**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA**

**"Estudo de Condutores Iônicos Vítreos e Poliméricos por Ressonância
Magnética Nuclear".**

PEDRO LUIZ FRARE JUNIOR

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof.Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

SÃO CARLOS

SÃO PAULO

1996

IFSC-USP CENTRO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Frare Junior, Pedro Luiz

Estudo de Condutores Iônicos Vítreos e Poliméricos por Ressonância Magnética Nuclear.

Pedro Luiz Frare Junior - São Carlos, SP, 1996

122 p

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, USP, 1996

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso González

- 1. Ressonância Magnética**
- 2. Eletrólitos Poliméricos**
- 3. Vidros de Fluoritas**

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PEDRO LUIZ FRARE JUNIOR** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12/09/1996.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez/IFSC-USP

Prof. Dr. Tito José Bonagamba/IFSC-USP

Prof. Dr. Claudio José Magon/IFSC-USP

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandrá/UNICAMP

Profa. Dra. Lygia C. de Moura Walmsley/UNESP-RC

AGRADECIMENTOS

Embora seja difícil expressar a minha gratidão, a todas as pessoas que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, deixo aqui meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Pedro Donoso G., pessoa ímpar, figura humana excepcional, pela orientação dispensada, pelo incentivo, pelo auxílio na solução dos problemas encontrados, enfim pelo apoio na conclusão deste trabalho, tenho-lhe a mais alta estima.

Ao Prof. Dr. Claudio J. Magon, pelo apoio incondicional na solução dos problemas experimentais ou teóricos, pela amizade durante estes anos de trabalho, pelo incentivo e sua enorme colaboração.

Ao Prof. Dr. Telmo S. Auler, pela amizade, pelas discussões valiosas, pelo seu apoio na solução dos problemas, sou-lhe muito grato.

Ao Prof. Dr. Tito J. Bonagamba e ao Nilson C. Mello pelas medidas de relaxação do Lítio no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução.

Ao Prof. Dr. Younes Messadeq e a Prof. Dra. Angela Delben pelas discussões sobre as amostras vítreas.

Ao Ruberlei R. Souza, pelo grande auxílio e pela amizade.

Ao Alexandre Ferraz, pela sua presteza em ajudar, pela preparação das amostras de vidros fluorados e pela amizade.

Aos engenheiros do grupo Edson L. Géa Vidoto, Mateus J. Martins, pela grande colaboração na resolução de problemas experimentais.

Aos meus colegas de trabalho no grupo de RMN, João G. da Silva, J. Carlos Gazziro, Odir A. Canevarollo, Roberto W. A. Franco, pela grande colaboração e pela amizade.

Ao Ricardo Santana, pela grande amizade e coleguismo.

Ao meu colega e grande amigo Marco Aurélio Pagnano, pela discussões e pela sincera amizade.

Ao Ronan Lebullenger pelas medidas de DSC nas amostras vítreas.

Ao Samuel, pelos desenhos dos “probes”.

Aos meus pais que sempre compreenderam e apoiaram-me para que eu pudesse concluir esta Tese.

À Silvia, pessoa sensível, de qualidades excepcionais, pelo carinho.

Ao Daniel, meu filho, pela alegria de poder estar ao seu lado.

Ao CNPq, CAPES, FAPESP, USP, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), dos condutores iônicos vítreos (fluoroindatos) e poliméricos, com base nos Poli-Óxidos de Propileno (PPO). Nosso principal objetivo é investigar as propriedades de RMN dos íons responsáveis pela condução iônica nestes condutores amorfos. Entre as propriedades estudadas estão os mecanismos de relaxação nuclear em função da temperatura e frequência; a forma de linha e o segundo momento associado às linhas de ressonância.

No caso dos complexos poliméricos, nossos resultados indicam que a condutividade é governada pelos movimentos segmentários da cadeia polimérica. A análise do segundo momento das linhas, permitiu determinar a intensidade das interações dominantes que estão envolvidas nestes complexos. Dos resultados de relaxação em polímeros, obtivemos os parâmetros importantes do movimento iônico, tais como : a energia de ativação (E_a), a frequência de saltos (τ_0) e a dependência em frequência da taxa de relaxação. Nossos resultados refletem a natureza desordenada destes materiais e a complexidade do processo de condução iônica nestes sistemas.

Nos estudos realizados em vidros fluorados, pudemos discriminar os mecanismos de relaxação spin-rede presentes. Estes resultados mostram que, abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), T_1^{-1} é fracamente dependente da frequência e da temperatura. Enquanto que acima de T_g , T_1^{-1} passa a ter um comportamento típico de sistemas termicamente ativados. Um terceiro mecanismo (contribuição paramagnética) foi estudado nas amostras de vidros fluoroindatos dopados com um íon paramagnético (Gd^{3+}), onde pôde se observar das medidas da taxa de relaxação spin-spin (T_2^{-1}), o comportamento descrito pela interação hiperfina de contato, entre o núcleo de ^{19}F em difusão com o spin eletrônico do íon paramagnético.

Aborda-se ainda, aspectos técnicos necessários a utilização e desenvolvimento do espectrômetro, tais como: sondas de alta e baixa temperaturas, circuitos de recepção e softwares de controle.

ABSTRACT

In this work we report a Nuclear Magnetic Resonance(NMR) study of two types of ionic conductors: fluoroindates glasses and polymers based on polypropylene oxide (PPO). We have investigated the nuclear spin relaxation process of the diffusing ions by measuring relaxation times and the second moment of the resonance line as a function of temperature and frequency.

In the case of the polymeric systems our results indicates that the conduction mechanism is ruled by segmental motions of the polymer chain. Analysis of the second moment allow us to determine the intensity of the main interactions involved and, from relaxation measurements, important parameters of the ionic motion can be extracted. Our results are compatible with the complexity of the ionic conduction process characteristic of this disordered systems.

Studies realized with the fluoride glass systems allow us to distinguish between the different spin-lattice relaxation mechanisms. Results show that bellow the vitreous transition temperature (T_g), T_1^{-1} has a weak dependence with temperature and frequency. The behavior of T_1^{-1} above T_g is typical of thermally activated systems, from which we could calculate the activation energy. A third mechanism (paramagnetic contribution) was studied in the fluoride glasses doped with Gd^{3+} . In this case, the spin-spin relaxation process is dominated by the contact hyperfine interaction between diffusing ^{19}F nuclei and the electronic spin of the paramagnetic ion.

We still discuss in this work different technical aspects of the our NMR spectrometer, such as the low and high temperature probes and software for control and data analysis.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO.....	01
 CAPÍTULO 1:	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	05
1. Princípios de Ressonância Magnética Nuclear	05
1.1. Comportamento Dinâmico de Spins Isolados.....	06
1.2. Efeito de um Campo Magnético Alternado	07
1.3. Descrição do Comportamento da Magnetização	09
1.4. Dinâmica do Processo de Relaxação	11
1.5. Relaxação de Spins Nucleares.....	15
1.5.1. Teoria das Perturbações para a Relaxação (Sistema Modelo de Dois Níveis).....	15
1.5.2. Efeitos de Campos Magnéticos Locais	21
1.5.3. Interação Dipolar	23
1.5.4. O Cálculo de T_1 e T_2	26
1.5.5. O Modelo BPP (Densidade Espectral Lorentziana)	29
1.5.6. Função de Correlação “Stretched-Exponential” ou Fórmula de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)	33
1.6. Métodos dos Momentos - Forma de Linha	35
1.7. Relaxação em Sistemas Paramagnéticos	37
1.8. Modelo para RMN em Condutores Iônicos Vítreos	40

CAPÍTULO 2:

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS..... 42

2.1. Preparação das Amostras	42
2.1.1. Amostras Poliméricas.....	42
2.1.2. Amostras Vítreas.....	43
2.2. A Técnica de RMN Pulsada	45
2.2.1. Tempo de Relaxação Longitudinal ou Spin-Rede (T_1)	46
2.2.2. Tempo de Relaxação Transversal ou Spin-Spin (T_2).....	50
2.2.2.1. A Técnica Spin-Eco	51
2.3. O Espectrômetro de RMN	54
2.3.1. O Transmissor de RF	54
2.3.1.1. O Gerador de Frequência Intermediária.....	57
2.3.1.2. O Controlador de Pulsos	58
2.3.1.3. A Modulação SSB	59
2.3.2. O Amplificador Engatilhado	60
2.3.3. Circuito de Proteção e Sintonia para Bobinas Receptoras.....	61
2.3.3.1. O Circuito Ressonante	61
2.3.3.2. Circuito de Proteção Contra Sobrecarga da Entrada do Pré-amplificador de RF	62
2.3.4. O Gerador de Pulsos	64
2.3.5. O Receptor de RF	65
2.3.6. O Digitalizador de Sinais	66
2.4. Sondas de RMN.....	66
2.4.1. Sistema de Altas Temperaturas	66
2.4.2. Sistema de Baixas Temperaturas	69
2.5. O Controlador de Temperatura e a Fonte de Alimentação.....	70
2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (“DSC”)	70
2.7. Descrição do Programa de Controle e Aquisição dos Dados.....	71

CAPÍTULO 3:

CONDUTORES IÔNICOS POLIMÉRICOS 76

3.1. Estudo da Forma de Linha 80

 3.1.1. “Motional Narrowing” 80

 3.1.2. Segundos Momentos 87

3.2. Propriedades Dinâmicas 90

 3.2.1. Relaxação Nuclear 90

CAPÍTULO 4:

CONDUTORES IÔNICOS VÍTREOS 99

4.1. Introdução 99

4.2. Temperaturas Características Obtidas por “DSC” 105

4.3. Ressonância Magnética do ¹⁹F nos Vidros Fluorados 107

 4.3.1. Amostras Puras 107

 4.3.1.1. Relaxação Nuclear do ¹⁹F 107

 4.3.1.2. Estudo da Forma de Linha do ¹⁹F 112

 4.3.2. Amostras Dopadas 114

 4.3.2.1. Relaxação Spin-Rede do ¹⁹F 114

 4.3.2.2. Relaxação Spin-Spin do ¹⁹F 118

CAPÍTULO 5:

CONCLUSÕES 120

REFERÊNCIAS 124

INTRODUÇÃO

A completa elucidação de sistemas químicos ao nível molecular exige normalmente a confluência de várias técnicas. No entanto, pode-se dizer que a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) constitui uma das técnicas físicas de maior importância, na identificação das propriedades e caracterização das moléculas, desenvolvida nos últimos 30-40 anos.

Hoje, dentre as variadas aplicações da Ressonância Magnética Nuclear, destacam-se: a identificação de misturas e a elucidação estrutural de substâncias, incluindo macromoléculas como polímeros e biopolímeros; o estudo da mobilidade e flexibilidade de moléculas; em cinética de reações químicas; a caracterização estrutural de sólidos e a obtenção de imagens internas de amostras. Ou seja, aplicações em várias áreas, que vão da Agricultura à Medicina.

Neste trabalho, nosso objetivo é investigar as propriedades de Ressonância Magnética Nuclear dos íons responsáveis pela condutividade, em condutores iônicos vítreos com base em InF_3 , e em complexos poliméricos com base nos Poli-Óxidos de Propileno (PPO).

Desconsiderando os materiais cristalinos, a segunda classe de eletrólitos sólidos é a família dos condutores amorfos, que em contraste, se parece mais com um eletrólito líquido do que com um eletrólito sólido. Materiais amorfos são, portanto, substâncias não cristalinas, em outras palavras, um termo geral utilizado para qualquer fase condensada em que, os átomos que constituem essas substâncias não possuem uma ordem de longo alcance. Entretanto, isto não significa que os materiais amorfos são completamente desordenados na escala atômica^[1].

Assim por exemplo, vidros ou materiais vítreos que podem ser considerados sinônimos, descrevem uma classe muito restrita de materiais amorfos. Eles representam substâncias que não são somente sólidas por critérios mecânicos, mas que também tem características particulares como a temperatura de transição vítrea, T_g . Esta temperatura é definida para o fenômeno no qual um sólido na fase amorfa exhibe, com a variação da temperatura, uma brusca mudança de suas propriedades termodinâmicas, por exemplo: coeficiente de expansão e capacidade térmica.

Eletrólitos amorfos incluem condutores iônicos vítreos e poliméricos. Exemplos de eletrólitos poliméricos são: complexos entre Óxidos de Poli-Etileno e Poli-Propileno com sais alcalinos. Hoje, muitos condutores iônicos vítreos e poliméricos têm alcançado condutividades entre 10^{-4} e $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ na sua temperatura de utilização, como sólidos eletrolíticos em células eletroquímicas^[1].

ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Os eletrólitos poliméricos definem-se como condutores iônicos sólidos, formados pela dissolução de sais num polímero de peso molecular adequado^[2]. Nestes complexos, a própria macromolécula atua como um solvente para o sal, que fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, dando origem à condutividade iônica. Presume-se que a difusão das espécies carregadas envolva um processo permanente de solvatação/dessolvatação, assistido pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas.

O interesse despertado por estes novos materiais está motivado pelas enormes potencialidades de utilização em dispositivos práticos, tais como: baterias, dispositivos eletrocromicos e sensores^[2]. Estes materiais foram estudados inicialmente por Wright et al^[3], enquanto que a potencialidade destes materiais como eletrólitos sólidos de uso prático, foi levantada por Armand et al^[4]. Desde então, o campo de estudos, bem como o de aplicações destes eletrólitos poliméricos não tem parado de crescer^[1-5].

Quando um sal dopante é introduzido numa matriz polimérica, a condutividade(σ) rapidamente cresce. Entretanto, variando-se a concentração do sal, σ passa por um máximo e começa a decrescer com o aumento da mesma. Este fenômeno tem sido relatado para muitos complexos poliméricos^[6,7]. Isto sugere que o sal num eletrólito polimérico não é fortemente dissociado e se apresenta na forma de pares iônicos, multipletos, aglomerados iônicos ou “clusters” como mostra a espectroscopia vibracional.

Várias técnicas experimentais têm sido utilizadas para investigar o número de transporte ou ainda a mobilidade iônica em eletrólitos poliméricos, formados pela dissolução de um sal. Alguns exemplos são: RMN e Condutividade AC/DC, entre outras.

A condutividade poderá aparecer como um resultado da dissociação dos íons agregados, para produzir cátions e ânions móveis. A causa do baixo número de transporte catiônico e da mobilidade permanece ainda desconhecida; podendo ser devido a uma forte interação da cadeia polimérica com o cátion ou por considerações estatísticas.

Muitos métodos tem sido sugeridos para aumentar a condutividade dos eletrólitos poliméricos, à temperatura ambiente^[8-10]. As propriedades desejadas destes polímeros para aplicações em baterias vão desde, alta condutividade iônica, estabilidade dimensional, até a compatibilidade destes materiais com eletrodos na temperatura ambiente.

Um dos caminhos de maior sucesso para obtenção das propriedades acima tem sido a adição de plastificantes nos complexos de PEO e PPO^[8-10]. O uso do Poli-Etileno Glicol (PEG), por exemplo, introduz grupos finais OH, que têm um efeito sobre a solvatação dos cátions.

Nosso trabalho foi realizado nos complexos de $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, sendo estudado o processo de estreitamento da linha do ^7Li que ocorre aproximadamente em T_g . Através de métodos de desacoplamento verificamos quais são as interações dominantes nestes complexos. Do estudo das taxas de relaxação spin-rede do ^7Li , ^1H e ^{19}F em função da temperatura (173 - 373 K) e da frequência (24 e 36 MHz), obtivemos informações dos movimentos dos íons e da cadeia polimérica, e ainda a correlação entre esses movimentos. Verificamos também, que a dependência de frequência das taxas de relaxação não podem ser descritas sob a análise do modelo BPP.

Uma revisão aos estudos anteriores de RMN sobre os sistemas poliméricos, contidos na literatura, poderá ser encontrado no capítulo 3.

VIDROS FLUORADOS

Os condutores iônicos vítreos, recentemente atraíram a atenção dos pesquisadores da área de condutores iônicos rápidos^[11]. Na última década, muitas centenas de composições vítreas foram investigadas.

Especificamente, os vidros fluorados estão sendo estudados há mais de 15 anos, devido ao seu uso potencial em componentes ópticas na região do infravermelho (filtros e fibras ópticas)^[12]. Outra importante propriedade destes vidros fluorados, é a condutividade iônica relativamente alta, cerca de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 200 °C, sendo reconhecidos como condutores iônicos de F^- ^[1, 13]. A história dos vidros fluorados foi recentemente relatada por J.Lucas^[13], que destacou a evolução da química dos mesmos, os sistemas pesquisados desde 1974 até 1987 e o crescimento do número de publicações científicas sobre estes sistemas, durante esses anos.

Este enorme esforço vem sendo desenvolvido para otimizar três importantes características dos vidros: transporte de carga eletrônico e iônico; estabilidade química; e estabilidade dimensional. Na tentativa de atingir estes objetivos, torna-se importante desenvolver a composição, a estrutura e as suas propriedades correlacionadas.

No caso dos vidros fluorados, os portadores de carga estão em sua maioria relacionados aos aniões móveis. Evidências experimentais indicam que os íons de F^- não ligados são móveis. O mecanismo de condução aniônica nestes vidros têm sido discutido com base na firmeza da ordem aniônica e na existência de movimentos locais em torno do cátion modificado^[14]. A existência de fluors não ligados pode ser a chave do mecanismo de transporte em vidros fluorados.

Nosso estudo foi realizado em dois sistemas de vidros fluorados:

1-) $40In_2O_3-20ZnF_2-20SrF_2-2Ga_2F_3-2NaF-16BaF_2$ (amostra pura)

$40In_2O_3-20ZnF_2-20SrF_2-1,9Ga_2F_3-2NaF-16BaF_2-0,1GdF_3$ (dopada)

2-) $50ZrF_4-20BaF_2-21LiF-5LaF_3-4AlF_3$.

onde estudamos a relaxação spin-rede do ^{19}F , em função da temperatura e frequência, para amostras puras e dopadas com impurezas paramagnéticas.

Uma revisão aos estudos anteriores de RMN sobre os sistemas vítreos, contidos na literatura, poderá ser encontrado no capítulo 4.

O plano de Tese, observa a seguinte ordem:

No Capítulo 1 apresentamos uma introdução aos princípios da Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

No Capítulo 2 descrevemos os processos de preparação dos condutores iônicos vítreos e poliméricos , e o procedimento experimental utilizado.

No Capítulo 3 e 4 encontram-se os resultados e discussões para os dados obtidos nos complexos poliméricos e em Vidros Fluorados, respectivamente.

A conclusão do trabalho, assim como propostas de novos estudos, estão apresentadas no Capítulo 5.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1. Princípios de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear transformou-se há muito numa técnica clássica para o estudo das propriedades microscópicas dos sólidos e dos líquidos^[15,16]. Fundamentalmente dois tipos de informações podem ser obtidas :

a-) as informações do tipo “estático” relacionadas à frequência de ressonância do núcleo observado. Os desvios da frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma_n B_0$, (onde γ_n é a razão giromagnética do núcleo e B_0 o campo magnético), dependem das interações entre as funções de ondas eletrônicas do sólido (ou da molécula) estudada, com o spin nuclear (I). No caso de spin $I = \frac{1}{2}$, existem somente as interações do tipo magnética. Para spins com $I > \frac{1}{2}$ devem ser consideradas as interações eletrostáticas, tais como o momento quadrupolar do núcleo.

Também o estudo da forma da linha dá informações estruturais (por exemplo : distâncias inter-atômicas). Na ausência de um campo hiperfino, a forma de linha é inteiramente determinada pelas interações dipolares magnéticas entre spins nucleares.

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

Muitos autores têm discutido em detalhes a teoria e as técnicas da espectroscopia por RMN (A. Abragam^[15], 1961; C.P. Slichter^[16], 1978; Carrington e McLachlan^[17], 1969; Gil e Geraldès^[18], 1987). Portanto, neste capítulo faremos uma breve discussão dos princípios básicos de RMN, com especial ênfase nos processos de relaxação, objetivando uma descrição das propriedades mecânico-estatísticas, associadas aos movimentos microscópicos dos spins. Discutiremos essa, a ser utilizada na interpretação dos resultados de relaxação nuclear, tanto em condutores iônicos vítreos, como poliméricos.

1.1 Comportamento Dinâmico de Spins Isolados.

O fenômeno de RMN também pode ser apresentado através de um tratamento clássico. Neste caso, seguindo o tratamento de C.P. Slichter^[16], a equação que descreve a evolução de $\vec{\mu}$ é idêntica à equação obtida para o valor médio do momento magnético, quando utiliza-se uma descrição quântica.

Na presença de um campo magnético $\vec{B}$, o núcleo de momento magnético $\vec{\mu}$ sofre um torque dado por :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (1.1)$$

Desde que $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{J}$ ($\vec{J} = \hbar \cdot \vec{I}$), nós podemos eliminar $\vec{J}$, tomando

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{B}) \quad (1.2)$$

Esta equação nos diz que, indiferentemente de $\vec{B}$ ser dependente do tempo ou não, em qualquer instante a variação de $\vec{\mu}$ (momento magnético) é perpendicular a $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$. Se $\vec{B}$ é estático, a evolução do vetor $\vec{\mu}$ descreverá um cone (Figura 1.1).

Fig. 1.1 Vetor momento magnético precessionando em torno de $\vec{B} = B_0 \hat{z}$

1.2 Efeitos de um Campo Magnético Alternado.

Os efeitos de um campo de RF aplicado na forma de campos linearmente oscilantes $\vec{B}_1(t) = 2.B_1 \cos(\omega.t).\hat{x}$, são mais facilmente analisados, dividindo-os em duas componentes de rotação, cada uma com amplitude B_1 , uma girando no sentido horário e a outra no sentido anti-horário, de forma que

$$\vec{B}_1(t) = \vec{B}_R(t) + \vec{B}_L(t) \quad (1.3)$$

Se $B_1 \ll B_0$, o efeito de um campo girante sobre um momento magnético é desprezível a menos que sua frequência de rotação esteja próxima da frequência de Larmor. Desta forma, podemos tratar nosso problema considerando somente o campo $\vec{B}_1 = \vec{B}_R$, pois, o efeito da componente girando na frequência $-\omega$, fora de ressonância por 2ω , é muito pequeno, podendo assim ser desprezado.

Quando o campo magnético estático está na direção z e o campo de RF está girando no plano X - Y , o campo magnético total é :

$$\vec{B} = B_0\hat{z} + B_1(\hat{x}\cos(\omega.t) + \hat{y}\sin(\omega.t)) \quad (1.4)$$

Escrevendo a equação acima, em um sistema girante de coordenadas (x', y', z') , que gira em torno de z com velocidade $-\omega$, temos:

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\hat{z}' + B_1\hat{x}' \quad (1.5)$$

Consequentemente a equação (1.2) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma \cdot \vec{\mu} \times \vec{B}_{ef} \quad (1.6)$$

Fisicamente o momento $\vec{\mu}$ comporta-se como se estivesse na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_{ef}$. Assim, o momento $\vec{\mu}$ precessa em torno desse campo efetivo, descrevendo um cone com frequência angular $\gamma.B_{ef}$.

Esta situação é ilustrada na Figura 1.2 para um momento magnético que em $t=0$ está orientado na direção z .

Fig. 1.2 a-) Campo efetivo;
b-) Movimento de $\vec{\mu}$ no sistema girante de coordenadas.

Nota-se que o movimento de $\vec{\mu}$ é periódico, e se estiver inicialmente orientado ao longo da direção z , ele deverá retornar a essa direção.

Se a condição de ressonância é satisfeita ($\omega = \gamma \cdot B_0$), o campo efetivo é $B_1 \hat{x}'$ e a frequência angular $\gamma \cdot B_1$. O momento magnético, que é inicialmente paralelo ao campo estático, precessionará no plano $Y-Z$, ou seja, ele precessionará permanecendo sempre perpendicular a B_1 . Se agora aplicarmos um campo B_1 por um curto período de tempo (aplicando uma sequência de pulsos de duração t_p), $\vec{\mu}$ vai precessionar com um ângulo θ dado por :

$$\theta = \gamma \cdot \int_0^{t_p} B_1(t) dt \quad (1.7)$$

Se B_1 permanecer constante durante o período de aplicação do pulso de RF, teremos

$$\theta = \gamma \cdot B_1 \cdot t_p \quad (1.8)$$

Escolhendo adequadamente o tempo de aplicação (t_p) do campo B_1 e sua intensidade, o ângulo de precessão ou de “flip” pode ser de $\pi/2$ ou de π . O pulso $\theta = \pi/2$ gira o momento magnético, da direção Z para a direção Y, no plano transversal permitindo a observação da máxima componente transversal, enquanto o pulso $\theta = \pi$ é usado para inverter o momento magnético. Em seguida, cessado B_1 o momento magnético tende a retornar à posição de equilíbrio, apontando na direção do campo estático.

Isto sugere um método simples para observar a ressonância magnética. Colocamos uma amostra de um material que queremos estudar numa bobina, cujo eixo é perpendicular a B_0 . No equilíbrio térmico haverá um excesso de momentos, apontando ao longo de B_0 . Aplicando uma voltagem alternada na bobina, está produzirá um campo magnético alternado perpendicular a B_0 . Após a aplicação deste campo, a rotação dos momentos magnéticos produz uma variação do fluxo de indução magnética na bobina, gerando uma força eletro-motriz (f.e.m.) induzida que pode ser observada. No entanto, a f.e.m. não persiste indefinidamente, isto é, interações dos spins com suas vizinhanças causam um decaimento. O decaimento pode levar muitos milissegundos, como no caso de líquidos, ou microsegundos tipicamente para sólidos. A técnica descrita, que consiste na observação do *Decaimento livre da indução (Free Induction Decay- FID)*, é comumente usada para observar o fenômeno de ressonância (seção 1.4).

1.3 Descrição do Comportamento da Magnetização^[18]

Até o momento discutimos o comportamento de um único núcleo na presença de campos magnéticos. Na realidade, num determinado objeto temos uma coleção grande desses núcleos, que interagem entre si e com o meio em que estão imersos. Devemos analisá-los então pelo seu comportamento macroscópico, descrito pela magnetização total por unidade de volume, $\vec{M}$. Tudo que discorremos até aqui é válido para a magnetização $\vec{M}$. No entanto, devemos mudar as equações para torná-las mais gerais.

A magnetização $\vec{M}$ é a soma de todas as contribuições elementares dos momentos magnéticos,

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1.9)$$

Vamos supor que uma amostra macroscópica contendo N núcleos tenha sido colocada em um campo estático B_0 na direção z , de forma que existem N_α spins no estado de mais baixa energia e N_β no primeiro estado excitado. No equilíbrio térmico existe um pequeno excesso de spins no estado α , resultando num pequeno paramagnetismo dependente da temperatura.

Se denotarmos por T_0 a temperatura da rede, tal equilíbrio será ditado pela distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{\hbar \omega}{KT_0}} \quad (1.10)$$

sendo que $N_\alpha + N_\beta = N$.

Nesta condição o valor da magnetização de equilíbrio para um spin qualquer I , será

$$M_{z0} = \frac{\gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot N \cdot I(I+1)}{3KT_0} \cdot B_0 \quad (1.11)$$

este resultado é conhecido como Lei de Curie, e é equivalente à $M_0 = \chi_0 \cdot B_0$, onde χ_0 é definido pela combinação dos termos constantes na equação (1.11) e denominado por susceptibilidade magnética. O resultado obtido para a magnetização no estado de equilíbrio mostra uma dependência desta com o quadrado do fator giromagnético (γ), e com a intensidade de campo magnético. Esta é uma das razões pelas quais, altos campos são desejados em RMN. É também o motivo pelo qual o próton é um dos núcleos mais observados, visto que possui o maior γ , além de possuir abundância natural elevada.

Supondo agora um conjunto de spins não interagentes, pode-se descrever o comportamento da magnetização para este conjunto, através da equação de Bloch da forma,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (1.12)$$

As soluções desta equação definem um vetor, cujo movimento descreve um cone em torno do eixo Z , como descrito na figura (1.2) para o vetor $\vec{\mu}$.

Isto de fato não acontece, devido aos spins não serem isolados da rede. Vamos estudar agora os processos de relaxação envolvidos, procurando descrever o sistema real de spins.

1.4 Dinâmica do Processo de Relaxação

Ainda seguindo o tratamento de Gil e Gerald^[18], consideraremos um conjunto de N núcleos idênticos (spin $1/2$), submetidos a um campo magnético B_0 na direção z , uniforme e independente do tempo. Seja N_α o número de núcleos no nível $m = -1/2$ e N_β o número de núcleos no nível $m = +1/2$, a magnetização resultante estará na direção de B_0 e terá o valor

$$M_z = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot (N_\beta - N_\alpha) \quad (1.13)$$

Os valores de N_α e N_β não são estáticos, mudando devido a interação entre os núcleos e os campos que possam depender do tempo (campos locais, como por exemplo, o movimento de núcleos vizinhos produzidos pela agitação térmica).

A evolução temporal de M_z é então

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot \frac{dm}{dt} \quad (1.14)$$

onde $m = N_\beta - N_\alpha$.

Admitindo que as populações N_α e N_β possam ser descritas pelas equações fenomenológicas

$$\frac{dN_\beta}{dt} = P_{\alpha\beta} N_\alpha - P_{\beta\alpha} N_\beta \quad (1.15)$$

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = P_{\beta\alpha} N_\beta - P_{\alpha\beta} N_\alpha$$

onde introduzimos as probabilidades de transição por unidade de tempo $P_{\beta\alpha}$ (probabilidade de transição do estado β para α) e $P_{\alpha\beta}$ (probabilidade de transição de α para β). Utilizando-se destas equações fenomenológicas a expressão (1.14) torna-se

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_{z0} - M_z}{T_1} \quad (1.16)$$

onde M_{z0} é a magnetização no equilíbrio térmico, dada por :

$$M_{z0} = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot N \cdot \frac{P_{\alpha\beta} - P_{\beta\alpha}}{P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha}} \quad (1.17)$$

e

$$\frac{1}{T_1} = P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha} \quad (1.18)$$

A equação (1.16) nos diz que, qualquer magnetização que possua componente M_z diferente de M_{z0} , evoluirá exponencialmente para este último valor, com tempo característico T_1 . Termodinamicamente, podemos descrever o fenômeno como o intercâmbio de energia entre os núcleos e a “rede”, com tendência ao estabelecimento do equilíbrio térmico.

Podemos agora combinar (1.16), com a equação (1.12) resultante do torque criado pelo campo magnético B_0 , fornecendo

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_{z0} - M_z}{T_1} + \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_z \quad (1.19)$$

Além disso, desejamos expressar o fato de que em equilíbrio térmico, sob um campo estático, a magnetização tende a ficar paralela a $\vec{B}_0$. Isto é, as componentes X e Y devem tender a zero. Então

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.20)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.21)$$

As equações (1.19 a 1.21), trazem correções fenomenológicas e são conhecidas como equações de Bloch, onde introduzimos o tempo de relaxação spin-rede (T_1) e o tempo de relaxação spin-spin (T_2), como parâmetros a serem determinados experimentalmente.

As soluções dessas equações são :

$$\begin{aligned} M_x(t) &= e^{-\frac{t}{T_2}} \left[-M_{x0} \cos(\omega_0 t) + M_{y0} \sin(\omega_0 t) \right] \\ M_y(t) &= e^{-\frac{t}{T_2}} \left[M_{x0} \sin(\omega_0 t) + M_{y0} \cos(\omega_0 t) \right] \\ M_z(t) &= M_{z0} - e^{-\frac{t}{T_1}} (M_{z0} - M_z) \end{aligned} \quad (1.22)$$

Se agora tomarmos arbitrariamente $M_{y0} = M_z = 0$ e $M_{z0} = M_0$, teremos

$$\begin{aligned} M_x(t) &= -e^{-\frac{t}{T_2}} M_{x0} \cos(\omega_0 t) \\ M_y(t) &= e^{-\frac{t}{T_2}} M_{x0} \sin(\omega_0 t) \\ M_z(t) &= M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Isto corresponderá ao comportamento da magnetização, caso em $t=0$ ela esteja ao longo do eixo X. Se a magnetização for observada (a partir de $t = 0$), esta descreverá uma oscilação amortecida de frequência ω_0 e constante de tempo T_2 , que chamamos de *decaimento livre da indução, FID*.

Fig. 1.3 - a-) Sinal de RMN (FID). b-) Transformada de Fourier do FID

O tempo T_2 , tempo de relaxação spin-spin (ou transversal), está relacionado com a presença de campos locais diferentes ao longo da direção Z para cada núcleo, decorrentes das interações entre seus spins. O resultado é uma mudança da taxa de precessão dos núcleos individuais, ocorrendo uma defasagem entre eles que acarreta o anulamento da magnetização transversal.

1.5 Relaxação de Spins Nucleares.

1.5.1 Teoria das Perturbações para a Relaxação- (Sistema Modelo de Dois Níveis).

A condição geral de relaxação é a existência de um campo magnético local flutuante a uma frequência apropriada. Embora a teoria de relaxação seja complexa, faremos uma apresentação das respectivas equações para o caso simples de um sistema de spins isolados, de um só tipo, sujeito a um campo magnético local isotrópico e dependente aleatoriamente do tempo. Utilizaremos a teoria de Bloembergen, Purcell e Pound (BPP)^[19], que se baseia na teoria das perturbações dependentes do tempo, para calcular as probabilidades de transição.

Seguindo o tratamento de Carrington^[17] e o de Gil e Geraldès^[18], temos que o Hamiltoniano de spin para um próton isolado, corresponde à energia Zeeman no campo B_0 :

$$H_0 = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \cdot I_z \quad (1.24)$$

Na presença do campo local gera-se um potencial aleatório perturbador, $V(t)$, que se inclui no Hamiltoniano total

$$H = H_0 + V(t) \quad (1.25)$$

Este Hamiltoniano terá elementos diagonais e não diagonais, sendo importante discutir a relação entre estes elementos matriciais e os tempos de relaxação.

Sejam Ψ_α e Ψ_β os estados de spins dos prótons(ou de outro núcleo), com energias E_α e E_β perturbadas pelo potencial $V(t)$,

$$V(t) = V^0 \cdot f(t) \quad (1.26)$$

onde $f(t)$, que mede a variação temporal de V , tem média nula e raiz média quadrática unitária (Figura 1.5); V^0 é a amplitude rms do potencial. Os elementos diagonais da matriz $V_{ij} = \int \Psi_i^* \cdot V \cdot \Psi_j d\tau$ correspondentes a $V_{\alpha\alpha}$ e $V_{\beta\beta}$, causam flutuações dependentes do tempo nas energias E_α e E_β (Fig. 1.4), enquanto os elementos fora da diagonal $V_{\alpha\beta}$ e $V_{\beta\alpha}^*$ induzem transições entre eles.

Fig. 1.4 - Sistemas de dois níveis (E_{α} , E_{β}) alargado pelas perturbações $V_{\alpha\alpha}$ e $V_{\beta\beta}$, com as transições introduzidas por $V_{\alpha\beta}$ e $V_{\beta\alpha}$ indicadas no diagrama.

A equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (1.27)$$

tem solução

$$\Psi = C_{\alpha}(t)\Psi_{\alpha}e^{-iE_{\alpha}t/\hbar} + C_{\beta}(t)\Psi_{\beta}e^{-iE_{\beta}t/\hbar} \quad (1.28)$$

Considerando o sistema no estado fundamental ψ_a para $t = 0$, $C_{\alpha}(0)=1$ e $C_{\beta}(0)=0$. A probabilidade de uma transição $\alpha \rightarrow \beta$ para $t > 0$ é dada por :

$$P_{\alpha\beta} = |C_{\beta}(t)|^2$$

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot |V_{\alpha\beta}|^2 \cdot \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} f(t'+\tau) \cdot f(t') e^{i\omega\tau} d\tau \quad (1.29)$$

onde

$$E_{\beta} - E_{\alpha} = \hbar\omega_0$$

$$t' - t'' = \tau$$

Quando, como é o caso, $f(t)$ for uma função aleatória, de média nula, que flutua muitas vezes no intervalo de tempo t , a média estatística em relação a t' ,

$$G(\tau) = f(t' + \tau)f(t') \quad (1.30)$$

tem um valor definido $G(\tau)$ chamado função de auto-correlação, que para tempos longos, é independente do tempo.

A Densidade Espectral $J(\omega)$ ^[20]

Se nós tomarmos um par de spins, originalmente, infinitamente distantes um do outro, e colocá-los juntos numa distância inter-nuclear normal, dentro de uma molécula, nós teremos uma energia de interação que será uma constante, para um determinado arranjo molecular. Se agora tomarmos essa energia de interação dependente do tempo, devido ao movimento randômico dos spins um em relação ao outro, a energia de interação será distribuída em tempo e frequência. A dependência em frequência desta interação é chamada de *densidade espectral*, $J(\omega)$, e a taxa de relaxação spin-rede é diretamente relacionada aos valores dessa função, na frequência de Larmor dos núcleos.

Definindo portanto, a densidade espectral $J(\omega)$ para $t \rightarrow \infty$ como a transformada de Fourier de $G(\tau)$,

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (1.31)$$

então, a probabilidade de transição é constante

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \left| \overline{V_{\alpha\beta}(t)} \right|^2 J(\omega_0) \quad (1.32)$$

sendo proporcional ao valor de $J(\omega)$ na frequência de ressonância ω_0 .

A função de auto-correlação é considerada uma função memória, pois, mede durante quanto tempo uma dada propriedade de um sistema persiste, até ser anulada pelo movimento microscópico das moléculas no sistema.

Fig. 1.5 Função de autocorrelação de uma função aleatória $f(t)$.

Esta função tem valor elevado para tempos curtos, e decai para zero a medida que τ aumenta. Uma aproximação muito utilizada é aquela onde, $G(\tau)$ decai exponencialmente com tempo de decaimento τ_c (tempo de correlação),

$$G(\tau) = G(0)e^{-|\tau|/\tau_c} \quad (1.33)$$

Assim, o cálculo da função densidade espectral, torna-se muito complicado para o movimento molecular real, uma vez que estes movimentos são extremamente complicados. Embora considere-se um movimento aleatório, este não o é, podendo ser regularmente anisotrópico devido as interações entre átomos e moléculas.

O modelo assumido usualmente para cálculos, considera uma troca no estado molecular, como sendo: rotação e translação; que ocorrem muito rapidamente, e então permanecem num dado estado por um tempo, τ_c , até a próxima flutuação ocorrer. Se fizermos $G(0) = \overline{f(t+\tau) \cdot f(t)} = 1$, temos

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (1.34)$$

isto é, a densidade espectral de uma função de auto-correlação exponencial é uma Lorentziana.

O comportamento de $J(\omega)$, descrito na eq.(1.34), em função de ω pode ser observado na figura a seguir:

Fig. 1.6 Comportamento usual de $J(\omega)$ em função da frequência.

Este típico comportamento acima, mostra que para um dado τ_c , a densidade espectral é constante para frequências baixas e decai com $1/\omega^2$ para altas frequências.

Subentende-se que, a integral sobre a densidade espectral com respeito a frequência $\int J(\omega)d\omega$ é uma constante, e representa a energia de interação que é modulada pelo movimento. Então, a temperatura mudará a forma da curva $J(\omega)$ mas não a área sobre ela. Note que, se nós amostrarmos $J(\omega)$ numa frequência específica, o comportamento esperado, é que a função assuma inicialmente valores pequenos, então valores grandes e finalmente valores pequenos, quando assume-se uma variação de baixas para altas temperaturas. Portanto, o gráfico de $1/T_1$ terá um máximo em uma certa temperatura^[20].

Voltando para as probabilidades de transição, se considerarmos a densidade espectral da equação (1.34), temos:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot |\overline{V_{\alpha\beta}(t)}|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (1.35)$$

Os tempos de relaxação estão relacionados com a matriz de perturbação

$$\begin{bmatrix} V_{\alpha\alpha}(t) & V_{\alpha\beta}(t) \\ V_{\beta\alpha}(t) & V_{\beta\beta}(t) \end{bmatrix} \quad (1.36)$$

É possível demonstrar utilizando teoria de perturbações e as equações de Bloch, que

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1} &= \frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{V_{\alpha\beta}(t+\tau)V_{\alpha\beta}(t)} e^{i\omega_0\tau} d\tau \\
 \frac{1}{T_2'} &= \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\overline{V_{\alpha\alpha}(t+\tau) - V_{\beta\beta}(t+\tau)} \right] \left[\overline{V_{\alpha\alpha}(t) - V_{\beta\beta}(t)} \right] d\tau \\
 \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}
 \end{aligned} \tag{1.37}$$

T_1^{-1} depende da média dos elementos não diagonais de V , para todos os valores de t , e para um grande número de movimentos moleculares. As componentes desses elementos não diagonais, que oscilam à frequência ω_0 induzem transições nucleares, causando relaxação spin-rede. $T_2'^{-1}$ depende de uma média temporal da diferença dos elementos diagonais de V , que refletem flutuações das energias relativas dos estados de spin que ocorrem perto da frequência zero.

A largura de linha de $1/T_2$, depende dos tempos de vida dos estados de spin α e β , sendo também afetados por flutuações nas diferenças de energia entre os dois níveis, provocada pela componente z do campo local, ou pelos elementos diagonais da matriz $V(t)$.

No caso do potencial $V(t)$ derivar de movimentos brownianos, é possível definir o mesmo tempo de correlação τ_c , para suas três componentes não correlacionadas, segundo a equação (1.33). Utilizando (1.30 a 1.34) em (1.37) obtém-se,

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1} &= \frac{2}{\hbar^2} \cdot \left| \overline{V_{\alpha\beta}(t)} \right|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \\
 \frac{1}{T_2'} &= \frac{1}{2\hbar^2} \left[\overline{V_{\alpha\alpha} - V_{\beta\beta}} \right]^2 \cdot 2\tau_c
 \end{aligned} \tag{1.38}$$

Comparando as equações (1.35) e (1.38), observamos que $1/T_1 = 2.P_{\alpha\beta}$, o que reflete o fato de que cada transição altera a diferença de populações de um fator dois.

1.5.2 Efeitos de Campos Magnéticos Locais.

A taxa que a magnetização evolui em um campo estático, depende dos mecanismos disponíveis para a transferência de energia entre os spins, que podem ser translações, rotações e vibrações, coletivamente chamados de rede. Uma vez que a transição espontânea de um estado de mais alta para um de mais baixa energia, é praticamente desprezível, as transições por RMN são estimuladas. Assim, qualquer campo que interagir com o núcleo fortemente o bastante, pode provocar relaxação por RMN.

Na seção anterior discutimos potenciais perturbadores $V(t)$ em geral. Na prática, a perturbação dos níveis de energia resulta dos campos magnéticos locais fracos $h(t)$ provenientes dos movimentos brownianos. Um destes campos, é aquele que varia no tempo, interagindo com os momentos de dipolo magnético dos núcleos; o outro é o gradiente de campo elétrico que pode interagir com o momento quadrupolar elétrico dos núcleos, se estes tiverem momento quadrupolar elétrico (somente para spins com $I > \frac{1}{2}$). Há portanto, uma variedade de fontes que provocam uma flutuação dos campos, cada uma originando um específico mecanismo de relaxação spin-rede. Suponha que uma molécula possua um elétron desemparelhado, com um momento magnético grande, cerca de 1000 vezes maior do que o momento magnético do próton. Se a molécula agita-se aleatoriamente, isto cria um campo magnético que varia no local do núcleo, e a componente desta flutuação na frequência de precessão nuclear será efetiva, para estimular transições.

Se as fontes de campo magnético randômico, são devidas a outros momentos magnéticos nucleares, então o processo é chamado de relaxação dipolar.

Um ponto muito importante sobre todos os mecanismos de relaxação, é que os processos de relaxação spin-rede usualmente dependem da existência de movimentos moleculares para gerar uma variação aleatória dos campos magnéticos, conseqüentemente nós podemos extrair valiosas informações sobre estes movimentos do estudo das taxas de relaxação^[20].

Se considerarmos como h_x , h_y e h_z as componentes não correlacionadas dos campos locais, podemos escrever a perturbação $V(t)$ em termos desse campo local $h(t)$, da forma:

$$V(t) = -\gamma \cdot \hbar \cdot I \cdot h(t) = -\gamma \cdot \hbar \sum_{q=x,y,z} I_q h_q(t) \quad (1.39)$$

Então

$$(V_{\alpha\alpha} - V_{\beta\beta}) = -\gamma \cdot \hbar \cdot h_z \quad (1.40)$$

$$V_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \gamma \cdot \hbar (h_x - ih_y) \quad (1.41)$$

obtendo-se as seguintes expressões para os tempos de relaxação :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \left[\overline{h_x^2} + \overline{h_y^2} \right] \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (1.42)$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 \left[\overline{h_z^2} \cdot \tau_c + \frac{1}{2} \left(\overline{h_x^2} + \overline{h_y^2} \right) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (1.43)$$

Note-se que $T_1 = T_2$ se τ_c for suficientemente curto, de modo que $\omega_0 \cdot \tau_c \ll 1$.

1.5.3 Interação Dipolar^[17,18].

A interação principal entre os spins de dois núcleos, é o acoplamento dipolo-dipolo entre seus momentos magnéticos. A magnitude desta interação, varia de acordo com a orientação do campo magnético em relação a molécula. O estudo detalhado desta anisotropia, permite obter, a distância e orientação relativa dos núcleos com considerável precisão. Então a aplicação principal da largura de linha, obtida por RMN, é a determinação de distâncias internucleares e outros parâmetros cristalográficos.

Considerando o caso de dois prótons idênticos, que são separados por uma distância r , cada um tem duas possibilidades de orientação dos spins, de forma que podemos escrever para o sistema quatro funções básicas,

$$|\alpha_1\alpha_2\rangle|\alpha_1\beta_2\rangle|\beta_1\alpha_2\rangle|\beta_1\beta_2\rangle$$

De fato, pode-se escrever os auto-estados do sistema de dois prótons da forma :

$$\begin{aligned} |t_1\rangle &= |\alpha_1\alpha_2\rangle \\ |t_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\rangle \\ |t_{-1}\rangle &= |\beta_1\beta_2\rangle \\ |s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\rangle \end{aligned} \tag{1.44}$$

O próximo problema é formular um Hamiltoniano de spins apropriado, definindo o eixo z como sendo a direção do campo magnético, então a interação Zeemann poderá ser escrita simplesmente como:

$$H_0 = -\hbar B(\gamma_1 \cdot I_{1z} + \gamma_2 \cdot I_{2z}) \tag{1.45}$$

A interação dipolar entre os momentos magnéticos de dois prótons é representada pelo Hamiltoniano

$$H_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \left\{ \frac{I_1 \cdot I_2}{r^3} - \frac{3(I_1 \cdot r)(I_2 \cdot r)}{r^5} \right\} \quad (1.46)$$

e os efeitos de H_D sobre os auto-estados e auto-valores de H_0 serão tratados por teoria de perturbação de primeira ordem.

A equação (1.46) pode ser reescrita na forma

$$H_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 I_1 \cdot D \cdot I_2 \quad (1.47)$$

onde D é o tensor de acoplamento dipolar e x, y, z são as componentes do vetor internuclear $r = r_{12}$ (Fig. 1.7).

Fig. 1.7 Sistema de eixos e coordenadas polares para o acoplamento dipolar de dois prótons.

O tensor de acoplamento dipolar será diagonal em um sistema de coordenadas cujo eixo z' coincide com o vetor internuclear.

Expandindo os produtos escalares, passando para coordenadas polares (Fig. 1.7), e reescrevendo os operadores I_x e I_y em termos dos operadores deslocamento I^+ e I^- , obtemos a equação (1.48),

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} [A + B + C + D + E + F] \quad (1.48)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= (1 - 3 \cos^2 \theta) [I_{1z} I_{2z}] \\ B &= -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) [I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+] \\ C &= \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \cdot e^{-i\phi} [I_{1z} I_2^+ + I_1^+ I_{2z}] \\ D &= -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \cdot e^{i\phi} [I_{1z} I_2^- + I_1^- I_{2z}] \\ E &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta \cdot e^{-2i\phi} I_1^+ I_2^+ \\ F &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta \cdot e^{2i\phi} I_1^- I_2^- \end{aligned} \quad (1.49)$$

Cada um dos termos A a F, contém um fator de spin e um fator geométrico, cujos efeitos podem ser discutidos separadamente. O fator comum em unidades de frequência,

$$R = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \quad (1.50)$$

tem o nome de constante de acoplamento dipolar. O acoplamento dipolar alarga muito os espectros por RMN de sólidos, porém em líquidos os fatores geométricos destas interações dipolares são parcial ou totalmente afetados pelo movimento molecular. No caso de reorientação isotrópica rápida, o valor médio de todos os termos A a F são iguais a zero. Assim, em fluídos isotrópicos as interações dipolares não afetam as frequências ou intensidades dos espectros de RMN. No entanto, mesmo em soluções isotrópicas, estas interações afetam os tempos de relaxação.

1.5.4 O Cálculo de T_1 e T_2 .

O efeito do movimento molecular, na largura de linha de RMN e nas taxas de relaxação, foi primeiramente estudado por Bloembergen, Purcell e Pound (BPP)^[19]. A análise feita pelo modelo BPP, das relaxações devido a interações dipolares, foi fundamental para o desenvolvimento de muitas outras teorias existentes na literatura.

No regime de rede rígida a forma de linha reflete a distribuição de “campo local”- campo magnético criado por um dado spin no conjunto dos outros spins. Quando os átomos portadores de spin nuclear se deslocam, seus movimentos modulam a interação dipolar. A distribuição instantânea dos campos locais permanece a mesma, entretanto, quando estas flutuações tornam-se muito rápidas, o spin observará somente o seu valor médio no tempo. Consequentemente, o campo local diminui, provocando um estreitamento da largura de linha, o que conduz a uma relaxação da magnetização spin-spin (transversal), T_2 , mais longa. A diminuição do campo local também facilita a saturação do sinal de ressonância, ou seja, a relaxação da magnetização spin-rede (longitudinal), T_1 , é mais longa também.

Como a interação dipolar é uma interação de curto alcance (equação 1.46), seus efeitos de relaxação são sensíveis somente a nível microscópico dos movimentos. A evolução da forma de linha durante o processo de estreitamento pode ser obtida semi-qualitativamente, independente de qualquer modelo de movimento ou difusão^[15].

Seguindo o tratamento de Abragham^[15], as expressões gerais para as relaxações spin-spin, T_2 , e spin-rede, T_1 , podem ser obtidas considerando a evolução da matriz densidade ($\rho(t)$), sob o efeito de uma perturbação aleatória.

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -i[\tilde{H}_D, \tilde{\rho}(t)] \quad (1.51)$$

Onde

$$\tilde{\rho}(t) = e^{iH_0 t} \cdot \rho \cdot e^{-iH_0 t}$$

O Hamiltoniano dipolar é descrito como a soma de produtos de operadores de spins e de funções aleatórias que dependem das posições relativas dos núcleos considerados, isto é :

$$\begin{aligned}
F^{(1)} &= \frac{\sin\theta \cos\theta e^{i\phi}}{r^3}; F^{(2)} = \frac{\sin^2\theta e^{-2i\phi}}{r^3}; F^{(0)} = \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3} \\
A^{(0)} &= \alpha \left\{ -\frac{2}{3} I_z S_z + \frac{1}{6} (I^+ S^- + I^- S^+) \right\} \\
A^{(1)} &= \alpha \{ I_z S^+ + I^+ S_z \} \\
A^{(2)} &= \frac{1}{2} \alpha I^+ S^+; \alpha = -\frac{3}{2} \gamma_I \gamma_S \hbar
\end{aligned} \tag{1.52}$$

Se expandirmos $\rho(t)$ em segunda ordem, na equação (1.51); obtemos:

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(0) - i \int_0^t [\tilde{H}_D(t'), \tilde{\rho}(0)] dt' - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [\tilde{H}_D(t'), [\tilde{H}_D(t''), \tilde{\rho}(0)]] \tag{1.53}$$

Realizando algumas aproximações^[15] na equação (1.51), temos

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = - \int_0^\infty [\tilde{H}_D(t'), [\tilde{H}_D(t' - t), \tilde{\rho}(t)]] dt \tag{1.54}$$

pode-se então calcular

$$\frac{d\langle I_\alpha \rangle}{dt} = \text{tr} \left\{ \frac{d\tilde{\rho}}{dt} I_\alpha \right\} \tag{1.55}$$

onde $\alpha = x, y, z$; e encontrar as expressões para as taxas de relaxação T_2^{-1} e T_1^{-1} .

Considerando apenas as contribuições de spins semelhantes, temos:

$$\frac{d\langle I_x \rangle}{dt} = \frac{1}{T_2} \langle I_x \rangle \tag{1.56}$$

e

$$\frac{d\langle I_y \rangle}{dt} = \frac{1}{T_1} [\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0] \tag{1.57}$$

onde $\langle I_z \rangle_0$ é o valor médio de I_z no tempo $t = 0$.

Obtemos, então:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{(1)}(\omega_0) + J_{ij}^{(2)}(2\omega_0) \right] \quad (1.58)$$

e

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} \left[J_{ij}^{(0)}(0) + 10 J_{ij}^{(1)}(\omega_0) + J_{ij}^{(2)}(2\omega_0) \right] \quad (1.59)$$

onde ω_0 é a frequência de Larmor, e as funções $J_{ij}^{(q)}(\omega)$ são as densidades espectrais associadas as funções $F_{ij}^{(q)}(r_{ij})$ que representam a parte espacial da interação dipolar, isto é,

$$J_{ij}^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (1.60)$$

com

$$G^{(q)}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t) F^{*(q)}(t + \tau)} \quad (1.61)$$

O estudo da dependência de T_1 e T_2 com a temperatura, e também com a frequência, permite através das equações (1.58 e 1.59), que conheçamos as densidades espectrais associadas aos movimentos atômicos. Existem muitos modelos teóricos propostos, que procuram explicar tanto os resultados de relaxação de spin nuclear, quanto da relaxação dielétrica.

Os desvios observados nos comportamentos previstos por modelos teóricos, e aqueles observados experimentalmente, resultam provavelmente da grande complexidade estrutural dos sistemas estudados, em comparação aos modelos utilizados. Uma vez que, vários parâmetros são desconsiderados, como por exemplo: a baixa dimensionalidade dos movimentos, ou a forte correlação no movimento dos íons, ou ainda a distribuição de barreiras de energia devido à desordem estrutural.

1.5.5 O Modelo BPP - (Densidade Espectral Lorentziana).

Neste modelo, supõe-se que a função de correlação dos spins nucleares, decai exponencialmente com o tempo. Da forma,

$$G(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.62)$$

e se obtém, por transformada de Fourier, uma densidade espectral Lorentziana :

$$J_{BPP}(\omega, \tau) = \frac{2\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.63)$$

onde τ é o tempo de correlação, isto é, uma medida do tempo entre as flutuações do campo local.

O modelo usado nos cálculos em geral, considera que a mudança no estado molecular, seja ela uma rotação ou uma translação é rápida, ficando nesse estado por um tempo τ até que ocorra a flutuação seguinte.

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

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (1.64)$$

Em alguns sistemas poliméricos esta relação é ligeiramente modificada, introduzindo-se a temperatura T_0 , proporcional a temperatura de transição vítrea do sistema, T_g ,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{K_B (T - T_0)}\right) \quad (1.65)$$

sendo K_B = cte de Boltzmann; E_a a energia de ativação; τ_0 o tempo de correlação correspondente a uma temperatura infinita, que pode ser independente (ou fracamente dependente) da temperatura e o parâmetro ΔE é chamado de pseudo-energia de ativação.

Assumindo a função densidade espectral Lorentziana (eq. 1.63), e substituindo nas equações (1.58 e 1.59), teremos :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{\tau}{1+(\omega_0 \tau)^2} + \frac{4\tau}{1+(2\omega_0 \tau)^2} \right] \quad (1.66)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{3}{2} \tau + \frac{5}{2} \cdot \frac{\tau}{1+(\omega_0 \tau)^2} + \frac{\tau}{1+(2\omega_0 \tau)^2} \right] \quad (1.67)$$

A figura a seguir demonstra o comportamento destas taxas de relaxação:

Fig. 1.8 Taxas de relaxação nuclear em função da temperatura para o modelo BPP.

Como podemos observar da figura anterior, $1/T_1$ é simétrico em relação ao máximo que ocorre quando $\omega_0\tau \approx 1$.

Podemos ainda observar outros aspectos interessantes:

1- No limite de altas temperaturas (estreitamento extremo), as taxas de relaxação são iguais.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = 5\tau.C \quad \omega_0\tau \ll 1 \quad (1.68)$$

Com
$$C = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6}$$

2- Em baixas temperaturas, $1/T_1$ depende de ω_0 da forma,

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{\omega_0^2 \tau} \quad (1.69)$$

Podemos obter ainda da figura (1.8), a energia de ativação (E_a), considerando a parte retilínea da curva.

O valor do fator pré-exponencial τ_0 , na equação (1.64), é obtido da condição de máximo na curva $1/T_1$ versus T , onde $\omega_0.\tau = 0,66$. Na teoria clássica de difusão, τ_0 é identificado como o inverso da frequência de oscilação da partícula no fundo de seu poço de potencial, ou seja, é da ordem da frequência de um fonon ótico : $10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}^{[22]}$.

O modelo BPP aplica-se relativamente bem a substâncias, tais como líquidos simples, cujos movimentos moleculares podem ser descritos por um único tempo de correlação. Em sistemas mais complexos ou em materiais amorfos e desordenados (como por exemplo, alguns condutores super-iônicos), observam-se desvios qualitativos importantes em relação a essa teoria. Os mais comumente observados são^[23] :

- 1- Forma assimétrica da curva ($\ln 1/T_1$) x ($1/T$);
- 2- Desvios entre os resultados de T_1 e T_2 medidos e os esperados pelo modelo BPP;
- 3- Discordância entre a energia de ativação medida por RMN e aquela medida por condutividade ou difusão;
- 4- A dependência de T_1 com a frequência, em baixas temperaturas difere de ω^2 (BPP).

Estas e outras anomalias, observadas nos estudos de relaxação nuclear em condutores iônicos rápidos, foram recentemente discutidas e vários autores obtiveram funções de correlação para mecanismos específicos^[24 - 32].

Existem basicamente duas razões pelas quais a densidade espectral observada não tem a forma Lorentziana, predita pelo modelo de BPP. Primeiro, que o movimento não seja propriamente aleatório, o que acontece se os movimentos são correlacionados^[33]. Segundo, que na amostra existem regiões onde os movimentos são aleatórios, cada uma delas caracterizada por uma densidade espectral $J_{BPP}(\omega\tau)$. Entretanto cada região está caracterizada por um tempo de correlação diferente. Este pode ser o caso de sólidos amorfos, onde há uma “distribuição” de regiões ou domínios. A soma de densidades espectrais do tipo da equação (1.60), não terá mais a forma dada pela equação (1.63), e da mesma forma, a função de correlação resultante não será mais exponencial, pois a combinação linear de funções de correlação(do tipo da eq. 1.62), resulta numa função de correlação não exponencial.

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

$$J(\omega, \tau, x_1, x_2, \dots) = \int_0^{\infty} \Lambda(\tau, x_1, x_2, \dots) \frac{2\tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2} \quad (1.70)$$

onde $\Lambda(\tau, x_1, x_2, \dots)$ é a distribuição de tempos de correlação τ , normalizada a unidade, e x_i é um conjunto de parâmetros que caracterizam a distribuição de τ . Nem todas as funções de densidade espectral têm associada a elas uma distribuição $\Lambda(\tau, x_1, x_2, \dots)$. Algumas são simplesmente de natureza fenomenológica, e com frequência são usadas apenas para parametrizar um dado comportamento observado. Colocar estas densidades espectrais numa base mais formal ou interpretá-las como casos particulares de teorias mais gerais é, atualmente uma importante área de pesquisa. Beckmann revisou recentemente as principais funções de distribuição^[34], e a seguir, apresentamos uma outra função de correlação, muito utilizada na interpretação dos dados experimentais de relaxação em RMN.

1.5.6 Função de Correlação “Stretched-Exponential” ou Fórmula de Kohlrausch- Williams - Watts (KWW).

Processos de relaxação em sistemas desordenados podem, em geral, ser descritos pela função de correlação “stretched-exponential”^[35].

$$G(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1-n} \right] \quad (1.71)$$

com $0 < n < 1$ e

$$\tau = \tau_{\infty}^* \cdot \exp \left(\frac{E_a^h}{K_B T} \right) \quad (1.72)$$

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

$$\begin{aligned} J_{SE}(\omega_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_0 t} G(t) dt \\ J_{SE}(\omega_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_0 t} e^{\left(-\frac{t}{\tau} \right)^{1-n}} dt \end{aligned} \quad (1.73)$$

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

$$J_{SE}(\omega_0) = \frac{2\tau}{1-n} \Gamma \left(\frac{1}{1-n} \right), \omega_0 \tau \ll 1 \quad (1.74)$$

e

$$\frac{1}{T_1} \propto \tau \quad (1.75)$$

No limite de baixas temperaturas (movimentos lentos), retorna-se à equação (1.73) com $z = \omega_0.t$, e através de uma integração parcial chega-se a

$$J_{SE}(\omega_0) = \frac{2(1-n)\tau}{(\omega_0\tau)^{2-n}} \int_0^\infty Z^{-n} \text{sen}Z. dZ, \omega_0\tau \gg 1 \quad (1.76)$$

e

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{\omega_0^{2-n} \tau^{1-n}} \quad (1.77)$$

Assim, podemos obter que :

$$E_a^h = \frac{E_a}{1-n} \quad (1.78)$$

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

Observa-se desta forma que E_a e τ_0 estão renormalizados por n e pelo parâmetro E_c , que refletem os efeitos do meio. Em verdade o parâmetro n representa o desvio do modelo BPP.

A figura a seguir descreve o comportamento de $1/T_1$ para alguns valores de n .

Fig. 1.9 Taxa de relaxação spin-rede($1/T_1$) x T para diferentes valores do parâmetro n .

1.6 Métodos dos Momentos - Forma de Linha.

Para uma curva de absorção em ressonância magnética, descrita por uma função normalizada $f(\omega)$ com um máximo na frequência ω_0 , podemos definir os momentos M_n com respeito a ω_0 da forma :

$$M_n = \int_0^{\infty} (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega \quad (1.79)$$

Se $f(\omega)$ é simétrico com respeito a ω_0 , todos os momentos ímpares se anulam. O conhecimento dos momentos fornece alguma informação sobre a forma da curva de absorção.

A utilidade dos momentos reside no fato que eles podem ser calculados de primeiros princípios, sem a necessidade de encontrar os auto-estados do Hamiltoniano total.

No caso da interação dipolar, o segundo e o quarto momento da linha de ressonância podem ser expressos por

$$M_2 = \frac{\text{Tr}\{[H_D, I_x]^2\}}{\text{Tr}\{I_x^2\}} \quad (1.80)$$

$$M_4 = \frac{\text{Tr}\{[H_D, [H_D, I_x]]^2\}}{\text{Tr}\{I_x^2\}} \quad (1.81)$$

Em sólidos, $M_4 = 3.M_2^2$ [15], e a aproximação mais utilizada é considerar que a forma de linha é Gaussiana:

$$f(t) = f(0).e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \quad (1.82)$$

o que resulta

$$M_2 = \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{1}{4\pi\sigma^2} \quad (1.83)$$

A expressão do segundo momento é dada pela fórmula de Van Vleck^[36] :

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \frac{(1-3\cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} + \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_K \frac{(1-3\cos^2 \theta_{iK})^2}{r_{iK}^6} \quad (1.84)$$

onde r_{ij} é a distância entre os núcleos i e j , θ_{ij} é o ângulo entre o vetor r_{ij} e o campo magnético externo. O primeiro termo representa a interação homonuclear entre spins I (rotulados de i e j). O segundo termo representa a interação heteronuclear entre os spins I (rotulados por i), e os outros spins (rotulados por k). As somas envolvem todos os spins, a partir do spin i .

Na ausência de movimento, o ângulo θ_{ij} é aleatório em uma amostra policristalina amorfa. Devemos então fazer uma média sobre todas as orientações possíveis do vetor r_{ij} , em relação ao campo magnético.

O cálculo da integral

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi (1-3\cos^2 \theta)^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{4}{5} \quad (1.85)$$

e o primeiro termo da expressão (1.84) resulta em :

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j r_{ij}^{-6} \quad (1.86)$$

Na presença de movimentos nucleares devemos fazer uma média para o termo $(1-3\cos^2(\theta_{ij}))$, sobre todas as orientações tomadas no transcurso do movimento; e calcular, no material amorfo ou policristalino, a média sobre as orientações em relação ao campo magnético externo. Neste caso:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \frac{\overline{(1-3\cos^2 \theta_{ij})^2}}{r_{ij}^6} \quad (1.87)$$

onde os parênteses representam a média sobre o movimento e a barra a média sobre as orientações no pó.

Importante notar que a dependência em r^{-6} , da medida do segundo momento, confere um caráter cristalográfico preciso. Esta medida tem sido usada frequentemente para uma avaliação das distâncias interatômicas, em materiais amorfos^[37].

1.7 Relaxação em Sistemas Paramagnéticos.

Os tempos de relaxação nucleares em várias amostras são muito reduzidos pela presença de íons paramagnéticos, mesmo em concentrações muito pequenas. Na verdade, uma vez que os momentos magnéticos dos elétrons desemparelhados daquelas espécies são cerca de 10^3 vezes superiores aos momentos magnéticos nucleares, os campos locais por eles gerados na posição dos núcleos são muito mais elevados. Estes campos locais fortes flutuam rapidamente no tempo e causam relaxação nuclear eficiente. As flutuações podem resultar de vários fatores, tais como a rápida relaxação do spin eletrônico de muitos íons paramagnéticos, o movimento browniano das moléculas do solvente junto ao soluto(paramagnético) no caso de líquidos, ou a permuta das moléculas entre posições diretamente em contato com o íon paramagnético. Todos estes efeitos modulam a interação hiperfina magnética íon-núcleo e produzem relaxação.

Na ausência de difusão, os centros paramagnéticos tem um efeito mínimo sobre o espectro de RMN, pois eles só afetariam muito fortemente os núcleos das poucas moléculas vizinhas, não afetando a grande maioria delas. Porém, os processos de difusão e permuta tornam uniforme o comportamento da relaxação de todos os núcleos, obtendo-se velocidades de relaxação que são médias para cada um dos ambientes nucleares.

Na esfera de atuação do íon paramagnético ocorrem duas interações magnéticas importantes para a relaxação: uma é o acoplamento dipolar entre os spins eletrônicos S e nuclear I , o qual é proporcional a $1/r^3$, onde r é a distância entre eles; a outra é a interação de contato $AI.S$, onde A é a constante de acoplamento hiperfina. Estas interações, que acoplam os campos locais fortes produzidos pelos elétrons aos núcleos são moduladas por vários processos dependentes do tempo, com tempos de correlação característicos (Fig. 1.10).

Fig. 1.10 Efeitos que podem modular a interação entre um spin nuclear I e um spin eletrônico S.

Procurando então conhecer os efeitos das impurezas paramagnéticas sobre a relaxação magnética, Bloembergen^[21] adaptou uma fórmula para a taxa de relaxação spin-rede, como segue:

$$\frac{1}{T_1} = 12\pi^2 \gamma_I^2 \gamma_{ion}^2 \hbar^2 S_{ion} (S_{ion} + 1) N_{ion} \eta / 5K_B T \quad (1.88)$$

Esta fórmula esta baseada em seu estudo do tempo de relaxação em água, onde considerou a causa do aparecimento da relaxação como sendo devido ao movimento translacional relativo da molécula, ao contrário do movimento rotacional. Utilizando-se da teoria do movimento Browniano, ele obteve uma expressão semelhante àquela citada acima, e então adaptou-a para a presença de um íon paramagnético.

De acordo com a equação (1.88), que descreve a interação de um spin nuclear (I) e um spin eletrônico efetivo (S), do íon paramagnético num líquido de viscosidade η , o tempo de relaxação deve ser inversamente proporcional a concentração e ao quadrado do momento magnético dos íons paramagnéticos. Na Fig. 1.11 a seguir, mostra-se como exemplo, a aplicação deste resultado ao estudo da relaxação spin-rede em função da concentração para alguns tipos de impurezas paramagnéticas.

Fig. 1.11 Taxa de relaxação do próton em uma solução aquosa de sais paramagnéticos. As linhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais com a eq.(1.88).

Outros modelos podem ser considerados ainda para descrever a relaxação na presença de impurezas paramagnéticas. No capítulo 4, faremos uma descrição de outro modelo que utilizamos para descrição de nossos resultados, assim como comparações com os valores encontrados entre os modelos descritos.

1.8 Modelo para RMN em Condutores Iônicos Vítreos.

Regime de “Baixas Temperaturas” (abaixo de T_g).

Nos condutores iônicos vítreos (sistemas amorfos e desordenados) verifica-se geralmente que a taxa de relaxação nuclear magnética, $1/T_1$, para baixas temperaturas aumenta monotonicamente com a temperatura, seguindo uma lei de potência $1/T_1 \propto T^{1+\alpha}$ com $0 \leq \alpha \leq 1$. E ainda, $1/T_1$ depende sublinearmente da frequência de Larmor ($T_1 \propto \omega_0^{-\beta}$ com $0,6 \leq \beta \leq 1$) indicando que os mecanismos de RMN envolvem frequências baixas. Esta observação baseia-se num considerável número de experimentos de RMN realizados em uma larga variedade de condutores iônicos vítreos^[38].

O modelo teórico mais aceito para explicar este comportamento observado da taxa de relaxação por RMN é o processo de “spin-flip”, induzido por excitações de baixa energia localizadas dos modos desordenados intrínsecos ao estado vítreo da matéria. Embora as origens microscópicas destes modos sejam desconhecidas, acredita-se que átomos ou grupos de átomos possuindo duas ou mais configurações de igual (ou próxima) energia possam formar esses modos. De acordo com Phillips^[39] e Anderson et al^[40] estes modos são comumente descritos fenomenologicamente por um Poço de Potencial Duplo Assimétrico (ADWP), com uma larga distribuição $f(\Delta, V)$ ^[41,42] de barreiras de potencial V , entre os dois poços e com diferença de energia Δ ^[42] (sistema de dois níveis-TLS, Figura 1.12).

Fig. 1.12 Ilustração esquemática do processo de relaxação por RMN devido a uma transição $1 \rightarrow 2$ no modelo ADWP caracterizando configurações de baixa energia nos sólidos vítreos.

Conceitualmente, o modelo “ADWP” refere-se a um grupo de átomos que podem estar em dois poços de potencial iguais e próximos. Estes dois poços de potencial são separados por uma média de barreiras de potencial (V), com um parâmetro assimétrico Δ . Em baixas temperaturas ($< 1\text{K}$), o modelo “ADWP” é conhecido na literatura como sistema de dois níveis (“TLS”), onde somente o tunelamento entre os níveis de energia fundamental são considerados. Embora em temperaturas elevadas, o mecanismo de tunelamento não seja dominante, podemos considerar que o modelo “ADWP” descreve razoavelmente bem o processo físico.

Finalmente, para temperaturas abaixo de T_g , a taxa de relaxação é geralmente aproximada por uma lei de potências:

$$\frac{1}{T_1} \propto T^{1+\alpha} \cdot \omega_0^{-\beta} \quad (1.89)$$

onde os parâmetros α e β podem ser obtidos pelo ajuste dos dados experimentais encontrados.

A aplicação desta aproximação será discutida no capítulo 4.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

O estudo das propriedades dos condutores iônicos poliméricos e vítreos, constitui atualmente um campo de pesquisas muito ativo. A caracterização físico-química destes materiais é realizada utilizando-se várias técnicas experimentais, entre as quais : a calorimetria diferencial ; a espectroscopia ótica ; a difração de raios-x ; "scattering" de neutrons ; a relaxação dielétrica ; os estudos de condutividade e a ressonância magnética^[43].

Neste capítulo, após uma breve descrição do método de preparação das amostras, discutiremos a técnica da RMN pulsada e o espectrômetro de RMN, apresentando as implementações efetuadas para a automatização do sistema. Apresentaremos também as sondas utilizadas em alta e baixa temperatura para detecção do sinal de RMN, e alguns aspectos experimentais relevantes da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Nos próximos capítulos apresentaremos os resultados obtidos buscando interpretá-los e correlacioná-los.

2.1. Preparação das Amostras

2.1.1. Amostras Poliméricas^[1]

Polímero é uma macromolécula formada pela ligação química de um número grande de pequenas moléculas. Eles podem ser classificados em muitas categorias de acordo com sua composição e estrutura. Se eles são feitos de um único monômero, eles são chamados homopolímeros. Se eles são feitos de mais de um monômero, eles são chamados copolímeros.

A preparação de polímeros eletrólitos envolvem procedimentos simples. Em geral, são preparados através da solvatação dos polímeros (POE, PPO) com sais de metais alcalinos (LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄).

Num primeiro passo, quantidades apropriadas do polímero e do sal são pesadas, para se obter a composição desejada, e dissolvidas em acetonitrila anídrida. Após a homogeneização desta solução ela é depositada numa placa de teflon, e então procede-se a evaporação do solvente. Esta evaporação é feita numa estufa a uma temperatura de aproximadamente 60 °C.

Após a eliminação do solvente, pode-se descolar da placa de teflon, o complexo polimérico, que aparece na forma de um filme fino. Este é então inserido dentro de um tubo cilíndrico de pirex, com diâmetro interno de 2,4 mm e diâmetro externo 4mm, em condições de atmosfera controlada (gás inerte), isto é, sem umidade. Em seguida este tubo é selado para evitar que o aquecimento provoque o extravasamento da amostra. Cabe destacar que, o encapsulamento das amostras sob condições de umidade controlada faz-se muito importante, uma vez que realizamos medidas nas quais os hidrogênios da cadeia polimérica, interagem com outros íons dos sais adicionados.

Os complexos poliméricos estudados foram:

onde n é a fração de unidades monoméricas da macromolécula por cada cátion, $n = [\text{O}]/[\text{Li}]$. Para os valores de n estudados, nossas amostras encontram-se na fase amorfa, ressaltando que as propriedades físicas dependerão da estrutura molecular, tanto para as fases amorfas como cristalinas.

OBS: Todas as amostras poliméricas foram preparadas por mim.

2.1.2. Amostras Vítreas^[44]

À primeira vista a síntese de um vidro parece ser fácil : após a pesagem e mistura de vários componentes o trabalho principal seria fundir o material e verter em molde pré-aquecido. Entretanto, para os fluoretos existem muitas condições para a vitrificação ocorrer. Para obter-se um vidro de qualidade óptica: a água deve ser removida em cada estágio, os materiais de partida devem ser extremamente puros e a contaminação posterior por poeira ou proveniente de cadinhos deve ser prevenida.

A presença de água e de outras impurezas aniônicas tais como oxigênio, sulfatos e carbonatos, pode influenciar dramaticamente a formação vítrea, ou provocar absorções indesejáveis no infra-vermelho. A produção de vidros de fluoretos de qualidade óptica requer assim materiais de partida de alto grau de pureza, com fundição realizada em atmosfera seca e limpa, em câmaras de luvas, com atmosfera controlada. Normalmente especifica-se o valor de pureza referente ao teor global de impurezas metálicas, por exemplo: Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Nd^{3+} comuns nos fluorzirconados.

De um modo geral a síntese de um vidro de fluoreto se compõe de diversos estágios : fusão-refinação, derrame em molde, resfriamento e recozimento. Ao realizar-se uma fusão deve-se ter em mente que para cada composição existe uma temperatura de fusão adequada, por um tempo adequado, sob atmosfera ou seqüência de atmosferas adequadas. Ao processo de adequação temperatura-tempo-atmosfera chamamos de refinação. Este é um estágio primordial no processo de preparação : temperaturas baixas demais podem permitir a presença de partículas não fundidas, enquanto que altas demais promovem a perda de determinados componentes, por exemplo ZrF_4 sofre sublimação facilmente, alterando a composição final e eventualmente impedindo a vitrificação.

O derrame do material fundido em molde pré-aquecido também requer atenção : o molde deve estar a temperatura suficientemente alta para evitar choque térmico e suficientemente baixa para evitar cristalização e/ou aderência do material fundido. Na prática, a temperatura do molde é mantida alguns graus abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , do material.

Finalmente, o recozimento é processo essencial na obtenção de bons vidros : normalmente após verter o fundido no molde à temperatura ligeiramente inferior a T_g o material é levado a um forno a esta mesma temperatura, o tempo de recozimento necessário para eliminar as tensões internas vai depender das dimensões e geometria da amostra^[44].

Nossas amostras, foram preparadas conjuntamente com Alexandre Ferraz sob orientação do Prof. Dr. Younes Messaddeq, e são constituídas da forma:

-(amostra dopada com impureza paramagnética)

$40\text{In}_2\text{O}_3$ - 20ZnF_2 - 20SrF_2 - $1,9\text{Ga}_2\text{O}_3$ - 2NaF - 16BaF_2 - $0,1\text{GdF}_3$

-(amostra pura)

$40\text{In}_2\text{O}_3$ - 20ZnF_2 - 20SrF_2 - $2\text{Ga}_2\text{O}_3$ - 2NaF - 16BaF_2

Estudamos também uma amostra preparada pela Prof. Dra. Angêla Delben^[44], numa das composições discutidas por ela em sua tese. Essa amostra é da forma:

Alguns valores típicos da temperatura de transição vítrea para estes vidros são:

Como os processos de síntese descritos anteriormente, são muito importantes para as propriedades dos materiais, e podem sofrer pequenas mudanças devido à parte experimental, as várias amostras estudadas podem, de uma para outra, sofrer pequenas alterações e consequentemente impedir uma perfeita reprodutibilidade dos resultados.

2.2 A Técnica de RMN Pulsada^[18,20,45]

Tal como se sucede noutras formas de espectroscopia, os espectros de RMN habituais são gráficos da probabilidade de absorção (ou emissão) de energia em função da frequência ν , em que importa a posição, a intensidade e a forma das bandas. Esta informação depende da natureza dos núcleos magnéticos e, o que é mais interessante do ponto de vista químico, das características do ambiente eletrónico e magnético em que os núcleos se encontram imersos e das relações de posição entre núcleos da mesma molécula. Assim, os núcleos magnéticos funcionam como sondas informativas da estrutura molecular. Verifica-se ainda, efeitos da dinâmica molecular sobre o tempo de vida dos níveis de energia magnética nuclear. Por isso, os núcleos magnéticos são também sondas informativas da flexibilidade e da mobilidade das moléculas a que pertencem.

As técnicas de medida possuem duas principais formas: uma delas consiste em aplicar-se uma excitação de forma contínua, de baixa intensidade e de frequência única (excitação com largura de banda muito menor que a largura dos espectros observados). Variando-se a frequência pode-se obter a resposta espectral da susceptibilidade magnética $\chi(\omega)$, que decorre da solução estacionária das equações de Bloch^[16]. Esta técnica é denominada CW (“Continuous Wave”), e foi inicialmente utilizada na observação do fenômeno de ressonância magnética.

A outra forma, a técnica pulsada, consiste em aplicarem-se pulsos de RF bem mais curtos que T_2 e T_1 , pulsos esses com espectro de potência comparável a varredura na técnica anterior. Garante-se dessa forma que todas as componentes de frequência de excitação estão presentes com aproximadamente a mesma intensidade. A análise espectral da resposta do sistema de spins (que de certa forma contém superpostas as respostas a cada frequência), mediante as técnicas de Transformada de Fourier, permite obter a resposta espectral e avaliar suas consequências.

A magnetização precessiona em torno do campo magnético com frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. A técnica de RMN pulsada consiste na aplicação de um pulso, ou uma sequência de pulsos, com finalidade de retirar a magnetização de sua posição de equilíbrio e medir a sua relaxação, isto é, a perda de energia por emissão de radiação eletromagnética e/ou por transferência de energia às moléculas vizinhas, retornando a posição de equilíbrio. A este retorno estão associados alguns parâmetros, como os tempos de relaxação longitudinal e transversal que discutiremos a seguir.

2.2.1 Tempo de Relaxação Longitudinal ou Spin-rede (T_1).

Supondo inicialmente que a magnetização de equilíbrio, M_0 , está na direção z, e então aplicarmos um pulso de RF que gira a magnetização para o eixo transversal, teremos que : a magnetização longitudinal, M_z , retorna gradualmente no tempo e atinge o valor inicial M_0 quando o equilíbrio é restaurado; enquanto num tempo característico, a magnetização transversal, M_{xy} , terá praticamente diminuído a zero, como mostra a Figura 2.1.

Fig. 2.1 Relaxação transversal e longitudinal da magnetização

Os tempos de relaxação longitudinal e transversal tem valores que dependem, por exemplo, da estrutura molecular do material, do estado físico (sólido ou líquido), e da temperatura. Assim, T_1 , é a medida da rapidez com que a energia pode ser transferida de um spin para a rede.

Os métodos mais correntes de determinação de T_1 ^[20], e que foram usados em nossas medidas são : inversão-recuperação e o método de saturação ("saturation-comb"), os quais têm sido sujeitos a várias modificações. A escolha de um determinado método de medida depende de fatores como a ordem de grandeza da velocidade de relaxação, a precisão e o tempo requerido para a medida e as capacidades técnicas do instrumento.

A - Método de Inversão-Recuperação

Neste método, procede-se à inversão da magnetização através de um pulso de 180° (ou de π , seção 1.2), e deixa-se em seguida recuperar durante um período de tempo t . O grau de recuperação de M_z , de $-M_0$ a $+M_0$, depende do tempo de relaxação T_1 e de t , da maneira como segue:

$$M_z(t) = M_0(1 - 2\exp(-t/T_1)) \quad (2.1)$$

O valor da magnetização longitudinal $M_z(t)$ é observado aplicando, após cada intervalo t , um pulso de 90° e determinando a intensidade do sinal assim gerado durante um tempo de aquisição T_A .

O processo é ilustrado na Figura 2.2. Uma vez que a melhoria da relação sinal-ruído impõe a utilização de vários pulsos, repete-se o processo n vezes, com um intervalo de espera T_E antes do novo pulso de 180° . O tempo de espera (T_E) mais o tempo de aquisição (T_A) devem ser superiores a cinco vezes T_1 , para permitir a recuperação completa da magnetização antes de cada novo pulso.

Fig. 2.2 - Comportamento do vetor magnetização numa experiência de inversão-recuperação.

A sequência do método de inversão-recuperação (IR) representa-se por :

$$[180^\circ_{x'} - t - 90^\circ_{x'} - T_A - T_E]_n \text{ com } T_A + T_E \geq 5 T_{1, \text{máx}}$$

Podemos obter o tempo de relaxação T_1 , através de um ajuste semi-logarítimo ou exponencial dos dados experimentais $M_z(t)$ para diferentes valores de t , usando a equação 2.1.

Este método é bastante sensível uma vez que a variação de M_z vai de $-M_0$ a $+M_0$. No entanto, é indispensável determinar M_0 com precisão, e pode-se ainda constatar, que o método IR é demorado, dado que requer um intervalo longo $T_A + T_E$ entre sucessivos pulsos de inversão.

B - Método de Saturação - ("Saturation-Comb")

Este método consiste na aplicação de um conjunto de pulsos próximos de 90° formando um "pente" que leva a magnetização a zero, aplica-se então um pulso de 90° para monitorar a recuperação da magnetização. Este processo se repete variando a separação do pente de pulsos e do pulso de monitoramento, acompanhando assim o retorno da magnetização ao equilíbrio. A figura a seguir ilustra o processo.

Fig. 2.3 Representação esquemática do conjunto de pulsos utilizados no método de saturação.

Uma das vantagens desse método é que os pulsos não precisam ser exatamente de 90° , pois isto não afeta a condição $M_z = 0$, uma vez que esta é provida por um conjunto de pulsos.

O número de pulsos requeridos no “pente” depende de quão próximos estes pulsos estão do pulso de 90° , mas comumente usa-se de 4 a 16 pulsos.

Entretanto cuidados devem ser tomados em relação ao amplificador de potência em função de seu ciclo de serviço (“duty cycle”), quando os pulsos se tornarem muito largos em amostras de T_1 curto, ou especialmente se necessitarmos utilizar um grande número de pulsos no “pente”.

2.2.2. Tempo de Relaxação Transversal ou Spin-spin (T_2).

Na presença de um campo magnético não homogêneo, haverá um processo de degeneração da coerência de fase que se superpõe ao efeito da relaxação, tornando os decaimentos mais rápidos, sendo que o tempo de relaxação transversal efetivo, T_2^* é dado por :

$$1/T_2^* = 1/T_2 + |\gamma| \Delta B_0 \quad (2.2)$$

onde ΔB_0 representa a máxima variação de B_0 em toda a extensão da amostra.

A figura a seguir ilustra os processos de relaxação envolvidos .

Fig. 2.4 Ilustração sequencial dos processos de relaxação de spins.

Como pode-se observar na Fig. 2.4, imediatamente após a excitação os prótons precessarão juntos e darão origem a uma componente transversal. Entretanto as interações spin-spin causam variações aleatórias do campo magnético local, isto é, essas flutuações introduzem a cada instante um campo ligeiramente diferente do campo estático visto por cada spin, fazendo com que haja uma variação da sua frequência de precessão individual. Isso gera uma distribuição de frequências de precessão, de modo que, decorrido um certo tempo essa coerência ter-se-á degradado, fazendo desaparecer a resultante da magnetização transversal, pela total dispersão dos momentos magnéticos elementares em torno do eixo Z.

Sendo este defasamento rápido, a magnetização transversal pode desaparecer muito antes da magnetização longitudinal recuperar-se completamente. Observa-se ainda, como discutiremos a seguir, que o processo de defasamento via inhomogeneidade de campo é um processo reversível, podendo em condições apropriadas, efetuar-se a refocalização dos spins. Obtém-se, assim, ecos do sinal FID.

2.2.2.1. A Técnica de Spin-eco

Uma característica que se deve notar no decaimento introduzido pela inhomogeneidade, é que ela é estática, permanecendo constante durante toda experiência. Esse fato foi brilhantemente aproveitado por H.Y. Carr e E. M. Purcell^[46], que utilizando a descoberta de Erwin Hahn^[47], “o eco de spins”, inventaram um meio de contornar o problema da inhomogeneidade de B_0 . A técnica que descreveremos foi posteriormente modificada por S. Meiboom e D. Gill^[48], para permitir a obtenção de valores de T_2 mais corretos.

A idéia física essencial da refocalização pode ser mais facilmente observada se considerarmos uma sequência de pulsos na qual, o primeiro pulso produz uma rotação da magnetização de 90° , o segundo produz uma rotação de 180° . Considere um grupo de spins inicialmente em equilíbrio térmico em um campo magnético estático B_0 na direção z. No equilíbrio térmico a magnetização M_0 está na direção do campo como mostra a Figura 2.5

Fig. 2.5 Formação de um eco de spins.

Aplicamos então um pulso de 90° que leva a magnetização M_0 ao plano X-Y. A existência de inhomogeneidades leva a variação das taxas de precessão e conseqüente defasamento. Considere o que acontece durante um intervalo de tempo τ . Em qualquer região pequena da amostra, a magnetização δM permanece no plano X-Y, desde que negligenciemos o processo de T_1 . Mas no final de τ , o vetor δM girou de um ângulo θ , dado por

$$\theta = \gamma \delta B \tau \quad (2.3)$$

onde

$$\delta B = B - B_0 \quad (2.4)$$

representa a inhomogeneidade de campo. Esta situação é mostrada na Figura 2.5.

Suponha agora que apliquemos um pulso de 180° no tempo $t = \tau$, novamente de duração negligenciável. Como a inhomogeneidade é estática os sentidos de precessão dos elementos de magnetização não mudam e, como resultado, acabam recuperando a coerência de fase, gerando um "eco de spins" em um tempo $t = 2\tau$ na direção -Y (veja Figura 2.5.g).

O efeito da relaxação fará com que a magnetização tenha nesse instante um valor

$$M(2\tau) = M_0 \exp(-2\tau/T_2) \quad (2.5)$$

menor portanto que a do equilíbrio. Se o pulso de 180° for aplicado mais vezes nos instantes

$$t_{180} = (2n + 1)\tau, \quad n = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.6)$$

ocorrerão ecos com máximos em

$$t_{\text{máx}} = 2n\tau, \quad n = 2, 3, \dots, N; \quad (2.7)$$

conforme a Figura 2.6.

Fig. 2.6 Aplicação sucessiva de pulsos π em $\tau, 2\tau$, gerando ecos de spins com polaridades alternadas.

Assim, se plotarmos os máximos dos ecos em função do tempo, obteremos uma expressão para M afetada apenas pelo decaimento intrínseco, que nos permite calcular T_2 , independente da inhomogeneidade de B_0 .

2.3. O Espectrômetro de RMN^[49].

Nosso sistema de medida constitui-se de um espectrômetro de RMN pulsado com detecção em fase e quadratura, sendo essa detecção heterodina.

Podemos dividi-lo em duas partes : uma que compreende os circuitos de transmissão e recepção de RF e outra que compreende os circuitos de controle, aquisição e processamento de dados. Na figura 2.8, vemos o diagrama de blocos deste sistema.

O sistema é composto de um magneto resistivo com espaçamento útil entre as peças polares (Gap) de aproximadamente 5 cm, que gera um campo magnético estático de 0 a 15 KGauss, suprido por uma fonte de alimentação Varian (Modelo V-7700) com controle de campo por corrente ou por tensão (usando uma sonda Hall).

No circuito de RF, a fonte de sinal para modulação e referência na detecção, é um gerador de RF modelo 8640B da HP. Este aparelho é capaz de gerar sinais de 500 KHz a 1 GHz. O sinal proveniente deste gerador entra no transmissor, o qual é capaz de gerar pulsos de RF retangulares com amplitude e duração variáveis, como também sinais contínuos em fase e quadratura, utilizados na referência do receptor de sinais de RMN.

Os pulsos provenientes do transmissor são amplificados por um amplificador de potência de RF (Matec, modelo 525), e dirigidos a um circuito “tanque” responsável pela excitação da amostra.

Os sinais de RMN, induzidos pela amostra na bobina que faz parte do circuito tanque, são pré-amplificados por um amplificador da Doty Scientific, modelo LN2L, de figura de ruído ≈ 0.8 dB para uma fonte com impedância de 50Ω , e levados ao receptor de RF. Os sinais demodulados, são então dirigidos ao sistema de aquisição (Nicolet System 400) para digitalização, promediação e visualização em monitor X-Y. Em seguida, os dados são armazenados, via GPIB, por um microcomputador (PC-486) que cuida do controle e processamento dos dados. Todo o sistema de geração e aquisição de dados é controlado por este computador, que programa o gerador de pulsos com os intervalos de tempos requeridos para as seqüências específicas de medidas.

Fig. 2.7 Diagrama em blocos do Espectrômetro de RMN

A seguir passamos a discutir mais detalhadamente algumas partes que compõe este sistema.

2.3.1. O Transmissor de RF

Para retirarmos os spins da condição de equilíbrio, devemos aplicar sobre a bobina, dentro da qual está colocada a amostra, um sinal de RF de alta potência com frequência f_0 , igual à frequência de ressonância do núcleo analisado.

Este pulso de RF, que tem a duração determinada pelo gerador de pulsos, é produzido por um transmissor (Fig. 2.8), e depois amplificado por um amplificador engatilhado.

Fig. 2.8 O transmissor e o amplificador engatilhado de RF.

O transmissor^[50] que no nosso espectrômetro também pertence ao conjunto NMRkit é composto por três módulos:

- Gerador da Frequência Intermediária
- Controlador de Pulsos
- Modulador SSB

2.3.1.1. O Gerador da Frequência Intermediária

A frequência intermediária (f_i) possui o valor de 11.25MHz. Ela é derivada da frequência de 10 MHz, que é muito estável, e é produzida pelo nosso gerador de RF, 8640B Signal Generator, da empresa Hewlett-Packard. Na realidade, a base de tempo deste gerador é de frequência 5 MHz, que acoplada à um dobrador de frequência, projetado e construído em nosso laboratório^[49], gera a base de tempo de 10MHz para o NMRkit e Pulskit.

Este dobrador é composto principalmente por dois circuitos integrados 741s86, possuindo cada um, quatro portas lógicas do tipo ou-exclusivo. As sete portas em cascata provocam um atraso do sinal de 5MHz e a porta 2d faz a lógica ou-exclusivo do sinal de 5 MHz com o sinal de 5 MHz atrasado, produzindo um sinal de 10 MHz^[49].

No gerador de F_i o sinal de 10 MHz produzido é aplicado a dois dobradores de frequência, resultando um sinal de 40 MHz. Ele também é aplicado num flip-flop, que divide a frequência por dois, resultando num sinal de 5 MHz. Estes dois sinais são misturados (multiplicados)^[51,52], e o sinal produzido será composto por uma componente de 45 MHz e por uma de 35 MHz, que será eliminada por um filtro.

Dois flip-flops em série dividirão a frequência do sinal de 45 MHz por quatro, resultando em quatro sinais de 11.25 MHz, 90° defasados entre si, vide Figura 2.9.

Fig. 2.9 Fases de 11.25 MHz

2.3.1.2. O Controlador de Pulsos

Com o gerador de pulsos, que discutiremos mais adiante, programamos seqüências de pulsos, à nível TTL, em 75 canais independentes. Destes, quatro são enviados ao sistema NMRkit e denominados pela Tecmag de: PH0, PH1, SP0, SP5.

Os pulsos que são fornecidos pelos canais PH0 e PH1 entram no controlador de pulsos, o qual determina a fase da frequência intermediária (F_i), de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Fases de f_i .

PH1	PH0	FASE
0	0	0°
0	1	90°
1	0	180°
1	1	270°

Os pulsos fornecidos pelos canais SP0 e SP5 determinam, através do mesmo controlador de pulsos, o pulso TX e o pulso RX. O pulso TX é aquele que estabelece a duração do pulso de RF enquanto o pulso RX é aquele que bloqueia o receptor durante a transmissão do pulso de RF. Este bloqueio é necessário para evitar que o pulso de RF amplificado sature ou provoque danos no receptor.

No diagrama de tempo, mostrado na Figura 2.10, podemos ver a formação destes pulsos. A subida de SP0 bloqueia o receptor através do pulso RX e dispara um pulso (chamado "PRED"), cuja duração é ajustável (geralmente 10 μ seg.). O pulso TX só será disparado com o término de "PRED" e ficará ativo até SP0 descer, desta forma o pulso de RF só é liberado após o bloqueio do receptor.

O pulso SP5 é programado para ser ativado na descida de SP0 e sua duração, geralmente de alguns microssegundos, determinará por quanto tempo ainda o receptor ficará bloqueado, mesmo após o término do pulso de RF. Isto é necessário pois, após a aplicação do pulso de RF ainda haverá corrente circulando na bobina, que vai sendo amortecida com o decorrer do tempo ("ringing"), e que pode saturar o receptor.

Fig. 2.10 Diagrama de tempo

2.3.1.3. A Modulação SSB

O pulso com a frequência desejada (f_0) para excitação da amostra, é criado por um modulador SSB (“Single Side Band”)^[51,52], através da multiplicação da frequência do gerador (f_g) pela frequência intermediária (f_i) :

$$f_0 = f_g * f_i = (f_g - f_i) + (f_g + f_i) \quad (2.8)$$

O pulso TX entrará no modulador determinando a duração do pulso com esta frequência f_0 e a portadora de frequência mais alta é eliminada por um filtro.

Portanto no nosso sistema, devemos ajustar a frequência do gerador como sendo igual a soma da frequência de ressonância do elemento químico a ser analisado com a frequência intermediária (11.25MHz).

2.3.2. O Amplificador Engatilhado

O amplificador de potência para o pulso de RF, é um amplificador engatilhado, fabricado pela empresa Matec, modelo 515A-525, com as seguintes características:

- Nível de entrada ≈ 0 dBm
- Potência máxima de 1 Kw por cargas de 50Ω
- Faixa de frequência de 0.5 a 150 MHz
- Menor pulso de entrada : 1 μ seg.
- Maior pulso de entrada : 100 μ seg (modo “High Power”)
- “Duty Cycle” máximo : 0.005

Como o amplificador não suporta um pulso maior que 100 μ seg e um “Duty Cycle” maior que 0.005, foi construído um aparelho que detecta estas características da sequência de pulsos emitida, bloqueando sua entrada no amplificador, caso elas atinjam o limite.

Este amplificador engatilhado, amplifica um sinal de RF de baixo nível (0 dBm), apenas no período de tempo determinado por um pulso de entrada, à nível TTL. Este pulso deve ser disparado no mínimo 10 μ seg após a entrada do sinal de RF de baixo nível.

Um dos canais do gerador de pulsos (CP00) fornece o pulso TTL para o gatilho do amplificador, enquanto que o sinal de RF de baixo nível é fornecido pelo modulador SSB (Figura 2.11).

Fig. 2.11 Sinais de entrada e saída do amplificador engatilhado(Matec)

2.3.3. Circuito de Proteção e de Sintonia para Bobinas Receptoras.

2.3.3.1 O Circuito Ressonante^[53].

O circuito de sintonia ou de acoplamento é um elo fundamental entre o detector do sinal de RMN e o primeiro estágio de amplificação do receptor. Devido à sua localização, no caminho do sinal, ele deve atender a uma série de exigências de ordem técnica. A primeira delas é permitir que a energia captada do sinal de RMN pela bobina de recepção seja transferida ao receptor, sem perdas no circuito. A segunda é igualar a impedância do circuito de detecção, que neste caso funciona como fonte de sinal, à impedância de entrada ótima para o pré-amplificador de forma a manter a melhor figura de ruído do sistema. E, por fim, este circuito ainda é o responsável por permitir que a bobina de recepção sofra alterações em sua carga (amostra), sem prejuízo das qualidades elétricas da mesma.

Este constitui-se basicamente de uma rede de transformação de impedâncias que têm, em um extremo, uma carga complexa altamente indutiva e deve apresentar, no outro extremo, uma impedância real (R_0), tipicamente 50Ω . Um circuito comumente utilizado e por nós empregado está ilustrado na figura abaixo:

Fig. 2.12 - Diagrama elétrico de uma rede de transformação de impedância para aplicações em RMN. As equações mostradas na figura são utilizadas para calcular os valores dos capacitores do circuito e são válidas se a restrição imposta na figura for obedecida.

2.3.3.2. Circuito de Proteção Contra Sobrecarga da Entrada do Pré-amplificador de RF^[53].

O receptor tem um primeiro estágio amplificador de baixo nível e baixa figura de ruído que está conectado diretamente ao circuito de recepção. Durante o pulso de excitação do sistema de spins, a potência de RF aplicada pelo transmissor pode chegar a picos de centenas de Watts, o que seguramente pode destruir os estágios de baixo nível do receptor. Para evitar este problema é incluído entre o circuito da bobina e o receptor, um circuito de proteção.

Princípio de Funcionamento :

Tipicamente o princípio de operação deste circuito deve assemelhar-se de uma chave, que deve ser aberta no momento de aplicação do pulso de RF e que, imediatamente após a finalização deste, seja fechada, para que permita a passagem do sinal de RMN para o receptor.

Os tempos de chaveamento, para as aplicações em RMN, são de ordem de milissegundos, e a possibilidade de chaveamento mecânico fica descartada; porém, tanto a literatura em geral (ARRL^[54], Unitrode^[55]), como a especializada para RMN, (Fukushima^[20]), fornecem sugestões de natureza eletrônica para “desconectar” o receptor no momento da aplicação de potência em sua entrada.

As soluções mais comuns utilizam as propriedades dos cabos de quarto de onda para circuitos de detecção com uma única bobina, como é ilustrado na figura 2.13.

Fig. 2.13 - Diagrama de um circuito de proteção utilizando cabo de quarto de onda e diodos de chaveamento.

Uma linha de transmissão de um quarto de onda ($\lambda/4$) apresenta uma propriedade elétrica de grande importância em trabalhos práticos. Ela produz uma inversão da impedância elétrica presente em um de seus extremos^[56].

Observando a figura anterior pode-se ver a presença de um conjunto de diodos cruzados em paralelo com a entrada do receptor, e um outro conjunto em série com a saída do amplificador de potência. Na condição onde o amplificador aplica potência, a tensão no circuito aumenta e a barreira de potencial dos diodos em série é vencida, aparecendo sinal no circuito tanque e numa das extremidades do cabo. A presença deste sinal no cabo faz com que os diodos que ficam em paralelo com a entrada do receptor também entrem em condução. Neste instante aparece, para o sinal de RF, uma baixa impedância para o terra neste ponto e, pela propriedade do cabo de quarto de onda aparecerá no outro extremo uma impedância alta, que está em paralelo com o circuito tanque. Portanto, praticamente toda a potência do amplificador irá para o circuito, a menos de uma pequena parte que será necessária para manter os diodos em condução. Quando o amplificador para de aplicar potência, os diodos deixam de conduzir e o circuito da sonda fica conectado diretamente à entrada do amplificador de sinal.

Este é um circuito típico para aplicações em RMN, é simples e fácil de construir e substituir, porém tem suas limitações quanto a trabalhar em frequências baixas: o comprimento excessivo do cabo nessas frequências.

Uma solução para aplicações em baixas frequências é a adoção do equivalente elétrico da linha de quarto de onda para uma pequena faixa de frequências. Esse equivalente é um quadripolo no modelo π onde o elemento série é um indutor e os elementos em paralelo são capacitores, e o módulo da reatância de cada elemento deve ser igual à impedância característica da linha que se deseja simular^[54]. A figura 2.14 mostra o esquema elétrico para este quadripolo.

Fig. 2.14 - Diagrama elétrico do quadripolo que tem o mesmo comportamento de um cabo de quarto de onda para uma faixa de frequência estreita.

Neste circuito de elementos discretos, em uma frequência específica ($\omega^2=1/(LC)$), pode-se observar que, se um extremo permanece aberto, o outro extremo “verá” um curto circuito; em outra condição a impedância deve respeitar a equação de transferência deste quadripolo que é dada por:

$$Z_0^2 = Z_{in} Z_{out}$$

que é a mesma equação que descreve o comportamento de uma linha de quarto de onda¹⁴.

2.3.4. O Gerador de Pulsos^[49].

O gerador de pulsos utilizado em nosso sistema é o Pulskit da empresa Tecmag, sendo este um gerador de pulsos programável designado especialmente para aplicações em espectroscopia e imagens por RMN. Com ele podemos programar, através de palavras de controle de 128 bites seqüências de pulsos com até 2048 eventos em 75 canais independentes. Seus pulsos são produzidos por componentes do tipo TTL, possuindo amplitudes de 5 volts.

Em nosso sistema este gerador de pulsos foi interfaceado com um PC-AT 386 - SX, sendo a interface projetada e construída em nosso laboratório.

A Seqüência de Eventos

Podemos dizer que evento é um intervalo de tempo em que um canal ficará ativo ou inativo. A figura a seguir exemplifica uma seqüência de eventos:

Fig. 2.15 - Seqüências de Eventos

Cada evento corresponde a uma palavra de controle do Pulskit sendo que esta possui 128 bites. Destes, 32 bites determinam o intervalo de tempo do evento, 4 bits contém a instrução para contador de programa, 5 bits determinam o contador de “loop” utilizado, 11 bits determinam o “branch adress”, 1 bit é usado para habilitar ou desabilitar o “trigger” externo e os 75 restantes correspondem aos canais de saída do Pulskit.

2.3.5. O Receptor de RF^[49].

A resposta ao pulso de RF aplicado na amostra é um sinal denominado FID(capítulo 1- seção 4), que é captado pela bobina de RF como já discutimos. Este sinal de baixa intensidade é pré-amplificado e conduzido ao receptor, que pertence ao conjunto NMRkit^[50] da Tecmag.

Fig. 2.16 - O receptor de RF.

Este receptor ilustrado na figura anterior provê a demodulação do sinal observado para a faixa de áudio. O sinal de RMN é inicialmente demodulado para frequência intermediária (f_i) pela mixagem da frequência de ressonância (f_0) com a frequência de referência do sintetizador (f_r); na forma: $f_i = f_r - f_0$. Após passar por um filtro passa-baixa, o sinal é amplificado e então demodulado na faixa de áudio em fase e quadratura. A fase (0° , 90° , 180° , 270°) na recepção pode ser controlada diretamente pelo gerador de eventos.

Os dois sinais em quadratura são finalmente filtrados e amplificados por um filtro de áudio e transmitidos ao digitalizador de sinais e “averager”.

2.3.6. O Digitalizador de Sinais^[49]

Utilizamos em nosso sistema o digitalizador Nicolet System 400, modelo 430, que nos permite digitalizar os sinais analógicos de entrada provenientes do receptor, armazená-los em sua memória interna e amostrá-los em display.

Este modelo caracteriza-se por possuir dois canais com conversores de 12 bits, que fazem 10 Mega-aquisições por segundo.

Os sinais digitalizados, podem ser manipulados por várias funções matemáticas internas, tais como: “Averager”, FFT, Filtros; e então são transferidos para um microcomputador, via interface GPIB.

2.4. Sondas de RMN

2.4.1 Sistema de Altas Temperaturas^[57]

Apresentaremos brevemente, nesta seção, o sistema de aquecimento da amostra e a sonda por nós desenvolvida para realização das experiências de RMN em temperaturas elevadas.

-Sistema de Aquecimento

O sistema de aquecimento construído e aperfeiçoado durante este trabalho, opera numa faixa de temperatura que varia de 300 K até aproximadamente 873 K. Os estudos por RMN nos condutores iônicos vítreos neste intervalo de temperatura, permitem a observação dos fenômenos de difusão iônica que ocorrem nestes materiais.

A figura 2.17 ilustra como o sistema de aquecimento foi construído.

Fig. 2.17 - Detalhes do sistema de aquecimento

Como podemos observar o sistema de aquecimento está envolta da amostra e da bobina. Neste caso existe um ganho no fator de preenchimento bastante apreciável, aumentando muito a amplitude do sinal. Porém o aquecimento da bobina faz com que o ressonador perca a qualidade com o aumento de temperatura, e mesmo assim conseguimos obter um sinal apreciável com apenas dezesseis médias. Isto foi possível devido a um cuidadoso trabalho de montagem e aperfeiçoamento da sonda.

O aquecimento da amostra é feito por uma resistência colocada perpendicularmente à bobina, para evitar ao máximo o acoplamento entre elas, o que acarretaria uma queda do fator de qualidade da bobina e um maior nível de ruído.

Separando a resistência da bobina receptora, existe uma camada de cimento, que é isolante elétrico. A resistência é fixada com uma segunda camada deste cimento. Todo este sistema é montado sobre um tubo de quartzo, no qual se insere a amostra previamente selada. Os contatos das extremidades da bobina e da resistência, são ligados ao sistema de recepção e à fonte de alimentação, respectivamente. Este conjunto é colocado dentro de uma caixa com isolante térmico (vide Figura 2.18), cujas paredes são resfriadas pela circulação de água, para evitar o aquecimento das peças polares do eletroímã.

Fig. 2.18 - Esquema completo do Sistema de Aquecimento.

Este sistema de aquecimento é alimentado por uma fonte de corrente contínua programável, ligada a um controlador de temperatura.

Uma observação importante é a de que o circuito de sintonia, ou de acoplamento foi colocado o mais próximo possível do ponto de saída da bobina, elevando o fator de qualidade e aumentando sensivelmente a relação sinal-ruído.

2.4.2. Sistema de Baixas Temperaturas

Passamos a descrever o sistema desenvolvido por nós para operação a baixas temperaturas, no intervalo de 73 K a 393 K.

Ele permite que um fluxo frio de N_2 seja conduzido através de uma linha de transferência em direção ao cabeçote (Figura 2.19). Sendo este controlado por uma válvula de agulha localizada entre a linha de transferência e o cabeçote. Então, o fluxo atinge uma massa térmica de cobre (copo) onde a amostra está contida. Nesta massa térmica encontra-se uma resistência ligada a uma fonte de alimentação e ao termopar, ambos conectados ao controlador de temperatura.

Uma vez que o fluxo de N_2 é constante, a temperatura é controlada pelo aquecimento/resfriamento da massa térmica que envolve a bobina-amostra.

Fig. 2.19 - Sistema de Baixas Temperaturas.

Os sinais de leitura da temperatura (via termopar), e a tensão aplicada no resistor ligado ao copo de cobre (massa térmica), são enviados pela frente do sistema (Fig. 2.19), onde também se encontram as hastes que permitem o controle de sintonia e acoplamento do circuito tanque. Importante ressaltar a boa estabilidade térmica do sistema, sendo que todo o conjunto bobina-amostra- fica ligado à massa térmica descrita, propiciando que a temperatura seja praticamente a mesma no interior como no exterior do copo de cobre.

2.5. O Controlador de Temperatura e a Fonte de Alimentação

O controlador de temperatura que utilizamos é o modelo 3300 da Gefran que possui características tais como:

- Permite controlar temperaturas de nitrogênio líquido até 1600 °C em passos de 1 °C.
- Ajuste de calibração interno para utilização de vários termopares.
- Ajuste automático dos parâmetros de configuração do controlador (PID)
- Alarme para que a temperatura não exceda o máximo nem o mínimo para um dado termopar.
- Pode ser totalmente controlado por microcomputador.

Na saída do controlador conectamos uma fonte de alimentação estabilizada e programável, modelo TCA 15 V - 30 A da Tectrol, que supre a corrente necessária ao resistor para a estabilização da temperatura.

2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (“DSC”).

O sistema chamado de calorimetria exploratória diferencial (“DSC”), difere dos analisadores térmicos convencionais (“DTA”) em um aspecto fundamental. As unidades convencionais medem e armazenam a diferença de temperatura entre a amostra e o canal de referência. O sistema DSC mede a diferença de energia requerida para colocar ambos canais, amostra e referência, na mesma temperatura a cada passo da análise.

Quando uma transição endotérmica ocorre, a energia absorvida pela amostra é fornecida por um incremento da entrada de energia para a amostra mantendo a temperatura balanceada. Por isto a energia de entrada é precisamente equivalente em magnitude a energia absorvida na transição; o armazenamento deste balanceamento de energia é uma medida calorimétrica direta da energia de transição.

No que se refere ao controle diferencial de temperatura, temos que o sinal de temperatura da amostra e da referência, medidos por termômetros de platina, alimentam um amplificador diferencial via um circuito comparador que determina qual o sinal (temperatura) da amostra ou da referência é o maior. A saída do amplificador diferencial irá ajustar o incremento de potência diferencial para alimentação dos circuitos de aquecimento da amostra e da referência na direção de magnitude necessária para corrigir qualquer diferença de temperatura entre eles. O sinal proporcional a diferença de potência é também transmitido a um plotter^[58].

Da análise das transições observadas podemos então obter as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização e de fusão da amostra. Em complexos poliméricos, ver por exemplo as referências [67,69,70].

As medidas de DSC foram realizadas com equipamentos da Dupont Instruments (910 Differential Scanning Calorimetry e 9900 Computer/Thermal Analysis) instalados no DFI - USP.

2.7 Descrição do Programa de Controle e Aquisição dos Dados^[49]

Todo o software para controle do espectrômetro de NMR e análise de dados foi desenvolvido no nosso laboratório pelo aluno de mestrado Marco Aurélio Pagnano e pelo Prof. Dr. Claudio Magon, na ocasião em que eu realizava os meus experimentos. Por isso, grande parte dos testes efetuados a fim de verificar o seu desempenho, precisão e versatilidade, foram realizados por mim.

Desenvolvido no ambiente "Borland C++ - versão 2.0", na linguagem C, o software se compõe de dois programas principais: PSP e NMR. O módulo PSP (pulse sequence program) faz o controle do espectrômetro, gerando as diversas seqüências de pulsos e aquisição de dados. O módulo NMR utiliza-se dos dados adquiridos pelo PSP e oferece a possibilidade de analisá-los através de diversas ferramentas úteis, tais

como: Fast Fourier Transform (FFT), correção de linha de base, preenchimento com zeros, correção de fase, predição linear do tempo morto, deslocamento de frequência, “fitting” por mínimos quadrados utilizando funções de sua biblioteca, e outras mais.

Estes programas podem ser executados em qualquer computador da família IBM-PC, no ambiente DOS. Na ocasião em que eles foram desenvolvidos não existiam bons compiladores em C ou Basic para o ambiente Windows, em função disso, somente recentemente é que os nossos programas estão sendo reescritos e atualizados em compiladores mais modernos, tipo Visual Basic. De qualquer forma, eles ainda não se tornaram obsoletos porque a sua estrutura modular e versátil tem permitido que sejam efetuados todos os aprimoramentos e implementações que tem sido requeridas no trabalho diário do nosso laboratório.

O controle do espectrômetro está centralizado no gerador de seqüências de pulsos, denominado Pulskit(seção 2.3.4), sendo que a programação de uma determinada seqüência de pulsos envolve a especificação de cada um dos 128 bits que definem cada evento. Este é um trabalho tedioso e bastante susceptível a erros, por isso foi desenvolvido o programa PSP, que possui uma interface com o usuário bastante amigável. Atráves dele, qualquer usuário, familiarizado com as técnicas de NMR, pode programar qualquer seqüência de pulsos sem necessidade de conhecer profundamente o hardware. Além de programar a seqüência de pulsos o PSP permite também programar totalmente o digitalizador de sinais Nicolet - 430 e gerenciar a transferência de dados deste para o computador via interface paralela tipo GPIB (ou IEEE-48).

O PSP possui as seguintes características principais:

- Possui um “help” que pode ser acessado pela tecla F1 que, além de descrever o programa, também menciona os arquivos de suporte utilizados.
- Pode ser manipulado tanto pelo teclado como por um “mouse”.
- Permite criar uma nova seqüência (“Open a new file”) ou abrir uma seqüência já existente (“Open an existing file”).
- Permite associar a cada canal do Pulskit um nome correspondente. Por exemplo, ao canal de saída CP00 (bit 84 da palavra de controle) , pode-se associar o nome “Gate-Matec”. Isso facilita ao usuário identificar os canais, sem necessidade de conhecer seus endereços na palavra de controle.

- Permite visualizar e programar a sequência de pulsos, “loops” e o valor dos intervalos de tempo diretamente na tela do computador.
- Pode-se definir diversos tipos de eventos de acordo com a forma com que é definido o intervalo de tempo a ele associado. Ao evento tipo “Time” é associado um tempo fixo, que não é alterado durante a execução da sequência. Com o evento tipo “Table” pode-se definir o intervalo através de uma tabela composta por diversos valores. Quando a sequência é executada a tabela correspondente é consultada a fim de permitir alterações de certos parâmetros do experimento. Com o evento tipo “Function” pode-se especificar que a duração de um determinado evento é uma função daquela especificada em outros eventos. Por exemplo, a duração do segundo pulso (π) na sequência de eco pode ser especificado como tendo o dobro da duração do primeiro pulso ($\pi/2$).
- Durante a compilação da sequência de pulsos, onde é gerado o arquivo de instruções ao Pulskit, pode-se detectar erros cometidos pelo programador. Como exemplo, os mais comuns são: especificação de linhas não existentes, definir sequências com “duty cycle” muito alto e loops entrelaçados.
- Os dados adquiridos pelo Nicolet (fid, eco, etc) podem ser apresentados na tela de diversas maneiras.

O programa NMR é utilizado para análise dos dados adquiridos pelo PSP. Estes dados formam N conjuntos com 2×1024 inteiros cada, onde N é o número de aquisições que foram efetuadas. Por exemplo, numa sequência para se medir T_2 através do eco de spins, cada aquisição corresponde a um determinado valor do tempo τ utilizado na separação dos dois pulsos. Como a detecção do sinal de NMR é feita em dois canais (denominados de parte real e imaginária) em cada aquisição são transferidos dois conjuntos de 1024 números inteiros cada um. Sendo que digitalizador utilizado é de 12 bits, cada número inteiro varia desde -2048 a +2047.

Após a transferência dos dados para o NMR estes podem ser visualizados na tela através de diferentes apresentações. Em “Single” cada um dos sinais ou suas transformadas de Fourier podem ser individualmente acessadas a fim de processamento. Em “Page” todos os dados correspondentes a uma aquisição, juntamente com a sua transformada de Fourier, podem ser processados. Em “All” todas as aquisições podem ser visualizadas simultaneamente através de gráficos tri-dimensionais.

O programa NMR tem a serviço do usuário as seguintes ferramentas principais:

- Possui um “help” que pode ser acessado pela tecla F1 que, além de descrever o programa, também menciona os arquivos de suporte utilizados.
- Pode ser manipulado tanto pelo teclado como por um “mouse”.
- Pode adquirir os dados do PSP, o que inclui: sinais em dois canais e parâmetros da sequência de pulso utilizada como o “dwell time”, espaçamento entre pulsos, nome da amostra, data, etc.
- Salva os dados em arquivos com formato binário para armazenamento compacto dos dados e em arquivos com formato ASCII para análise dos mesmos por outros programas, tipo ORIGIN por exemplo.
- Os sinais adquiridos pelo PSP são em geral do tipo (sinal vs. tempo). O NMR permite, através de rotinas de processamento rápido, calcular a transformada de Fourier (sinal vs. frequência) e apresentá-la na tela.
- Os sinais podem ser editados, separadamente ou em conjunto, para processamento.
- Rotinas para eliminação da linha de base dos espectros.
- Preenchimento com zeros (“zero filling”) para aumentar a resolução do espectro.
- Deslocamento da frequência.
- Ajuste de fase: com opções para ajuste manual ou automático.
- Determinação do sinal durante o “tempo morto” do detetor, através de rotinas que utilizam o método de predição linear.
- Permite calcular os tempos de relaxação T_1 e T_2 com bastante facilidade.
- As rotinas para “fitting” utilizam o método de quadrados mínimos não lineares e pode ser aplicado a diversas funções já programadas na biblioteca do programa. Nela já estão incluídas funções do tipo: exponenciais, gaussianas, lorentzianas e combinações das mesmas. Outras funções quaisquer, de interesse do usuário, podem ser implementadas com relativa facilidade.

Estes programas estão sendo utilizados há cerca de um ano e têm sido constantemente aprimorados a fim de serem aplicáveis a todos os diferentes tipos de experimentos realizados no nosso laboratório.

Durante os vários estágios de desenvolvimento da automação do espectrômetro, foram utilizados vários softwares para programação das sequências de pulsos, digitalização dos sinais e processamento dos dados.

Estes softwares culminaram com a confecção do programa denominado “PSP”, que tem a função de controlar toda a experiência, programando as seqüências de pulsos e o digitalizador. Após os dados serem transferidos para o microcomputador, podemos ainda usar esse programa para processamento destes.

Nesta etapa o “PSP”, executa algumas operações com os dados tais como: faz a transformada de Fourier, corrige a linha de base, calcula a área sob as curvas obtidas. Em seguida através de uma análise gráfica, esses dados podem ser ajustados por funções matemáticas, resultando daí os parâmetros de T1 e T2 desejados. Importante destacar a minha participação na confecção de alguns desses softwares, bem como a análise deles, sugestões de implementação para maior versatilidade, entre outras colaborações.

CAPÍTULO 3

CONDUTORES IÔNICOS POLIMÉRICOS

Neste capítulo, faremos uma introdução ao estudo dos complexos poliméricos, e então discutiremos as propriedades de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos ^7Li , ^1H e ^{19}F , assim como a largura da linha espectral do ^7Li , obtidas nas amostras de óxido de poli-propileno (PPO) complexadas com sais de lítio (LiClO_4 , LiBF_4 e LiAsF_6).

Os eletrólitos poliméricos, definem-se como condutores iônicos sólidos, formados pela dissolução de sais num polímero de peso molecular adequado^[2]. Nestes complexos, a própria macromolécula atua como um solvente para o sal, que fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, dando origem à condutividade iônica. Presume-se que a difusão das espécies carregadas, envolva um processo permanente de solvatação/dessolvatação, assistido pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas.

O interesse despertado por estes novos materiais está motivado nas enormes potencialidades de utilização em dispositivos práticos, tais como: baterias, dispositivos eletrocromicos e sensores^[2]. Estes materiais foram estudados inicialmente por Wright et al^[3], enquanto que a potencialidade destes materiais como eletrólitos sólidos de uso prático, foi levantada por Armand et al^[4]. Desde então, o campo de estudos, bem como o de aplicações destes eletrólitos poliméricos não tem parado de crescer^[2,5].

Os polímeros Poli-óxido de propileno, PPO, e o Poli(Óxido de Etileno), POE, foram reconhecidos desde o início como sistemas macromoleculares capazes de dissolver sais^[2,59,60]. Nos primeiros estudos em complexos de PPO, realizados por Moacanin e Cuddihy em 1966, foram feitas medidas da viscosidade nos complexos de $\text{PPO}:\text{LiClO}_4$.

Fenton et al, em 1979, estudaram o comportamento da temperatura de transição vítrea em complexos de PPO:ZnCl₂^[3]. Em 1986, Fontanella et al^[61] comunicaram a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g, por calorimetria diferencial, e medidas de condutividade e relaxação elétrica em complexos de PPO com sais de lítio. Para estes autores, o mecanismo que controla a condutividade iônica são os movimentos segmentários de grande escala da cadeia polimérica, analogamente ao que ocorre nos complexos de POE.

Na última década, os estudos nestes complexos se concentraram no problema da interação íon-polímero e íon-íon. A razão para isso, é que um dos fatores que controla a condutividade iônica nestes sistemas é a presença de associações iônicas. A formação de pares iônicos neutros ou de agregados diminui o número de portadores de carga enquanto que a formação de espécies associadas carregadas pode afetar a condutividade iônica pela mudança na mobilidade dos portadores de carga. Estes estudos, são realizados com espectroscopia infravermelha e Raman, monitorando-se o grau de dissociação iônica, através da observação de um modo de vibração determinado do ânion^[62-65]. Uma revisão destes trabalhos e suas conclusões pode ser encontrada nos artigos de S. Schantz^[65] e R. French^[66].

Os complexos de PPO e sais alcalinos também têm sido estudados por NMR, ainda que não de uma forma tão intensiva, como foram os complexos de PEO. Os primeiros trabalhos estiveram concentrados em complexos de PPO com sais de sódio^[67-69]. Porém, a forte interação quadrupolar apresentada pelo núcleo ²³Na nestes complexos, tornou muito difícil uma análise dos resultados, tanto da largura de linha como da relaxação spin-rede em função da temperatura^[69]. Os primeiros estudos de NMR, no núcleo ⁷Li em complexos de PPO e sais de lítio, foram realizados por Brown e col., publicado em 1994^[70], e por nós, publicado no ano seguinte^[71]. Nestes dois trabalhos, se observou o fenômeno de "motional narrowing" da linha de ressonância do lítio, e a dependência térmica da taxa de relaxação nuclear. Em particular, nosso estudo forneceu uma contribuição importante na compreensão dos mecanismos de relaxação dominantes, assim como das interações presentes nestes complexos^[71].

S.G. Greenbaum e col^[67], em seu trabalho de ^{23}Na em complexos de $\text{PPO}:\text{NaX}$ ($X = \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{ClO}_4, \text{I}, \text{SCN}$), observaram que os deslocamentos químicos ("chemical shifts") da linha de ressonância do sódio, dependiam tanto do ânion como da temperatura. Estes resultados, foram interpretados como, uma influência da interação Na^+ - ânion no transporte iônico, assim como no número de portadores disponíveis. Neste mesmo trabalho S.G. Greenbaum e col, também mediram o comportamento da largura de linha do ^{23}Na em função da temperatura, e observaram um processo de "motional narrowing" em torno de T_g devido aos íons Na^+ móveis. A largura de linha atingia um valor mínimo a $T = T_g + 50$, como veremos mais adiante na Fig. 3.5, mostrando um forte alargamento acima dessa temperatura. Este último comportamento, porém, não foi observado posteriormente no complexo $\text{PPO}_8\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ^[69].

No complexo $\text{PPO}_8\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, estes mesmos autores encontraram duas componentes no sinal de NMR do ^{23}Na , a mais curta das quais foi atribuída aos íons Na^+ móveis. A relaxação spin-rede, medida a 81 MHz desta componente diminui com o aumento da temperatura, sem atingir um valor mínimo dentro do intervalo de temperaturas pesquisado (220 a 395 K). Os autores também não observaram nenhuma descontinuidade na vizinhança de T_g (306 K), e explicaram este comportamento argumentando que "o mecanismo que governa a relaxação spin-rede é localizado e *não* depende dos movimentos segmentários de grande escala das cadeias poliméricas acima de T_g ". Uma outra crítica pode ser feita neste momento, pois estes autores não realizaram uma medida da taxa de relaxação spin-rede do ^1H , para realmente afirmar se há ou não há movimentos correlacionados da cadeia polimérica com o íon móvel.

Algumas medidas de T_1 do ^{23}Na a 19 MHz (dois pontos) e a 105.6 MHz (tres pontos) em torno de 300 K também são relatadas porém, como os próprios autores o reconhecem "as limitações destes dados não permitem distinguir qualquer dependência com a frequência, seja ela de qualquer ordem" na taxa de relaxação spin-rede.

Este era o estado da arte, das pesquisas de NMR em complexos de PPO, quando nós começamos a investigar de forma sistemática estes sistemas. Nós preferimos trabalhar nos complexos de PPO e sais de lítio, pois, a interação quadrupolar do ^7Li não se manifesta de forma tão intensa, como nos complexos com sais de sódio. Além disso, nós estudamos também a relaxação do próton ^1H e do núcleo ^{19}F , que fornecem informações sobre os movimentos da cadeia polimérica e do ânion, respectivamente. Este tipo de sistemática^[37], tinha-se mostrado muito adequada, no estudo dos complexos de PEO e por isso foi seguida.

Em nossos complexos de $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, pudemos observar :

- a) o estreitamento da linha do ^7Li , que ocorre aproximadamente em T_g ;
- b) através de métodos de desacoplamento num espectrômetro de RMN de alta resolução, os valores dos segundos momentos (M_2) para as interações Li-Li, Li-F e Li-H puderam ser encontrados, na temperatura de 245K em um campo de 2 Tesla, e assim verificamos quais são as interações dominantes nestes complexos;
- c) as medidas dos tempos de relaxação spin-rede do ^7Li , ^1H e ^{19}F em função da temperatura (173 - 373 K) e da frequência (24 e 36MHz), sendo estas realizadas com o objetivo de obter informações dos movimentos dos íons e da cadeia polimérica, e ainda a correlação entre esses movimentos. Verificamos também, que a dependência de frequência das taxas de relaxação não podem ser descritas sob a análise do modelo BPP.

Os sistemas que utilizamos em nossa pesquisa, são sistemas amorfos, isto é, não possuem estrutura cristalina (ordem de longo alcance). Este fato, nem sempre facilita a interpretação dos resultados, embora facilite as medidas, uma vez que evita-se ter um sinal de RMN composto. Os métodos e modelos tradicionais de caracterização para sistemas cristalinos, ou para polímeros em solução, não se adaptam a estes sistemas amorfos, o que faz da técnica de RMN uma das técnicas mais indicadas para o estudo destes materiais, como veremos mais adiante.

Discutiremos nossos resultados na seguinte ordem : em primeiro lugar a informação do tipo estrutural obtida do estudo da forma de linha de ressonância: Estreitamento de Linha (“Motional Narrowing”) e Segundos Momentos (M_2). A seguir, discutiremos as propriedades dinâmicas através das medidas das taxas de relaxação nuclear, com o objetivo de caracterizar o movimento iônico, obtendo os parâmetros de energia de ativação e a dependência com a frequência.

Finalmente, tentaremos correlacionar os dados obtidos , comparando-os aos resultados da literatura nestes e em outros complexos semelhantes, como por exemplo: POE:LiX; a fim de verificar propriedades comuns e comportamentos comparáveis.

Cabe ressaltar que os dados da forma de linha, foram obtidos no laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução pelo aluno de Doutorado Nilson Mello sob orientação do Prof. Dr. Tito J. Bonagamba.

3.1. Estudo da Forma de Linha.

3.1.1 “Motional Narrowing”

Vamos dar início ao estudo da forma de linha de RMN, apresentando a figura (3.1) a seguir, que mostra um gráfico de Arrhenius da largura de linha para o ^7Li da transição central $-1/2$ para $+1/2$ nos complexos $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$. As amostras exibem um comportamento similar, e a característica mais notável tem sido o estreitamento da linha de ressonância, que começa quando a taxa de flutuação do campo local (campo magnético criado em um determinado spin, pelo conjunto dos outros spins) é comparável a largura de linha da rede rígida dipolar, de aproximadamente 6 KHz.

Fig. 3.1 - Dependência com a temperatura da largura de linha de RMN para a transição central do ^7Li nos complexos $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$. Estes dados foram medidos pelo aluno Nilson Mello sob orientação do Prof. Dr. Tito Bonagamba.

No regime de rede rígida, a forma de linha reflete a distribuição de campo local, de forma que para uma linha Gaussiana, o tempo característico das flutuações devidas às interações spin-spin é da ordem de σ (eq. 1.82).

Quando átomos portadores de um spin nuclear se deslocam, seus movimentos modulam a interação dipolar. Quando as flutuações do campo local se tornam muito rápidas, o spin observará somente o seu valor médio. A interação dipolar que ele sente, será também dependente do

tempo, o que é a fonte de um mecanismo de relaxação spin-rede muito eficaz, e que provoca um estreitamento na linha de ressonância acima de uma certa temperatura. Como a interação dipolar é uma interação de curto alcance (veja expressão 1.46), seus efeitos de relaxação são sensíveis a natureza microscópica dos movimentos. Esse estreitamento da linha de ressonância deve-se ao fato de o campo local, visto por cada um dos spins, flutuar rapidamente por causa do movimento. Somente se observará seu valor médio, que é evidentemente, menor que seu valor instantâneo.

A análise da calorimetria diferencial de varredura (DSC), indica um T_g aparente em aproximadamente 278 K para o $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ e 283 K para o $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$, como pode ser observado na Fig. 3.2. Estes valores de T_g são típicos para os complexos PPO-XClO_4 , onde $X=\text{Na}, \text{Li}$; com uma razão O:X de 1:8^[67,70]. Apresentamos a seguir, as medidas de DSC realizadas por nós nos complexos citados acima.

a-)

b-)

Fig. 3.2 - Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) as amostras a-) $(\text{PPO})_6\text{LiBF}_4$ e b-) $(\text{PPO})_8\text{LiClO}_4$.

Podemos observar dos dados de largura de linha obtidos (Fig 3.1), que o começo do estreitamento das linhas ocorre aproximadamente nas suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g), Figuras 3.2 (a,b), resultados estes amplamente encontrados em polímeros eletrólitos, e que são um indicativo da correlação entre o movimento segmental da cadeia polimérica e da mobilidade iônica^[67,70,72,73].

Em um experimento de RMN de alargamento de linha as linhas de absorção são obtidas com largura e magnitude determinadas pela posição e movimento dos átomos, que variam com a temperatura, como mostra a figura 3.3.

Fig. 3.3 Largura de linha versus Temperatura

A uma temperatura muito baixa, onde os movimentos iônicos são congelados, a magnitude da interação obtida é determinada somente pela posição atômica no material, e pode ser calculada usando a fórmula de Van Vleck^[36]. O patamar de temperatura mais alta corresponde ao movimento de translação e rotação livre dos íons que estão sendo estudados (Figuras 3.1 e 3.3); sua largura é determinada pela inhomogeneidade do magneto e é tipicamente menor que 100 mG.

Outros “plateaus” podem ser encontrados onde há alguma restrição a translação ou no caso de grupos polinucleares como amônia, para rotação do grupo. Então para alguns compostos, a largura de linha do próton pode ser ilustrada na figura 3.3, onde o estreitamento da curva a temperaturas muito baixas corresponde ao começo do movimento rotacional e de outras translações das espécies de hidrogênio de sítio para sítio na rede.

Assim a variação da largura de linha com a temperatura, pode fornecer informações sobre o movimento iônico, tais como : o tempo de correlação (τ_c); a frequência de saltos dos íons de Li^+ ; e a energia de ativação, através de um modelo^[15,16,19,74,75].

De acordo com a Figura 3.1, a largura de linha medida em Gauss, pode ser convertida em uma frequência de saltos do íon que está difundindo, $\nu_c = \tau_c^{-1}$, através da relação de BPP modificada^[76],

$$\nu_c = \frac{\gamma \cdot (\Delta H - \Delta H_R)}{2\pi \cdot \text{tg} \left[\frac{\pi}{2} \cdot \left(\frac{\Delta H - \Delta H_R}{\Delta H_{RL} - \Delta H_R} \right)^2 \right]} \quad (3.1)$$

onde ΔH é a largura de linha medida; ΔH_R é a largura de linha residual a alta temperatura (esperado para mecanismos que não são afetados pelo processo de estreitamento de linha, isto é, valor limitado pela inhomogeneidade do campo magnético estático); e ΔH_{RL} é a largura de linha dipolar a baixa temperatura (rede rígida). O valor de ΔH_R não altera a inclinação, ou seja, a energia de ativação, sendo apenas um parâmetro para normalizar a inhomogeneidade de H_0 .

Este método tem sido bastante utilizado para extrair a energia de ativação (E_a), nos condutores iônicos a base de Na, β -aluminas, PbF_2 e em polímeros intercalados.

O gráfico logarítimo da frequência de salto, ν_C , como função da temperatura recíproca, mostra uma linha reta, indicando que a dependência com a temperatura da frequência de saltos (ν_C), pode ser descrita por uma relação de Arrhenius,

$$\nu_C = \nu_0 \cdot \exp(E_a / K_B T) \quad (3.2)$$

A energia de ativação, E_a , pode ser extraída dos dados de largura de linha obtidos para nossas amostras, através de um ajuste linear destes dados, da forma:

Fig. 3.4 Gráfico tipo Arrhenius do logaritmo natural da largura de linha do ^7Li versus o inverso da temperatura, para o $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$. A linha sólida representa o melhor ajuste linear dos pontos no intervalo onde ocorre o estreitamento da linha.(eq. 3.2).

O ajuste linear dos dados da figura 3.4, resulta numa energia de ativação, $E_a \cong 0,53$ eV. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por S. D. Brown et al^[70], pelo mesmo processo, em polímeros tais como: $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, $\text{PPO}_8\text{LiAsF}_6$ e $\text{PPO}_8\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

O estreitamento de linha é atribuído a modulação da interação magnética dipolar entre ^7Li — ^1H , resultante do movimento segmental da cadeia acima de T_g .

Y.S. Pak, S.G. Greenbaum e col.^[69], relatam também um estreitamento na largura de linha do ^{23}Na , nas frequências de 19.0, 81.5 e 105.6 MHz para o $\text{PPO}_8\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, vide figura abaixo.

Fig. 3.5 Dependência com a temperatura da largura de linha do ^{23}Na no $\text{PPO}_8\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ^[69], nas frequências (a) 19 MHz (□) (b) 85,1 MHz (●) (c) 105,6 MHz (■)

Estes dados, segundos os autores citados acima^[69], contrastam com seus próprios dados de T_1 , mostrando que a largura de linha é sensível a dinâmicas na escala de tempo de $10^3 - 10^5$ Hz, que caracterizam os movimentos segmentais de larga escala da cadeia polimérica, acima de T_g . Os dados obtidos para T_1 exibem um comportamento aproximadamente linear, não apresentando qualquer descontinuidade na vizinhança de T_g , tampouco apresentam qualquer mínimo na região de temperatura estudada.

Observa-se ainda do gráfico acima, que os dados obtidos não podem receber o tratamento que discutimos para “motional narrowing”, uma vez que não trazem informação suficiente na parte de rede rígida.

No entanto, podemos observar que a largura da linha do ^{23}Na varia com a frequência. Isto está associado ao fato de que, o núcleo ^{23}Na têm um grande momento quadrupolar, e assim a largura de linha passa a ser dominada pelo efeito de quadrupólo, onde T_2^{-1} (larg. de linha) é inversamente proporcional a intensidade de campo magnético ($T_2^{-1} \propto 1/B_0$).

O processo descrito até aqui, para determinação da energia de ativação, fornece resultados aproximados, entretanto pode ser utilizado para avaliação da ordem de grandeza deste valor, na falta dos dados de relaxação.

3.1.2. Segundos Momentos

Como foi mencionado no Capítulo 1 (Seção 1.6), a análise do segundo momento da linha de ressonância pode, em princípio, dar informações sobre as posições atômicas, já que o método é muito sensível às distâncias interatômicas (eqs. 1.84 a 1.86). Assim a estimativa das distâncias interatômicas médias em materiais amorfos, constitui uma importante contribuição da Ressonância Magnética Nuclear nestes materiais.

A definição física e o princípio do cálculo do segundo momento dados nos capítulos precedentes, dizem respeito a espécies nucleares tanto de spins idênticos, como diferentes. Em realidade, nossa amostra de PPO contém outros núcleos susceptíveis de interagir com o spin do próton. Trata-se dos isótopos 17 do Oxigênio e 13 do Carbono. Mas como eles tem uma abundância isotópica natural muito pequena (0,04 e 1% respectivamente), não serão levados em consideração nos cálculos.

Como já mencionamos, a forma de linha do Li^7 recebe uma contribuição homonuclear e heteronuclear do polímero e do ânion. Para fazer uma discriminação entre as contribuições Li-Li, Li-H e Li-F para a largura de linha do ^7Li , nós utilizamos o método de desacoplamento num espectrômetro de RMN de alta resolução.

O método de “desacoplamento nuclear de spins”, consiste numa técnica de dupla ressonância, utilizada quando temos dois núcleos (ou seja dois spins nucleares) que interagem fortemente. Esta técnica permite eliminar do espectro de RMN os efeitos da interação dipolar (heteronuclear, neste caso). Isto ocorre, por exemplo, na espectroscopia de

RMN do ^{13}C em uma molécula orgânica. A interação $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ é muito intensa, além da abundância de prótons ser muito maior que a de carbonos, o que alarga as linhas de ressonância do ^{13}C , ou provoca o aparecimento de multipletos. Nestes casos pode ser vantajoso remover essa interação fazendo “decoupling” do próton (^1H)^[77].

Para isso, aplica-se um segundo campo de rádio-freqüência, na região de ressonância do ^1H , de forma a cobrir todos os sinais de RMN do próton. O resultado é o colapso de todos os multipletos, resultando numa única linha de ressonância. Portanto, em um sistema heteronuclear IS, a aplicação de um campo de RF suficientemente forte, na freqüência de ressonância do núcleo I que se deseja “desacoplar”, leva a remoção dos desdobramentos (“splittings”) do espectro de RMN do núcleo S. Em outras palavras, elimina-se a interação dipolar entre I e S.

Em nosso caso, quando estudamos a ressonância do ^7Li no sistema PPO:LiX, tínhamos duas ou três interações dominantes: Li-Li, Li-H e Li-F. Para poder discriminar estas contribuições à largura da linha de ressonância, “desacoplamos” o próton aplicando em uma bobina uma radiofreqüência de 85,2 MHz, e desacoplamos o flúor aplicando 80 MHz, sempre no campo magnético de 2 Tesla e trabalhando simultaneamente na ressonância do lítio a 34 MHz (por isso que “spin decoupling” é uma técnica de dupla ressonância).

Os valores medidos encontram-se resumidos na Tabela 3.1. Estes valores foram obtidos do ajuste dos dados da transformada de Fourier do sinal de precessão livre, com uma função Gaussiana, onde a largura de linha é tomada a meia altura do pico.

Tabela 3.1 : Resultado do desacoplamento heteronuclear do ^7Li . Contribuições à largura de linha em KHz para os complexos de PPO e POE:LiX. Os valores percentuais dizem respeito a largura total das linhas obtidas.

	Li - Li	Li - H	Li - F
P(OE)₈ LiClO₄	0.5 KHz 7.8 %	5.9 KHz 92.2 %	
PPO₈ LiClO₄	1.15 KHz 15 %	6.57 KHz 85 %	
P(OE)₆ LiBF₄	0.5 KHz 7 %	6.1 KHz 80 %	1 KHz 13 %
PPO₆ LiBF₄	0.76 KHz 9 %	7 KHz 79 %	1.1 KHz 12 %
PEG₉ LiBF₄	1.5 KHz 23%	4.5 KHz 67 %	0.7 KHz 10 %

O desacoplamento da interação heteronuclear (principalmente Li—H) da largura de linha total do ^7Li , para o espectro do $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, resulta numa largura de linha residual de 1,15 KHz, que é principalmente devido a interação $^7\text{Li}-^7\text{Li}$. Portanto uma contribuição de aproximadamente 6,55KHz (4 Gauss) para a largura da linha do lítio, pode ser atribuída a interação Li-H, isto é, a interação entre um íon de lítio estacionário próximo aos prótons (^1H) da cadeia polimérica^[71].

Para o complexo $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$, o desacoplamento das contribuições do próton e do flúor para a largura de linha do ^7Li (vide Tabela 3.1), resultaram numa largura de linha residual de 1,85 KHz e 7,77 KHz, respectivamente. Portanto, uma contribuição de aproximadamente 1,1 KHz (0,7 G) pode ser atribuída a interação Li-F^[71].

Com os resultados listados na Tabela 3.1 e utilizando da equação abaixo para uma forma de linha Gaussiana^[116], podemos calcular o valor aproximado de M_2 a partir dos dados experimentais..

$$M_2 = 0,721 \left(\frac{1}{2} \cdot \Delta H_{1/2} \right)^2 \quad (3.3)$$

(ΔH em unidades de campo)

Podemos então fazer uma estimativa das distâncias interatômicas médias, utilizando-se a equação a seguir (eq. 1.86, cap.1-seção 1.6), onde consideramos as interações homonucleares (I-I) e as interações heteronucleares (I-S).

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j r_{ij}^{-6} + \frac{4}{5} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_j r_{ij}^{-6} \quad (3.4)$$

Substituindo os valores encontrados para M_2 (equação 3.3) na equação 3.4, obtemos uma distância média Li-Li da ordem de 6 Å e uma distância Li-H da ordem de 2,1 Å. Estes valores são consistentes com aqueles encontrados para os complexos $\text{POE}:\text{LiX}$, onde $\text{Li-Li} \approx 5 \text{ Å}$ e $\text{Li-H} \approx 2,5 \text{ Å}$. Devemos levar em conta que na aproximação utilizada, estes valores devem ser considerados como ordens de grandeza dessas distâncias.

Estes resultados experimentais mostram ainda, que a maior interação heteronuclear é devida aos prótons (da cadeia polimérica), uma vez que a interação Li-H corresponde cerca de 80 a 90% da largura de linha total do ^7Li . Um resultado similar foi encontrado por nós nos complexos de POE com sais de lítio, entretanto a interação Li-Li parece ser mais importante nos complexos de PPO (0,5 - 0,7 G)^[71] do que nos complexos de POE ($\approx 0,3\text{G}$)^[37].

3.2 Propriedades Dinâmicas

3.2.1 Relaxação Nuclear.

A figura (3.6), a seguir, mostra a taxa de relaxação spin-rede do lítio (^7Li) como função do inverso da temperatura, nos complexos $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$. Para ambos complexos foi possível observar um máximo de $1/T_1$, medido na frequência de Larmor de 33 MHz, nas temperaturas de 340 K e 360 K, respectivamente.

Considerando o segundo momento (M_2) da contribuição Li-H (Tabela 3.1), verificamos que o valor de $T_1^{-1}\text{Máx.}$ obtido experimentalmente (veja Fig. 3.6) é menor que o previsto ($T_1^{-1}\text{Máx.} = M_2/\omega_0$). Desde que a interação Li-H não pode, por si só, explicar as taxas de relaxação observadas para o ^7Li , poderíamos atribuir as diferenças encontradas nestas taxas a outros mecanismos, que podem ser as interações Li-Li ou a interação quadrupolar dos núcleos de lítio. A interação Li-Li deve ser fraca, uma vez que o sinal de RMN observado para o ^7Li provém dos íons de lítio diluídos (espalhados) no complexo.

Fig. 3.6 Dependência com a temperatura para as taxas de relaxação do ^7Li no complexos $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ ($\bullet$), $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ ($\square$), $\text{P(EO)}_8\text{LiBF}_4$ ($\circ$), medidas nas frequências de Larmor $\omega_0 = 33 \text{ MHz}$ ($\bullet, \circ, \square$), e ^1H no $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ (Δ) medida na frequência $\omega_0 = 36 \text{ MHz}$. As Medidas de T_1 do ^7Li foram realizadas no LEAR pelo aluno de doutorado Nilson Mello sob orientação do Prof. Dr. Tito J. Bonagamba.

A dependência com a temperatura da taxa de relaxação spin-rede do próton e do lítio, são marcadamente similares, ambas mostram uma taxa máxima na mesma temperatura (Fig. 3.6), comportamento este que também foi observado por nós nos complexos de POE com sais de lítio^[37].

Este resultado significa, que nos complexos à base de PPO o movimento segmental da cadeia polimérica governa o movimento microscópico dos íons de lítio. Estabelece-se assim, o fato de que, o movimento segmental da cadeia polimérica de larga amplitude, é essencial para o transporte iônico. De acordo com Armand, que introduziu o conceito de polímero orgânico sólido como solventes para eletrólitos contendo sais alcalinos, “a difusão das espécies de carga envolvem um permanente processo de solvatação-desolvatação, assistido pelo movimento segmental da cadeia polimérica”^[4,78].

Pode-se também observar que as taxas de relaxação nuclear spin-rede dos dois complexos PPO-LiX, possuem picos sempre há temperaturas altas ao contrário de um complexo de POE com os mesmos sais. Como ilustração, a Figura(3.6) também traz a taxa de relaxação spin-rede do lítio como função do inverso da temperatura para o $(\text{POE})_8\text{LiBF}_4$. Um comportamento similar, é observado também para o máximo de $1/T_1$ do ^7Li entre os complexos PPO: LiClO_4 e POE: LiClO_4 , na mesma composição.

Nos complexos à base de PPO, os picos da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) para o próton e para o flúor também aparecem cerca de 40 K acima da taxa de relaxação máxima dos complexos de POE. Estas diferenças de temperaturas nos máximos das taxas de relaxação entre os complexos de PPO e POE, não são iguais a correspondente diferença nos valores de T_g ($\Delta T_g = 15 - 20$ K). Isto não é surpresa, porque nós estamos tratando com dois polímeros diferentes, e os valores de T_g não são dependentes somente da concentração do sal. Assim, nossos resultados sugerem que, os complexos a base de PPO tem menor mobilidade do que os complexos de POE.

O tempo de relaxação spin-rede, T_1 , medido para o ^7Li no $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ exibe, em um gráfico tipo Arrhenius (Fig. 3.6), um decréscimo monotônico para temperaturas variando de 293 a 393 K, cuja inclinação é idêntica àquela descrita recentemente no trabalho de Brown et al^[70], no $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$.

A taxa de relaxação tem uma dependência com a temperatura, através de um tempo de correlação efetivo τ , que pode ser expresso por uma lei de Arrhenius ($\tau = \tau_0 \exp(E_a/KT)$), ou por uma lei de Vogel-Tamman-Fulcher ($\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/K(T-T_0))$) que introduzem, uma energia de ativação E_a , e uma pseudo-energia de ativação ΔE , bem como um fator pré-exponencial τ_0 .

O fator τ_0^{-1} é chamado de frequência tentativa, podendo ser interpretado como uma frequência vibracional, da ordem da frequência de um fônon ótico ($10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$).

É usual para esses tipos de problemas, seguir a análise apresentada por Bloemberger, Purcell and Pound (BPP), porque este caminho conduz a uma útil parametrização do problema. De acordo com este modelo, o máximo na taxa de relaxação spin-rede, na frequência de Larmor e na temperatura T , satisfaz a condição : $\omega_0 \tau \cong 0,6$. Para o ^7Li no $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, onde o pico da taxa de relaxação spin-rede ocorre na temperatura $T=360\text{K}$, com $\omega_0 = 2,07 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, nós temos $\tau = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

Assumindo primeiramente, que uma relação de Arrhenius descreve o tempo de correlação τ , uma energia de ativação de $E_a = 0,25$ eV pode ser extraída do lado de baixa temperatura do máximo obtido dos dados de relaxação para o ^7Li , resultando $\tau_0 = 1,0 \cdot 10^{-12}$ s. Se entretanto, assumirmos um comportamento VTF para descrição dos nossos resultados, com uma pseudo-energia de ativação, $\Delta E = 0,08$ eV e $T_0 = 237\text{K}^{[79]}$, nós teremos $\tau_0 = 1,5 \cdot 10^{-12}$ s.

Isto demonstra, que independente da lei que utilizarmos, isto é, Arrhenius ou VTF, o valor de τ_0 será praticamente o mesmo, o que significa que as escalas temporais são as mesmas nas duas descrições. Assim temos usado frequentemente a lei VTF, uma vez que nossos dados são melhor ajustados por ela.

As figuras a seguir apresentam os dados que obtivemos para a relaxação do ^1H e do ^{19}F nas amostras $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_6\text{LiAsF}_6$, respectivamente.

a-)

b-)

Fig. 3.7 Taxas de relaxação em função do inverso da temperatura do
(a) ^1H no complexo $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ para $\omega_0 = 24$ e 36 MHz (●, ■)
(b) ^{19}F no $\text{PPO}_6\text{LiAsF}_6$, para as frequências $\omega_0 = 24$ e 36 MHz (■, ●).

As figuras (3.7-a) e (3.7-b), mostram uma linha sólida, que representa o melhor ajuste considerando o modelo BPP (capítulo 1, seção 1.5.5), para os nossos dados experimentais, confirmando que estes dados seguem a forma mas não a dependência em frequência neste modelo. Os parâmetros encontrados estão inseridos nas figuras e são $E_a = 0,26$ eV com $\tau_0 = 4,6 \cdot 10^{-13}$ s para o ^1H no complexo $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $E_a = 0,33$ eV com $\tau_0 = 4,0 \cdot 10^{-14}$ s para o ^{19}F no complexo $\text{PPO}_6\text{LiAsF}_6$.

Neste último complexo analisando os resultados com uma função “Stretched Exponential” (cap.1 seção 1.5.6) podemos encontrar os parâmetros $n = 0,5$ (eq. 1,71 e 1,77), $\tau_0 = 5,7 \cdot 10^{-19}$ s e uma energia de ativação (E_a) de 0,63 eV. Neste caso podemos observar por exemplo, que o resultado obtido para τ_0 não têm um sentido físico.

Relaxação do Hidrogênio (^1H) e do Fluor (^{19}F) nos PPO:LiX.

A Figura 3.8 a seguir, mostra a dependência com a temperatura das taxas de relaxação spin-rede, para os núcleos ^1H e ^{19}F no complexo $\text{PPO}_6\text{LiAsF}_6$, medidas nas frequências de Larmor de 33MHz e 24MHz.

Fig. 3.8 Dependência com a temperatura das taxas de relaxação spin-rede do ^1H (●, ○) e do ^{19}F (□, △) medidas para duas frequências de Larmor: $\omega_0 = 33 \text{ MHz}$ (△, ○) e 24 MHz (□, ●). Inserido: procedimento gráfico para determinar a densidade espectral nos dados de ^1H .

Os dados obtidos, na figura acima, mostram dinâmicas diferentes para os íons de ^1H e ^{19}F , uma vez que os máximos das taxas de relaxação não ocorrem na mesma temperatura. As energias de ativação obtidas pela lei de Arrhenius para o flúor e para o hidrogênio são, $E_a = 0,33 \text{ eV}$ e $E_a = 0,23 \text{ eV}$, respectivamente.

A dependência com a frequência segundo nossos dados, desvia da predição do modelo fenomenológico BPP ($T_1 \propto \omega^2$), para a parte de temperatura abaixo do máximo de $1/T_1$ (onde $\omega\tau \gg 1$). Desta forma, para encontrarmos a real dependência da frequência para nossos resultados, passamos a discutir agora, um procedimento gráfico que pode ser encontrado nas referências^[37,80], e que permite determinar a densidade espectral e a função de correlação, a partir das medidas da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura e da frequência.

Este procedimento se aplica quando existe um único tempo de relaxação (e não uma distribuição), e um único mecanismo de relaxação. Esta condição tem a vantagem de distinguir a interação dipolar de outras fontes extrínsecas de relaxação, constituindo-se no fundamento do método gráfico alternativo, desenvolvido por Halstead e col^[81].

Substituímos a dependência exponencial da função de correlação do modelo BPP por uma função $f(t/\tau)$, ou seja, estamos supondo que a função de correlação de spin depende somente do movimento de um dado núcleo, que se ajusta proporcionalmente com o tempo τ , resultando que a densidade espectral será proporcional a transformada de Fourier da função de correlação^[37].

O procedimento foi aplicado ao estudo de relaxação do ^1H e do ^{19}F no condutor superiônico $\text{PPO}_6\text{LiAsF}_6$, vide Figura 3.8.e 3.9 Sendo que, para graficar T_1^{-1} como função de $\omega\tau$, precisamos primeiro da energia de ativação, a qual foi extraída da região onde ocorre o estreitamento da linha (“motional narrowing”), ou seja, na região de temperatura entre 260 a 310 K : $\Delta E = 0,136 \text{ eV}$ ^[70]. A seguir escolhemos uma temperatura arbitrária $T^* = 500 \text{ K}$ e uma frequência arbitrária $\omega^* = 24 \text{ MHz}$ (Fig. 3.8).

Graficamos então,

$$\log \frac{T_1 \cdot \tau}{\tau_0 \cdot e^{\Delta E/K(T^* - T_0)}} \text{ versus } \frac{1000}{\Delta E} \cdot \ln \frac{\omega \cdot \tau}{\omega^* \cdot \tau_0}$$

onde $T_0 = 232 \text{ K}$.

Como mostra a figura 3.8, dentro do erro experimental, o gráfico di-log de $(T_1\tau)/\tau^*$ em função de $\omega\tau/\omega^*\tau^*$ para as duas frequências de Larmor, resultam na mesma curva. Obtemos assim, a expressão assintótica para a densidade espectral ($\omega\tau \gg 1$):

$$(^1\text{H}) \quad J(\omega) \propto (\omega \cdot \tau)^{-1} \quad (3.5)$$

Utilizando-se do mesmo procedimento gráfico descrito anteriormente, obtemos para o ^{19}F no complexo $\text{PPO}_6\text{LiAsF}_6$ a figura 3.9.

Fig. 3.9 Procedimento gráfico para se encontrar a densidade espectral, aplicado ao núcleo de ^{19}F no $\text{PPO}_6\text{LiAsF}_6$ nas frequências (●) 24 MHz e (□) 36 MHz. O eixo vertical ($\log(T_1\tau)$) é normalizado por um tempo $\tau^* = \tau_0 \exp(\Delta E/K(T^* - T_0))$, onde $T_0 = 232$ K, $\Delta E = 0,136$ eV, e $T^* = 500$ K. O eixo horizontal é o produto $\omega\tau$ dividido por $\omega^*\tau_0$, onde $\omega^* = 24$ MHz e τ_0 cancela-se.

Os resultados da Fig. 3.9 fornecem uma mesma curva para as duas frequências estudadas, obtemos então uma expressão assintótica ($\omega\tau \gg 1$) para a densidade espectral da forma:

$$^{19}\text{F} \quad J(\omega) \propto (\omega \cdot \tau)^{-1,05} \quad (3.6)$$

Um resultado similar, foi obtido para nossos dados da taxa de relaxação do ^1H no polímero $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$.

Ainda cabe destacar que nos estudos anteriores com complexos de POE em composições totalmente (ou quase totalmente) amorfas, obteve-se resultados idênticos^[37], isto é :

$$\begin{aligned} {}^{19}\text{F} \quad J(\omega) &\propto (\omega\tau)^{-1} \\ {}^1\text{H} \quad J(\omega) &\propto (\omega\tau)^{-1,1} \end{aligned} \tag{3.7}$$

A grande vantagem deste procedimento é que permite determinar de forma direta a função densidade espectral e conhecer, ao menos qualitativamente, o comportamento da função de correlação, a partir dos dados experimentais.

O trabalho apresentado neste capítulo, culminou com a publicação de um artigo na revista *Electrochimica Acta*, 40 (1995)^[71].

CAPÍTULO 4

CONDUTORES IÔNICOS VÍTREOS

Neste capítulo, apresentaremos inicialmente uma pequena introdução ao estudo dos condutores iônicos vítreos rápidos. Em seguida, apresentaremos as medidas de DSC e o estudo da ressonância magnética nuclear do ^{19}F em dois sistemas de vidros fluorados:

- a) $40\text{In}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}2\text{Ga}_2\text{F}_3\text{-}2\text{NaF-}16\text{BaF}_2$ (amostra pura)
- b) $40\text{In}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}1,9\text{Ga}_2\text{F}_3\text{-}2\text{NaF-}16\text{BaF}_2\text{-}0,1\text{GdF}_3$ (dopada)
- c) $50\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}21\text{LiF-}5\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3$.

Neste estudo apresentamos nossos resultados da relaxação do ^{19}F , sendo que as medidas da relaxação spin-rede e spin-spin, foram realizadas nas frequências de 24,6 e 37 MHz, cobrindo a faixa de temperatura de 185 a 1000 K, ou seja, acima e abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g . Discutiremos também, a influência da dopagem destes materiais com um íon paramagnético (Gd^{3+}), na relaxação do ^{19}F .

4.1 INTRODUÇÃO : Vidros Fluorados

Os vidros fluorados estão sendo estudados há mais de 15 anos, devido ao seu uso potencial em componentes ópticas na região do infravermelho (filtros e fibras ópticas)^[1,12]. Outra importante propriedade destes vidros é a condutividade iônica relativamente alta, cerca de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 200°C , sendo reconhecidas como condutores iônicos de F^- ^[13a,13b]. A história das pesquisas em vidros fluorados, foi recentemente relatada por J.Lucas^[13], que destacou a evolução da química dos vidros fluorados, os sistemas pesquisados desde 1974 até 1987 e o crescimento do número de publicações científicas sobre estes sistemas, durante esses anos.

Dentre as primeiras pesquisas de NMR em vidros fluorados, podemos mencionar, o estudo de D. Ravaine e col. em vidros baseados em ZrF_4 publicado em 1982^[90]. Estes autores estudaram a relaxação spin-spin do ^{19}F e do ^7Li , na frequência de 15 MHz entre 390 e 540 K, num vidro de composição: $50\text{ZrF}_4\text{-}22\text{BaF}_2\text{-}20\text{LiF}\text{-}8\text{ThF}_4$ ($T_g = 523$ K). Observaram uma dependência muito fraca de T_2 com a temperatura, da qual extraíram uma "energia de ativação" de 0.14 eV atribuída a movimentos locais dos íons F^- ^[90]. Em 1983, P.J. Bray e col. publicaram um estudo da relaxação spin-rede do ^{19}F no vidro ZBL ($62\text{ZrF}_4\text{-}33\text{BaF}_2\text{-}5\text{LaF}_3$). Supondo um processo termicamente ativado, estes autores extraíram uma "energia de ativação" de 0.29 eV, da curva de T_1 vs T^{-1} , que atribuíram ao movimento dos íons flúor^[91]. Em 1986, este mesmo autor publica um trabalho semelhante nos vidros baseados em ZrF_4 e HF_4 ^[92].

Em 1988, Balzer-Jollenbeck, Kanert e col. propõem o processo causado pela excitações de baixas frequências de modos desordenados, como responsável pelo mecanismo de relaxação observado no estado vítreo^[93]. Estes modos são descritos por um sistema de dois níveis ("*Two Level Systems, TLS*"). Segundo Reinecke e Ngai^[94], que adaptaram o modelo TLS introduzido por Anderson^[40] para explicar o mecanismo de relaxação spin nuclear em sistemas amorfos, a taxa de relaxação spin-rede é expressa simplesmente por uma lei empírica: $T_1^{-1} = T^{1+\alpha} \cdot \omega^{-\beta}$, onde os coeficientes α e β são obtidos através do ajuste da curva com os dados experimentais. Os autores estudaram a relaxação spin-rede em função da temperatura e da frequência de Larmor dos núcleos ^{19}F , ^{23}Na , ^{133}Cs , ^7Li , e ^{11}B , em vários vidros preparados de óxidos inorgânicos, e obtiveram valores para estes coeficientes. Os dados experimentais mostram que, a taxa de relaxação nuclear do ^{19}F e do ^7Li , depende fracamente da frequência ($\beta = 0.7 - 1.0$)^[93]. Devemos ressaltar porém, que a origem microscópica destes modos TLS, assim como o processo exato pelo qual os spins nucleares são relaxados, continuam sendo motivo de debate até os dias de hoje.

Entre 1985 a 1988, o grupo da Universidade de Bordeaux realizou uma série de pesquisas sobre as propriedades elétricas e de NMR em vidros fluorozirconados^[86,87,95]. Estes pesquisadores estudaram a forma de linha de ressonância dos núcleos ^{19}F e ^7Li , em função da temperatura, entre 170 e 450 K em vidros do sistema $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$ ($T_g=515\text{-}535$ K). Os resultados mostraram que nos vidros fluorados, ambos os íons Li^+ e F^- são móveis^[87,95].

Os vidros $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{MF} - \text{M}'\text{F}$, onde $\text{M}, \text{M}' = (\text{Li}, \text{Na}, \text{Cs})$ foram estudados por NMR do ^{19}F , por Uhlheer e col. em 1990^[96]. Dos resultados da dependência térmica da relaxação spin-rede, em função da temperatura para várias misturas de M e M' , os autores concluíram que o mecanismo de relaxação dominante, é a interação dos ^{19}F com impurezas paramagnéticas^[96].

Em 1990, Y. Kawamoto e J. Fujiwara publicaram os resultados de seu estudo de condutividade e de forma de linha de NMR do ^{19}F , em fluorozirconados vítreos e cristalinos^[97]. Em todos os casos, foi observada a ocorrência do fenômeno de *motional narrowing*. Utilizando a aproximação de Bloembergen e col^[19] sobre a mudança da largura de linha em função da temperatura, os autores estimaram a energia de ativação (E_a) para os movimentos do flúor, obtendo 0.19 eV para a fase vítrea do BaZrF_6 , comparado com $E_a = 0.7$ eV obtida das medidas de condutividade. Esta discrepância é atribuída ao fato da condutividade ser sensível apenas aos íons que se movimentam grandes distâncias dentro da matriz, enquanto para NMR contribuem todos os movimentos, até os de curto alcance^[16,18].

Em 1991 o grupo da Universidade de Dortmund, publica um extenso trabalho de relaxação nuclear em função da temperatura (de 0.4 a 500 K) e da frequência de Larmor, em vários vidros inorgânicos, incluindo os fluorozirconados. O comportamento da relaxação na região de baixas temperaturas (0.4 - 200 K) foi explicado com o modelo onde os processos de *spin-flip* nucleares, são induzidos por excitações localizadas de baixa energia dos modos desordenados do estado vítreo da matéria. Estes modos são descritos fenomenologicamente por meio de um potencial duplo assimétrico ("*asymmetric double well potentials, ADWP*"). O comportamento da relaxação na região de altas temperaturas ($T > 200$ K), foi atribuído aos

movimentos iônicos de difusão^[98]. Neste mesmo ano, estes pesquisadores publicam um trabalho onde os dados de relaxação spin-rede para os núcleos ^{19}F e ^7Li em vidros fluorozirconados em função da temperatura ($T < 200\text{K}$) e da frequência são ajustados com uma expressão derivada do modelo ADWP, a qual contém duas funções de distribuição e um total de 12 parâmetros ajustáveis^[99]. Em 1992 estes autores publicam medidas de forma de linha e de relaxação spin-rede no sistema de laboratório e no sistema girante de ^{19}F , ^7Li e ^{23}Na em função da temperatura, em vidros fluorozirconados de lítio (ZBLALi) e de sódio (ZBLAN). Se observa que o processo de “*motional narrowing*” da linha de ressonância ocorre no mesmo intervalo de temperatura para o ^{19}F e o ^7Li . Os autores comparam também as energias de ativação obtidas do estudo de forma de linha (δE), dos estudos de relaxação nucleares (ΔE) e das medidas de condutividade DC, sendo esta última aproximadamente três vezes maior que δE e ΔE ^[100].

O grupo de Bordeaux publica em 1993 e 1994, mais dois trabalhos sobre a forma de linha de NMR do ^{19}F em vidros fluorozirconados, contendo AF_3 ($A = \text{La}, \text{Y}$)^[101] e $\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3$ ^[102]. Os resultados destes estudos sugerem que a linha de NMR se deve a existência de sub-redes iônicas de flúors diferentes. A deconvolução do espectro do ^{19}F , medido a baixas temperaturas mostrou que este é composto de dois picos, que foram interpretados em termos de íons F^- “*non-bridging*” e íons F^- “*bridging*”. O estudo confirma também, o modelo estrutural propostos para os vidros $\text{BaF}_2 : 2 \text{ZrF}_4$, com base de uma estrutura $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$ ^[102].

Em 1994, por ocasião do encontro internacional sobre *Relaxation in Complex Systems*, o grupo de Dortmund publicou três trabalhos sobre a relaxação spin-rede em sistemas vítreos. O primeiro deles^[103] apenas resume os resultados já publicados em 1991 e 1992^[99,100]. O segundo trabalho apresenta as medidas da relaxação spin-rede do ^{19}F , como função da temperatura, no vidro CLAP de composição: $\text{CdF}_2\text{-LiF-AlF}_3\text{-PbF}_2$ ($T_g = 570 \text{ K}$), entre temperatura ambiente e 800 K. Os autores reconhecem a presença de três contribuições à taxa de relaxação observada: em baixas temperaturas o processo de relaxação foi descrito pela lei de potência do

modelo ADWP; um segundo mecanismo seria causado pelos movimentos de difusão dos íons F^- e Li^+ , sendo descrito pela expressão $T_1^{-1} = w^\gamma \exp(-E_{NMR}/kT)$. Finalmente acima de T_g , a relaxação é descrita por uma relação tipo BPP, caracterizada por um tempo de correlação $\tau_c = 2.7 \times 10^{-21} \exp(1.6 \text{ eV}/kT)^{[104]}$.

O terceiro trabalho deste grupo, descreve o estudo de NMR em 1H e 7Li em eletrólitos vítreos do tipo $LiX \cdot 7H_2O$ ($X = Cl, Br$). Para estes sistemas a temperatura de transição vítrea está em torno dos 130 K. Os resultados da relaxação nuclear foram descritos considerando a existência de dois mecanismos. À baixas temperaturas ($T < T_g$), a relaxação seria descrita pela lei de potências do modelo ADWP. Em altas temperaturas ($T > T_g$), o processo dominante seria o de movimentos termicamente ativados, descritos por um tempo de correlação, que segue uma lei de Vogel-Fulcher^[105].

A discrepância observada entre a energia de ativação extraída dos dados de condutividade (E_a^σ) e a obtida do estudo de relaxação nuclear (E_a^{NMR}) mereceu uma atenção especial, tanto do grupo de Dortmund^[38,106] como do grupo de Cambridge^[107]. O grupo de Dortmund propõe um modelo para relacionar os parâmetros da relaxação spin-nuclear com os de relaxação elétrica baseado no "*coupling model*" de K.L. Ngai^[106]. De acordo com este modelo, a relação entre as energia de ativação na região de baixas temperaturas ($w\tau \ll 1$) seria: $(1-n_\sigma) E_a^\sigma = (1-n_s) E_a^{NMR}$, onde os termos $(1-n_i)$ estão relacionados com o expoente da função *stretched exponential*, que descreve a função de correlação dos movimentos. Este modelo é contestado pelo grupo de Cambridge, pelo fato de que os parâmetros envolvidos não estariam relacionados microscopicamente com nenhuma quantidade física envolvida no processo de relaxação, senão que são meros parâmetros ajustáveis^[107].

O modelo proposto pelo grupo de Cambridge, conhecido como "*Diffusion Controlled Relaxation model*" prediz um comportamento do tipo "non Debye" para a relaxação elétrica e de NMR. Em 1993, K.L. Ngai criticou este e outros modelos, insistindo em seu ponto de vista^[106]. Um outro esforço para correlacionar dados de condutividade, em função da frequência e da temperatura com relaxação nuclear, utilizando conceitos de percolação e *effective medium theories* foi realizado por F. Borsa e I. Svare em vidros de $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ^[108]. A consistência deste tratamento porém, foi severamente questionada por A. Hunt^[110].

Quando em 1991, nos propusemos estudar os vidros fluorados, os resultados dos estudos do grupo de Dortmund ainda não eram conhecidos. Nosso Plano era estudar o comportamento da relaxação nuclear do ^{19}F em função da temperatura e da frequência de Larmor, tanto na região vítrea abaixo da temperatura de transição, T_g , como na região acima de T_g . Como veremos, este procedimento nos permitiu identificar os mecanismos que governam a relaxação em cada uma destas regiões. Os sistemas estudados foram, um vidro de fluorozirconado (ZBLaLi) fabricado por Angela A. Delben^[44] e um vidro do tipo fluoroindato (InGa) fabricado por M. Ferraz sob a orientação do Dr. Y. Messadeq^[111,112].

4.2 TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS OBTIDAS POR DSC.

As figuras a seguir mostram as medidas de DSC, realizadas nas amostras de ZBLaLi e InGaZn pura e dopada. Estas medidas foram realizadas no laboratório do grupo de materiais por Ronan Lebullenger.

Fig. 4.1 DSC do vidro ZBLaLi

Fig. 4.2 DSC do vidro InGaZn (amostra pura)

Fig. 4.3 DSC do vidro InGaZn, dopado com íon paramagnético(Gd^{3+})

As figuras 4.1 a 4.3 mostram basicamente três temperaturas características importantes, a primeira chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), a segunda é a temperatura do início da cristalização (T_x), e em seguida a temperatura do pico de cristalização (T_c).

A temperatura de transição vítrea, T_g , marca a temperatura em que o material começa a sair da fase sólida, iniciando uma fase semi-líquida. A temperatura, T_c , marca o máximo da taxa de nucleação ou de crescimento de cristais, estando ligada juntamente com T_g , a estabilidade do vidro.

Os argumentos que discutem o conceito de estabilidade vítrea são ainda imprecisos, entretanto pode referir-se à taxa de cristalização no resfriamento ou no aquecimento, a processos de relaxação próximos a T_g ou a durabilidade química. De um ponto de vista tecnológico, é de primeira importância que o vidro possa ser manufaturado na forma requerida e que suas características físicas não mudem com o tempo.

A Tabela 4.1 a seguir, resume os valores encontrados para as temperaturas de transição por DSC em nossas amostras.

Tabela 4.1 - Medidas das temperaturas de transição vítrea(T_g), do início da cristalização(T_x) e do pico de cristalização(T_c), para os condutores iônicos fluorozirconados (ZBLaLi) e fluoroindatos (InGaZn) puro e dopado com impurezas paramagnéticas (Gd^{3+}).

	T_g	T_x	T_c
ZBLaLi	541 K	625 K	683 K
InGaZn	570 K	635 K	710 K
InGaZn(c/ Gd)	565 K	620 K	695 K

4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DO ^{19}F NOS VIDROS FLUORADOS

4.3.1 AMOSTRAS PURAS

4.3.1.1 RELAXAÇÃO NUCLEAR DO ^{19}F .

A figura 4.4 a seguir, exibe a dependência da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) do ^{19}F , em função da temperatura e da frequência para vidros fluoroindatos.

Fig. 4.4 - Dependência com a temperatura da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F nos vidros fluorindatos, medidos nas frequências (■) 37MHz e (○) 24.6 MHz. A curva tracejada representa o melhor ajuste com a função do modelo ADWP.

Pode-se observar neste sistema que a curva de relaxação do ^{19}F muda abruptamente próximo a T_g , mostrando uma taxa máxima para temperaturas bem acima de T_g . Este comportamento tem sido também observado em outros vidros fluorados^[97,119,120], bem como em eletrólitos vítreos aquosos^[105].

Nossos dados de relaxação (Fig. 4.4) sugerem dois processos distintos para T_1 ; um na fase amorfa abaixo de T_g e outro que começa a tornar-se importante à temperaturas elevadas (acima de T_g). Na região de baixas temperaturas T_1^{-1} aumenta monotonicamente com o aumento da temperatura, mostrando uma suave dependência com a frequência ($T_1^{-1} \propto \omega$). Este comportamento tem sido interpretado dentro do contexto de excitações de baixa frequência dos modos desordenados intrínsecos ao estado vítreo da matéria (modelo ADWP)^[104]. Uma breve descrição deste modelo encontra-se no capítulo 1, entretanto as teorias para os processos da relaxação de T_1^{-1} em sólidos vítreos ainda não estão bem estabelecidas.

Como podemos observar ainda da figura 4.4, para os vidros fluoroindatos, na região de altas temperaturas (acima de T_g), T_1^{-1} aumenta com o aumento da temperatura, sendo que as taxas máximas observadas ocorrem a diferentes temperaturas para as diferentes frequências medidas (24 e 37 MHz). Esta discrepância pode ser devido a diferenças nos processos de preparação dos vidros a temperaturas elevadas, ou durante o experimento de RMN. Novos trabalhos estão sendo realizados para poder esclarecer a origem desta característica.

A figura 4.5 a seguir, mostra a dependência de T_1^{-1} com a frequência e a temperatura para os vidros fluorozirconados.

Fig. 4.5 - Dependência com a temperatura da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F nos vidros fluorozirconados, medidos nas frequências ($\square$) 37 MHz e ($\bullet$) 24.6 MHz.

Também nestes sistemas, podemos observar um comportamento semelhante aos vidros fluoroindatos, onde a relaxação do ^{19}F , muda abruptamente com T_g , mostrando um máximo (650 K) para temperaturas bem acima de T_g .

Estes máximos observados na taxa de relaxação do ^{19}F , são atribuídos aos movimentos do flúor por processos de difusão termicamente ativados. Em geral, como já discutimos para os polímeros, a taxa de relaxação dependerá da temperatura através de um tempo de correlação efetivo τ , expresso por uma lei de Arrhenius ($\tau = \tau_0 \exp(E_a/KT)$).

Os dados referentes aos vidros fluorozirconados (Fig.4.5), mostram um comportamento simétrico de T_1^{-1} em torno do máximo, com inclinações idênticas de cada lado, resultando em energias de ativação (E_a) de aproximadamente 1 eV. No caso dos vidros fluorindatos (Fig.4.4) nossos dados mostram uma assimetria em torno da taxa máxima de T_1^{-1} , e a energia de ativação extraída do lado de alta temperatura do máximo da relaxação é cerca de 0,8 eV.

Observa-se ainda que nossos resultados, apresentam um comportamento muito semelhante ao que outros autores obtiveram. Em particular O. Kanert et al^[105], trabalhando em soluções eletrolíticas vítreas obtiveram resultados para a taxa de relaxação spin-rede que, analogamente aos nossos, possuem duas contribuições.

Fig. 4.6 - Dependência com a temperatura de T_1^{-1} para vidros eletrolíticos. As frequência bem como o núcleo estudado encontram-se na figura.

A interpretação dada para estas taxas de relaxação considera dois processos. O primeiro descreve a relaxação a baixas temperaturas. É comum acreditar que a relaxação é causada por transições de baixa frequência entre estados de configurações atômicas que são intrínsecas ao estado vítreo da matéria. Desde que a natureza microscópica destas configurações é na maioria desconhecida, usa-se caracterizar num maneira fenomenológica por um duplo poço de potencial assimétrico (ADWP), com uma densidade larga de estados de barreiras altas e assimétricas.

Como já nos referimos no Capítulo 1 (seção 1.8), usa-se escrever T_1^{-1} em primeira aproximação, como uma lei de potências (equação 1.89):

$$\frac{1}{T_1} = T^{1+\alpha} \cdot \omega^{-\beta} \tag{4.1}$$

com $0 \leq \alpha \leq 1$ e $0,6 \leq \beta \leq 1$ [99].

A Tabela 4.2 a seguir, mostra os valores obtidos de α e β encontrados por O. Kanert et al, nos dados da figura anterior assim como os valores encontrados em nossas medidas, considerando a mesma lei acima.

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros ADWP (α e β) calculados dos resultados das taxas de relaxação spin-rede, para a região de baixas temperaturas ($< T_g$) das Figs. 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7(a seguir).

	α	β	Núcleo
LiCl: 7H ₂ O	0,15	0,65	⁷ Li
LiBr: 7H ₂ O	0,2	0,7	¹ H
InGa(puro)	0,22	0,17	¹⁹ F
InGa(dop.)	0,1	0,2	¹⁹ F
ZrF ₄	0,23	0,21	¹⁹ F

Kanert e col observam ainda que para temperaturas elevadas, uma segunda contribuição, $\frac{1}{T_1} \Big|_{DIF}$, torna-se dominante conduzindo a um pico na taxa de relaxação, acima da temperatura de transição vítrea. Este processo de relaxação é devido principalmente a movimentos termicamente ativados nos complexos vítreos, e geralmente analisados por um processo BPP. Entretanto observa-se um comportamento assimétrico

em torno do pico de relaxação com uma inclinação E_s^h no lado de alta temperatura, e com uma inclinação $-E$ do lado de baixa temperatura do máximo, isto é, não BPP. Um pico simétrico, pode conduzir a um processo de relaxação descrito pelo modelo BPP.

4.3.1.2 ESTUDO DA FORMA DE LINHA DO ^{19}F

Estudos da forma de linha de RMN são pouco frequentes em vidros fluorados. Em 1986, J. Senegas e col.^[86] calcularam os segundos momentos do ^7Li e do ^{19}F a partir das formas de linha, nos sistemas vítreos $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4\text{-LiF}$. A baixas temperaturas ($T = -50\text{ }^\circ\text{C}$) estes autores calcularam o $M_2(^{19}\text{F})$ e verificou-se que se situa entre 9.1 a 11.2 G^2 , dependendo da amostra. Supondo que a estrutura microscópica destes vidros deriva da estrutura sólida $\alpha\text{-BaZrF}_6$, e supondo que M_2 resulta basicamente da interação dipolar F-F, podemos dizer que os flúors primeiros vizinhos estão a uma distância média da ordem de 2.3 Å, nesses vidros. Os segundos momentos do ^{19}F em hexa-fluoritas(AF_6) são da ordem de 10 - 12 G^2 ($A = \text{P, Mo, W}$), sendo que aproximadamente 85% desse valor é devido a interação homonuclear (F-F) e os 15% restantes a interação heteronuclear (F-A)^[114,115].

Y. Kawamoto e col.^[97] estudaram a forma de linha do ^{19}F no sistema vítreo BaZrF_6 . A baixas temperaturas ($T = -150\text{ }^\circ\text{C}$) foi medida uma largura de linha $\Delta H_{\text{pp}} = 10.2\text{ G}$. Supondo que a forma de linha pode ser bem representada por uma função Gaussiana, a largura de linha a meia altura é $\Delta H_{1/2} = 1.077(\Delta H_{\text{pp}}) = 12\text{ G}$. O segundo momento correspondente é^[116]: $M_2 = 0.721(\Delta H_{1/2}/2)^2 = 26\text{ G}^2$, de onde obtemos uma distância média para os primeiros vizinhos F-F da ordem de 2.0 Å, sempre supondo que a maior parte deste segundo momento é resultante da interação dipolar entre núcleos de flúor.

S. Estalji e col.^[100] estudaram a variação da largura da linha em função da temperatura do ^{19}F , ^7Li e ^{23}Na em fluorozirconados. No vidro ZBLaLi a $T = 150\text{ K}$, a largura de linha do ^{19}F é 57 KHz (14.2 G). Em 1994, J. Senegas e col. publicaram um cuidadoso estudo da forma de linha do ^{19}F em vidros fluorados baseados em ZrF_4 e em algumas fases cristalinas do sistema $\text{BaF}_2 - \text{ZrF}_4$ ^[102]. Utilizando o método de deconvolução, estes autores identificaram a contribuição à largura de linha dos íons flúor *non-bridging* (60%), e a contribuição dos íons *bridging* (40%). No vidro $55\text{ZrF}_4\text{-}4\text{AlF}_3\text{-}38.5\text{BaF}_2\text{-}2.5\text{LaF}_3$, estas contribuições são 35.8 KHz (9 G) e 27.2 KHz (6.8 G), respectivamente. Com base dos estudos de scattering de raios-X, Exafs e simulações computacionais, sabe-se que o modelo estrutural para os vidros fluorozirconados $\text{BaF}_2 : 2\text{ZrF}_4$ deriva da estrutura $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$, cuja unidade estrutural básica é o bipoliedro Zr_2F_{12} ^[102,117].

Fazendo uso desse modelo estrutural, e considerando apenas os flúors primeiros vizinhos, verificamos que o segundo momento do ^{19}F neste sistema é consistente com uma distância média F-F da ordem de $2.2\text{ \AA}$. Este valor é comparável com as distâncias F - F da fase cristalina determinadas em $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$, entre 2.3 a $3.5\text{ \AA}$ ^[117].

Recentemente Ignat'eva e col.(1995) estudaram uma série de vidros $\text{InF}_3\text{-PbF}_2\text{-MF}_2$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ba}$) usando espectroscopia Raman, Infravermelha e ^{19}F NMR^[113]. O estudo espectroscópico mostrou que a unidade estrutural básica destes vidros são os octaedros InF_6 . O segundo momento das linhas de ressonância nestes fluorindetos são da ordem de 7 a 8 G^2 ^[113]. Utilizando a estrutura octaédrica proposta, se obtêm uma distância média para os primeiros vizinhos F - F de $2.3\text{ \AA}$.

Voltando para o nosso estudo nos vidros fluorindetos, a forma de linha de ressonância do ^{19}F , abaixo da temperatura ambiente pode ser representada por uma função Gaussiana, caracterizada por uma largura de aproximadamente 40 KHz (10 G , extraído da Fig. 4.9). O segundo momento correspondente a esta linha vale $M_2 = 18\text{ G}^2$. Supondo que a estrutura básica são octaedros InF_6 ^[113], e considerando apenas a contribuição dos flúors primeiros vizinhos, verifica-se que o segundo momento estimado é consistente com uma distância média para os primeiros vizinhos F-F de $2.1\text{ \AA}$, valor comparável ao encontrado nos estudos citados anteriormente

4.3.2 Amostras Dopadas

4.3.2.1 RELAXAÇÃO SPIN-REDE DO ^{19}F

A dependência da relaxação spin-rede do fluor com a temperatura, para vidros fluorindatos dopados com Gd^{3+} aparece na Figura 4.7 a seguir:

Fig. 4.7 - Dependência com a temperatura da taxas de relaxação do ^{19}F para os vidros fluoroindatos dopados com íon paramagnético(Gd^{3+}), nas frequências (■) 37 MHz e (○) 24,6 MHz. O efeito que se observa próximo à temperatura ambiente, pode estar relacionado com as trocas das sondas para realização das medidas em função da temperatura.

Como é esperado, os valores de T_1^{-1} da amostra dopada são muito maiores que da amostra pura, devido a interação magnética entre o spin da impureza e o spin nuclear do ^{19}F . Provavelmente a característica mais interessante de nossos resultados é a de que a dependência de T_1^{-1} com a temperatura e frequência para nossas amostras dopadas com Gd^{3+} não diferem marcadamente daqueles obtidos com as amostras puras. Ambas amostras exibem características qualitativas associadas com os dois mecanismos mencionados anteriormente, a saber, a existência de um único pico na taxa de relaxação acima de T_g e a suave dependência de T_1^{-1} com a temperatura e frequência abaixo de T_g .

A diferença observada sobre os valores de T_1 entre os vidros puros e dopados (Fig. 4.8) são devidos ao acoplamento dipolar dos núcleos de flúor com íons paramagnéticos.

Fig. 4.8 - Dependência com a temperatura das taxas de relaxação spin-rede do ^{19}F para os vidros fluoroindatos, nas frequências $(\bullet, \blacktriangle)$ 24,6 MHz e $(\square, \nabla)$ 37 MHz - $(\square, \bullet, \nabla)$ puro e $(\nabla, \blacktriangle)$ dopado com 0,1% de Gd^{3+} .

Uma aproximação simples, foi apresentada por Slade et al.^[122] para descrever este mecanismo. Eles basearam-se no modelo usado por Resing e Torrey^[28], que assume uma “geléia” paramagnética uniforme, a qual sente todo o espaço acima de uma certa distância (ρ_l) dos íons de F^- móveis. De acordo com este modelo, a taxa de relaxação para um spin nuclear I acoplado a um spin eletrônico S , é dada por :

$$\left. \frac{1}{T_1} \right|_{\text{Max}} = 0,75 \cdot \gamma_I^2 \cdot \tau \cdot (4/15) \gamma_e^2 \cdot \hbar^2 S(S+1) \left[4\pi \cdot N / 3(\rho_l)^3 \right] \quad (4.2)$$

sendo que τ_c é o tempo de correlação entre saltos, ρ_l depende da estrutura do cristal, $\gamma_1 = 2,675.10^4 \text{ G}^{-1}.\text{s}^{-1}$ é a razão giromagnética do ^{19}F , $S = 7/2$ e $\gamma_e = g\mu_0/\hbar = 1,77.10^7 (\text{G}.\text{s})^{-1}$ são o spin eletrônico e a razão giromagnética do íon Gd^{3+} , μ_0 é o magneton de Bohr, N é o número de centros paramagnéticos por unidade de volume.

Para nossas medidas em $\omega = 37 \text{ MHz}$, este modelo preve um máximo de $1/T_1$ para

$$(T_1^{-1})_{\text{MAX}} = C/0,489 = 7,6.10^4 \text{ s}^{-1} \quad (4.3)$$

onde $\omega\tau \approx 1$, e o valor $7,6.10^4 \text{ s}^{-1}$ para 714 K, foi obtido subtraindo-se os valores de T_1^{-1} da amostra dopada e da amostra pura, à mesma temperatura e frequência (Fig. 4.8), podemos então deduzir $C = 3,76.10^4 \text{ G}^2$ que substituído na equação (4.4) resulta em

$$C = (4/15)\gamma_e^2 \cdot \hbar^2 S(S+1) [4\pi N / 3(\rho_l)^3] \quad (4.4)$$

que é a soma das contribuições de todos os centros paramagnéticos presentes.

Na preparação da amostra, o fluoreto de gálio foi dopado com GdF_3 , consequentemente os íons paramagnéticos irão ocupar os sítios catiônicos. Assim, a distância entre os spins nucleares e paramagnéticos deve ser da ordem da distância Ga - F, que é cerca de $2,6 \text{ \AA}$ (ou maior). Deve ser notado que o tamanho do íon Gd^{3+} é maior que o cátion que irá substituir (Ga), logo o processo de substituição provavelmente promove uma distorção apreciável na rede de íons de flúor, modificando as distâncias interatômicas. Obtemos assim, usando uma distância média (ρ_l) entre os íons Gd^{3+} -F ($2,6 \text{ \AA}$), um valor aproximado para a concentração de impurezas paramagnéticas (N):

$$N \approx 10^{20} \text{ Gd/cc} \quad (4.5)$$

Uma descrição alternativa da influência dos íons paramagnéticos na relaxação spin-rede foi proposta por Bloembergen^[21], que calculou o acoplamento dipolar para íons paramagnéticos dentro de um líquido caracterizado por uma viscosidade η .

A contribuição paramagnética é :

$$\frac{1}{T_1} = 12\pi^2 \gamma_I^2 \gamma_{ion}^2 \cdot \hbar^2 S_{ion} (S_{ion} + 1) N_{ion} \eta / 5KT \quad (4.6)$$

onde K é a constante de Boltzmann e $\mu_{EF}^2 = \gamma_{ion}^2 \hbar^2 S(S+1)$ é o momento magnético efetivo ($\mu_{EF} = 7,9\beta$ para Gd^{3+}). Deve-se observar que o processo de relaxação induzido por difusão ocorre acima de T_g , isto é, no estado líquido viscoso. A viscosidade dos vidros fluorados mudam muito suavemente para altas temperaturas, alcançando um valor da ordem de 1 Poise (ou menos) abaixo do ponto de fusão do vidro^[123]. O ponto de fusão está próximo de 900 K para os vidros fluoroindatos. Dentro dessas aproximações, nós podemos obter uma ordem de magnitude consistente da concentração de impurezas paramagnéticas, a partir da medida de T_1 :

$$N \approx 10^{19} \text{ Gd/cc} \quad (4.7)$$

Considerando conhecida a concentração ($N \approx 10^{19} \text{ Gd}^{3+}/\text{cm}^3$), podemos obter uma ordem de magnitude consistente ($T_1^{-1} \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$) para a contribuição paramagnética da relaxação do ^{19}F , na região de temperaturas abaixo do ponto de fusão. Portanto pelos dois métodos de análise que nós resumimos, obtivemos a magnitude correta da contribuição paramagnética para a taxa de relaxação do ^{19}F , nas regiões de alta temperaturas. Observa-se finalmente que a contribuição da impureza paramagnética aumenta o valor de T_1^{-1} para o ^{19}F , mas não altera a dependência da taxa de relaxação com a temperatura, observadas nas amostras puras.

4.3.2.2 RELAXAÇÃO SPIN-SPIN DO ^{19}F .

A figura (4.9) a seguir, mostra a dependência da taxa de relaxação spin-spin, T_2^{-1} , do ^{19}F com a temperatura, para amostras puras e dopadas de vidros fluorindatos.

Fig. 4.9 - Dependência com a temperatura para a taxa de relaxação spin-spin nos vidros fluorindatos (○) puro e (■) dopado com Gd. As linhas sólidas apenas ligam os pontos para visualização.

Para temperaturas baixas, podemos observar na figura anterior que T_2^{-1} é constante para ambas amostras, devido ao acoplamento nuclear dipolo-dipolo na rede rígida. A principal característica da relaxação transversal observada, é o comportamento diferente das curvas de relaxação para os vidros puros e dopados, à altas temperaturas. Na amostra pura T_2^{-1} diminui como função do inverso da temperatura seguindo uma lei de Arrhenius acima de T_g , com uma energia de ativação por volta de 0,8 eV.

Na amostra dopada, quando a temperatura aumenta, T_2^{-1} primeiramente diminui, como consequência do estreitamento da linha provocado pelo movimento (“motional narrowing”), ocasionado devido a difusão dos íons de F^- , a seguir T_2^{-1} passa por um mínimo e começa a aumentar. Este resultado mostra as mesmas características qualitativas encontradas em fluoritas dopadas^[124,125]. A taxa de relaxação transversal T_2^{-1} é proporcional à densidade espectral dos campos flutuantes à frequência $\omega=0$, paralelos ao campo aplicado H_0 , cuja origem é o termo $I_z A_{zz} S_z$ do hamiltoniano de interação hiperfina. Como primeiramente foi discutido no trabalho de Vernon et al ^[125], a interação hiperfina com as impurezas é mais efetiva na relaxação de spins do ^{19}F , quando a taxa de salto τ^{-1} dos íons de F^- é menor que a frequência dada pela componente A_{zz} do tensor de interação hiperfina. Quando a taxa de saltos é lenta T_2^{-1} é dado pela taxa de encontros (que é proporcional a τ^{-1}) entre os íons F^- e as impurezas paramagnéticas. Em outras palavras, quando o núcleo se difunde ele encontra mais vezes o íon paramagnético, e percebe por mais tempo o campo local A_{zz} , sendo defasado mais efetivamente. Assim, neste regime de difusão lenta T_2^{-1} cresce a temperaturas mais altas conforme aumenta a taxa de difusão dos íons F^- , atingindo um máximo quando a frequência de saltos torna-se igual à componente diagonal A_{zz} do tensor de acoplamento hiperfino ^[124]. Este máximo da relaxação não foi alcançado na Figura (4.9) devido a temperatura de fusão do vidro ($T_F= 870$ K).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O objetivo primeiro deste trabalho foi investigar as propriedades de Ressonância Magnética Nuclear dos íons responsáveis pela condução iônica, em condutores iônicos vítreos e poliméricos, buscando identificar os portadores de carga, os mecanismos de relaxação associados em função da temperatura e frequência, para uma melhor compreensão microscópica destes materiais.

Para isso foram preparadas amostras de complexos poliméricos tais como: $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$; e vidros fluorados: $40\text{In}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}2\text{Ga}_2\text{F}_3\text{-}2\text{NaF-}16\text{BaF}_2$ (amostra pura), $40\text{In}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}1,9\text{Ga}_2\text{F}_3\text{-}2\text{NaF-}16\text{BaF}_2\text{-}0,1\text{GdF}_3$ (dopada) e $50\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}21\text{LiF-}5\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3$.

Iniciamos assim um estudo de RMN, medindo a forma de linha e a relaxação dos núcleos ^{19}F , ^1H utilizando um espectrômetro de RMN operado nas frequências de 24 e 36 MHz, para um intervalo de temperaturas entre 173 a 723 K. As medidas do núcleo ^7Li foram realizadas em um espectrômetro de alta resolução no campo de 2 Tesla.

O conceito de movimento dos íons numa matriz polimérica na ausência de qualquer solvente, é relativamente novo e sua importância têm sido reconhecida nos últimos anos. Nos eletrólitos poliméricos estudados nesta tese, é a própria macromolécula que atua como solvente dos sais utilizados. Estes ficam parcialmente dissociados na matriz, dando origem a condutividade iônica. Assim, estes eletrólitos constituem uma nova classe de condutores iônicos, cujas propriedades mecânicas macroscópicas são como as de um sólido, mas o movimento iônico a nível microscópico pode ser melhor descrito com conceitos de líquidos. Atualmente se pensa que a difusão das espécies carregadas envolve um processo de solvatação/dessolvatação por parte da macromolécula, tudo assistido pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas.

O estudo das propriedades destes eletrólitos e o melhoramento de seus desempenhos, especialmente a condutividade, constitui atualmente um campo de pesquisas muito ativo, tendo em vista como já mencionamos, o enorme potencial destes materiais em aplicações práticas.

Das medidas de largura de linha realizadas para os complexos $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$, pudemos observar que o início do estreitamento da linha ("motional narrowing") ocorre aproximadamente nas suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g), resultados que são um indicativo da correlação entre o movimento segmental da cadeia polimérica e da mobilidade iônica. Da expressão BPP modificada, isto é, a taxa de saltos como função da temperatura, pudemos extrair valores da energia de ativação para o complexo $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$.

As medidas de desacoplamento heteronuclear em nossos sistemas, permitiram discriminar as contribuições à largura de linha do lítio, resultando que para os complexos estudados a interação dominante é a Li-H. A análise quantitativa do segundo momento das linhas de ressonância, permitiu ainda estimar as distâncias médias entre os prótons da cadeia e os íons de lítio, assim como as distâncias aproximadas entre os íons de lítio. Os valores obtidos são consistentes àqueles encontrados para os complexos de POE : LiX.

Os resultados dos estudos das propriedades dinâmicas permitem-nos concluir que nos complexos à base de PPO o movimento segmental da cadeia polimérica governa o movimento microscópico dos íons de lítio. Estabelece-se assim, o fato de que o movimento segmental da cadeia polimérica de larga amplitude é essencial para o transporte iônico. Sugerem ainda que os complexos a base de PPO, tem menor mobilidade do que os complexos de POE e também não podem ser descritos pelo modelo BPP. O valor encontrado para o tempo que um íon permanece num dado ponto da rede antes que salte para outro, τ_0 , é da ordem de 10^{-12} segundos, valor semelhante àquele obtido para um fônon ótico.

Também pudemos obter dos resultados de relaxação nuclear, uma expressão assintótica para a densidade espectral no complexo $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, $J(\omega) \propto (\omega\tau)^{-1}$ para $\omega\tau \gg 1$. Ficando assim bem caracterizado o movimento microscópico, uma vez que conhecemos a energia de ativação e a sua dependência em frequência.

Apresentamos neste trabalho um estudo de RMN da relaxação nuclear do ^{19}F em dois sistemas de vidros fluorados: (a) $\text{InF}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2$ (uma amostra pura e outra dopada com 0.1% de Gd^{3+}) e (b) $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LiF}$. As medidas da relaxação spin-rede e da relaxação spin-spin foram realizadas nas frequências de 24.6 e 37 MHz cobrindo a faixa de temperatura de 185 à 1000 K, ou seja, acima e abaixo da temperatura de transição vítrea T_g . Três mecanismos de relaxação spin-rede foram investigados. Abaixo de T_g , na fase vítrea, encontramos que T_1^{-1} é fracamente dependente da frequência ($T_1^{-1} \propto \omega$) e da temperatura, como já foi observado em outros sistemas vítreos^[104]. Acima de T_g , onde começa o processo de cristalização, T_1^{-1} passa a ter um comportamento típico de processos termicamente ativados, crescendo acentuadamente com a temperatura e passando por um máximo. A energia de ativação encontrada neste regime foi da ordem de 1 eV.

Estudando a forma de linha do ^{19}F , mostramos uma ilustração da determinação de um parâmetro estrutural (distâncias interatômicas médias F-F) em um material amorfo, através do método de Segundos Momentos. A distância média entre os núcleos F-F primeiros vizinhos, para os materiais estudados é de aproximadamente 2,1 Å, sendo este valor comparável àqueles estimados através dos dados de outros pesquisadores em sistemas semelhantes.

Finalmente, na amostra dopada com Gd^{3+} , encontramos que a presença de impurezas paramagnéticas aumenta a taxa de relaxação spin-rede sem alterar significativamente o seu comportamento em função da temperatura e da frequência observados na amostra pura. Explicamos a influência dos íons paramagnéticos sobre T_1^{-1} através do acoplamento dipolar entre os núcleos de fluor e os spins eletrônicos. Pudemos ainda estimar, para as amostras dopadas a concentração de impurezas paramagnéticas ($N \approx 10^{20} \text{ Gd}^{3+}/\text{cm}^3$), através de duas descrições alternativas. O resultado encontrado é consistente com a dopagem nominal na preparação desta amostra.

Observamos também, que o mecanismo de interação paramagnética evidencia-se no comportamento de T_2^{-1} para altas temperaturas, uma vez que T_2^{-1} depende da taxa de encontros com o íon móvel.

Acreditamos desta forma, que nossos estudos contribuíram para uma melhor compreensão dos processos envolvidos na condutividade iônica, abrindo caminho a estudos mais fundamentais dos mecanismos elementares da difusão iônica nestes sistemas.

Cabe destacar neste momento, a contribuição do trabalho para a operacionalização do espectrômetro, assim como o desenvolvimento de “probes” para altas e baixas temperaturas desenvolvidos para estes estudos, os quais estão descritos no capítulo 2. Ressaltando também, o esforço experimental necessário para melhora da relação sinal/ruído nestas sondas e a automatização do sistema.

Como propostas para futuros trabalhos, pode-se dar continuidade aos estudos por nós realizados, investigando complexos com base de PPO, adicionando-se um plastificante como o Poli-Etileno Glicol (PEG) ou propileno carbonato (PC), ou seja, preparando-se copolímeros^[1]. Estudos recentes mostraram que a presença destes aditivos melhoram a condutividade em duas a três ordens de grandeza^[127,128]. Como as propriedades de transporte iônico nos eletrólitos poliméricos estão correlacionadas com os movimentos segmentários da cadeia na fase amorfa, seria interessante estudar por RMN como estes plastificantes afetam o grau de cristalinidade do sistema, e verificar se há um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Como sugestão para possíveis amostras a serem estudadas teríamos: $(\text{PPO}_x + \text{PEG}_{1-x})\text{LiBF}_4$, $(\text{PPO}_x + \text{PEG}_{1-x})\text{LiAsF}_6$, $\text{PPO}_x\text{LiBF}_4\text{:PC}$, entre outras.

Uma outra alternativa seria a adição de micro-partículas de alumina aos complexos de PPO e POE, dando origem a compósitos, onde a análise da condutividade (σ) segue o modelo de percolação^[129].

Nos sistemas vítreos, os resultados de nosso estudo evidenciam a presença de mecanismos de relaxação diferentes na região vítrea ($T < T_g$) e na região de temperaturas acima de T_g . Desta forma, tais resultados podem ser importantes para um estudo de modelos de transporte iônico, e contribuir para um amplo campo de novas pesquisas.

REFERÊNCIAS

- [1] Julien, C.; Nazri, G.A. *Solid-State Batteries: Materials Design and Optimization*. Ed. Kluwer Academic. Pub- 183-184 (1994).
- [2] Vincent, C.A. *Prog. Solid State Chemistry*. 17, 145, 261 (1987).
- [3] Fenton, D.E.; Parker, J.M.; Wright, P.V. *Polymer*. 14, 589 (1973).
- [4] Armand, M.B.; Chabagno, J.M.; Duclot, M. *Second International Conference on Solid Electrolytes*. St. Andrews (1978).
- [5] Armand, M.B. *The History of Polymer Electrolytes*. *Solid State Ionics* 69, 309-319. (1994).
- [6] Chiang, C.K. *Polymer*. 22, 1454. (1981).
- [7] Watanabe, M.; Ikeda, J.; Shinohara, I. *Polymer J.* 15, 65. (1983)
- [8] Linden E.; Owen, J.R. *Solid State Ionics*. 53, 56 (1994).
- [9] Ishikawa, K.; Sugihara, T.; Oshima, Y.; Kato, T.; *Solid State Ionics*. 40-41 (1990) 612.
- [10] Przyluski, J. & Wieczorek, W. *Solid State Ionics*. 53-56 (1992) 1071
- [11] Toller, H.L.; Barsom, M.W. *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985) 331
- [12] "Le verres fluorés". *La Recherche* 10 (99) 386-387 (1979)
- [13_a] Leroy, D.; Lucas, J.; Poulain, M.; Ravain, D. *Mater. Res. Bulletin*. 13, 1125 (1978).
- [13_b] C. Julien, G.A. Nazri, *Solid State Batteries*. Kluwer Academic Publication (1994)
- [14] Ravaine, D.; Perera, G.; Poulain, M. *Solid State Ionics*, 9-10, (1989) 631
- [15] Abragam, A. "Principles of Nuclear Magnetism" Oxford Clarendon Press, 1961
- [16] Slichter, C.P. "Principles of Paramagnetic Resonance", 2nd Springer-Verlag, N.Y., 1978.
- [17] Carrington, A.; McLachlan, A.D.; "Introduction to Magnetic Resonance". Ed. Harper & Row, N.Y. (1969)
- [18] Gil, V.M.S.; Geraldes, C.F.G.C. "Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e Aplicações" Fundação Calouste Gulbenkian, 1987
- [19] Bloembergen, N.; Purcell, E.M.; Pound, R.V. - *Phys. Rev.* 73, 679 (1948)
- [20] Fukushima, E.; Roeder, S.B.W.; *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1981)
- [21] Bloembergen, N. "Nuclear Magnetic Relaxation" W. A. Benjamin, Inc. N.Y. (1961).

- [22] Salomon, M. B. *"Topics in Current Physics"* V.15- Cap.6 Springer-Verlag (1979)
- [23] Brinkman,D. Magnetic Resonance Review 14, 101 (1989).
- [24] Bjorkstam, J.L.; Villa, M.-Solid St. Ionics 19/19,117(1986)-Solid St. Ionics 1421(1983) Physical Review B,22 , 5025 (1980) Magnetic Resonance Rev. 6,1 (1980)- J. Magnetic Res. 65, 383 (1985).
- [25] Slade, R.C.T.; Solid St.Comm.54, 1035 (1985)
- [26] Bjorkstam, J.L.; Villa, M.- J. de Physic 42, 345 (1980)
- [27]Torrey, H.C.- Physical Review 96, 690 (1954)
- [28] Resing, H.A.; Torrey, H.C.- Physical Rev. 131,1102 (1983)
- [29] Fedders, P.A.; Sankey,O.F.- Phys. Rev. B 18, 5938 (1978)- B 20,39 (1979) -B 22,5135 (1980).
- [30] Wolf, D.- Phys. Rev. B 10, 2710 (1974) Wolf, D.; Figueroa, D.R.; Strange,J.H.- Phys. Rev.B15,2545(1977)
- [31] Richards,P.M. Phys. Rev. B 16, 1396 (1977)- B 33, 3064 (1986)
- [32] Funke, K. - Solid State Ionics 28/30, 100 (1988)
- [33] Freed, J.H.- J. Chem. Phys. 66, 4183 (1977)
- [34] Berckmann, P.A. ; Physics Reporters 171, 85 (1988)
- [35] Kohlrausch,R -Ann. Phys12,393 (1847)- Williams,G.; Watts,D.C.; Trans Faraday Soc. 66 , 80 (1970)
- [36] Van Vleck,J.H. - Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
- [37] Donoso, J.P. ; Bonagamba, T.J. ; Panepucci, H.; Oliveira, L.N.; Gorecki,W.C. Berthier; Armand ,M. -J.Chem. Phys. 98,10026(1993)
- [38] Kanert,O.; Kchler, R.; Ngai, K.L.; Jain, H.- Physical Review B, Vol 49, (1994)76.
- [39] Phillips, W. A. , J. Low Temp. Phys. , 7, 351 (1972)
- [40] Anderson, P.W; Halperin,B.I.; Verma,C.M. Phylos. Mag,25,1(1972)
- [41] Phillips, W.A. in Phonons 89, Proceedings of Third Intern. Conf.On Phonon Physics (World Scientific , 1990) vol 1, 367
- [42] Hunklinger, S. Phylos. Mag. B 56, 199 (1987).
- [43] Polymer Electrolyte Review 1, J. R. Mac Callum , C. A. Vincent, Eds. Elsevier Aplied Science Publ., London (1987).
- [44] Delbem, A.A.S.T. *" Preparao e Caracterizao de Vidros Fluorozirconados"*. So Carlos. Tese de Doutorado apresentada ao IFSC/USP. (1990)
- [45] Frare, P.L *"Seleo de Mltiplos Planos em Tomografia por RMN"* S. Carlos.Dissertao de Mestrado apresentada IFSC/USP(1990)
- [46] Carr, H.Y.; Purcell, E.M. - Phys. Rev. 94 , 630-638 , 1954.
- [47] Hahn; Erwin Phys. Rev. 94, 630-638, 1950.
- [48] Meiboon, S.; Gill, D.- Rev. Sci. Instr. 29 , 688-691, 1958.
- [49] Pagnano, M.A. *"Automao de um Espectmetro por RMN Pulsada"* Dissertao de Mestrado apresentada IFSC/USP (1993).

- [50] "NMRkit User's Manual" USA Tecmag Inc. (1993)
- [51] Sartori, J.C.; Joaquim, M. B. "*Princípios de Comunicação (Modulação Angular)*". São Carlos, USP- EESC-Dep. Elet., 1981
- [52] Gomes, A.T. "*Telecomunicações: Transmissão e Recepção AM-FM*" São Paulo, Érica, 1985.
- [53] Vidoto, E.G. "*Projeto de Transdutores e Otimização do Sistema de Recepção do Tomógrafo de RMN de Campo Magnético Ultra Baixo*" S.Carlos.Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC/USP (1995)
- [54] American Radio Relay League, The ARRL Handbook, 65thedit., 1988
- [55] PIN Diode Designers' Handbook and Catalog, Publication PD-500C, Unitrode Corp., 1984.
- [56] Johnson, W.C. *Linhas de Transmissão e Circuito*. Guanabara Dois, 1988.
- [57] Donoso, J. P; Souto S.; Tannus A. "*Variable Temperature NMR Probes*" Revista de Física Aplicada e Instrumentação. Analytical Chemistry Vol 36, p. 1233-8, June 1964
- [58] Analytical Chemistry vol 36, pg 1233-8, jun 1964
- [59] Bruce, P.G.; Gray, F.M.; Shi, J.; Vincent, C.A.- Philosophical Magazine A 64 (5) 1091 - 1099 (1991)
- [60] Armand, M.B; Annual Review Materials Science 16, 245-261 (1986)
- [61] Fontanella J.- Applied Physics 60, 2665 (1986); Solid State Ionics 18/19, 338 (1986)
- [62] Teeters, D.; French, R.- Solid State Ionics 18/19, 271 (1986)
- [63] French, R.; Manning, J.P.- Electrochim.Acta 37(9)1499-1503 (1992)
- [64] Wang, R.; French, R.- Solid State Ionics 53/56, 1095 (1992)
- [65] Schantz, S.; Torel L.M.- Solid State Ionics 60, 47 - 53 (1993)
- [66] Sanganithra, C.; Roger, F.- Electrochim.Acta 40 (13,14) 2093 (1995).
- [67] Greenbaum, S.G.; Pak, Y.S.; Wintersgill, M.C.; Fontanella, J.J. Solid State Ionics 31 (3) 241-245 (1988)
- [68] Schantz, S.; Kakihan, M.; Sanberg, M.- Solid State Ionics 40/41, 645 - 647 (1990)
- [69] Pak, Y.S.; Adamic, K.L.M.J.; Greembaum, S.G.; Wintersgill, M.C.; Fontanella, J.J; Coughlin, C.S.- Solid St Ionics 45, 277-284 (1991)
- [70] Brown, S.D; Greenbaum, S.G.; McLin, M.G.; Wintersgill, M.C. Fontanella J.J. - Solid State Ionics 67, 257 (1994).
- [71] Donoso J. P., Bonagamba, T.J., Frare Jr., P.L.; Mello, N.C.; Magon, C.J.; Panepucci, H., Electrochimica Acta 40, 2361 - 2363 (1995)
- [72] Chung, S.H.; Jeffrey K.R.; Stevens, J.R- J.Chem.Phys. 94, 1803 (1991).
- [73] Gorecki, W; Donoso P.; Armand, M. -Braz.J.of Physics 22, 194 (1992).
- [74] Gutowsky, H.S; Pake, G.E. - J. Chem. Phys. 18, 162 (1950)
- [75] Gutowsky, H.S; McGarvey, B.R.- J. Chem. Phys. 20, 1472 (1952)

- [76] Van Gool, W. *Fast Ion Transport in Solids*. North-Holland Publ. Company-N.Y. (1973).
- [77] Bonagamba, J.T.- "*Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN*" S.Carlos. Tese de Doutorado apres. IFSC/USP(1993)
- [78] Armand, M. *Angew. Chim. Adv. Mater.* (1990); W. Gorecki, P. Donoso, and Armand, *Braz. Journal. Phys.* 22, 194 (1992).
- [79] Fontanella J.J.; Wintersgill, M.C.; Calame, J.P.; Smith, M. K. ; Andeen. C.G.- *Solid State Ionics* 18/19, 253 (1986).
- [80] Donoso J.P. "*Ressonância Magnética Nuclear em Condutores Iônicos Poliméricos*" Tese Livre Docência apres. IFSC/USP(1993)
- [81] Haltead, T.K.; Metcalfe, K.; Jones, T.C - *J.Magnetic Res.* 47, 292 (1982)
- [82] Lucas, J. - *Materials Science Forum* 19-20, 3 - 10 (1987)
- [83] Minami, T- *J. Non Cryst. Solids* 73, 273-284 (1985); 95/96, 107 (1987)
- [84] Reau, J.M. - *Materials Chemistry and Physics* 23, 189-209 (1989)
- [85] Jain, H. ; Kanert, O. ; Ngai, K.L. - *Defect and Diffusion Forum* 75, 163-178 (1991)
- [86] Senegas, J.; Reau, J.M. ; Aomi, H. ; Hagenmuller, P. ; Poulain. M. ; - *J. Non. Cryst. Solids* 85, 315-334 (1986)
- [87] Senegas, J. ; Reau, J.M. ; Aomi, H. ; Hagenmuller, P. ; Poulain. M. - *J. Solid State Chemistry* 60, 159-164 (1985)
- [88] Kawamoto, Y. ; Nohara. I. - *Solid State Ionics* 22, 207-212 (1987)
- [89] Kawamoto, Y. ; Kanno, R. ; Fujiwara. J. - *J. Materials Science Letters* 10, 804 - 806 (1991)
- [90] Ravaine, D.; Perera, W.G.; Minier., M. - *J. de Physique, Colloque* C9, 407 - 410 (1982)
- [91] Bray, P.J. ; Hintenlang, D.E. ; Mulkern, R.V. ; Greenbaum, S.G. ; Tran, D.C. ; Drexhage. M. - *J. Non Cryst. Solids* 56, 27 - 32 (1983)
- [92] Bray, P.J. ; Mulken. R.V. - *J. Non Cryst. Solids* 80, 181 - 189 (1986)
- [93] Balzer-Jollenbeck, G.; Kanert, O.; Steinert, J.; Jain. H.- *Solid State Communications* 65 (5) 303 - 309 (1988)
- [94] Reinecke, T.L. ; Ngai. K.L. - *Phys. Rev. B* 12, 3476 (1975)
- [95] Senegas, J. ; Pulcinelli., S.H.- *J. Fluoride Chem.* 38, 375 - 389 (1988)
- [96] Uhlherr, A.; MacFarlane, D.R.; Bastow, T.J.- *J. Non Cryst. Solids* 123, 42- 47 (1990)
- [97] Kawamoto, Y. ; Fujiwara, J.- *Physics and Chemistry of Glasses* 31 (3) 117 - 121 (1990)
- [98] Kanert, O. ; Steinert, J. ; Jain, H. ; Ngai., K.L. - *J. Non Cryst. Solids* 131-133, 1001 - 1010 (1991).
- [99] Estalji, S. ; Kanert, O. ; Steinert, J. ; Jain, H.; Ngai. K.L. - *Phys. Rev B* 43 (10) 7481 - 7485 (1991)

- [100] Estalji, S. ; Kulchler, R.; Kanert, O. ; Bolter, R. ; Jain, H. ; Ngai. K.L. - J. de Physique IV, Colloque C2, 159 - 163 (1992)
- [101] Bobe, J.M. ; Senegas, J. ; Reau, J.M. ; Poulain., M. - J. Non Cryst. Solids 162, 169 - 177 (1993)
- [102] Senegas, J. ; Bobe, J.M. ; Reau, J.M.- Solid State Communications 89 (12) 983 - 988 (1994)
- [103] Kanert, O ; Kulcher, R. ; Dieckhofer, J. ; Lu, X. ; Jain, H. ; Ngai. K.L. - J. Non Cryst. Solids 172-174, 1277 - 1284 (1994)
- [104] Kulchler, R. ; Kanert, O. ; Fricke, M. ; Jain, H. ; Ngai. K.L. - J. Non Cryst. Solids 172-174, 1373 - 1377 (1994)
- [105] Kanert, O. ; Hackmann, A. ; Kulchler, R. ; Ngai. K.L. - J. Non Cryst. Solids 172-174, 1424 - 1430 (1994)
- [106] Ngai, K.L.- J. Chem. Phys. 98 (8) 6424 - 6430 (1993)
- [107] Elliot, S.R. ; Owens. A.P. -Phys. Rev. B44 (1) 47 - 59 (1991); J. Non Cryst Solids 131-133, 1036 - 1040 (1991)
- [108] Borsa, F. ; Torgeson, D.R. ; Martin, S.W. ; Patel, H.K.- Phys. Rev. B46 (2) 795 -800 (1992).
- [109] Svare, I. ; Borsa, F.; Torgeson, D.R.; Martin., S.W. -Phys. Rev. 48 (13) 9336 - 9344 (1993).
- [110] Hunt. -A. Phys. Rev. B51 (17) 12000 (1995)
- [111] Messadeq, Y. -Thèse de Doctorat, Université de Rennes, France (1990)
- [112] Messadeq, Y.; Delben, A.; Aegerter, M.; Soufiane, A.; Poulain, M.; J. Materials Research 8 (4) 885 - 889 (1993)
- [113] L.N. Ignat'eva, T.F. Antokhina, V. Ya. Kavun, S.A. Polishchuk, E.A.Stremousova, E.B. Petrova, V.M. Buznik, S.G. Bakhalov. Glass Physics and Chemistry 21 (1) 53 - 57 (1995)
- [114] Gutowsky, H.S. ; Albert., S.-J. Chem. Phys. 58 (12) 5446 - 5452 (1973)
- [115] Blinc, R. ; Pirkmajer, E.; Slivink, J.; Zupancic. I. - J. Chem. Phys. 45 (5) 1488 - 1495 (1966)
- [116]Poole; Ch.. *Electron Spin Resonance* (Second edition) Wiley (1983)
- [117] Phifer, C.P. ; Angell, C.A. ; Laval, J.P; Lucas J. -J. Non Cryst. Solids 94, 315 (1987).
- [118] Laval, J.P. ; Frit, B. ; Lucas, J.- J. Solid State Chem. 72, 181 (1988)
- [119] Kuchler, R. ; Kanert, O.; Fricke, M.; Jain, H.; Ngai, K.L. -J. Non-Cryst. Solids 172-174 (1994) 1277 and 1373.
- [120] Uhlherr, A. ; MacFarlane, D.R.; Bastow, T.J.- J. Non-Cryst. Solids 123 (1990) 42.
- [121] Ngai , K.L. - Solid State Ionics 5 (1981) 27.
- [122] Slade, R.T.C. ; Fridd, P.F.; Halstead, T.K. ; McGeehin, P. -J. Solid St. Chem. 32 (1980) 87.

- [123] Matusita, K.; Kaide, M. ; Komatsu, T. -J. Non-Cryst. Solids 140 (1992) 141.
- [124] Donoso, J.P. ; Oliveira, L.N.; Panepucci, H. ; Cassanho, A. ; Guggenheim,H.- J. Physics C: Solid State, 19 (1986) 963.
- [125] Vernon, S.P. ; Thayamballi, P. ; Hogg, R.D. ; Hone, D. ; Jaccarino, V. -Phys. Rev. B24 (1981) 3756.
- [126] Vernon, S.P. ; Jaccarino, V.- Phys. Rev. B26 (1982) 6077.
- [127] Yang, L. et al- Solid State Ionics, 40'41, 616 (1990); 53/56 1106 (1992)
- [128] Lee , H.S. et al - J. Electrochem. Soc. 141 (4) 886 (1994)
- [129] Nan, Ce-Wen and Smith, Douglas M.; Materials Science and Engineering, B10 (1991) 99-106.