Li}_{0,70} \text{Th}_{0,30} \text{F}_{1,90}$	$\text{M F}_{1,90}$
4	0,65	$\text{Li}_{0,65} \text{Th}_{0,35} \text{F}_{2,05}$	$\text{M F}_{2,05}$
5	0,60	$\text{Li}_{0,60} \text{Th}_{0,40} \text{F}_{2,20}$	$\text{M F}_{2,20}$
6	0,54	$\text{Li}_{0,54} \text{Th}_{0,46} \text{F}_{2,38}$	$\text{M F}_{2,38}$
2 crist	0,75	$\text{Li}_{0,75} \text{Th}_{0,25} \text{F}_{1,75}$	$\text{Li}_3 \text{Th F}_7$

As composições obtidas no sistema do urânio são mostradas no diagrama de fases (figura 2) e na Tabela II.

Figura 2 - Diagrama de fases (Thoma e col., 1959) para o sistema $\text{Li}_x \text{U}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$.

TABELA II - Composições obtidas para o sistema $\text{Li}_x \text{U}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$.

amostra nº	x	composição	fórmula global
1	0,80	$\text{Li}_{0,80} \text{U}_{0,20} \text{F}_{1,60}$	$\text{M F}_{1,60}$
2	0,70	$\text{Li}_{0,70} \text{U}_{0,30} \text{F}_{1,90}$	$\text{M F}_{1,90}$
3	0,60	$\text{Li}_{0,60} \text{U}_{0,40} \text{F}_{2,20}$	$\text{M F}_{2,20}$
4	0,50	$\text{Li}_{0,50} \text{U}_{0,50} \text{F}_{2,50}$	$\text{M F}_{2,50}$

Neste sistema quaternário as fases mostradas na figura 3 e Tabela III foram utilizados para uma análise comparativa com os sistemas binários.

Figura 3 - Diagramas de fases ternários (Sênegas e col., 1986), para o sistema $\text{Li}_x \text{Zr}_\alpha \text{Ba}_\beta \text{Th}_\gamma \text{F}_{4-3x-2\beta}$, onde a área circunscrita corresponde ao domínio vítreo.

TABELA III - Composições pertencentes ao sistema ternário

amostra nº	x	β	composição	fórmula global
1	0,60	0,10	$\text{Li}_{0,60} \text{Ba}_{0,10} \text{Th}_{0,30} \text{F}_{2,00}$	$\text{M F}_{2,0}$
2	0,60	0,10	$\text{Li}_{0,60} \text{Zr}_{0,10} \text{Ba}_{0,10} \text{Th}_{0,20} \text{F}_{2,00}$	$\text{M F}_{2,0}$
3	0,60	0,10	$\text{Li}_{0,60} \text{Zr}_{0,20} \text{Ba}_{0,10} \text{Th}_{0,10} \text{F}_{2,00}$	$\text{M F}_{2,0}$
4	0,45	0,15	$\text{Li}_{0,45} \text{Zr}_{0,30} \text{Ba}_{0,15} \text{Th}_{0,10} \text{F}_{2,35}$	$\text{M F}_{2,35}$
5	0,25	0,25	$\text{Li}_{0,25} \text{Zr}_{0,40} \text{Ba}_{0,25} \text{Th}_{0,10} \text{F}_{2,75}$	$\text{M F}_{2,75}$
6	0,20	0,20	$\text{Li}_{0,20} \text{Zr}_{0,50} \text{Ba}_{0,20} \text{Th}_{0,10} \text{F}_{3,00}$	$\text{M F}_{3,0}$
7	0,20	0,15	$\text{Li}_{0,20} \text{Zr}_{0,60} \text{Ba}_{0,15} \text{Th}_{0,05} \text{F}_{3,10}$	$\text{M F}_{3,1}$
8	0,00	0,3375	$\text{Zr}_{0,575} \text{Ba}_{0,3375} \text{Th}_{0,0875} \text{F}_{3,325}$	$\text{M F}_{3,325}$

I.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras dos sistemas binários, estudadas neste trabalho, foram preparadas por Sun, W.H. a partir de ThO_2 , LiF e UF_4 . O fluoreto de tório foi obtido a partir do óxido usando uma solução de HF (40%) a 373K, e a seguir passando HF anidro gasoso por 4 horas a 773K. Os fluoretos foram misturados homogeneamente, pastilhados e aquecidos até a fusão em cadinhos de Ni sob atmosfera de Ar.

Os vidros foram preparados por "quenching" a partir da fusão, a uma velocidade de 10^6 K.s^{-1} . A temperatura do "quenching" variando entre 1073 e 1373 K, dependendo da composição das amostras. O estado não cristalino dos materiais obtidos foi confirmado por difração de raios-X.

A fase cristalina Li_3ThF_7 foi obtida a partir da fusão a fase vítrea seguida de resfriamento lento.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II.1. INTRODUÇÃO

No caso de cristais o arranjo atômico é periódico nas três dimensões do espaço e a descrição detalhada deste tipo de estrutura fica completa se são dadas as dimensões e o conteúdo da célula unitária. Por outro lado, quando a desordem é completa, ou seja, para os gases, onde as espécies estão suficientemente distantes umas das outras, elas podem ocupar todo o espaço que lhes for oferecido com probabilidade idêntica.

A descrição de uma estrutura desordenada torna-se mais complexa quando as espécies estão suficientemente próximas umas das outras, de forma que possam influenciar-se mutuamente. Este é precisamente o caso dos sólidos não cristalinos, para os quais existem, em princípio, apenas dois caminhos que permitem a descrição de sua estrutura:

- precisar a posição e natureza de todos os elementos de uma porção da estrutura desordenada, considerando-a como uma molécula gigante;
- procurar uma descrição estatística a partir de distribuições de certas grandezas que permitam a caracterização estrutural.

Com o intuito de analisar as diversas fases descritas no Capítulo anterior foram utilizadas, entre outras, as técnicas experimentais que serão descritas a seguir.

II.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Técnicas espectroscópicas, tais como Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Espectroscopia Vibracional (infravermelho e Raman) entre outras, permitem analisar a simetria dos sítios atômicos, pois informam a disposição dos vizinhos mais próximos de um certo íon, que assim atuam como uma sonda local.

II.2.1. Ressonância Magnética Nuclear

II.2.1.1. Fundamentos Teóricos

A RMN é uma técnica espectroscópica pois consiste na indução de transições entre níveis energéticos nucleares sob influência de radiação eletromagnética.

Todo núcleo portador de um momento magnético, obedecendo a condição de Larmor: $\omega_0 = \gamma_I H_0$, quando colocado sob a influência de um campo magnético, $\vec{H}_0$, tem seus níveis energéticos modificados pelas interações a que fica submetido. O hamiltoniano total que descreve estaticamente esta situação será:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_{I-S} \quad , \text{ onde} \quad (II.1)$$

. $\hat{H}_Z$ é devido ao Efeito Zeeman (Abragam, 1961) entre o núcleo e o campo aplicado, sendo o termo que levanta a degenerescência dos níveis de energia nuclear. Escolhendo-se a direção do eixo de quantificação paralela ao eixo do campo aplicado H_0 , tem-se que:

$$\hat{H}_z = - \sum_i \gamma_i \hbar \hat{I}_{zi} H_0 \quad , \quad \text{com} \quad (II.2)$$

γ_i representando o fator giromagnético do núcleo i ; $\hat{I}_{zi}$ a projeção do operador de spin nuclear sobre o eixo z e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Planck.

Então a energia será dada por:

$$E_z = - \sum_i \gamma_i \hbar m_i H_0 \quad (II.3)$$

onde m_i é o número quântico magnético do núcleo i .

Como $\Delta m_i = \pm 1$ (regras de seleção), quando um campo de radiofrequências $H_1 \cos(\omega_0 t)$ é aplicado perpendicularmente a H_0 , uma raia de absorção poderá ser observada se a condição de Larmor for satisfeita.

$\hat{H}_D$ é a interação dipolar magnética internuclear e é dada por:

$$\hat{H}_D = \sum_{i < j} \hat{H}_{ij} = \sum_{i < j} \frac{\hbar^2 \gamma_i^2 \gamma_j^2}{r_{ij}^3} \left| \frac{\hat{I}_i \hat{I}_j - 3(\hat{I}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{I}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right| , \quad (II.4)$$

com r_{ij} representando a distância entre os núcleos i e j . Esta interação, embora sempre presente nos sólidos, considera energias muito mais fracas que aquelas evidenciadas pelo efeito Zeeman. Entretanto ela provoca o alargamento da raia de absorção que assume a forma próxima à de uma gaussiana.

A largura e a forma exatas de uma raia de absorção não podem ser calculadas analiticamente. Van Vleck (1948), desenvolveu o método dos momentos, que permite relacionar o espectro de absorção às posições dos núcleos portadores de spin.

O segundo momento (M_2) deduzido da raia de ressonância, $f(H)$, é definido por:

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0)^2 f(H) dH, \quad (II.5)$$

com H_0 no centro de gravidade da raia.

A expressão teórica do segundo momento para cristais é dada por:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma_i^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{(1-3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} +$$

$$+ \frac{1}{3} \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_i \sum_k S_k (S_k+1) \gamma_k^2 \frac{(1-3 \cos^2 \theta_{ik})^2}{r_{ik}^6} \quad (II.6)$$

onde o primeiro termo corresponde às interações entre os átomos ressonantes e os átomos de mesma natureza (i, j) de spin I . O segundo refere-se às interações com os átomos portadores de spin de natureza diferente (k), de spin S_k . N é o número de átomos em posição independente na cela unitária, r_{ij} (r_{ik}) são as distâncias entre os átomos i e j (i e k) e θ_{ij} (θ_{ik}) os ângulos entre os vetores internucleares e H_0 .

No caso de amostras policristalinas ou de materiais amor

fos onde todas as orientações têm probabilidade idêntica, tomando-se a média sobre todas as orientações, tem-se que $\langle (1-3\cos^2\theta)^2 \rangle = 4/5$. Substituindo-se este valor na expressão geral obtida por Van Vleck para M_2 obtêm-se:

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma_i^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^6} +$$

$$+ \frac{4}{15} \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_k \gamma_k^2 S_k (S_k+1) \frac{1}{r_{ik}^6} \quad (\text{II.7})$$

$\hat{H}_Q$ representa a interação quadrupolar entre um núcleo de spin superior a $1/2$, possuindo um momento elétrico quadrupolar, eQ , e o gradiente de campo devido à distribuição não simétrica das cargas elétricas na vizinhança. $\hat{H}_Q$ é dado por:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sum_k \frac{\partial^2 V}{\partial k^2} (3I_k^2 - I^2) \quad , \quad (\text{II.8})$$

onde k representa os três eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico.

O espectro de absorção apresenta-se com $2I$ raías aproximadamente equidistantes. Este efeito será analisado com detalhes no Capítulo IV.

$\hat{H}_{I-S}$ traduz o efeito das interações magnéticas entre o momento magnético do núcleo e o dos elétrons livres ou localizados. Estas interações, também conhecidas como hiperfinas, provocam um deslocamento das raías de resso -

nância, devido ao campo magnético criado no núcleo pelos elétrons polarizados pelo campo Zeeman. Elas fornecem informações sobre a densidade eletrônica no núcleo ressonante, que pode ser proveniente dos elétrons s, permitindo o estudo de transferências eletrônicas.

Toda interação que atue diretamente sobre os spins com dependência temporal, introduz um mecanismo de relaxação que não pode ser incorporado ao hamiltoniano do sistema, e deve ser analisado a parte.

Considerando um sistema constituído por um conjunto de núcleos em interação. No equilíbrio térmico estes núcleos distribuir-se-ão, segundo a estatística de Boltzman, entre os $(2I+1)$ estados cuja degenerescência é levantada pelo campo H_0 . Se o equilíbrio térmico for destruído por um processo qualquer, devido aos grandes comprimentos de onda usados em RMN, a probabilidade de ocorrência espontânea é desprezível e o retorno ao equilíbrio efetuar-se-á por relaxação do sistema.

Assim, inicialmente o sistema de spins retorna ao equilíbrio térmico, atingindo uma distribuição de Boltzman caracterizada por uma temperatura T_S .

Para que haja conservação de energia no sistema, uma transição $|m\rangle \rightarrow |m+1\rangle$ estará associada a uma transição $|m'\rangle \rightarrow |m'+1\rangle$. Como este mecanismo depende apenas da força de interação entre spins, ele caracterizará um tempo de relaxação spin-spin (T_2), que será mais curto à medida que as interações forem mais fortes.

Entretanto, a temperatura do spin assim estabelecida não será obrigatoriamente a mesma daquela das vizinhanças, imposta pe -

las condições experimentais. Como a energia do sistema de spins é muito menor que a da redondeza, que será denominada rede, as interações entre os spins e a rede forçarão a equalização entre as temperaturas do spin e da rede. Este mecanismo é caracterizado por um tempo de relaxação spin-rede (T_1). É importante notar que neste processo as temperaturas igualam-se através de transições do tipo $|m\rangle \rightarrow |m+1\rangle$ ou $|m\rangle \rightarrow |m-1\rangle$, para que a energia total do sistema se conserve.

Na verdade T_1 e T_2 estão relacionados entre si, porque muitas interações atuam simultaneamente sobre o tempo de vida e a distribuição relativa dos níveis de energia. Então na relaxação a variação da largura de raia caracteriza-se por:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad , \quad (\text{II.9})$$

onde o primeiro termo provém das flutuações de energia e o segundo da relaxação spin-rede.

No caso de sólidos, T_2' é muito menor que T_1 , ou seja T_2 iguala-se a T_2' . Desta forma o alargamento provocado por outras causas que não a relaxação fica excluído. Ainda é importante dizer que certas interações atuam apenas sobre T_2 , como é o caso de forças aleatórias que modulam os níveis energéticos de spin, sem provocar transições entre estes níveis; desta forma tem-se sempre $T_2 \leq T_1$.

Os principais mecanismos de relaxação são:

- o acoplamento magnético por interação dipolar, no caso de núcleos de spin $1/2$. O espectro de frequência, $J(\omega)$, dos movimentos da rede (Slichter, 1978) inter- vem principalmente, nas densidades espectrais $J(0)$,

- $J(\omega_0)$ e $J(2\omega_0)$ para o tempo de relaxação spin-spin T_2 e unicamente para $J(\omega_0)$ e $J(2\omega_0)$ para o tempo de relaxação spin-rede T_1 . O acoplamento magnético por interação elétron núcleo (elétron localizado sobre um íon, impureza ou não, ou deslocalizado) que conduz à existência de um tempo de relaxação eletrônico T_{1e} . No caso de impurezas paramagnéticas, o tempo de relaxação T_{1e} torna-se preponderante a baixas temperaturas.
- a relaxação térmica por fônons, no caso de núcleos de spin $>1/2$ possuindo um momento de quadrupolo (isolantes e semicondutores). As vibrações da rede modulam o campo elétrico em torno do núcleo, o que induz transições entre os níveis de energia (relaxação quadrupolar).

II.2.1.2. Equipamento utilizado

O magnetismo nuclear manifesta-se essencialmente através do paramagnetismo dos spins nucleares, sendo que a suscetibilidade paramagnética nuclear é proporcional ao quadrado do momento nuclear elementar e é muito menor que a suscetibilidade eletrônica (fator de 10^{-6} a 10^{-8}).

Então apenas uma técnica de ressonância permite o estudo experimental deste magnetismo. Como a sensibilidade dos métodos eletromagnéticos de detecção é muito baixa porque as únicas energias atuantes são aquelas induzidas pelas transições, é necessário trabalhar com um número muito grande de momentos nucleares para que seja possível detectar esta ressonância. Em RMN detecta-se a passagem pela ressonância através da modificação produzida no dispositivo eletromagnético que induz a transição ressonante.

O equipamento básico em RMN é constituído de um imã que produz o campo H_0 para provocar a separação Zeeman dos níveis nucleares; um sintetizador que cria um campo de radio-frequências, H_1 , induzindo as transições entre os níveis Zeeman, quando a condição de ressonância, $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0$, é satisfeita; e de um sistema de detecção do sinal que constitui o espectrômetro propriamente dito (Bloembergen, 1961).

Neste trabalho, o campo magnético estático foi obtido através de um eletro-imã DRUSCH "EAR 24E", com alimentação máxima de 150A a 80V, e sua estabilização otimizada por meio de uma sonda Hall, colocada no seu interior. A homogeneidade do campo, no volume ocupado pela amostra, é assegurada pela geometria das peças polares e pela natureza do material constituinte (fator de não homogeneidade deste equipamento: $(\Delta H/H) = 10^{-5}$, para um volume de 10mm de diâmetro por 15mm de altura). Além disso, o imã possui um sistema de varredura: em campo magnético, $1G < H_0 < 10^4 G$, e em tempo entre 1 e 200 minutos.

O espectrômetro a onda contínua é mostrado esquematicamente na figura 4.

Figura 4 - Vista Esquemática de um Espectrômetro para Observação de Sinais em Regime Permanente.

O gerador de sinais HEWLETT-PACKARD fornece frequências num intervalo de 0,5 a 500MHz e alimenta a bobina emissora, que gera o campo $H_1 \cos(\omega t + \psi)$, perpendicular a H_0 . A bobina receptora, ortogonal à bobina emissora e ao campo H_0 , detecta a absorção de energia na amostra durante a ressonância. Como a tensão induzida na bobina receptora é muito fraca, da mesma ordem de grandeza que o ruído inerente ao sistema, é preciso selecionar o sinal. Isto é feito modulando-se o campo H_0 , com um campo senoidal, $H_m \sin(\omega_m t)$, de baixa intensidade. Esta técnica de detecção "syncro" permite que a cada instante, seja obtida a derivada do sinal de absorção. Nestas condições amplifica-se o sinal periódico de ressonância, sem a amplificação do ruído de fundo. A amplitude do campo de modulação, H_m , deve ser muito menor que a largura da raia ($H_m < \Delta H/4$) para evitar toda e qualquer deformação do sinal. Ao equipamento está acoplado um dispositivo de resfriamento e aquecimento da amostra, permitindo o estudo do alargamento de raia, entre 150 e 500K. Para obter-se altas temperaturas, um jato de ar atravessa uma resistência e atinge a amostra aquecendo-a. A temperatura é controlada pela tensão de alimentação da resistência, para uma dada pressão de ar. Para a obtenção de baixa temperatura, o jato de ar (ou nitrogênio) atravessa uma serpentina de cobre, imersa em um reservatório de nitrogênio líquido, e é então enviado sobre a amostra. O controle da temperatura neste caso é função apenas da pressão de gás que banha a amostra.

Outro tipo de aparelho utilizado é o espectrômetro de pulsos (espectrômetro BRUKER SXP 3-100 MHz) cujo esquema é mostrado na figura 5.

Figura 5 - Esquema de um Espectrômetro para Observação em Regime Transitório.

O campo oscilante de radio-frequências, H_1 , é produzido numa bobina, por uma série de pulsos, em intervalos de tempo constantes (pulsos retangulares). Os pulsos podem ser coerentes, se suas fases são bem definidas, ou incoerentes, se as fases estão aleatoriamente distribuídas. O gerador de pulsos deve permitir a regulação ou bloqueio de uma fase, de tal forma que pulsos subsequentes tenham a mesma fase. Na técnica de pulsos coerentes o campo de radio-frequência oscila continuamente e compete à base de tempo bloquear ou não, nos instantes escolhidos, o amplificador de potências que produz H_1 .

Pode-se utilizar tanto bobinas únicas quanto bobinas cruzadas, desde que, a proteção do receptor durante a emissão e a do emissor durante a recepção, estejam asseguradas.

As duas técnicas, em regime contínuo ou transitório, são complementares e são teoricamente correspondentes através da transformada de Fourier.

Na figura 6 pode ser visto que para uma excitação contínua do pulso, ω , corresponde uma resposta $g(\omega)$ centrada em ω_0 , cuja largura de raia é da ordem de $1/T_2$. O equivalente, por transformada de Fourier é a resposta livre $g(t)$.

Figura 6 - Transformada de Fourier relacionando os regimes de ressonância contínua e transitória.

Diferentes sequências de pulso podem ser utilizadas para a medida dos tempos de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1). Neste estudo a sequência de pulsos utilizada foi π - τ - $\pi/2$, que está resumida no esquema mostrado na figura 7.

Inicialmente um pulso de duração $t_\pi = \pi/(\gamma H_1)$, inverte M_0 ao longo do eixo z . Durante uma duração τ observa-se o crescimento da imantação segundo a equação:

$$M_z = M_0 (1 - 2 e^{-t/T_1}) \quad (\text{II.10})$$

A imantação M_z , inicialmente negativa, anula-se e então tende ao seu valor assintótico M_0 . Outro pulso, de $\pi/2$, no final do tempo τ leva M_0 ao longo do eixo y e induz um sinal detectável.

Figura 7 - Esquema Explicativo para a Sequência de Pul -
sos $\pi - \tau - \pi/2$

A figura 8 mostra que, no tempo τ_0 , no final do qual a i
mantação anula-se, vale:

$$\tau_0 = T_1 \log 2 \quad \rightarrow \quad T_1 = 1,44 \tau_0$$

II.2.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Teoricamente a RMN e a RPE estão fundamentadas sobre uma
mesma base, de modo a poder-se afirmar que a mesma teoria é válida
para ambas as técnicas, considerando-se para RMN o magnetismo nu -
clear e para RPE o paramagnetismo eletrônico. Desta forma, a separaç

Figura 8 - Curva da Imantação em Função do Tempo.

ção dos níveis energéticos, obtido por efeito Zeeman nuclear ou eletrônico, representada esquematicamente por

obedece às seguintes regras de seleção:

$$\cdot \quad \Delta m_i = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_s = 0 \quad \text{em RMN}$$

$$\cdot\cdot \quad \Delta m_s = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_i = 0 \quad \text{em RPE}$$

e a energia $E = h\nu$ é dada por:

$$h\nu = g_N \beta_N H, \quad g_N \text{ sendo o fator giromagnético nuclear}$$

que varia de núcleo para núcleo e β_N o magneton nuclear,

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = 5,05 \times 10^{-14} \text{ erg/G} \quad \text{em RMN}$$

$$h\nu = g_e \beta_e H, \quad g_e = 2,0023 \text{ para o elétron livre e}$$

$$\beta_e \text{ o magneton eletrônico, } \beta_e = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg/G em RPE.}$$

No caso de sólidos o fator g vai diferir de g_e devido ao acoplamento spin-órbita, mas experimentalmente pode ser deduzido a partir de medidas de ν e H . Entretanto g depende da orientação do campo magnético externo em relação ao campo elétrico cristalino, sendo uma grandeza tensorial que se reflete na simetria da raia de absorção. Então:

$$g^2 = g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_z^2 \cos^2 \theta \quad (\text{II.11})$$

onde x, y e z são as direções principais do tensor g , ortorrômbico, (não axial) e θ e ϕ os ângulos, conforme a figura 9.

Figura 9 - Sistema de Eixos Principais do tensor g

Se o tensor g tem simetria axial, então $g_x = g_y \neq g_z$. Tomando-se

$$g_x = g_y = g_{\perp} \text{ e } g_z = g_{\parallel} \quad ,$$

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (\text{II.12})$$

onde os valores $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ correspondem aos valores das componentes de g nas direções das componentes paralela ($H_{\parallel}$) e perpendicular ($H_{\perp}$) do campo H .

No caso de vidros a RPE aplica-se ao estudo de íons para magnéticos (impureza ou não), evidenciando através do valor de g e da forma da raia de absorção a simetria do sítio (Dance, 1981).

O equipamento de RPE utilizado é um espectrômetro BRUKER ER 200 tt, trabalhando em banda X numa cavidade TE 102. A frequência é medida por um HEWLETT PACKARD 5342A; o campo magnético pilota do por uma sonda Hall é calibrado a partir da posição $g=2,0036$ (sinal do radical orgânico DPPH) e medido pelo gaussiômetro à ressonância magnética nuclear BRUKER BNM 20. As medidas a baixa temperatura são efetuadas num criostato com regulação da OXFORD INSTRUMENTS.

II.2.3. Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia vibracional permite o estudo dos modos de vibração dos arranjos poliatômicos (moléculas, íons complexos, sólidos moleculares ou iônicos), fornecendo informações sobre a estrutura e a força de ligação que une os átomos entre si. A exploração das propriedades de simetria das moléculas e dos cristais é feita utilizando-se a teoria de grupos que é um método poderoso na análise dos espectros de vibração. Evidentemente estas propriedades não estão presentes nos sólidos não cristalinos e a exploração dos resultados é muito mais delicada. Entretanto as espectroscopias in-

fra-vermelho e Raman fornecem "dados estruturais" a curta distância para sólidos não cristalinos, através de uma análise qualitativa dos espectros (Couzi, 1981).

Os vidros assemelham-se as vezes com os líquidos outras com cristais. Como os líquidos, os vidros são desordenados; entre - tanto, se nos líquidos a desordem posicional e orientacional das mo_léculas é de natureza dinâmica, nos vidros ela é essencialmente es- tática.

Como nos cristais, os grupos atômicos que constituem o vidro interagem fortemente e conseqüentemente as vibrações não se - rão independentes.

A simetria translacional, característica dos cristais , faz com que somente os modos de vibração da rede pertencentes à pri_{me}ira zona de Brillouin ($K=0$) sejam ativos em infra-vermelho e Raman. No caso de vidros esta simetria desaparece e não se pode mais definir uma cela unitária; o vidro deve ser visto como uma cela gi- gante. Nestas condições os espectros dos vidros não são mais carac- terísticos dos modos de vibração em $K=0$, mas refletem uma distribui_{ção} de frequências de todos os estados vibracionais, acrescida de fatores de acoplamento com a onda incidente.

Almeida e Mackenzie, 1983, mostraram que o deslocamento dos picos de absorção em função da frequência de vibração está for- temente correlacionado ao número de coordenação do cátion. Uma dimi_{nui}ção na frequência de vibração significa um aumento no número de coordenação, porque a força de ligação diminui, o que enfraquece as constantes de força. Ainda, se há um aumento no grau de formação de pontes entre os poliedros de coordenação, com o número de coordena- ção central mantido constante, há um aumento na frequênci_a de vibra_{ção} devido ao aumento da ordem de ligação tanto no esqueleto quanto nas ligações terminais.

Infelizmente, para as amostras estudadas, não foi obtida resposta em espectroscopia Raman, porém, foram analisados os espectros de transmissão infra-vermelho coletados no espectrômetro de duplo feixe PERKIN-ELMER PE983 entre 180 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 3 cm^{-1} .

CAPÍTULO III

SISTEMAS VÍTREOS

III.1. INTRODUÇÃO

As fases vítreas dos sistemas apresentados neste trabalho foram estudadas utilizando-se as técnicas de: RMN, RPE, balança magnética, raios-X e infra-vermelho.

Inicialmente são discutidas as fases pertencentes aos sistemas binários e, posteriormente então comparadas às fases dos sistemas quaternários.

III.2. O SISTEMA $\text{Li}_x \text{Th}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$

As amostras das fases vítreas do sistema $\text{Li}_x \text{Th}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$ com $0,54 \leq x \leq 0,80$ apresentam-se sob a forma de lamelas transparentes e incolores.

A hidrólise e as propriedades térmicas estudadas por Sun e col., 1986, mostraram que as amostras são estáveis a temperatura ambiente e também em solução aquosa a 293K. As temperaturas de vitrificação (T_G) e de cristalização (T_C) são dadas na Tabela IV, bem como os valores obtidos para a energia de ativação medida por método de impedância complexa.

III.2.1. Controle das amostras

O estado não cristalino das amostras foi verificado através de diagramas de difração de raios-X (Klug e Alexander, 1974) pela técnica de Debye-Scherrer utilizando goniômetro horizontal.

TABELA IV - Temperaturas de vitrificação (T_G) e de cristalização (T_C) e energias de ativação (ΔE_σ) medidas por condutividade para as amostras do sistema $\text{Li}_x \text{Th}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$

amostra	x	composição	T_G (K)	T_C (K)	ΔE_σ (ev)
1	0,80	$\text{Li}_{0,80} \text{Th}_{0,20} \text{F}_{1,60}$	485	496	0,528
2	0,75	$\text{Li}_{0,75} \text{Th}_{0,25} \text{F}_{1,75}$	500	512	0,540
3	0,70	$\text{Li}_{0,70} \text{Th}_{0,30} \text{F}_{1,90}$	514	529	0,550
4	0,65	$\text{Li}_{0,65} \text{Th}_{0,35} \text{F}_{2,05}$	507	529	0,567
5	0,60	$\text{Li}_{0,60} \text{Th}_{0,40} \text{F}_{2,20}$	504	518	0,590
6	0,54	$\text{Li}_{0,54} \text{Th}_{0,46} \text{F}_{2,38}$	500	521	0,570

As amostras foram analisadas por ressonância paramagnética eletrônica e mostraram a presença de pequenas quantidades (da ordem de 10 ppm) de impurezas paramagnéticas (Mn^{+2} , Cu^{+2}) em algumas composições.

A suscetibilidade magnética por grama, χ_g , medida a 294K, na balança de Faraday exibiu, para as mesmas amostras um fraco paramagnetismo, enquanto que as outras amostras são diamagnéticas. Estes resultados estão apresentados na Tabela V.

III.2.2. Aplicação de Ressonância Magnética Nuclear Contínua

Medidas de RMN contínua de ^7Li e ^{19}F foram feitas num intervalo de temperatura entre 170 e 450 K para todas as amostras a -

TABELA V - Propriedades Magnéticas dos Vidros do Sistema $\text{Li}_x \text{Th}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$

amostra	composição	suscetibilidade magnética por grama $\chi_g \cdot 10^6$ (cgs)	comportamento magnético
1	$\text{Li}_{0,80} \text{Th}_{0,20} \text{F}_{1,60}$	-0,1140	diamagnética
2	$\text{Li}_{0,75} \text{Th}_{0,25} \text{F}_{1,75}$	0,1213	paramagnética
3	$\text{Li}_{0,70} \text{Th}_{0,30} \text{F}_{1,90}$	-0,0411	diamagnética
4	$\text{Li}_{0,65} \text{Th}_{0,35} \text{F}_{2,05}$	0,1028	paramagnética
5	$\text{Li}_{0,60} \text{Th}_{0,40} \text{F}_{2,20}$	-0,0853	diamagnética
6	$\text{Li}_{0,54} \text{Th}_{0,46} \text{F}_{2,38}$	0,2524	paramagnética

presentadas no item a do primeiro Capítulo. A frequência de 30MHz u tilizada permite obter, sob as mesmas condições, sinais de absorção do fluor ($\tilde{\nu}$ 7500G) e do lítio ($\tilde{\nu}$ 18150 G). A boa relação sinal/ruído possibilitou a utilização de fracos campos de modulação, de tal forma que as correções nos dados podem ser consideradas desprezíveis.

Dos espectros de ressonância, três tipos de informação foram coletados e analisados:

- a superfície da curva de absorção, integrada; que é proporcional ao número de núcleos ressonantes. No caso de recobrimento parcial de duas curvas, correspondendo a núcleos móveis e não móveis, a desconvolução permite avaliar cada contribuição.

- a dependência da largura de raia do fluor e do lítio

com a temperatura.

- o segundo momento experimental, eventualmente corrigido pelo fator de modulação.

O tratamento computacional dos dados coletados avalia o segundo momento experimental ($M_2 \text{ exp}$) a partir de:

$$M_2 \text{ exp} = \frac{\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} h^3 g'(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} g'(h) dh} \quad (\text{III.1})$$

onde h é o desvio algébrico em G, do campo ressonante H_0 e $g'(h)$ a derivada do sinal coletado.

III.2.2.1. Ressonância do Lítio

A evolução térmica do sinal de ressonância do ^7Li mostra, para todas as composições, um mesmo comportamento. A figura 10 mostra, para todas as amostras, vários espectros coletados para temperaturas crescentes distintas. Durante a coleta dos espectros foram efetuadas medidas na amplificação do sinal registrado (entre 20 e 46 dB) e no campo de modulação aplicado (entre 5 e 0,2 G), modificações estas que foram consideradas nos cálculos efetuados.

Não foi detectado efeito quadrupolar; apenas um estreitamento contínuo das curvas de absorção em função do aumento de temperatura. A evolução das larguras de raia para todas as amostras é dada na figura 11, sendo constante a baixa temperatura (rede rígida) e decrescendo a partir da temperatura $T_{A_{Li}}$ (K). As temperaturas $T_{A_{Li}}$ e os valores da largura de raia na rede rígida $(\Delta H_{pp}^R)_{Li}$ são dados na Tabela VI.

Figura 10 - Evolução térmica do sinal de ressonância do ^7Li para as amostras do sistema $\text{Li}_x \text{Th}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$.

amostra nº 4

amostra nº 5

amostra nº 6

Figura 10 - Continuação

Figura 11 - Evolução da largura de raia, ΔH_{pp} (G), em função da temperatura , $1/T$ (K^{-1}) para as amostras do sistema $Li_x Th_{1-x} F_{4-3x}$.

TABELA VI - Temperaturas de início de movimento do ${}^7\text{Li}$, $T_{A_{\text{Li}}}$ (K), e de transição, T_R (K); largura da rede rígida do ${}^7\text{Li}$, ΔH_{pp}^R (G); energias de ativação, ΔE_{Li}^1 (eV) acima de T_R e ΔE_{Li}^2 (eV), abaixo de T_R e coeficientes de difusão do ${}^7\text{Li}$ a 400K, D_{400} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

amostra	composição	$T_{A_{\text{Li}}}$ (K)	T_R (K)	$(\Delta H_{pp}^R)_{\text{Li}}$ (G)	ΔE_{Li}^1 (eV)	ΔE_{Li}^2 (eV)	$D_{400} \times 10^{11}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
1	$\text{Li}_{0,80}\text{Th}_{0,20}\text{F}_{1,60}$	231	256	8,2	0,19	0,37	5,785
2	$\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$	239	276	7,0	0,18	0,22	2,399
3	$\text{Li}_{0,70}\text{Th}_{0,30}\text{F}_{1,90}$	231	280	6,6	0,13	0,23	1,640
4	$\text{Li}_{0,65}\text{Th}_{0,35}\text{F}_{2,05}$	231	290	6,3	0,12	0,21	1,099
5	$\text{Li}_{0,60}\text{Th}_{0,40}\text{F}_{2,20}$	225	261	6,2	0,11	0,33	0,927
6	$\text{Li}_{0,54}\text{Th}_{0,46}\text{F}_{2,38}$	223	263	5,5	0,11	0,26	0,873

O estreitamento da largura de raia inicia-se quando a frequência de salto ν_s é da ordem de $(\Delta\nu_{pp}^R)_{Li}$, que é o valor correspondente a $(\Delta H_{pp}^R)_{Li}$ expresso em Hz.

A variação térmica da frequência de salto ν_s pode ser deduzida a partir de $(\Delta\nu_{pp}^R)_{Li}$ pois:

$$\nu_s = \frac{\alpha \Delta\nu_{pp}}{\text{tg}\left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta\nu_{pp}}{\Delta\nu_{pp}^R}\right)^2\right]} \quad (\text{III.2})$$

sendo a constante α , que caracteriza a forma da raia, tomada igual a 1 para uma raia aproximadamente Gaussiana a baixa temperatura. Ainda ν_s depende exponencialmente da inversa da temperatura do seguinte modo:

$$\nu_s = \nu_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (\text{III.3})$$

Desta forma a energia de ativação referente à mobilidade do lítio (ΔE_{Li}) nas amostras pode ser calculada a partir da curva de $\ln \nu_s$ em função de T^{-1} . Neste intervalo de temperaturas o movimento do fluor não afeta o movimento de estreitamento das raia do lítio.

Na figura 12 apresenta-se a curva de $\ln \nu_s$ em função de T^{-1} e pode-se ver que para todas as amostras existem duas regiões lineares, separadas por uma inflexão à temperatura, T_R . Assim duas energias de ativação (dadas pela inclinação da curva) podem ser calculadas para duas retas: ΔE_{Li}^1 , para temperaturas superiores a T_R e ΔE_{Li}^2 para temperaturas inferiores a T_R . Estes valores foram agrupados na Tabela VI.

Figura 12- Evolução do logarítmo neperiano da frequência de salto do ^7Li , $\ln \nu_s$ (Hz) em função do inverso da temperatura.

III. 22.2. Ressonância do Fluor

A evolução térmica do sinal de ressonância do ^{19}F , para todas as amostras, é apresentada na figura 13. A baixa temperatura a penas uma raia larga pode ser observada. Para altas temperaturas, superiores a T_{A_F} (K), uma raia estreita, caracterizando a mobilidade de parte dos átomos de fluor aparece (T_{A_F} são dadas na Tabela VII) e cresce em detrimento da raia larga. O estreitamento máximo não pode ser atingido, até a máxima temperatura experimental T_{B_F} , limitada a 423K devido à proximidade de T_C .

III.2.3. Ressonância Magnética Nuclear Pulsante do Lítio

Medidas de relaxação foram feitas para o núcleo ^7Li no espectrômetro a regime transitório, a 35MHz, no intervalo de temperatura de 293 a 450K. Para a determinação do tempo de relaxação longitudinal, T_1 , foi utilizada a sequência de pulsos clássica $\pi-\tau-\pi/2$.

A evolução térmica de T_1 para as amostras é apresentada na figura 14 em escala semilogarítmica. Os valores para a energia de ativação, calculados a partir destas curvas, variam entre 0,08 e 0,13eV e concordam com aqueles obtidos por RMN contínua, no mesmo intervalo de temperatura, ou seja, superiores a T_R . Entretanto, a presença de impurezas paramagnéticas em algumas amostras, induz no processo de relaxação uma contribuição dificilmente calculável, devido à concentração não determinada de centros paramagnéticos. Por isso os valores determinados, a partir do movimento de estreitamento das raias, serão retidos para a discussão.

amostra nº 1

amostra nº 2

amostra nº 3

Figura 13 - Evolução térmica do sinal de ressonância do ^{19}F para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$.

amostra nº 4

amostra nº 5

amostra nº 6

Figura 13. -- Continuação

Figura 14- Evolução térmica do tempo de relaxação spin-rede, $10^3/T_1(\text{ms}^{-1})$, para as amostras do sistema $\text{Li}_x \text{Th}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$.

III.2.4. Espectroscopia de Infravermelho

As amostras foram pulverizadas e pastilhadas em polietileno (30mg de polietileno/3mg de vidro) para a coleta dos espectros de transmissão no infravermelho.

A figura 15 mostra os espectros obtidos para todas as amostras. Estes espectros apresentam um pico principal cuja frequência varia com a composição dos vidros entre 380 e 410 cm^{-1} .

Há uma forte correlação entre o aumento do número de coordenação e a diminuição da frequência de vibração. Almeida e Mackenzie, 1983 (b) mostraram que a coordenação dos átomos de tório no ThF_4 cristalino é 8. No caso da amostra cristalina Li_3ThF_7 (ver capítulo

Figura 15 -Evolução da frequência de vibração no infra -
vermelho, $\nu_{\text{Th-F}}(\text{cm}^{-1})$ com a composição, para as
amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$.

IV) o átomo de tório assume coordenação 9 e a frequência de vibração principal encontra-se em 390 cm^{-1} .

III.2.5. Discussão do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$

III.2.5.1. Mobilidade do Lítio

O contínuo estreitamento da raia de ressonância do lítio indica que todos os íons Li^+ são móveis, a partir da temperatura $T_{A_{\text{Li}}}$ ($\approx -40^\circ\text{C}$). Entretanto, existem dois comportamentos distintos, separados pela temperatura de transição T_R . Para temperaturas superiores a T_R a energia de ativação do lítio é duas ou três vezes maior que para temperaturas inferiores (Tabela VI).

Este resultado, embora surpreendente, pode ser atribuído à dissociação de pares iônicos em Li^+ e F^- . Este mecanismo, para os vidros, requer uma energia menor que aquela necessária no caso de um cristal iônico, a qual deve ser adicionada à energia intrínseca de mobilidade.

Todos os íons lítio são liberados na temperatura T_R e acima desta temperatura sua condutividade requer apenas a energia de ativação, ΔE_{Li}^1 . Um certo grau de cristalização foi observado nas amostras 1 e 5, o que pode explicar a dispersão e os altos valores de ΔE_{Li}^2 encontrados para estas composições.

ΔE_{Li}^1 está relacionado ao processo de difusão, e decresce com a concentração de lítio nas amostras (Tabela VI). Os coeficientes de difusão, D , foram calculados a partir da equação de difusão isotrópica (Bowman e col., 1977):

$$D = \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{6} v_s \quad (\text{III.4})$$

onde $\langle \lambda^2 \rangle$ é o valor quadrático médio da distância entre dois saltos de Li^+ . O valor de λ ($3\text{\AA}$) foi obtido das distâncias Li-Li no cristal Li_3ThF_7 (Capítulo IV). Um valor significativo para D foi calculado a 400K e chamado D_{400} . Sua variação com a composição, dada na figura 16 mostra um crescimento constante, em relação à concentração de lítio nas amostras, tornando-se drástico para a composição nº 1, a mais rica em lítio.

* difusão na amostra policristalina Li_3ThF_7 (capítulo IV)

Figura 16 - Variação do coeficiente de difusão de Li^+ a 400K, D_{400} , em função da concentração de lítio nas amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$.

III.2.5.2. Mobilidade do Fluor

Como mostrado na figura 13, apenas uma fração, f , de fluor é móvel. Esta fração aumenta com a temperatura, podendo ser determinada a cada temperatura, a partir da razão entre as superfícies integradas das raías de ressonância estreita e larga do fluor.

A figura 17 mostra a variação de $f = m/(m+s)$, (s e m referindo-se respectivamente ao número de núcleos de fluor estáticos e móveis) para todas as amostras. Os valores de f a T_{BF} , N_{mF} (número de íons fluor móveis para um número total de cátions igual a 1) são dados na Tabela IV. Somente uma pequena parte de íons F^- é móvel, mesmo a alta temperatura. Para as amostras de 2 a 6 esta proporção varia entre 12 e 13%. Para a amostra 1 esta proporção chega a 25%.

A composição vítrea $Li_{0,75}Th_{0,25}F_{1,75}$ parece constituir o contorno do domínio vítreo. Deve-se ter em mente que ela corresponde também à fase cristalina Li_3ThF_7 . Para esta composição aproximadamente 1/7 íons fluor são móveis. Para as composições com menores concentrações de lítio (3 a 6) o número de fluor móvel é quase constante, isto é, menor que 1/7 de fluor por fórmula é móvel. Este resultado pode ser resumido pela relação:

Por outro lado, para a composição mais rica em lítio, $Li_{0,80}Th_{0,20}F_{1,60}$, o número de F^- móveis cresce rapidamente e alcança a aproximadamente o dobro da quantidade precedente. Este resultado parece estar relacionado com a evolução da coordenação do Th, que aumenta juntamente com o aumento de concentração de lítio nas amostras. Isto significa que a força de ligação Th-F diminui e, consequentemente, que o número de íons F^- móveis aumenta com o aumento da concen -

Figura 17- Variação da fração de íons F^- móveis em função da temperatura para as amostras do sistema $Li_xTh_{1-x}F_{4-3x}$.

tração de lítio.

Outro resultado interessante é o aumento da razão de íons F^- móveis, f , com a temperatura, que envolve vários níveis de energia nos vidros requerendo uma otimização dos resultados obtidos, que fornecem apenas valores médios para a energia de ativação.

Assim foi investigada a distribuição das energias de ativação, usando um modelo similar ao proposto anteriormente por Bray e col., (1983) para vidros de cloroborato de lítio.

TABELA VII - Temperatura de início de movimento do ^{19}F , T_{A_F} (K); temperatura experimental máxima, T_{B_F} (K); proporção de F^- móveis, $f(\%)$; número de F^- móveis, N_{mF} ; energias de ativação limites ΔE_A e ΔE_B (eV) no domínio de distribuição; largura $\Delta E_B - \Delta E_A$ (eV) e centro $(\Delta E_A + \Delta E_B)/2$ (eV) do domínio de distribuição.

amostra	composição	T_{A_F} (K)	T_{B_F} (K)	$f(\%)$	N_{mF}	ΔE_A (eV)	ΔE_B (eV)	$\Delta E_B - \Delta E_A$ (eV)	$(\Delta E_A + \Delta E_B)/2$ (eV)
1	$\text{Li}_{0,80}\text{Th}_{0,20}\text{F}_{1,60}$	289	420	25,5	0,41	0,19	0,34	0,15	0,265
2	$\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$	287	414	15,5	0,27	0,12	0,25	0,13	0,185
3	$\text{Li}_{0,70}\text{Th}_{0,30}\text{F}_{1,90}$	293	417	13,5	0,26	0,10	0,21	0,11	0,155
4	$\text{Li}_{0,65}\text{Th}_{0,35}\text{F}_{2,05}$	278	415	12,0	0,25	0,12	0,22	0,10	0,170
5	$\text{Li}_{0,60}\text{Th}_{0,40}\text{F}_{2,20}$	279	420	12,5	0,21	0,10	0,21	0,11	0,155
6	$\text{Li}_{0,54}\text{Th}_{0,46}\text{F}_{2,38}$	281	435	11,0	0,25	0,09	0,20	0,11	0,145

Seja τ o tempo de permanência do fluor num dado sítio; τ é ativado termicamente na forma: $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$. Desta forma, para cada valor de τ existe um valor de ΔE .

Uma distribuição contínua das energias de ativação, ΔE , estendendo-se de ΔE_A a ΔE_B ($\Delta E_A < \Delta E_B$) leva a uma distribuição contínua, $G(\tau)$, dos tempos de permanência estendendo-se de τ_A a τ_B onde $\tau_A = \tau_0 \exp(\Delta E_A/kT)$ e $\tau_B = \tau_0 \exp(\Delta E_B/kT)$. Como τ_A e τ_B dependem da temperatura, a largura da distribuição também dependerá.

A baixa temperatura apenas a largura da rede rígida, ΔH_{pp}^R , é obtida e o tempo de permanência será longo. Com o aumento da temperatura τ diminui até atingir um valor da ordem de $(\Delta H_{pp}^R)^{-1}$, que é quando acontece o movimento de estreitamento. Este tempo de permanência crítico é denominado τ^* e neste intervalo existirão núcleos para os quais $\tau > \tau^*$ e outros com $\tau < \tau^*$ que contribuirão, respectivamente, para a raia de ressonância larga e para a raia estreitada pelo movimento (figura 18).

A dependência da fração de íons móveis, f , com a temperatura é determinada pela variação da distribuição dos tempos de permanência com relação a τ^* , cujo valor independe da temperatura. Para $T < T_A$ todos os valores de τ possíveis excedem τ^* , de tal forma que $f=0$. Para $T > T_B$ todos os valores de τ serão menores que τ^* e

Figura 18 - Variação do tempo de permanência em função da temperatura.

$f=1$. Portanto no domínio $T_A \leq T \leq T_B$, f está entre 0 e 1 e é dada por:

$$f = \frac{\int_{\tau_A}^{\tau^*} G(\tau) d\tau}{\int_{\tau_A}^{\tau_B} G(\tau) d\tau} \quad (\text{III. 6})$$

onde $G(\tau)$ é a função de distribuição dos tempos de permanência.

Esta função $G(\tau)$ deve ser escolhida e os resultados obtidos comparados aos dados experimentais. Distribuições simples, do tipo $G(\tau) = C \tau^n$ (C =constante) podem ser testadas e são interessantes pois, se um valor fixo for atribuído a n , apenas um parâmetro precisará ser ajustado.

Usando-se as condições limites, à temperatura T_A , $\tau^* = \tau_A$ e à T_B , $\tau^* = \tau_B$, como T_A e T_B podem ser determinados, é necessário apenas tomar um limite da distribuição de energia de ativação e então calcular o outro limite.

Uma primeira aproximação para o limite inferior das energias de ativação é dado pela derivada da variação térmica das frequências de salto do fluor, ν_{SF} . Além disso pode-se tomar para T_B a temperatura experimental máxima, considerando-se que, embora o estreitamento máximo não tenha sido atingido, o modelo seja válido porque tomou-se o valor experimental máximo para f a esta temperatura.

O melhor ajuste de $f(T)$ aos dados experimentais foi obtido a partir de $G(\tau) = C$ (isto é, $n=0$ em $G(\tau) = C\tau^n$). Substituindo $G(\tau)$, por C na equação de f obtém-se, após integração:

$$f = \frac{\exp(\Delta E_A/kT_A) - \exp(\Delta E_A/kT)}{\exp(\Delta E_B/kT) - \exp(\Delta E_A/kT)} \quad (\text{III. 7})$$

que é a expressão básica para a programação dos cálculos efetuados.

O programa utilizado é listado no Apêndice I.

Os valores de ΔE_A , ΔE_B , da largura da distribuição $\Delta E_B - \Delta E_A$ e do centro do intervalo de distribuição $\frac{\Delta E_A + \Delta E_B}{2}$ são dados na Tabela VII.

Assim, a interpretação estrutural proposta para as amostras vítreas do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ é que a vizinhança do Th é a proximadamente mantida e o seu número de coordenação varia entre 8,5 e 9,5 concordando com a razão entre o número de núcleos de fluor estáticos e móveis.

III.3. O Sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$

As amostras das fases vítreas do sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ com $0,50 \leq x \leq 0,80$, apresentam-se sob a forma de lamelas verdes, semi-transparentes.

Assim como as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$, elas foram estudadas por Sun e col., (1986), que determinaram T_G , T_C e a energia de ativação por condutividade. Estes valores estão agrupados na Tabela VIII.

TABELA VIII - Temperaturas de vitrificação, T_G (K) e cristalização, T_C (K) e energias de ativação, ΔE_G (eV) medida por condutividade para as amostras do sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$.

amostra	x	composição	T_G (K)	T_C (K)	ΔE_G (eV)
1	0,80	$\text{Li}_{0,80}\text{U}_{0,20}\text{F}_{1,60}$	473	499	0,46
2	0,70	$\text{Li}_{0,70}\text{U}_{0,30}\text{F}_{1,90}$	469	490	0,54
3	0,60	$\text{Li}_{0,60}\text{U}_{0,40}\text{F}_{2,20}$	479	495	0,55
4	0,50	$\text{Li}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{F}_{2,50}$	452	485	0,61

III.3.1. Balança Magnética e Ressonância Paramagnética Eletrônica

A análise do comportamento magnético das fases deste sistema, apresentadas no item b do primeiro Capítulo foi efetuada para a verificação da possível presença de impurezas.

As medidas foram feitas na balança de Faraday (Michel , 1966), a temperatura ambiente e os valores obtidos para a suscetibilidade magnética por grama, χ_g , variam entre $9,72 \times 10^{-6}$ e $11,15 \times 10^{-6}$, caracterizando a natureza paramagnética das amostras.

A suscetibilidade magnética por mol de urânio (χ_A), calculada considerando-se a massa molecular $M=7x+238(1-x)+19(4-3x)$ na expressão: $\chi_A = \chi_g M/(1-x)$, permite determinar o momento magnético, em unidades de magneton de Bohr, $\mu = 2,83(\chi_A \text{ T})^{1/2}$ (Mabs and Marhin , 1973) para uma dada temperatura.

A Tabela IX agrupa os valores obtidos para cada amostra , mostrando o paramagnetismo inerente à natureza do átomo de urânio .

Uma pequena variação em χ_g foi verificada em função da variação do campo magnético aplicado, evidenciando a presença de pequena quantidade de impurezas de natureza ferromagnética. Entretanto acreditou-se desnecessário um estudo de suscetibilidade magnética em função da temperatura devido aos resultados obtidos por ressonância paramagnética eletrônica.

O estudo por RPE mostra que a quantidade de impureza ferromagnética é muito pequena, aparecendo com maior nitidez quando o espectro de ressonância é registrado na temperatura do hélio líquido.

A figura 19 mostra os espectros de RPE obtidos a temperatura ambiente para todas as amostras, enquanto que na figura 20 pode-se comparar os espectros registrados para a composição

TABELA IX - Comportamento magnético para as amostras do sistema $\text{Li}_x \text{U}_{1-x} \text{F}_{4-3x}$

amostra	composição	suscetibilidade magnética por grama $\chi_g \times 10^6$ (cgs)	suscetibilidade magnética por mol $\chi_A \times 10^6$ (cgs)	momento magnético (magneton de Bohr)	comportamento magnético
1	$\text{Li}_{0,80} \text{U}_{0,20} \text{F}_{1,60}$	9,7210	4063	3,09	paramagnética
2	$\text{Li}_{0,70} \text{U}_{0,30} \text{F}_{1,90}$	11,1457	4358	3,20	paramagnética
3	$\text{Li}_{0,60} \text{U}_{0,40} \text{F}_{2,20}$	10,2556	3620	2,92	paramagnética
4	$\text{Li}_{0,50} \text{U}_{0,50} \text{F}_{2,50}$	10,4331	3620	2,92	paramagnética

Figura 19- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica para as amostras do sistema $Li_x U_{1-x} F_{4-3x}$ à temperatura ambiente.

Figura 20 -Espectros de ressonância paramagnética eletrônica para a amostra n° 4.

$Li_{0,50}U_{0,50}F_{0,50}$ a temperatura ambiente e do hélio líquido.

$\text{Li}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{F}_{2,50}$ à temperatura ambiente e à temperatura do hélio líquido.

Os valores medidos para o fator giromagnético, g , a partir destes espectros é invariável ($g=2,22$), tanto considerando -se a amostra $\text{Li}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{F}_{1,6}$ à temperatura ambiente quanto para o $\text{Li}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{F}_{2,5}$ à temperatura do He líquido, enfatizando apenas a presença de pequena quantidade de impureza de ferro.

Note-se que as amostras com maior concentração de LiF permitem a observação desta impureza mesmo a temperatura ambiente.

Uma explicação para este fenômeno pode estar relacionada ao processo de preparação, onde as esferas compressoras usadas na técnica de "quenching" são constituídas de ferro.

Os difratogramas-X obtidos por técnica de Debye-Scherrer utilizando um goniômetro horizontal confirmaram o estado não cristalino das amostras.

III.3.2. Análise Vibracional

As composições vítreas do sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ foram submetidas a análise por transmissão de infra-vermelho, à temperatura ambiente. As amostras foram pulverizadas e pastilhadas em polietileno na proporção: 30mg de polietileno/3mg de amostra.

Os espectros obtidos são mostrados na figura 21., que acopla também o espectro para a amostra de UF_4 cristalino.

O espectro de UF_4 mostra um pico principal situado em torno de 400cm^{-1} , caracterizando a coordenação 8, bem conhecida para o átomo de urânio nesta estrutura.

Por outro lado, Brunton (1966) determinou a estrutura cristalina do LiUF_5 , mostrando que o átomo de urânio, nesta estrutura, está coordenado a 9 átomos de fluor.

Figura 21 - Evolução da frequência de vibração no infra - vermelho, ν_{U-F} (cm⁻¹) com a composição para as amostras do sistema $Li_xU_{1-x}F_{4-3x}$.

Nos espectros coletados para as composições vítreas observa-se que a frequência principal de vibração oscila em torno de 400cm^{-1} , evidenciando para os vidros uma coordenação 8, como no caso do UF_4 cristalino, mesmo para a composição vítrea $\text{Li}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{F}_{2,5}$, correspondente à fórmula LiUF_5 , em cujo cristal o urânio assume coordenação 9.

III.3.3. RMN e a Contribuição dos Íons Paramagnéticos

Phua e col., (1983), mostraram que a presença de íons paramagnéticos, mesmo em quantidades muito pequenas, as vezes consideradas como insignificantes, afeta as medidas de T_1 em magnitude, em sua dependência com a frequência e com a temperatura, estendendo-se às medidas de T_2 e portanto aos parâmetros derivados, ou seja, estrutura local e difusão.

Day e col., (1965) e Guzzle and Mahendroo (1966) mostraram a importância do papel desempenhado pelos íons de impurezas paramagnéticas na relaxação do spin nuclear, em isolantes a baixa temperatura. Qualquer excesso energético no sistema de spins nucleares difunde-se, através do processo de troca de spins nucleares mútua, em direção a íons de impureza de momentos magnéticos eletrônicos maiores, onde a relaxação ocorre pelo acoplamento dipolar direto ou pela interação hiperfina transferida. Estes efeitos, de relaxação induzida por impureza, ocorrem também em altas temperaturas, quando o movimento de translação dos íons que contêm núcleos ressonantes aumenta.

No caso das fases que contêm o íon paramagnético U^{+4} , como as do sistema $\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ a ressonância magnética nuclear contínua do ^{19}F e do ^7Li é difícil e até mesmo impossível de ser observada. Ao campo efetivo H_0 junta-se um campo dipolar, proporcional ao

campo aplicado, e um campo hiperfino relativamente forte. Nestas condições observa-se uma forte deformação da raia de ressonância, que alarga-se consideravelmente, deformando-se, tornando aleatória a observação do espectro e sua interpretação muito difícil. A presença de um componente ferromagnético nestes produtos acrescenta ainda, um campo suplementar variável com o campo aplicado, o que explica a não observação de sinal de ressonância.

O fenômeno de relaxação observado por RMN pulsada é dominado pela relaxação eletrônica, devido à interação com os elétrons do urânio e apresenta um comportamento térmico pouco ativado, que a alta temperatura, mascara o fenômeno de relaxação pelo movimento.

III.4. O Sistema $\text{Li}_x\text{Zr}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Th}_\gamma\text{F}_{4-3x-2\beta}$, ($\alpha+\beta+\gamma=1-x$)

A fórmula geral $\text{Li}_x\text{Zr}_\alpha\text{Ba}_\beta\text{Th}_\gamma\text{F}_{4-3x-2\beta}$ pode ser aplicada aos sistemas binários discutidos e aos ternários e quaternários estudados por Senegãs e col., 1986, cujos resultados foram cedidos, com concordância dos autores, para apresentação neste parágrafo, no intuito de enriquecer a discussão das propriedades inerentes destes vidros e que foram determinantes na sugestão deste trabalho.

A variação da condutividade em função da temperatura para os vidros estudados, permitiu o cálculo das suas respectivas energias de ativação, cujos valores são apresentados na Tabela X, juntamente com as diversas composições e os valores das temperaturas de vitrificação, T_G (K), e de cristalização, T_C (K).

O estudo por RMN das amostras mostrou que o lítio é o principal responsável pela condutividade, nas amostras onde a concentração de LiF é maior. O estudo destes sistemas foi efetuado de forma análoga à utilizada neste trabalho. Os principais resultados foram concentrados em tabelas, para permitir maior clareza na expo-

TABELA X - Temperaturas de vitrificação, T_G (K), e cristalização, T_C (K) e energia de ativação, ΔE_G (eV), por condutividade.

amostra	composição	T_G (K)	T_C (K)	ΔE_G (ev)
1	$Li_{0,60}Ba_{0,10}Th_{0,30}F_{2,00}$	553	613	0,58
2	$Li_{0,60}Zr_{0,10}Ba_{0,10}Th_{0,20}F_{2,00}$	515	569	0,58
3	$Li_{0,60}Zr_{0,20}Ba_{0,10}Th_{0,10}F_{2,00}$	493	536	0,54
4	$Li_{0,45}Zr_{0,30}Ba_{0,15}Th_{0,10}F_{2,35}$	505	570	0,67
5	$Li_{0,25}Zr_{0,40}Ba_{0,25}Th_{0,10}F_{2,75}$	525	638	0,85
6	$Li_{0,20}Zr_{0,50}Ba_{0,20}Th_{0,10}F_{3,00}$	528	621	0,91
7	$Li_{0,20}Zr_{0,60}Ba_{0,15}Th_{0,05}F_{3,10}$	535	621	0,90
8	$Li_{0,575}Ba_{0,3375}Th_{0,0875}F_{3,325}$	573	673	0,78

sição e comparação com aqueles obtidos no caso dos sistemas binários.

A Tabela XI mostra as temperaturas t_A (K) representativas do início de afinamento da rede rígida, a largura da raia na rede rígida para os núcleos ^7Li e ^{19}F , bem como os valores obtidos para as energias de ativação por métodos distintos, utilizando-se a mesma notação anterior.

Na Tabela XII são apresentados os valores da fração de íon F^- móveis a temperatura $T_{B_F} = 448\text{K}$ (temperatura experimental final).

Neste sistema verifica-se que dois grupos de vidros são distinguíveis: o primeiro contendo as amostras numeradas de 1 a 4, caracterizadas por uma alta concentração de Li^+ , e cuja performance elétrica é melhor que a obtida para a amostra número 8, a única sem lítio; o segundo grupo, amostras 5, 6 e 7, de baixa concentração de Li^+ e condutividade elétrica tão fraca quanto para a composição 8.

Uma característica do primeiro grupo é que os valores obtidos para as temperaturas de afinamento da rede rígida ($T_{A_{\text{Li}}}$) e energia de ativação (ΔE_{Li}) são menores que os respectivos valores T_{A_F} e ΔE_F , mostrando que os íons Li^+ são os principais portadores. No segundo grupo este comportamento reverte-se ($T_{A_{\text{Li}}}$ e ΔE_{Li} são maiores que T_{A_F} e ΔE_F), evidenciando maior mobilidade dos íons F^- .

É importante notar ainda que a quantidade de fluor móvel aumenta, regular e rapidamente com a concentração de íons Ba^{+2} nas amostras, mostrando a influência do bário como íon modificador.

TABELA XI - Temperaturas de início de movimento do ${}^7\text{Li}$, $T_{A_{\text{Li}}}$ (K) e do ${}^{19}\text{F}$, $T_{A_{\text{F}}}$ (K); largura da rede rígida do ${}^7\text{Li}$, $(\Delta H_{\text{pp}}^{\text{R}})_{\text{Li}}$ (G) e do ${}^{19}\text{F}$, $(\Delta H_{\text{pp}}^{\text{R}})_{\text{F}}$ (G); energias de ativação do movimento de lítio, ΔE_{Li} (eV) e do fluor, ΔE_{F} (eV) calculados a partir da frequência de salto; limites do domínio de distribuição ΔE_{A} e ΔE_{B} ; largura $(\Delta E_{\text{B}} - \Delta E_{\text{A}})$ e centro $(\Delta E_{\text{A}} + \Delta E_{\text{B}})/2$ do domínio de distribuição de energia.

amostra	$T_{A_{\text{Li}}}$ (K)	$T_{A_{\text{F}}}$ (K)	$(\Delta H_{\text{pp}}^{\text{R}})_{\text{Li}}$ (G)	$(\Delta H_{\text{pp}}^{\text{R}})_{\text{F}}$ (G)	ΔE_{Li} (eV)	ΔE_{F} (eV)	ΔE_{A} (eV)	ΔE_{B} (eV)	$(\Delta E_{\text{B}} - \Delta E_{\text{A}})$ (eV)	$(\Delta E_{\text{A}} + \Delta E_{\text{B}})/2$ (eV)
1	255	353	7,9	9,5	0,17	0,21	0,21	0,34	0,13	0,275
2	250	323	7,8	9,5	0,13	0,15	0,15	0,25	0,10	0,200
3	258	293	7,6	9,7	0,15	0,18	0,15	0,28	0,13	0,215
4	258	297	7,0	9,4	0,16	0,17	0,15	0,27	0,12	0,210
5	285	273	6,5	9,5	0,16	0,10	0,09	0,20	0,11	0,145
6	303	293	6,0	9,7	0,22	0,13	0,10	0,22	0,12	0,160
7	307	288	6,5	9,8	0,19	0,10	0,07	0,19	0,12	0,130
8	-	273	-	9,3	-	0,15	0,09	0,18	0,09	0,135

III.5. ATUAÇÃO DOS DIFERENTES ÍONS

A variação das propriedades de transporte em função da temperatura nos sistemas binários estudados trazem como consequência duas influências complementares: o tamanho do poliedro $[MF_n]$ e o caráter ionocovalente da ligação M-F.

Sendo o raio catiônico do Zr^{+4} ($0,98\text{\AA}$) menor que os do Th^{+4} ($1,19\text{\AA}$) e do U^{+4} ($1,14\text{\AA}$), e, considerando que o número de coordenação médio dos cátions aumenta com o raio, o empacotamento deve ser mais fácil entre os poliedros $[ThF_n]$ e $[UF_n]$ que entre os poliedros $[ZrF_n]$, estudados por Poulan e Lucas, 1978.

Por outro lado, como a coordenação aumenta do Zr para o U, a carga do poliedro também aumenta (em módulo). Para assegurar a neutralidade global do vidro a eletronegatividade do cátion deve aumentar (para equilibrar a carga) facilitando a ionização do lítio o que permite compreender a maior mobilidade do Li^+ .

Nestes sistemas, as propriedades de transporte parecem resultar, essencialmente, da proporção de Li^+ . Quando x aumenta, a condutividade aumenta e a energia de ativação diminui em função da concentração de lítio.

As melhores performances condutoras foram obtidas para composições próximas ao limite superior do domínio vítreo. Este fenômeno pode ser devido ao aumento na repulsão Li^+-Li^+ ou à forte competição entre as ligações $Li-MF_n$, que tornam o Li^+ mais móvel.

Lecoq and Poulain, 1980, mostraram que a incorporação de fluoretos alcalinos em vidros ternários permite ao Li^+ atuar como cátion formador do retículo (quando em baixa concentração e coordenação tetraédrica) ou como cátion modificador (coordenação octaédrica e alta concentração).

Nos sistemas binários $Li_x M_{1-x} F_{4-3x}$, $M = Th$ e U , fica eviden-

ciada a atuação do Li^+ como cátion modificador do retículo, sendo os formadores, o Th^{+4} e o U^{+4} .

No sistema quaternário, Li^+ atua como cátion modificador nas amostras onde a concentração de lítio é mais elevada, ou seja nas amostras onde as propriedades de transporte independem da mobilidade do F^- (amostras 1,2,3 e 4). Nas outras amostras (5,6 e 7) a evolução das propriedades de transporte está fortemente relacionada ao aumento da razão Li/F (0 a 0,06), resultando na fixação dos F^- pelos Li^+ .

Nas amostras 5,6,7 e 8, ainda, as propriedades de transporte dependem da concentração de Ba^{+2} , pois a razão entre o número de F^- móvel e a concentração de bário ($N_{\text{mF}}/\text{Ba}^{+2}$) aumenta linearmente. Desta forma fica evidenciada a atuação do Ba^{+2} como cátion modificador do retículo.

TABELA XII - Valores para a fração de fluor móveis, f a $T_{\text{BF}} = 448\text{K}$, o número de fluor móveis N_{mF} por cátion e da razão entre o número de fluor móveis e a concentração de Ba^{+2} .

amostra	f	N_{mF}	$N_{\text{mF}}/\text{Ba}^{+2}$
1	0,112	0,224	-
2	0,260	0,520	-
3	0,220	0,440	-
4	0,270	0,635	-
5	0,220	0,605	2,42
6	0,145	0,435	2,17
7	0,082	0,254	1,69
8	0,330	1,097	3,25

CAPÍTULO IV

FASE CRISTALINA Li_3ThF_7

IV.1. INTRODUÇÃO

O interesse particular no estudo da fase cristalina Li_3ThF_7 encontra-se no fato de que a razão molar LiF/ThF_4 nesta composição é na fase vítrea $\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$ é a mesma, sugerindo uma comparação direta entre algumas propriedades do sólido cristalino e não cristalino.

Por difração de raios-X pode-se determinar a estrutura da fase cristalina; por RMN, a sua estrutura local. Por outro lado, a difração de raios-X, para a fase não cristalina, mostra apenas um difratograma difuso, resultante da interação entre os primeiros vizinhos, enquanto que técnicas espectroscópicas podem fornecer informações sobre a disposição local de certos íons.

IV.2. DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

IV.2.1. Obtenção e Controle da Amostra

A fase cristalina Li_3ThF_7 foi obtida a partir da fase vítrea de mesma composição por fusão seguida de resfriamento lento.

Os monocristais, de hábito cristalino prismático, apresentavam dois aspectos distintos: uns incolores e semi-transparentes, outros escurecidos e opacos. Os cristais foram separados pela coloração com o auxílio de um microscópio.

As amostras foram então pulverizadas e analisadas separadamente por difração de raios-X por policristais, utilizando uma câma-

ra de Guinier (Azaroff, 1974).

A indexação dos difratogramas obtidos, idênticos para ambas as amostras, é compatível com a obtida por Harris e col., 1959, indicando que os monocristais cristalizam-se no sistema tetragonal com parâmetros $a=6,206\text{\AA}$, $c=6,470\text{\AA}$. A análise das extinções sistemáticas confirmou a existência de dois grupos espaciais possíveis, com $Z=2$ unidades de fórmula por cela unitária: $P4/n$ e $P4/nmm$.

Uma possível explicação para a coloração diferente de parte das amostras fica por conta dos efeitos de aderência na superfície, ficando entretanto claro que existe apenas uma fase.

Cousson e col., 1977, estudando monocristais por técnicas de Weissenberg de difração de raios-X afirmaram que, após muitas horas de exposição, o filme revela manchas de difração correspondentes às reflexões proibidas nos grupos espaciais propostos e sugeriram o grupo espacial $P4/ncc$, com o parâmetro c e o número de moléculas por cela unitária dobrados.

As medidas de densidade para as amostras foi feita utilizando o método do picnômetro (International Tables, 1974) e o valor obtido $d_{\text{obs}} = 4,73(3)\text{g/cm}^3$.

Como o Th absorve intensamente a radiação-X, para este estudo foi selecionado um monocristal semi-transparente, grande, que foi submetido a um tratamento especial para obter uma forma esférica. O equipamento utilizado para a obtenção de esferas foi construído por Lariucci e Santarini, 1986, e consiste no acoplamento de dois cilindros concêntricos, sendo que a amostra, colocada entre eles, é banhada por um fluxo de ar comprimido, movimentando-se e desgastando-se devido ao material abrasivo que constitui as paredes e a base.

IV.2.2. Coleta e Redução de Dados de Difração

Os dados de intensidade de difração de raios-X pela amostra cristalina esférica ($R = 0,0125\text{cm}$) foram coletados utilizando-se o difratômetro automático CAD4 "Enraf Nonius".

A partir do posicionamento angular e posterior refinamento de 25 vetores do espaço recíproco, a seguinte cela unitária referente a um cristal pertencente ao sistema tetragonal, foi obtida:

$$a = 6,200(1)\text{\AA} \quad ; \quad c = 12,937(2)\text{\AA}$$

$$V = 497,301(2)\text{\AA}^3$$

$$d_{\text{calc}} = 4,784 \text{ g/cm}^3$$

$$Z = 4 \text{ moléculas/cela unitária}$$

Grupo espacial: $P4/ncc$

As intensidades dos feixes difratados foram medidas em modo Zig-Zag (CAD4-1977), $0 \leq \theta \leq 45^\circ$, com os índices das reflexões variando tais que: $0 \leq h \leq 12$; $0 \leq k \leq 12$; $0 \leq l \leq 25$. Foram coletadas 2373 reflexões, usando radiação MoK_α , monocromatizada por cristal de grafite. Após a aplicação do critério de aceitação $I > 3\sigma(I)$ foram retidas 972 reflexões, consideradas como observadas.

A redução dos dados de intensidade do feixe difratado a módulo dos fatores de estrutura foi realizada pela aplicação das correções aos fatores de Lorentz, polarização (Buerger, 1967) e absorção, a qual foi efetuada usando o programa SAC.2XE, 1982, que calcula este fator de correção a partir do raio da amostra esférica ($R = 0,0125\text{cm}$) e do coeficiente de absorção ($\mu = 267,93\text{cm}^{-1}$) aplicando a a cada reflexão. Os coeficientes de transmissão máxima, mínima e média obtidos foram: 5,78 ; 1,59 e 3,77 respectivamente.

IV.2.3. Resolução e refinamento da estrutura

A estrutura foi resolvida pelo método de Patterson, 1934. A função de Patterson, calculada utilizando todas as reflexões observadas, permitiu localizar o átomo de tório e um dos átomos de fluor, ambos ocupando sítios 4c ($1/4;1/4;z$) considerando-se o grupo espacial $P4/ncc$ com origem sobre o centro de inversão.

A introdução das coordenadas obtidas para o Th ($1/4;1/4;0,189$) e o F1 ($1/4;1/4;0,372$) no cálculo dos fatores de estrutura resultou em um índice de discordância $R=0,1503$ após o refinamento por mínimos quadrados (Rollet, 1965) do fator de escala e dos parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos.

A transformação do fator de temperatura do tório em parâmetro de vibração térmica anisotrópico permitiu que os outros átomos de fluor fossem encontrados a partir do cálculo de sínteses de Fourier-diferença. O átomo F2 ocupa o sítio 16g ($x;y;z$) e F3 o sítio $8f(\bar{x};x;1/4)$.

O refinamento prosseguiu, sendo refinados os parâmetros posicionais e de vibração térmica, isotrópico para os átomos de fluor, e anisotrópico para o Th. Após a convergência ($R=0,0964$) os fatores de temperatura dos átomos de fluor foram transformados em fatores de vibração térmica anisotrópicos. O refinamento convergiu para $R=0,0492$.

Neste estágio novas sínteses sucessivas de Fourier-diferença permitiram localizar os átomos de lítio, que ocupam desordenadamente os sítios 16g e 8f.

Esta desordem fica evidente no refinamento, onde os fatores de vibração térmica isotrópicos e os fatores de ocupação são refinados alternadamente. Este procedimento, após convergência ($R=0,0351$), evidencia uma desordem na proporção de 1:3 entre os lítios no sítio 8f e 16g, respectivamente.

A análise de variância neste estágio mostrou que o sistema de pesos unitário deveria ser abandonado, e passou-se a utilizar o esquema de pesos (Sheldrick, 1976):

$$W = \frac{k}{\sigma(F)^2 + cF^2} \quad (\text{IV.1})$$

onde k e c são parâmetros ajustáveis.

Paralelamente foi utilizado o refinamento do tamanho do cristal e de extinção. Os átomos de lítio foram mantidos com parâmetro vibracional isotrópico.

No final do refinamento os valores obtidos para os índices de discordância foram: $R=0,0203$ e $R_w=0,0227$, onde R_w considera $K=0,2305$ e $c=0,00198$ para o esquema de pesos acima.

IV.2.4. Resultados e Discussão da Estrutura

Os fatores de estrutura observados e calculados estão listados no Apêndice II.

Na Tabela XIII encontram-se os parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos para todos os átomos, e de ocupação para os átomos de lítio, enquanto que os parâmetros de vibração térmica anisotrópicos estão listados na Tabela XIV.

A estrutura cristalina do Li_3ThF_7 é formada por camadas de poliedros de tório $[\text{ThF}_9]$. Estes poliedros, de 9 vértices e 13 faces podem ser descritos pela associação de uma pirâmide a um anti-prisma. A figura 22 mostra uma projeção da evolução destes poliedros, com os átomos identificados. Na figura 23 pode-se ver a sua evolução segundo o eixo cristalográfico c , tornando evidente o número de coordenação 9 para o tório nesta estrutura.

TABELA XIII - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos para todos os átomos, e de ocupação para os átomos de lítio, com respectivos desvios padrão.

Átomo	x/a	y/b	z/c	B _{iso} (Å ²)	Fator de Ocupação
Th	0,2500 (0)	0,2500 (0)	0,1899 (0)	0,487 (6)	
F1	0,2500 (0)	0,2500 (0)	0,3715 (4)	1,2 (1)	
F2	0,1620 (6)	-0,0382 (6)	0,0760 (2)	1,30 (8)	
F3	0,9347 (7)	0,0651 (7)	0,2500 (0)	1,39 (9)	
Li1	-0,037 (3)	0,175 (3)	0,408 (1)	5,3 (3)	0,559 (3)
Li2	-0,70 (1)	1,70 (1)	0,2500 (0)	7,1 (4)	0,197 (3)

TABELA XIV - Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos com seus respectivos desvios padrão.

Átomo	u ₁₁ (Å ²)	u ₂₂ (Å ²)	u ₃₃ (Å ²)	u ₂₃ (Å ²)	u ₁₃ (Å ²)	u ₁₂ (Å ²)
Th	0,0069 (1)	0,0069 (1)	0,0047 (1)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)
F1	0,018 (2)	0,018 (2)	0,011 (2)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)
F2	0,019 (1)	0,021 (2)	0,010 (1)	-0,004 (1)	0,004 (1)	-0,004 (1)
F3	0,015 (1)	0,015 (1)	0,022 (2)	0,004 (6)	-0,004 (6)	-0,005 (2)

As distâncias entre o centro do poliedro de coordenação (átomo de tório) e os vértices (átomos de fluor) são:

$d_{Th-F1}=2,362(5)\text{\AA}; \quad d_{Th-F2}=2,371(6)\text{\AA}; \quad d_{Th-F3}=2,399(4)\text{\AA}.$

Utilizando estas distâncias foram efetuados cálculos de valência de ligação (Brown e Shanon, 1973). Os valores obtidos para a valência de ligação sobre o tório ($\Sigma s= 3,91 \text{ uv}$) e a valência de ligação teórica ($s_{teor}= 3,88 \text{ uv}$) são compatíveis com a coordenação 9 do tório. A distorção do poliedro é 20,9.

Figura 22 - Projeção dos poliedros $\{\text{ThF}_9\}$, com os átomos identificados; (A) no plano ab , (B) no plano ac .

Figura 23 - Projeção estereoscópica, do encadeamento de poliedros $\{\text{ThF}_9\}$, segundo o eixo cristalográfico a .

As distâncias e ângulos entre os átomos de fluor nos poliedros $\{\text{ThF}_9\}$ estão mostradas na Tabela XV.

TABELA XV - Distâncias e ângulos entre os átomos de fluor no poliedro $\{ThF_9\}$ com respectivos desvios padrão.

Átomo			Distância (Å)		Ângulo (°)
A	B	C	AB	BC	ABC
F3	F1	F3	2,753(5)	2,753(5)	71,03(9)
F2	F2	F2	2,651(7)	2,651(5)	90,00(0)
F2	F2	F3	2,651(7)	2,725(5)	63,31(3)
F2	F3	F3	2,725(5)	3,199(2)	62,18(7)
F1	F3	F3	2,753(5)	3,199(2)	54,48(8)
F2	F3	F2	2,823(4)	2,823(4)	56,80(4)
F2	F3	F3	2,823(4)	3,199(2)	56,08(6)
F3	F3	F3	3,199(2)	3,199(2)	90,00(0)

Os átomos de lítio situam-se entre as camadas poliédricas , sendo os responsáveis pela coesão da estrutura (figura 24). Devido à desordem ocupacional do lítio nesta estrutura (fatores de ocupação para o Li1 0,559 e para o Li2 0,197)os poliedros de coordenação do lítio superpõem-se, impedindo que seja determinado seu número de coordenação exato. Os fatores de temperatura elevados que foram obtidos são coerentes com esta desordem, pois os átomos de lítio parecem deslocar-se em planos paralelos aos eixos cristalográficos a e b, interceptando c nas coordenadas fracionárias (z) aproximadamente 0, 1/4, 1/2 e 3/4.

A tentativa de retornar ao grupo espacial P4/nmm (sub-grupo de P4/ncc), proposta por Harris e col., 1959, levaria necessariamente a uma desordem dos átomos de fluor, F2 e F3, que passariam a ocupar sítios de menor simetria com fator de ocupação 1/2.

A evolução dos poliedros em torno dos átomos de tório e lítio, segundo a direção cristalográfica a é mostrada na figura 25, e

as distâncias e ângulos entre todos os átomos , com respectivos desvios padrão, são dados na Tabela XVI.

Figura 24 - Projeção estereoscópica dos poliedros de coordenação do Th e Li segundo o eixo cristalográfico a.

Figura 25 - Projeção estereoscópica dos poliedros de coordenação do Th e Li segundo o eixo cristalográfico c.

TABELA XVI - Distâncias e ângulos interatômicos para todos os átomos, com os respectivos desvios padrão.

ÁTOMO			DISTÂNCIA(Å)		ÂNGULO(°)
A	B	C	AB	BC	ABC
F1	Th	F2	2,362(5)	2,371(6)	128,02(7)
* F1	Th	F3	2,362(5)	2,399(4)	70,76(8)
F2	Th	F2	2,371(6)	2,371(6)	103,96(6)
F2	Th	F3	2,371(6)	2,399(4)	138,62(7)
* F3	Th	F3	2,399(4)	2,399(4)	83,77(5)
Th	F1	Li1	2,362(5)	1,899(3)	104,40(4)
* Th	F1	Li2	2,362(5)	3,262(8)	60,75(7)
Li1	F1	Li1	1,899(3)	1,899(3)	151,20(8)
* Li1	F1	Li2	1,899(3)	3,217(7)	155,58(5)
* Li2	F1	Li2	3,217(7)	3,217(7)	121,51(8)
Th	F2	Li1	2,371(6)	2,060(4)	92,29(6)
* Th	F2	Li2	2,371(6)	2,476(9)	73,94(3)
Li1	F2	Li1	2,060(4)	2,151(4)	163,64(5)
* Th	F3	Th	2,399(4)	2,399(3)	152,47(4)
* Th	F3	Li1	2,399(4)	2,162(5)	95,45(6)
* Th	F3	Li2	2,399(4)	1,679(3)	117,92(3)
* Li1	F3	Li1	2,162(5)	2,162(5)	160,90(5)
* Li1	F3	Li2	2,162(5)	1,679(3)	85,00(6)
* Li2	F3	Li2	2,324(8)	1,679(3)	164,87(5)
F1	Li1	F2	1,899(3)	1,951(4)	100,11(6)
* F1	Li1	F3	1,899(3)	2,151(3)	93,36(4)
F2	Li1	F2	2,175(4)	1,951(5)	85,78(7)
* F2	Li1	F3	2,060(6)	1,951(5)	90,27(6)
* F3	Li1	F3	2,162(5)	2,162(5)	0,00(0)
* F1	Li2	F3	3,217(7)	1,679(3)	143,13(9)
* F2	Li2	F3	2,476(9)	1,679(3)	107,70(7)
* F3	Li2	F3	1,679(3)	1,679(3)	149,74(6)

* átomos em unidades assimétricas distintas

PRINCIPAIS DISTÂNCIAS CÁTION-CÁTION

átomos	distâncias(Å)
Th Th	4,661(2)
Th Li1	3,203 ± 3,379
Th Li2	2,916
Li1 Li1	2,601 ± 3,254
Li1 Li2	2,408 ± 3,427
Li2 Li2	2,619 ± 3,427

IV.3. ESTUDO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

IV.3.1. Ressonância do ^{19}F

A ressonância do fluor foi observada entre 296 e 393K e os espectros obtidos em função da temperatura são mostrados na figura 26.

Figura 26 - Evolução do sinal de ressonância do ^{19}F com a temperatura para Li_3ThF_7 policristalina.

Pode-se observar que, contrariamente às composições vítreas estudadas anteriormente, nenhuma evolução térmica da raia de absorção foi evidenciada. Este resultado, considerando-se a largura da raia observada, 17KHz (4,2G), indica que as frequências de salto do fluor são inferiores a este valor, ou sejam um tempo de permanência em um dado sítio superior a 60 μs .

IV.3.2. Ressonância do ^7Li

A evolução da raia de ressonância do lítio entre 273 e 473K é mostrada na figura 27. Constata-se, a 273K, a presença de uma raia de largura pico a pico 4,9G (8KHz), cuja forma afasta-se visivelmente de uma gaussiana. Esta raia estreita-se com a elevação da temperatura e, a partir de aproximadamente 333K, dois satélites simétricos em relação à raia central aparecem nitidamente.

Figura 27 - Evolução do sinal de ressonância do ^7Li com a temperatura para Li_3ThF_7 policristalina.

Estes satélites são característicos de um efeito quadrupolar de primeira ordem do núcleo ^7Li . A separação entre eles, ν_m é da ordem de 19KHz, diminuindo com o aumento da temperatura até 17KHz a 467K. Os satélites da raia central estreitam-se continuamente até a temperatura limite deste estudo, enquanto que a largura da raia central atinge 0,2G, que é da mesma ordem de grandeza das inomogeneidades de campo.

O afinamento das raias, como no caso dos vidros, é interpretado pela mobilidade do lítio no Li_3ThF_7 . O não aparecimento dos satélites abaixo de 333K pode ser explicado, por um lado, por um mascaramento pela largura dipolar da raia central, e por outro lado, pela extensão em frequência devido à superposição possível da separação quadrupolar proveniente de dois sítios não equivalentes do lítio.

Embora não tenha sido possível observar a largura da raia de ressonância experimental para a rede rígida do lítio, estimou-se a energia de ativação devida aos movimentos do lítio a partir da evolução térmica da largura da raia central, e o valor obtido é de 0,15(3) eV (1,7(3)KJ).

IV.4. DETERMINAÇÃO DOS GRADIENTES DE CAMPO ELÉTRICO

O aparecimento de um espectro quadrupolar do lítio e o afinamento das raias deste espectro com o aumento da temperatura explica-se supondo uma troca de íons Li^+ entre sítios não equivalentes fazendo uma média entre os gradientes de campo elétrico a que cada núcleo individual de lítio está submetido.

A partir dos dados estruturais do Li_3ThF_7 é possível calcular os componentes principais do tensor gradiente de campo elétrico (Apêndice III) para cada um dos sítios do lítio e assim es-

tudar o processo de difusão dos íons Li^+ . Estes cálculos foram efetuados com o auxílio do programa EFG (Pannetier, 1978).

Devido a natureza fortemente iônica deste fluoreto, é razoável utilizar-se um modelo de cargas pontuais. A carga do lítio foi tomada igual a +1, mas para traduzir um certo grau de covalência possível para a ligação Th-F, os cálculos foram efetuados para valores da carga do Th entre +4 e +2,5, com a carga do fluor variando respectivamente entre -1 e -0,79, obedecendo a relação $\text{Li}_3^+\text{Th}^{+q}\text{F}_7^{-q'}$ com $q'=(q+3)/7$. Isto permitiu apreciar a evolução dos gradientes em função da natureza desta ligação.

A força de interação quadrupolar (Crettez e col., 1985) é dada por

$$v_Q = \frac{3 e Q}{2I(I-1)h} v_{zz} \quad (\text{IV.2})$$

onde Q é o momento quadrupolar do núcleo e V_{zz} a componente principal do tensor gradiente de campo elétrico. Para o ^7Li ($I=3/2$),

$$v_Q = 2 \frac{eQ}{h} v_{zz} \quad (\text{IV.3})$$

No caso de pôs, entretanto, o espectro de um núcleo tal qual o ^7Li permite apenas a medida de v_m , $v_m = v_Q(1-\eta)$, onde η é o fator de assimetria definido por:

$$\eta = \frac{|\bar{V}_{xx} - \bar{V}_{yy}|}{|\bar{V}_{zz}|} \quad , \quad (\text{IV.4})$$

onde, convencionalmente, toma-se, no tensor gradiente de campo eletrostático, as componentes $|\bar{V}_{zz}| \geq |\bar{V}_{yy}| \geq |\bar{V}_{xx}|$, limitando os valores de η , tais que $0 \leq \eta \leq 1$.

Na estrutura cristalina do Li_3ThF_7 , os 12 átomos de lítio ocupam dois tipos de sítio distintos; 9 átomos de lítio (Li1) repartem-se nos sítios 16g, caracterizados por um fator de assimetria η não nulo enquanto que os outros 3 átomos (Li2) localizam-se nos sítios 8f, caracterizado por um fator de assimetria $\eta=0$. A Tabela XVII agrupa estes resultados.

A separação entre os satélites, observada, $\nu_m=19\text{KHz}$ a 333K pode ser atribuída ao lítio $\text{Li1}(\eta \neq 0)$ ou ao lítio $\text{Li2}(\eta=0)$.

Na primeira hipótese, a interação quadrupolar ν_{Q1} , a qual estão submetidos os lítios Li1 , varia de 56 a 240KHz conforme a carga atribuída ao tório (entre +4 e +2,5). A interação ν_{Q2} , a que se submetem os lítios Li2 , é calculada pela relação ν_{Q2}/ν_{Q1} que iguala-se à relação V_{zz2}/V_{zz1} entre as componentes do tensor EFG na direção z, relativas aos lítios Li1 e Li2 (conforme a equação (IV.4)). Esta interação, varia conforme a carga do tório entre 6,2 e 45KHz.

Na segunda hipótese, a interação quadrupolar ν_{Q2} , a que se submetem os lítio Li2 , é constante e vale 19KHz pois $\eta=0$, enquanto ν_{Q1} , à qual estão submetidos os lítio Li1 , varia com a carga do tório, entre 173 e 100KHz e o produto $\nu_{Q1}(1-\eta)$ entre 58 e 8KHz.

Cônstata-se pois, que para uma carga formal plausível do Th próxima de +3, a separação quadrupolar dos lítios Li1 e Li2 são relativamente próximas nas duas hipóteses. A evolução térmica do espectro de ressonância e a difusão do lítio podem ser interpretadas qualquer que seja a hipótese retida.

IV.5. PROCESSO DE DIFUSÃO DO LÍTIO

A baixa temperatura, até aproximadamente 273K, os átomos

TABELA XVII - Eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico, fator de assimetria, constantes de acoplamento e separação quadrupolar para os átomos de lítio Li1 e Li2 na fase cristalina Li_3ThF_7 .

átomo	posições atômicas			carga do tório	eixos principais do tensor EFG			fator de assimetria	Hipótese 1		Hipótese 2	
									constante de acoplamento quadrupolar	separação quadrupolar teórica	constante de acoplamento quadrupolar	separação quadrupolar teórica
	x	y	z	q^+	V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}	η	ν_Q (KHz)	$\nu_Q(1-\eta)$ (KHz)	ν_Q (KHz)	$\nu_Q(1-\eta)$ (KHz)
Li1 (16g)	-0,0372	0,1748	0,4077	4,0	0,1378	0,6775	-0,8152	0,662	56	19	173	58
				3,5	0,1000	0,6667	-0,7667	0,739	73	19	146	38
				3,0	0,0629	0,6559	-0,7188	0,825	108	19	119	21
				2,5	0,0265	0,6452	-0,6717	0,921	240	19	100	8
Li2 (8f)	-0,6978	0,6978	0,2500	4,0	0,0448	0,0448	-0,0897	0,0	6,2	6,2	19	19
				3,5	0,0511	0,0511	-0,1022	0,0	9,7	9,7	19	19
				3,0	0,0574	0,0574	-0,1148	0,0	17	17	19	19
				2,5	0,0637	0,0637	-0,1273	0,0	45	45	19	19

de lítio estão fixos, ou seja, sua frequência de salto é inferior a 8KHz. Os espectros obtidos mostram a raia dipolar central do ^7Li e a superposição da separação quadrupolar (certamente ν_Q entre 15 e 25KHz) impede a observação dos satélites correspondentes.

Acima de 273K a difusão dos lítio, superior a 8KHz, afina a raia dipolar e os movimentos locais são mantidos entre os sítios de Li1 (≈ 9 lítios repartem 16 sítios) e entre os sítios de Li2 (≈ 3 lítios repartindo 8 sítios).

A partir de 333K uma troca entre lítios de sítios distintos pode-se efetuar. Neste estágio a frequência de salto é da ordem de 19KHz e os satélites quadrupolares aparecem, sendo que esta troca possibilita uma modulação nos gradientes de campo elétrico. Este fenômeno, certamente uma difusão a longa distância, prossegue com o aumento da temperatura, sendo que a raia central e os satélites afinam-se até 467K, como consequência do aumento da frequência de salto do lítio.

A pequena variação na separação quadrupolar, que passa de 19 a 17KHz, de 333 a 467K, pode ser proveniente de uma ligeira evolução térmica da interação quadrupolar do ^7Li .

Um estudo por análise térmica diferencial (ATD), mostrada na figura 28, evidencia uma transição reversível de baixíssima energia (0,008eV) a 341K aproximadamente, que poderia corresponder ao início deste mecanismo de troca entre lítios de sítios distintos.

A variação térmica da frequência de salto dos lítios pode ser calculada a partir da energia de ativação de sua difusão, e da temperatura de início de afinamento da raia central do espectro (equação (III.3)) obtém-se a expressão:

$$\nu_s = 4,63 \times 10^6 \exp \left(\frac{-1736}{T} \right) \text{ [Hz]}$$

Figura 28 - Análise térmica diferencial para Li₃ThF₇.

e para o fator de difusão:

$$D = 0,69 \times 10^{-11} \exp \left(\frac{-1736}{T} \right) \quad [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$$

que a 400K vale:

$$D_{400} = 0,90 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{ponto marcado com * na figura 16})$$

IV.6. COMPARAÇÃO DA DIFUSÃO ENTRE OS COMPOSTOS VÍTREO E CRISTALINO

A fase cristalina Li₃ThF₇ e a composição vítrea nº 2 (Li_{0,75}Th_{0,25}F_{1,75}) possuem a mesma razão molar LiF/ThF₄. Pode-se, de maneira útil, comparar as perfôrmances condutoras dos dois mate

riais.

A ausência de difusão apreciável do fluor no cristal, pode ser explicada pelo encadeamento a longa distância dos poliedros de coordenação do tório, ligados entre si por vértices comuns. A liberação dos íons F^- é mais difícil que no caso dos vidros onde existem numerosas ruturas nas camadas poliédricas e onde a coordenação do tório varia entre 8,5 e 9,5. Nestes vidros, a proporção de fluor móveis atinge até 1 fluor sobre 7, ou seja, mais que 1 fluor por poliédro de tório.

Esta habilidade, é uma consequência também da difusão do lítio, já que existem ruturas simultâneas das ligações Li-F. Assim, tudo se passa como se no vidro, que pode ser considerado um solvente de viscosidade muito elevada, fosse produzida uma ionização descrita pela equação: $Li_3ThF_7 \rightarrow 3Li^+ + F^- + ThF_6^{-2}$.

No cristal o fenômeno de difusão do lítio, analisado por RMN, está deslocado termicamente para valores superiores a 323K aproximadamente, e pode sugerir um deslocamento análogo para a difusão do fluor.

Considerando a estrutura do Li_3ThF_7 e as vizinhanças dos Li e dos Th, é razoável pensar que a difusão do lítio deve ocorrer entre as camadas de poliedros $[ThF_9]$. Os sítios ocupados pelos lítios, Li1 e Li2, estão efetivamente localizados entre as camadas sucessivas de tório.

Esta difusão planar, cujo mecanismo correspondente acaba de ser discutido, pode prosseguir a longa distância no cristal onde as camadas de lítio são periódicas. Isto pode explicar o valor ligeiramente inferior da energia de ativação ΔE_{Li} no cristal (0,15(3)eV) com relação àquela do vidro (0,18(2)eV), onde o encadeamento das camadas distorce-se a curtas distâncias.

CAPÍTULO V

FASE CRISTALINA LiZnF_3

V.1. INTRODUÇÃO

A fase policristalina LiZnF_3 , inexistente a pressão e temperatura ordinárias, foi sintetizada por método de "quenching" a partir da mistura de fluoretos (LiF e ZnF_2) líquidos, sob atmosfera de argônio na proporção 1:1.

Outra fase, correspondendo à relação $\text{LiF}/\text{ZnF}_2 > 1$, não pode ser isolada, provavelmente devido à fusão incongruente da mistura inicial. Uma análise por difração de raios-X da amostra policristalina, revelou um conjunto de raios, característico de uma estrutura do tipo espinélio Li_2ZnF_4 , de parâmetro $a = 8,319(2) \text{ \AA}$ (Rüdorff e col., 1957; 1962). A distribuição entre os sítios catiônicos não pode ser determinada devido à qualidade dos difratogramas, e o estudo por RMN não pode ser realizado pois a fase não pode ser obtida separadamente da fase LiZnF_3 .

V.2. ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DO LiZnF_3

A indexação de espectro de pó, obtido por difração de raios-X, utilizando um goniômetro horizontal, que pode ser vista na Tabela XVIII, mostrou que o LiZnF_3 cristaliza-se no sistema romboédrico, com parâmetros $a = 5,082(3) \text{ \AA}$ e $c = 13,945(2) \text{ \AA}$ considerando-se a célula hexagonal múltipla ($Z = 6$ moléculas por célula unitária).

TABELA XVIII - Indexação do difratograma de pó da fase

hk.l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	I/I_0
01.2	3,750	3,720	100
10.4	2,704	2,738	57
11.0	2,537	2,537	30
11.3	2,229	2,229	57
20.2	2,103	2,097	12
02.4	1,852	1,861	25
11.6	1,717	1,718	64
12.2	1,622	1,617	8
21.4	1,499	1,501	18
30.0	1,470	1,4669	32

A análise das extinções sistemáticas encontradas aponta três grupos espaciais correspondendo a tipos de estrutura distintas:

estrutura	grupo espacial	extinções sistemáticas
coríndon	$R\bar{3}c$	$hkil$, $-h + k + l = 3n$ $k\bar{h}ol$, $l = 2n$
ilmenita	$R\bar{3}$	$hkil$, $-h + k + l = 3n$
LiTaO_3	$R3c$	$hkil$, $-h + k + l = 3n$ $h\bar{h}ol$, $l = 2n$

Como todas estas condições são compatíveis com a indexação proposta não é possível determinar univocamente o grupo espacial. Cálculos de refinamento baseados na intensidade das raias di-

fratadas (Louer, 1982) não permitiram solucionar a ambiguidade estrutural.

A presença de dois cátions de carga diferente Li^+ e Zn^{+2} nesta fase parece sugerir a existência de uma ordem catiônica. A figura 29 mostra a sucessão dos cátions ao longo do eixo c em estruturas do tipo coríndon (figura 29a) e de dois outros tipo de estrutura onde a ordem Li-Zn é compatível com a indexação. A primeira (figura 29b) correspondendo a uma estrutura do tipo ilmenita e a segunda (figura 29c) a uma estrutura do tipo LiTaO_3 .

Figura 29- Sequências catiônicas ao longo do eixo c hexagonal para estruturas ABO_3 de tipo coríndon (a), ilmenita (b) e LiTaO_3 (c).

V.3. ESTUDO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os sinais de ressonância contínua do ^{19}F e do ^7Li foram registrados para a fase LiZnF_3 a 30MHz para campos de 7500 e 18150 KG, respectivamente, entre 173 e 473K. Nenhum efeito de estreitamento de raia pelo movimento foi observado, nem para o fluor, nem para o lítio. Assim é possível comparar o valor medido, para o segundo momento experimental, sobre os espectros obtidos à temperatura ambiente àqueles calculados para a hipótese de rede rígida.

V.3.1. Ressonância do ^{19}F

A figura 30 mostra o sinal de ressonância do fluor à temperatura ambiente. O segundo momento experimental determinado sobre esta raia usando a expressão (II.5) foi de $11,9(3)\text{G}^2$.

Figura 30 - Sinal de ressonância do ^{19}F em LiZnF_3 .

Os cálculos para os valores do segundo momento teórico do fluor foram efetuado utilizando o programa CAL2M (Lechat, 1983) , que usa a expressão (II.7). Para estes cálculos é necessário conhecer as posições atômicas nos três tipos estruturais propostos. Estes valores foram escolhidos em estruturas de óxidos do tipo A_2O_3 e ABO_3 (Wyckoff, 1964) obedecendo aos critérios:

- os parâmetros de cela unitária da fase escolhida sendo próximos àqueles do $LiZnF_3$;
- os raios catiônicos sendo da mesma ordem de grandeza do Li^+ e do Zn^{2+} .

Para a hipótese estrutural tipo coríndon foi escolhido o Rh_2O_3 ($a=5,11\text{\AA}$; $c=13,82\text{\AA}$). O raio iônico do ródio ($0,68\text{\AA}$), médio entre os raios iônicos do lítio ($0,60\text{\AA}$) e do zinco ($0,74\text{\AA}$), uma vez que o lítio e zinco foram repartidos estatisticamente nos sítios 12c e o fluor no sítio 18c correspondente ao oxigênio.

Para a hipótese estrutural tipo elmenita tomou-se o $FeTiO_3$ ($a=5,082\text{\AA}$; $c=14,026\text{\AA}$). O lítio foi colocado no sítio do titânio (raio iônico: $0,68\text{\AA}$), o zinco no do ferro (raio iônico: $0,74\text{\AA}$) e os fluor nos sítios dos oxigênios.

Na hipótese estrutural tipo $LiTaO_3$ ($a=5,145\text{\AA}$; $c=13,784\text{\AA}$) (Peterson e Budenbaugh, 1968) o zinco ocupa o sítio do tantálio e os fluor os do oxigênio.

Os valores obtidos, para o segundo momento teórico, nas três hipóteses estruturais, assim como as posições atômicas assumidas estão agrupados na Tabela XIX.

A diferença entre o valor do segundo momento experimental do $LiZnF_3$ e o valor teórico obtido para a hipótese estrutural tipo $LiTaO_3$ ($\approx 2,5G^2$) permite descartar, sem ambiguidade esta hipótese estrutural. Entretanto a escolha entre as hipóteses tipo coríndon e ilmenita é delicada, pois embora o valor experimental esteja mais

TABELA XIX - Parâmetros atômicos e valores obtidos para o segundo momento teórico nas hipóteses estruturais ($M_{2\text{teor}}$) comparados ao valor experimental ($M_{2\text{exp}}$).

	coríndon (R3c)				ilmenita (R3̄)				LiTaO ₃ (R3c)			
	sítio	x	y	z	sítio	x	y	z	sítio	x	y	z
Li	12c	0,000	0,000	0,350	6c	0,000	0,000	0,142	6a	0,000	0,000	0,2783
Zn					6c	0,000	0,000	0,358	6a	0,000	0,000	0,000
F	18c	0,300	0,000	0,250	18f	0,305	0,015	0,250	18b	0,0498	0,3436	0,0688
M ₂ teor (G ²)		11,24 (15)			11,72 (12)				9,40 (10)			
M ₂ exp (G ²)		11,88 (30)										

próximo para a hipótese tipo ilmenita, ele não está tão distante daquele encontrado para a hipótese tipo coríndon.

V.3.2. Ressonância do ^7Li

A comparação entre os segundos momentos teóricos e experimental do lítio foi eliminada porque as perturbações devidas ao efeito quadrupolar em cálculos de $M_{2\text{teor.}}$ são muitas e de difícil apreciação.

A evolução da separação quadrupolar de primeira ordem nos espectros de ressonância e a existência ou não de satélites em fases pertencentes a cada estrutura proposta permitiu levantar a ambiguidade da ordem Li-Zn no LiZnF_3 .

A presença de satélites, cuja separação em frequência ν_Q é uma medida da força de interação quadrupolar, está ligada à não compensação dos gradientes de campo elétrico sobre os sítios do lítio. Isto pode ser proveniente de uma assimetria provocada pela distorção dos sítios octaédricos, pela vizinhança catiônica irregular em torno do lítio, ou ainda, pelos dois efeitos simultaneamente. Considerando-se a alta simetria das estruturas propostas, o principal fator de assimetria deve ser resultante da repartição catiônica.

Uma desordem catiônica provoca uma distribuição dos valores de gradiente de campo, em amplitude e em assimetria, resultando em uma distribuição dos acoplamentos quadrupolares, alargando as raías dos satélites e tornando-os inobserváveis.

Uma ordem catiônica, introduz uma adição vetorial dos campos elétricos de cada série de cátions que se manifesta por um acoplamento quadrupolar bem definido.

A figura 31 ilustra esses fenômenos, mostrando como a separação quadrupolar do lítio na fase LiTaO_3 desaparece, quando a de-

sordem Li-Ta estabelece-se pela adição de lítio nesta fase, conduzindo a uma solução sólida, com excesso de óxido de lítio, de tipo coríndon (Sénégas and Zriouil, 1985).

Figura 31 - Sinais de ressonância do ${}^7\text{Li}$ no LiTaO_3 (a) e em uma solução sólida de estrutura coríndon derivada de LiTaO_3 (b).

Nestes óxidos, o espectro de ressonância mostra uma raia central estreita, devido principalmente às interações dipolares magnéticas Li-Li, aproximadamente duas vezes mais fortes que as inte-

rações existentes entre o lítio e o outro cátion. As interações dipolares magnéticas Li-O são desprezíveis. Nestas condições os satélites quadrupolares emergem, mesmo se ν_Q é fraca (Peterson e col., 1967).

No caso de fluoretos mistos contendo lítio, às interações precedentes adicionam-se as interações Li-F, que tornam-se preponderantes. A raia de ressonância do ^7Li alarga-se (7 a 8G) e pode mascarar, por recobrimento, os eventuais satélites. A forma da raia afasta-se de uma gaussiana e adota um comportamento caracterizado por largas "asas". Este é exatamente o caso do sinal observado para a amostra de LiZnF_2 , mostrado na parte (a) da figura 32.

Procedeu-se então à simulação de espectros por convolução, usando distribuição gaussiana para as três raiais de um espectro quadrupolar, de uma amostra policristalina. A distribuição gaussiana é dada por:

$$g(h) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{h^2}{2\Delta^2}\right) \quad (\text{V.1})$$

onde h é o deslocamento em frequência e $\Delta = \sqrt{M_2}$ é o alargamento dipolar (Abragam, 1961). A melhor concordância entre a raia integrada (traço cheio) e o espectro simulado (tracejado) mostrados na figura 32b foi obtido para $\Delta = 3,43\text{G}$, evidenciando uma separação quadrupolar, $\nu_Q = 26,5\text{ KHz}$, no LiZnF_3 .

Os valores para o alargamento dipolar correspondente a cada uma das hipóteses estruturais anteriores foram deduzidos a partir dos segundos momentos teóricos do lítio, que foram calculados considerando-se os núcleos de lítio em sítios cristalinos de mesmo gradiente de campo, devido ao acoplamento quadrupolar por spins idênticos (Abragam, 1961). Estes valores estão agrupados na Tabela XX.

Figura 32 - Sinal de ressonância do ^7Li em LiZnF_3 ; (a) raia derivada do sinal de absorção; (b) sinal integrado (traço cheio), histograma de pó da separação quadrupolar de primeira ordem do sinal de ressonância de um núcleo de spin $3/2$ sem interação dipolar (pontilhado), convolução deste histograma para uma gaussiana de característica $\Delta=3,43\text{G}$ (tracejado).

TABELA XX - Segundos momentos teóricos para o ^7Li para as três hipóteses estruturais e alargamento dipolar.

	coríndon	ilmenita	LiTaO_3
$M_{2\text{teor.}} (\text{G}^2)$	12,95(4)	12,24(4)	9,69(3)
$\Delta (\text{G})$	3,60(2)	3,50(1)	3,11(1)

Pelos valores obtidos constatou-se que existe um acordo satisfatório entre o valor obtido para a largura dipolar por desconvolução gaussiana (3,43G) e aquele correspondente à hipótese estrutural tipo ilmenita (3,50G).

V.4. DISCUSSÃO

No Capítulo anterior foi visto que os satélites quadrupolares, visíveis por RMN do ⁷Li, para a fase Li₃ThF₇, a alta temperatura, estão mascarados pelo alargamento dipolar à temperatura ambiente. Nesta fase, a mobilidade do F⁻ à alta temperatura, induz o afinamento da raia central provocando o aparecimento dos satélites, por modulação das interações dipolares.

Na fase LiZnF₃ todos os átomos permanecem estáticos, não permitindo que os satélites se destaquem. A separação quadrupolar observada nesta fase é, entretanto, comparável à observada em outras fases (Tabela XXI) tais como: Li₃ThF₇ (Cap.IV); LiIO₃ (Crettez e col., 1985); LiNbO₃ (Rüdorff and Kandler, 1957) e LiTaO₃ (Peterson e col., 1967).

TABELA XXI - Separação quadrupolar do ⁷Li em fluoretos e óxidos.

fases	LiZnF ₃	Li ₃ ThF ₇	LiIO ₃	LiNbO ₃	LiTaO ₃
v _Q (KHz)	26,5	19,0	22,0	31,5	42,0

A existência de uma separação quadrupolar no LiZnF₃ exclue, para esta fase, a hipótese estrutural tipo coríndon, evidenciando uma ordem catiônica Li-Zn. Como a ressonância do ¹⁹F permi-

tiu descartar a hipótese estrutural tipo LiTaO_3 , a ambiguidade estrutural ficou esclarecida, sendo LiZnF_3 o único fluoreto de estrutura tipo ilmenita conhecido até o momento.

A estrutura tipo ilmenita é formada por octaedros ligados por faces, induzindo fortes repulsões eletrostáticas. No caso de óxidos esta repulsão é minimizada pela covalência da ligação metal-oxigênio, que induz uma diminuição na carga efetiva do cátion. Para os fluoretos, onde as ligações metal-fluor são mais iônicas que nos óxidos, apenas o zinco, cuja tendência à covalência é elevada, parece permitir tal tipo de estrutura.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

O estudo de propriedades de transporte, por RMN, nos fluoretos vítreos mostra que no sistema $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ o lítio é o principal responsável pela condutividade, sendo móvel mesmo a temperatura ambiente.

A existência de dois valores para a energia de ativação do lítio sugere a existência de dois comportamentos distintos para os íons Li^+ separados por uma temperatura T_R . Este resultado, embora surpreendente, pode ser atribuído a dissociação dos pares iônicos em Li^+F^- . Para temperaturas superiores a T_R esta energia de ativação é duas ou três vezes maior que para temperaturas inferiores, indicando que à temperatura T_R todos os íons lítio estão liberados. A partir desta temperatura apenas a energia de ativação para a mobilidade dos Li^+ é requerida.

A difusão dos íons Li^+ aumenta com o aumento da concentração de lítio nas amostras, e este aumento torna-se drástico para a composição mais rica em lítio.

Apenas uma fração de íons F^- é móvel, mesmo a altas temperaturas. Esta fração de íons móvel varia entre 12 e 13% para as amostras, exceto no caso da amostra mais rica em LiF, onde esta fração dobra de valor (25%). Este resultado parece estar relacionado com a evolução do número de coordenação do Th, que aumenta juntamente com a concentração de lítio nas amostras. Isto significa que a força de ligação Th-F diminui facilitando a mobilidade dos F^- . Este processo também é visível na evolução da frequência de vibração do pico observado por espectroscopia de infravermelho, que evidencia

uma variação no número de coordenação do Th em função da composição (entre 8,5 e 9,5).

Outro fato interessante é que o aumento da fração de fluor móveis com a temperatura indica a existência de vários níveis de energia de ativação para o F^- . A distribuição destas energias de ativação foi determinada.

A comparação dos resultados obtidos neste sistema binário com aqueles descritos para o sistema quaternário $Li_x Zr_\alpha Ba_\beta Th_\gamma F_{4-3x-2\beta}$ onde $\alpha + \beta + \gamma = 1 - x$, mostra que o lítio é o principal responsável pela condutividade nestes vidros, atuando como cátion modificador do retículo nas amostras do sistema binário e nas amostras do quaternário com alta concentração de lítio.

A introdução de BaF_2 nas amostras influe na liberação dos íons F^- , aumentando sua mobilidade. Nas fases do sistema quaternário o Ba^{+2} atua como principal cátion modificador quando a concentração de Li^+ é pequena. Pode-se afirmar portanto que para os vidros estudados o lítio atua como base para a condutividade e a introdução de Ba^{+2} favorece ainda mais as propriedades condutoras.

No caso do sistema vítreo $Li_x U_{1-x} F_{4-3x}$ o paramagnetismo inerente do átomo de urânio impediu o estudo de suas propriedades de transporte por RMN. A análise dos espectros de vibração no infravermelho mostra para o urânio um número de coordenação invariável com a composição, sugerindo para estes vidros uma estrutura próxima à estrutura do UF_4 .

Uma comparação entre as fases vítrea e cristalina de mesma razão $LiF/ThF_4=3$ foi possível. A determinação da estrutura cristalina do Li_3ThF_7 mostrou que o átomo de tório é rodeado por 9 átomos de fluor, formando um poliedro $[ThF_9]$ que pode ser descrito pela associação de uma pirâmide a um antiprisma.

A estrutura é formada por camadas de poliedros $[ThF_9]$ com

4 vértices comuns. Os átomos de lítio localizados entre estas camadas são os responsáveis pela coesão da estrutura, e encontram-se desordenados ocupando os sítios 8f e 16g numa proporção de 1:3.

O valor ligeiramente superior obtido para a energia de ativação do lítio na amostra vítrea em relação à cristalina pode ser explicado pelo modelo de difusão planar proposto para o lítio. Na fase vítrea, devido à distorção à curta distância, a difusão é menos favorecida.

Os espectros de RMN do ^7Li para a fase cristalina mostram o aparecimento dos satélites quadrupolares a 333K. Cálculos de gradiente de campo elétrico sugeriram que a partir desta temperatura os satélites ficam visíveis porque a frequência de salto dos íons lítio aumenta. Até 333K o movimento dos Li^+ é local, ou seja, a troca faz-se apenas entre lítios de mesmo sítio. Acima desta temperatura a frequência de salto do lítio aumenta possibilitando uma troca entre sítios distintos, favorecendo o aparecimento dos satélites quadrupolares do lítio.

O estudo da fase cristalina LiZnF_3 mostrou que este fluoreto possui estrutura tipo ilmenita, não favorecendo a condutividade. O número de coordenação elevado para o Th e U conduz à estruturas mais propícias à condutividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abragam, A. "Les Principes du Magnetisme Nucléaire", Presses Universitaires de France, Paris (1961).
- Almeida, R.M. and Mackenzie, J.D. J.Chem.Phys., 78(11), 6502 (1983) (a).
- Almeida, R.M. and Mackenzie, J.D. Glastechn.Ber. 56K, 850 (1983) (b).
- Asai, T.; Kawai, S.; Nagai, R. and Mochizuki, S. J.Phys.Chem.Solids 45 (2), 173 (1984).
- Azároff, L.V. "X-Ray Diffraction". McGraw-Hill Inc., USA (1974).
- Barton, C.J.; Friedman, H.A.; Grimes, W.R.; Iusley, H.; Moore, R.E. and Thomas, R.E. J.Am.Cerm.Soc. 41(2), 67, (1958).
- Bloembergen, N. "Nuclear Magnetic Relaxation". W.A.Benjamin Inc., New York (1961).
- Brown, I.D. and Shanon, R.D. Acta Cryst. A29, 266 (1973).
- Bowman Jr., R.C.; Attala, A. and Tadlock, W.E. Int.Hydrogen Egy. 1, 421 (1977).
- Bray, P.J.; Hintenlang, D.F.; Mulkern, R.V.; Greenbaum, S.G.; Tran, D.C. and Drexhage, D.R. J.Non Cryst.Solids 56, 27 (1983).
- Bruce, P.G. and West, A.R. J.Solid State Chem., 44, 354 (1982).
- Brunton, G. Acta Cryst. 21, 814 (1966).
- Burckhardt, W.; Makyta, M.; Levasseur, A. and Hagenmüller, P. Mat.Res. Bull. 19, 1083 (1984).
- Buerger, N.J. "Crystal Structure Analysis". John Willey and Sons Inc., New York, USA (1967).
- CAD 4 "Operational Manual". Enraf Nonius, Delf, Holanda (1977).
- Chandrashekar, C.V. and Shafer, M.N. Mat.Res.Bull. 15, 221 (1980).
- Cousson, A.; Pages, M.; Cousseins, J.C. and Vendrine, A. J.Crystal Growth 40, 157 (1977).

- Couzi, M. "Approches Structurales des Solides non Cristallins par Spectroscopies Infrarouge et Raman" - "Les Solides Non Cristallins" - Galerne (1981).
- Crettez, J.M.; Coquet, E.; Pannetier, J.; Bouillot, J and Durand - Le Floch, M. J.Sol.St.Chem. 56, 133 (1985) .
- Dance, J.M. "La Resonance Paramagnetique Electronique dans les Verres" - "Les Solides Non Cristallins" - Galerne (1981).
- Day, S.M.; Otsuka, E. and Josephson Jr, B. Phys.Rev., A137, 108 (1965).
- Delmas, C.; Maazaz, A.; Guillen, F.; Fouassier, C.; Reau, J.M. and Hagenmuller, P. Mat.Res.Bull. 14, 619 (1979).
- Drexhage, M.G.; Moynihan, C.T. and Saleh, M. Mat.Res.Bull. 15, 213 (1980).
- Eyring, H.; Walter, J.L. and Kimball, G.E. "Quantum Chemistry", John Willey and Sons, Londres (1960).
- Fonteneau, G.; Lahaie, F. and Lucas, J. Mat.Res.Bull. 15, 1143 (1980).
- Gerloch, M. and Slade, R.C. "Ligand Field Parameters", Cambridge University Press, Inglaterra (1973).
- Guzzie, T.L. and Mahendroo, P.P. Phys, Rev. 150, 361 (1966).
- Harris, L.A.; White, G.D. and Thoma, R.E. J.Phys.Chem. 63, 1974 (1959).
- Hong, H.Y.P. Mat.Res.Bull., 13, 117 (1978).
- International Tables for X-Ray Crystallography, vol.III, Kynoch Press, Inglaterra (1974).
- Klug, H.P. and Alexander, L.E. "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Willey and Sons, New York (1974).
- Kone, A.; Barrau, B.; Souquet, J.L. and Ribes, M. Mat.Res.Bull. 14, 393 (1979).
- Kulkarni, A.R.; Maiti, H.S. and Paul, A. Mat.Lett. 2(6), 534 (1981).
- Lariucci, C. e Satarini, G. Comunicação pessoal (1986).
- Lechat, J. "Programme CAL2M". Universidade de Bordeaux I, França (1983).
- Leroy, D.; Lucas, J.; Poulain, M. and Ravaine, D. Mat.Res.Bull. 13, 1125 (1978).

- Lecoq, A. and Poulain, M. Verres Refract. 34, 333 (1980).
- Levasseur, A.; Brethous, J.C.; Reau, J.M. and Hagenmuller, P. Solid State Ionics 1, 177 (1980).
- Mabs, F.E. and Machin, D.J. "Magnetism and Transition Metal Complexes". Chapman and Hall, London (1973).
- Makyta, M.; Levasseur, A. and Hagenmuller, P. Mat.Res.Bull., 19, 1361 (1984).
- Mercier, R.; Malugani, J.P.; Fahys, B. and Robert, G. Solid State Ionics 5, 663 (1981).
- Michel, A. "Phénomènes Magnetiques et Structure". Masson and Cie, Paris (1966).
- Obayashi, M.; Gotoh, A. and Nagai, R. Mat.Res.Bull. 16, 581 (1981).
- Obayashi, H.; Nagai, R.; Gotoh, A.; Mochizuki, S. and Kudo, T. Mat.Res. Bull. 16, 586 (1981).
- Pannetier, J. "Programme EFGDIR", Universidade de Rennes, França (1978).
- Patterson, A.L. Phys.Rev. 46, 372 (1934).
- Peterson, G.E. and Bridenbaugh, P.M. J.Chem.Phys. 46, 3402 (1968).
- Peterson, G.E.; Bridendaugh, P.M. and Green, P. J.Chem. Phys. 46, 4009 (1967).
- Poulain, M.; J.Non Cryst.Solids 56, 1 (1983).
- Poulain, M. and Lucas, J. Verres Réfract. 32(4), 505 (1978).
- Poulain, M.; Poulain, M. and Lucas, J. J.Mat.Res.Bull. 10, 243 (1975).
- Phua, T.T.; Beaudry, B.J.; Peterson, D.T.; Torgeson, D.R.; Barnes, R.G.; Belhoul, M.; Styles, G.A. and Seymour, E.F.W. Phys.Rev. B28 (11), 6227 (1983).
- Ravaine, D.; Perera, W.G. and Minier, M. J.Phys. C9, 407 (1982).
- Ravaine, D.; Perera, W.G. and Poulain, M. Solid State Ionics 9-10, 631 (1983).
- Robert, G.; Malugani, J.P. and Saida, A. Solid State Ionics 3-4, 311 (1981).

- Rollet, J.S. "Computing Methods in Crystallography". Pergamon Press Ltd., Oxford (1965).
- Rüdorff, W. and Kandler, J. Naturwiss. 44, 418 (1957).
- Rüdorff, W.; Kandler, J. and Babel, D. Z. Onorg. Allg. Chem. 317, 261 (1962).
- SAC.2XE. "Structure Determination Package", USA (1982).
- Sênêgas, J.; Reau, J.M.; Aomi, H.; Hagenmuller, P. and Poulain, M. J. Non Cryst. Solids. Comunicação pessoal (1986).
- Sênêgas, J. and Zriouil, M. J. Sol. State Chem. 58, 137 (1985).
- Sheldrick, G.M. "Program SHELX-76", Universidade de Cambridge, Inglaterra.
- Slichter, C.P. "Principles of Magnetic Resonance". Springer - Verlag, Berlin (1978).
- Smekal, A. J. Chem. Phys. 3, 42 (1951).
- Souquet, J.L.; Barrau, B.; Robinel, E. and Ribes, M. Solid State Ionics 3-4, 317 (1981).
- Stanworth, J.E. J. Soc. Glass Technol., 36, 217T (1952).
- Sun H.W.; Tanguy, B.; Reau, J.M. and Portier, J. Comunicação pessoal (1986).
- Sun, K.H. J. Am. Cer. Soc. 30, 277 (1947).
- Taylor, B.E.; English, A.D. and Berzins, T. Mat. Res. Bull., 12, 171 (1977).
- Tetsu Oi. Mat. Res. Bull. 19, 451; 1077; 1343 (1984).
- Thoma, R.E.; Insley, M.; Landau, B.S.; Friedman, M.A. and Grimes, W.R. J. Phys. Chem. 63, 1267 (1959).
- Van Vleck, J.H. Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
- Wada, H.; Menetrier, M.; Levasseur, A. and Hagenmuller, P. Mat. Res. Bull. 18, 189 (1983).
- Wyckoff, R.W.G. "Crystal Structures, Inorganic Compounds", vol. II, John Willey and Sons, New York (1964).
- Zachariasen, W.H. J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).

APÊNDICE I

CÁLCULO DE DISTRIBUIÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

0: enp T, A, D, H, E, S, F (T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$); A = energia de a tivação; D = temperatura de início de afinamento ($^{\circ}\text{C}$); H = temperatura de final de afinamento ($^{\circ}\text{C}$); E = intervalo de temperaturas; S = variação de A; F = % máxima de F⁻ móveis)

1: T+273→T; D+273→D; H+273→H; fxd 4 (transformação de temperatura: $^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{K}$; fixa dimensão 4)

2: A* 11604,9→A (conversão para eV)

3: (1-F)/F→J

4: 1/F→I

5: I * exp(A/D) - J * exp(A/H)→R

6: H * ln R→B; prt B/11604,9

7: exp(A/D) - exp(A/T)→L

8: exp(B/T) - exp(A/T)→M

9: L/M→G; prt T-273, T, G; spc 2

10: H + E; D→T; gto 12

11: gto 7

12: A * (S+1)→A; prt A/11604,9; gto 5

APÊNDICE II

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS PARA O

REFLEXÕES OBSERVADAS PARA Li_3ThF_7

valores de H, 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K= 1 L= 0	0 1415 1335 30	2 613 621 16	2 1231 1240 27
1 1992 1563 42	K= 1 L= 2	3 580 584 15	4 1236 1245 28
K= 2 L= 0	0 1600 1555 34	4 582 584 16	6 1049 1049 25
0 1921 1857 41	1 1757 1669 38	5 483 477 15	K= 8 L= 4
2 2128 2090 44	K= 2 L= 2	6 533 537 16	0 166 59 17
K= 3 L= 0	0 1549 1562 33	7 452 436 15	1 1176 1194 26
1 2429 2341 44	1 1215 1194 26	K= 11 L= 2	3 1109 1121 25
3 1795 1824 38	2 1964 1945 42	0 574 561 16	5 932 949 23
K= 4 L= 0	K= 3 L= 2	1 557 535 15	7 805 802 21
0 2073 2067 44	0 1526 1508 33	2 495 487 15	K= 9 L= 4
2 2188 2172 44	1 1410 1590 34	3 561 559 16	0 1038 1054 24
4 1595 1632 34	2 1412 1413 30	4 455 473 16	2 1003 1034 24
K= 5 L= 0	3 1271 1203 27	5 479 464 15	4 875 872 21
1 1654 1675 35	K= 4 L= 2	K= 12 L= 2	6 786 771 20
3 1717 1751 37	0 1429 1456 31	0 486 485 15	8 656 642 17
5 1566 1568 34	1 1371 1373 29	1 408 425 15	K= 10 L= 4
K= 6 L= 0	2 1250 1287 27	2 493 484 15	1 888 869 22
0 1554 1605 33	3 1104 1100 24	K= 2 L= 3	3 838 816 21
2 1655 1672 36	4 1331 1321 29	1 782 785 17	5 803 780 21
4 1332 1363 29	K= 5 L= 2	K= 3 L= 3	K= 11 L= 4
6 1269 1265 29	0 881 917 19	1 89 62 9	0 718 717 19
K= 7 L= 0	1 1296 1310 28	2 112 155 9	2 774 767 21
1 1578 1601 34	2 1194 1181 26	K= 4 L= 3	4 673 678 18
3 1239 1257 27	3 1372 1390 30	1 208 199 6	K= 12 L= 4
5 1161 1184 26	4 1007 1000 22	2 124 24 9	1 696 669 18
7 864 847 23	5 787 794 19	3 160 169 7	K= 2 L= 5
K= 8 L= 0	K= 6 L= 2	K= 5 L= 3	1 98 40 7
0 1084 1109 24	0 1393 1405 30	4 139 57 18	K= 3 L= 5
2 1290 1301 29	1 1044 1056 23	K= 6 L= 3	1 408 402 9
4 1096 1109 25	2 965 969 21	1 125 124 19	K= 4 L= 5
6 922 907 23	3 919 922 20	2 137 17 17	1 280 295 7
8 864 837 27	4 1013 1006 23	K= 0 L= 4	2 251 238 6
K= 9 L= 0	5 913 899 21	0 80 79 6	3 207 235 6
1 1037 1057 24	6 863 874 22	K= 1 L= 4	K= 5 L= 5
3 990 990 24	K= 7 L= 2	0 1931 1893 41	2 136 135 14
5 932 955 23	0 915 947 20	1 192 201 4	3 123 93 18
7 797 786 20	1 934 951 21	K= 2 L= 4	K= 6 L= 5
K= 10 L= 0	2 966 961 22	0 381 380 8	2 131 102 19
0 1053 1050 25	3 906 954 21	1 2272 2209 44	K= 0 L= 6
2 843 874 21	4 754 755 18	2 250 244 6	0 301 273 7
4 835 847 21	5 873 848 20	K= 3 L= 4	K= 1 L= 6
6 714 699 19	6 656 643 16	0 1887 1909 40	0 1803 1893 39
K= 11 L= 0	7 729 696 21	1 220 73 5	1 1721 1758 37
1 798 784 21	K= 8 L= 2	2 1882 1863 40	K= 2 L= 6
3 817 810 21	0 825 825 19	3 359 317 8	0 1843 1819 39
5 582 599 16	1 811 795 19	K= 4 L= 4	1 1711 1655 37
K= 12 L= 0	2 898 916 21	0 120 97 7	2 1566 1535 34
0 688 691 18	3 728 739 18	1 1764 1763 38	K= 3 L= 6
2 588 624 16	4 781 776 19	2 99 126 16	0 1642 1684 35
K= 2 L= 1	5 686 681 17	3 1771 1800 38	1 1106 1108 24
1 130 125 3	6 605 606 16	4 141 33 17	2 1557 1593 33
K= 3 L= 1	7 560 561 15	K= 5 L= 4	3 1452 1434 31
1 600 578 13	8 572 566 19	0 1918 1986 41	K= 4 L= 6
2 100 69 9	K= 9 L= 2	2 1595 1596 34	0 1275 1288 27
K= 4 L= 1	0 691 691 17	3 140 163 11	1 1499 1532 32
1 339 333 7	1 791 807 19	4 1475 1478 32	2 1027 1048 22
2 322 313 7	2 668 657 16	5 220 193 12	3 1369 1318 29
3 182 182 6	3 688 669 17	K= 6 L= 4	4 1200 1171 26
K= 5 L= 1	4 668 656 17	0 222 177 8	K= 5 L= 6
3 128 118 10	5 646 631 16	1 1504 1520 32	0 1276 1239 28
4 141 74 17	6 556 549 15	2 155 152 8	1 1275 1310 28
K= 6 L= 1	7 536 516 15	3 1438 1468 31	2 1284 1313 28
2 140 135 16	8 452 448 15	5 1152 1149 26	3 997 1017 22
3 125 101 20	K= 10 L= 2	K= 7 L= 4	4 1122 1125 25
4 142 94 23	0 632 650 16	0 1331 1345 29	5 783 794 20
K= 0 L= 2	1 626 618 16	1 140 57 14	K= 6 L= 6

REFLEXOES OBSERVADAS PARA LI3THF7

valores de H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

0 1134 1089 25	1 1756 1826 38	1 1175 1115 25	K= 3 L= 11
1 1154 1176 25	K= 2 L= 8	2 1241 1192 27	1 137 163 10
2 927 929 21	0 1866 1872 40	K= 3 L= 10	2 119 5 19
3 1086 1066 24	1 91 58 13	0 1310 1320 28	K= 4 L= 11
4 925 934 21	2 1489 1517 32	1 1266 1271 27	1 159 171 15
5 929 961 21	K= 3 L= 8	2 1214 1233 26	K= 0 L= 12
6 673 666 18	0 236 231 6	3 1301 1339 29	0 349 309 9
K= 7 L= 6	1 1705 1743 36	K= 4 L= 10	K= 1 L= 12
0 993 1054 22	2 191 195 7	0 1237 1242 27	0 1658 1638 36
1 752 766 17	3 1732 1731 37	1 1193 1203 26	1 436 391 10
2 1003 1034 23	K= 4 L= 8	2 1209 1184 26	K= 2 L= 12
3 920 910 21	0 1645 1635 35	3 976 962 22	0 464 439 10
4 892 870 21	1 189 190 8	4 1049 1043 24	1 1663 1733 36
5 718 704 17	2 1692 1671 36	K= 5 L= 10	2 336 323 9
6 763 738 19	4 1300 1309 29	0 835 793 19	K= 3 L= 12
7 674 693 21	K= 5 L= 8	1 1114 1127 24	0 1528 1536 33
K= 8 L= 6	1 1429 1470 31	2 1014 1028 23	1 136 103 20
0 883 935 21	2 171 149 10	3 920 923 21	2 1512 1484 33
1 913 895 21	3 1248 1234 27	4 869 865 20	3 332 317 10
2 688 695 17	5 1438 1390 32	5 1002 980 25	K= 4 L= 12
3 836 831 20	K= 6 L= 8	K= 6 L= 10	0 215 229 11
4 695 684 17	0 1131 1159 25	0 946 917 21	1 1419 1405 31
5 723 735 19	1 115 127 17	1 896 915 20	3 1325 1391 29
6 630 615 16	2 1389 1431 30	2 1042 1042 23	K= 5 L= 12
7 620 609 17	4 1153 1164 26	3 827 788 19	0 1376 1485 30
8 415 412 19	5 171 125 28	4 857 875 21	1 323 299 9
K= 9 L= 6	6 1001 969 26	5 795 796 19	2 1257 1274 28
0 759 770 19	K= 7 L= 8	6 671 696 19	3 182 164 15
1 706 701 17	0 134 103 19	K= 7 L= 10	4 1160 1181 26
2 728 739 18	1 1221 1260 27	0 836 823 20	K= 6 L= 12
3 654 659 16	2 208 137 14	1 896 907 21	0 245 210 13
4 692 702 18	3 1108 1099 25	2 823 854 20	1 1222 1220 27
5 529 509 15	5 951 950 23	3 839 838 20	3 1139 1161 26
6 603 597 16	7 789 789 23	4 628 640 16	4 205 188 18
7 452 442 15	K= 8 L= 8	5 728 723 18	5 962 953 23
K= 10 L= 6	0 1085 1116 25	6 566 549 15	K= 7 L= 12
0 483 489 14	2 980 982 23	7 587 606 18	0 1083 1083 25
1 653 669 17	4 930 938 23	K= 8 L= 10	1 174 70 19
2 637 601 16	6 840 851 21	0 828 825 20	2 1023 1021 24
3 626 633 17	8 641 644 21	1 676 688 17	3 167 196 23
4 519 509 15	K= 9 L= 8	2 718 734 18	4 983 1005 24
5 545 544 16	1 865 878 21	3 627 637 16	6 830 856 22
6 492 472 15	3 907 912 23	4 726 693 18	K= 8 L= 12
K= 11 L= 6	5 797 776 21	5 613 601 16	0 240 243 15
0 595 593 16	7 682 675 19	6 642 644 17	1 944 969 23
1 511 511 15	K= 10 L= 8	7 494 489 15	3 927 915 23
2 562 550 16	0 822 830 21	8 445 470 20	5 777 802 21
3 420 419 15	2 782 793 21	K= 9 L= 10	6 191 116 27
4 509 512 15	4 730 727 19	0 559 591 15	7 694 681 18
K= 2 L= 7	6 604 601 16	1 652 675 17	K= 9 L= 12
1 105 184 11	K= 11 L= 8	2 576 565 15	0 865 870 22
K= 3 L= 7	1 733 716 19	3 691 666 17	2 842 855 22
1 444 410 10	3 629 635 17	4 604 579 16	4 747 739 20
K= 4 L= 7	K= 2 L= 9	5 583 571 16	6 659 654 18
1 208 201 6	1 389 383 9	6 503 486 15	K= 10 L= 12
2 232 239 7	K= 3 L= 9	K= 10 L= 10	1 722 737 20
K= 5 L= 7	1 117 103 15	0 620 584 16	3 711 692 20
3 138 95 21	K= 4 L= 9	1 545 543 16	K= 2 L= 13
K= 6 L= 7	3 144 113 16	2 617 615 16	1 153 132 17
2 152 117 23	K= 0 L= 10	3 482 513 15	K= 3 L= 13
K= 7 L= 7	0 1352 1331 29	4 538 530 16	1 236 209 8
4 169 89 24	K= 1 L= 10	5 376 408 16	K= 4 L= 13
K= 0 L= 8	0 1481 1491 32	K= 11 L= 10	1 156 87 20
0 2007 2037 43	1 1403 1432 30	0 501 502 15	K= 0 L= 14
K= 1 L= 8	K= 2 L= 10	1 534 529 16	0 805 793 19
0 292 282 7	0 1507 1507 32	2 423 421 15	K= 1 L= 14

REFLEXOES OBSERVADAS PARA LI3THF7

valores de H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sisma(Fobs)

0 1105 1129 24	0 1307 1299 29	5 421 477 16
1 988 955 23	2 1340 1362 30	6 620 603 20
K= 2 L= 14	K= 3 L= 16	K= 7 L= 18
0 893 895 20	0 179 225 16	0 462 486 15
1 1170 1136 26	1 1328 1323 29	1 730 727 19
2 1015 1008 23	2 206 195 15	2 498 499 15
K= 3 L= 14	3 1088 1134 27	3 623 615 17
0 1030 1039 23	K= 4 L= 16	4 404 386 16
1 859 833 20	0 1241 1219 28	5 574 590 16
2 1022 1020 23	1 175 206 25	K= 8 L= 18
3 763 731 20	2 1194 1207 27	0 557 551 16
K= 4 L= 14	4 1062 1053 27	1 443 419 15
0 805 810 19	K= 5 L= 16	2 627 630 17
1 985 986 22	1 1124 1110 26	3 387 395 16
2 707 707 16	2 211 167 17	K= 1 L= 20
3 944 937 22	3 1070 1105 25	0 1050 1040 25
4 794 777 20	5 872 910 26	
K= 5 L= 14	K= 6 L= 16	
0 1014 974 23	0 1052 1064 25	
1 783 761 18	2 952 984 23	
2 894 897 21	4 915 914 23	
3 798 786 19	6 835 830 25	
4 833 813 20	K= 7 L= 16	
5 508 465 16	1 945 939 24	
K= 6 L= 14	3 883 868 22	
0 820 818 20	5 800 781 21	
1 824 828 20	K= 8 L= 16	
2 573 572 14	0 806 825 21	
3 827 806 20	2 858 834 22	
4 640 614 16	4 739 755 20	
5 652 686 18	K= 9 L= 16	
6 502 532 18	1 740 737 20	
K= 7 L= 14	3 680 696 18	
0 740 771 19	K= 0 L= 18	
1 563 556 14	0 1193 1227 28	
2 734 720 18	K= 1 L= 18	
3 606 594 15	0 718 730 17	
4 670 692 18	1 928 952 23	
5 526 534 15	K= 2 L= 18	
6 628 605 16	0 891 915 21	
7 507 464 18	1 641 583 15	
K= 8 L= 14	2 895 915 24	
0 533 520 15	K= 3 L= 18	
1 685 688 18	0 673 667 16	
2 558 564 15	1 1012 992 24	
3 648 652 17	2 611 642 15	
4 507 487 15	3 819 832 22	
5 571 557 16	K= 4 L= 18	
6 425 396 15	0 865 884 21	
K= 9 L= 14	1 615 641 15	
0 615 616 16	2 892 894 22	
1 536 519 15	3 537 529 15	
2 613 590 16	4 719 763 22	
3 419 424 15	K= 5 L= 18	
4 522 542 16	0 531 448 14	
5 409 404 15	1 730 770 19	
K= 10 L= 14	2 563 572 15	
0 401 398 15	3 767 775 20	
1 543 521 16	4 503 494 15	
2 398 414 15	5 703 715 24	
K= 0 L= 16	K= 6 L= 18	
0 1504 1522 33	0 726 747 19	
K= 1 L= 16	1 507 511 14	
0 250 248 9	2 724 755 19	
1 1390 1383 31	3 471 461 15	
K= 2 L= 16	4 646 652 18	

REFLEXÕES NÃO OBSERVADAS PARA LI3THF7

valores de H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K= 5 L= 1	4 87	11 44	K= 6 L= 5	3 69	3 44
1 55	46 24	5 122	1 59	66 36	4 71
2 100	122 17	6 113	3 126	132 24	5 71
K= 6 L= 1	7 72	39 44	4 107	84 30	6 92
1 86	89 24	K= 9 L= 3	5 62	23 44	7 139
5 61	22 44	1 68	K= 7 L= 5	K= 9 L= 7	
K= 7 L= 1	2 69	90 44	1 85	56 34	1 70
1 53	76 36	3 69	2 134	99 27	2 71
2 53	98 38	4 71	3 63	23 44	3 69
3 98	41 34	5 70	4 95	124 44	4 71
4 67	122 44	6 73	5 117	29 43	5 72
5 68	39 44	7 74	6 71	61 44	6 149
6 68	56 44	8 72	K= 8 L= 5	7 73	11 44
K= 8 L= 1	K= 10 L= 3	1 65	1 65	90 44	K= 10 L= 7
1 108	58 30	2 108	2 108	28 39	1 116
2 65	36 44	3 68	3 68	11 44	2 71
3 67	8 44	4 69	4 69	84 44	3 138
4 120	104 43	5 148	5 148	9 41	4 74
5 69	4 44	6 69	6 69	42 44	5 106
6 71	56 44	7 73	7 73	11 44	6 75
7 94	0 44	K= 9 L= 5	K= 9 L= 5		K= 11 L= 7
K= 9 L= 1	K= 11 L= 3	1 123	1 123	39 43	1 73
1 110	48 44	2 68	2 68	9 44	2 72
2 57	24 44	3 71	3 71	65 44	3 73
3 142	75 35	4 110	4 110	41 44	4 140
4 67	51 44	5 95	5 95	4 44	K= 4 L= 8
5 71	2 44	6 62	6 62	6 44	3 58
6 94	18 44	7 74	7 74	11 44	K= 5 L= 8
7 71	11 44	8 74	8 74	22 44	0 102
8 104	13 44	K= 10 L= 5	K= 10 L= 5		4 64
K= 10 L= 1	K= 5 L= 4	1 110	1 110	38 44	K= 6 L= 8
1 70	41 44	2 69	2 69	40 44	3 131
2 69	49 44	3 112	3 112	21 44	K= 7 L= 8
3 69	6 44	4 70	4 70	10 44	4 66
4 72	8 44	5 71	5 71	23 44	6 70
5 166	26 40	6 74	6 74	17 44	K= 8 L= 8
6 74	16 44	K= 11 L= 5	K= 11 L= 5		1 68
7 153	23 44	1 72	1 72	26 44	3 120
K= 11 L= 1	K= 7 L= 4	2 72	2 72	9 44	5 98
1 184	26 44	3 72	3 72	18 44	7 74
2 72	4 44	4 75	4 75	25 44	K= 9 L= 8
3 94	24 44	5 73	5 73	10 44	0 85
4 124	21 44	K= 12 L= 5	K= 12 L= 5		2 72
5 72	9 44	1 73	1 73	28 44	4 155
K= 12 L= 1	K= 9 L= 4	K= 3 L= 7	K= 3 L= 7		6 164
1 101	32 44	2 55	2 55	69 23	K= 10 L= 8
2 72	8 44	K= 4 L= 7	K= 4 L= 7		1 71
K= 5 L= 3	5 74	3 58	3 58	66 31	3 132
1 99	9 17	K= 5 L= 7	K= 5 L= 7		5 74
2 74	3 21	1 58	1 58	31 32	K= 11 L= 8
3 58	9 32	2 57	2 57	59 33	0 145
K= 6 L= 3	2 72	4 63	4 63	63 44	2 156
3 83	85 31	K= 6 L= 7	K= 6 L= 7		4 98
4 64	1 44	1 62	1 62	73 41	K= 3 L= 9
5 103	17 31	3 131	3 131	39 26	2 57
K= 7 L= 3	1 73	4 133	4 133	78 26	K= 4 L= 9
1 95	12 30	5 67	5 67	18 44	1 60
2 62	63 44	K= 7 L= 7	K= 7 L= 7		2 57
3 53	13 41	1 120	1 120	70 26	K= 5 L= 9
4 63	45 44	2 110	2 110	66 34	1 90
5 105	6 41	3 111	3 111	41 37	2 79
6 58	15 44	5 67	5 67	37 44	3 51
K= 8 L= 3	2 53	6 149	6 149	38 41	4 97
1 66	94 44	K= 8 L= 7	K= 8 L= 7		K= 6 L= 9
2 66	4 44	1 147	1 147	15 32	1 63
3 91	2 44	2 68	2 68	32 44	2 62

REFLEXÕES NÃO OBSERVADAS PARA LI3THF7

valores de H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

3	90	63 39	7	74	16 44	6	119	45 44	K=	8 L=	16
4	104	5 40	K=	9 L=	11	K=	9 L=	13	1	169	96 44
5	64	6 44	1	71	23 44	1	62	35 44	3	73	86 44
K=	7 L=	9	2	71	6 44	2	72	25 44	5	103	114 44
1	65	27 44	3	144	44 44	3	145	56 44	K=	9 L=	16
2	66	50 44	4	73	25 44	4	112	30 44	0	165	74 43
3	165	29 28	5	72	5 44	5	147	1 44	2	74	74 44
4	67	31 44	6	134	6 44	K=	10 L=	13	K=	2 L=	17
5	68	14 44	K=	10 L=	11	1	75	20 44	1	123	77 35
6	67	12 44	1	71	25 44	2	73	37 44	K=	3 L=	17
K=	8 L=	9	2	74	23 44	3	75	15 44	1	67	45 44
1	69	73 44	3	74	29 44	K=	2 L=	15	2	66	10 44
2	67	11 44	4	72	11 44	1	64	164 44	K=	4 L=	17
3	68	1 44	K=	11 L=	11	K=	3 L=	15	1	96	91 44
4	116	29 44	1	74	22 44	1	64	92 44	2	145	45 33
5	74	40 44	K=	4 L=	12	2	120	29 33	3	112	135 44
6	156	25 44	2	112	122 29	K=	4 L=	15	K=	5 L=	17
7	73	29 44	4	149	239 41	1	67	45 44	1	132	27 44
K=	9 L=	9	K=	5 L=	12	2	134	51 31	2	93	64 44
1	71	14 44	5	138	88 44	3	67	69 44	3	72	16 44
2	71	76 44	K=	6 L=	12	K=	5 L=	15	4	134	24 44
3	94	15 44	2	66	132 44	1	68	12 44	K=	6 L=	17
4	71	56 44	6	72	81 44	2	68	5 44	1	69	7 44
5	107	3 44	K=	7 L=	12	3	117	25 43	2	162	13 35
6	180	60 44	5	62	106 44	4	68	13 44	3	132	86 44
7	100	2 44	7	199	171 44	K=	6 L=	15	4	72	30 44
K=	10 L=	9	K=	8 L=	12	1	131	60 36	5	181	17 37
1	71	49 44	2	71	82 44	2	69	43 44	K=	7 L=	17
2	151	15 44	4	172	114 37	3	145	37 42	1	120	6 44
3	73	42 44	K=	9 L=	12	4	69	10 44	2	71	44 44
4	95	4 44	1	151	129 44	5	71	5 44	3	74	13 44
5	96	19 44	3	180	127 39	K=	7 L=	15	4	75	66 44
K=	11 L=	9	5	73	56 44	1	116	32 44	5	74	4 44
1	73	2 44	K=	10 L=	12	2	144	35 44	6	72	38 44
2	74	16 44	0	73	32 44	3	124	32 44	K=	8 L=	17
3	186	11 44	2	75	115 44	4	72	16 44	1	105	76 44
K=	2 L=	11	4	138	79 44	5	71	17 44	2	73	3 44
1	56	89 28	K=	3 L=	13	6	72	9 44	3	73	9 44
K=	4 L=	11	2	61	46 43	K=	8 L=	15	4	72	19 44
2	62	118 41	K=	4 L=	13	1	73	46 44	K=	9 L=	17
3	118	193 28	2	120	138 27	2	73	14 44	1	98	8 44
K=	5 L=	11	3	65	1 44	3	72	2 44	2	73	15 44
1	79	39 35	K=	5 L=	13	4	113	38 44	K=	2 L=	19
2	62	100 44	1	64	20 44	5	72	27 44	1	67	86 44
3	83	48 39	2	64	14 44	6	99	31 44	K=	3 L=	19
4	66	41 44	3	66	59 44	K=	9 L=	15	1	152	106 37
K=	6 L=	11	4	121	43 41	1	74	19 44	2	137	31 43
1	63	30 44	K=	6 L=	13	2	74	55 44	K=	4 L=	19
2	64	50 44	1	66	43 44	3	74	22 44	1	73	35 44
3	66	117 44	2	68	78 44	4	149	36 44	2	99	79 44
4	139	55 31	3	67	5 44	K=	2 L=	16	3	71	24 44
5	115	21 43	4	70	54 44	1	64	72 44	K=	5 L=	19
K=	7 L=	11	5	129	15 44	K=	4 L=	16	1	113	16 44
1	164	27 29	K=	7 L=	13	3	121	107 43	2	72	4 44
2	120	73 41	1	160	50 28	K=	5 L=	16	3	72	34 44
3	146	1 35	2	134	31 43	0	164	43 34	4	72	28 44
4	70	97 44	3	116	28 35	4	127	124 44	K=	6 L=	19
5	122	15 44	4	71	49 44	K=	6 L=	16	1	73	22 44
6	70	52 44	5	70	27 44	1	158	142 27	2	73	47 44
K=	8 L=	11	6	73	18 44	3	71	86 44	3	152	24 44
1	68	93 44	K=	8 L=	13	5	153	164 44	4	72	37 44
2	68	14 44	1	71	16 44	K=	7 L=	16	5	113	11 44

REFLEXÕES NÃO OBSERVADAS PARA LI3THF7

valores de H , 10 Fobs, 10 Fcalc e 10 Sigma(Fobs)

3	70	11	44
4	90	50	44
5	73	18	44
6	118	21	44
2	74	13	44
K=	0 L=	20	
0	71	57	44
K=	1 L=	20	
1	73	174	44
K=	2 L=	20	
0	143	152	44
2	168	221	44
K=	3 L=	20	
1	159	121	42
3	115	108	44
K=	4 L=	20	
2	120	88	44
4	186	171	32
K=	5 L=	20	
1	124	148	44
3	75	178	44
5	75	41	44
K=	6 L=	20	
2	74	66	44
4	128	124	44
K=	7 L=	20	
1	123	73	44
3	147	125	44
K=	2 L=	21	
1	176	72	34
K=	3 L=	21	
1	136	77	44
2	74	7	44
K=	4 L=	21	
1	169	16	43
2	120	47	44
3	73	40	44
K=	5 L=	21	
1	137	5	44
2	111	2	44
3	114	25	44
4	73	0	44
K=	6 L=	21	
1	145	37	44
2	131	39	44
3	162	16	44
K=	7 L=	21	
1	109	28	44
K=	2 L=	23	
1	64	56	44
K=	3 L=	23	
1	73	3	44
2	140	7	39
K=	4 L=	23	
1	74	49	44
2	167	10	44
3	178	87	44
K=	5 L=	23	
1	173	18	44
2	74	37	44
K=	2 L=	24	
1	192	136	44
K=	3 L=	24	
0	122	204	44
2	165	194	44
K=	4 L=	24	
1	196	201	44
2	147	23	41
3	122	1	44
4	72	75	44
5	166	18	44
0	169	128	43
2	145	178	44
4	74	63	44
6	130	58	44
K=	7 L=	19	
1	106	32	44
2	73	8	44
3	103	13	44

APÊNDICE III

TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

Seja W_E a energia de interação eletrostática.

$$W_E = \iint \frac{\rho_e(r_e) \rho_n(r_n) dr_e dr_n}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} \quad (\text{A.III.1})$$

onde $\rho_n(\rho_e)$ é a distribuição de carga clássica do núcleo (da nuvem eletrônica) e $1/|\vec{r}_n - \vec{r}_e|$ é a distância eletron-núcleo dada por (Eyring e col., 1960):

$$\frac{1}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2\ell+1} \frac{r_n^{\ell}}{r_e^{\ell+1}} Y_{\ell}^{m*}(\theta_n, \phi_n) Y_{\ell}^m(\theta_e, \phi_e) \quad (\text{A.III.2})$$

Substituindo o valor da distância eletron-núcleo a equação (A.III.1) pode ser separada em dois termos:

$$W_E = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} A_{\ell}^m B_{\ell}^m$$

com

$$A_{\ell}^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int \rho_n(r_n) r_n^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta_n, \phi_n) dr_n \quad (\text{A.III.3})$$

$$B_{\ell}^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int \rho_e(r_e) \frac{1}{r_e^{\ell+1}} Y_{\ell}^m(\theta_e, \phi_e) dr_e$$

Se o estado do núcleo é definido por uma função de onda $\psi_n(R_1, \dots, R_A)$, R sendo as coordenadas dos núcleos, a densidade de

carga nuclear é dada pelo valor médio do operador densidade de carga no ponto r_n :

$$\rho_n(r_n) = \langle \psi_n | \sum_{i=1}^A e_i \delta(r_n - R_i) | \psi_n \rangle \quad (\text{A.III.4})$$

A função δ de Dirac no operador densidade de carga é devida ao modelo de cargas pontuais (carga nula fora do núcleo) e e_i é a carga elementar dos protons.

Das equações (A.III.3) e (A.III.4) tem-se que:

$$A_\ell^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int \langle \psi_n | \sum_{i=1}^A e_i \delta(r_n - R_i) | \psi_n \rangle r_n^\ell Y_\ell^m(\theta_n, \phi_n) dr$$

$$A_\ell^m = \langle \psi_n | \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \sum_{i=1}^A e_i R_i^\ell Y_\ell^m(\theta_n, \phi_n) | \psi_n \rangle$$

$$A_\ell^m = \langle \psi_n | A_\ell^m | \psi_n \rangle = \langle A_\ell^m \rangle \quad (\text{A.III.5})$$

Analogamente:

$$B_\ell^m = \langle B_\ell^m \rangle \quad (\text{A.III.6})$$

onde

$$B_\ell^m = -e \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^{\ell+1}} Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i)$$

Então a energia eletrostática W_E (Eq. (A.III.1) torna-se:

$$W_E = \langle H_E \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_\ell^m B_\ell^m = \langle \psi_n | \sum_{\ell} \sum_{m} A_\ell^m B_\ell^m | \psi_n \rangle \quad (\text{A.III.7})$$

Considerando como limite as interações quadrupolares, os componentes A_2^m do operador momento quadrupolar nuclear podem ser descritos por:

$$\begin{aligned} A_2^{+2} &= \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_i e_i (x_i + i y_i)^2 \\ A_2^{+1} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_i e_i z_i (x_i + i y_i) \\ A_2^0 &= \frac{1}{2} \sum_i e_i (3z_i^2 - r_i^2) \end{aligned} \quad (\text{A.III.8})$$

Para um estado nuclear de spin I , A_2^m terá os mesmos elementos matriciais do operador tensorial hermitiano formado pelos componentes do vetor I . Portanto:

$$\begin{aligned} Q^{+2} &= \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} (I_{+})^2 \\ Q^{+1} &= \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_{+} + I_{+} I_z) \\ Q^0 &= \frac{\alpha}{2} |3I_z^2 - I(I+1)| \end{aligned} \quad (\text{A.III.9})$$

A constante α é obtida considerando-se que no sub-estado $I_z = I$, Q^0 e A_2^0 assumem o mesmo valor médio. Seja

$$eQ = \langle II | \sum_{i=1}^A e_i (3z_i^2 - r_i^2) | II \rangle, \quad (\text{A.III.10})$$

escrevendo:

$$eQ = 2\langle II | A_2^0 | II \rangle = 2\langle II | Q^0 | II \rangle = \alpha \langle II | 3I_z^2 - I(I+1) | II \rangle$$

$$Q = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad (\text{A.III.11})$$

e portanto:

$$Q^{\pm 2} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2$$

$$Q^{\pm 1} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \quad (\text{A.III.12})$$

$$Q^0 = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{1}{2} [3I_z^2 - I(I+1)]$$

De maneira análoga, os componentes do tensor eletrônico B_2^m tornam-se:

$$B_2^0 = \frac{1}{2} \sum e_i \frac{(3z_i^2 - r_i^2)}{r_i^5} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)_{r=0} = \frac{1}{2} v_{zz} \quad (\text{A.III.13})$$

onde $v(x,y,z)$ é o potencial eletrostático produzido pelos eletrons no ponto (x,y,z) .

$$B_2^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (v_{xx} - v_{yy} \pm 2i v_{xy})$$

$$B_2^{\pm 1} = \frac{1}{6} (v_{xz} \pm i v_{yz})$$

Desta forma o hamiltoniano que descreve a interação quadru polar será:

$$H_2 = \sum_{m=-2}^2 A_2^m B_2^{-m} = \sum_{m=-2}^2 Q^m B_2^{-m} \quad (\text{A.III.14})$$

Substituindo os valores de Q^m e B_2^m , obtêm-se:

$$H_2 = \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{r=0} Q_{jk} \quad (\text{A.III.15})$$

onde $Q_{jk} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right]$ é um operador cartesiano de traço nulo. O operador tensorial de traço nulo $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{r=0}$ é o tensor gradiente de campo elétrico na origem.

Geralmente não há degenerescência de orbitais na matéria condensada, e pode-se substituir v_{jk} por seus valores médios V_{jk} , tomado sobre uma única função de onda que representa o estado eletrônico não degenerado. Então, seja:

$$V^0 = \frac{1}{2} V_{zz} = \frac{1}{2} \langle v_{jk} \rangle$$

$$V^{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{zx} \pm iV_{zy}) \quad (\text{A.III.16})$$

$$V^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} + 2i V_{xy})$$

e a interação quadrupolar poderá ser escrita (A.III.14) como:

$$H_2 = \sum_m Q^m V^{-m} \quad (\text{A.III.17})$$