**Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Informática**

*Estudo de Polímeros Condutores Iônicos e Eletrônicos
Dopados com Metais Alcalinos Utilizando-se
Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos
por Ressonância Magnética Multinuclear*

OK

Marcus Vinicius Giotto

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, USP,
para a obtenção do título de Doutor em Ciências
“Física Aplicada”

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos - São Paulo

1997

Giotto, Marcus Vinicius

Estudo de Polímeros Condutores Iônicos e Eletrônicos
Dopados com Metais Alcalinos Utilizando-se Espectroscopia
de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética
Multinuclear/Marcus Vinicius Giotto-São Carlos, 1997
150p.

Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, 1997

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

1. Ressonância Magnética. 2. Física Aplicada
I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCUS VINICIUS GIOTTO** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/04/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba (IFSC-USP)

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IFSC-USP)

Prof. Dr. Armando Lopes de Oliveira (UFMG)

Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani (IF-USP)

Prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci (IFSC-USP)

*Dedico este trabalho
a minha esposa Teresa
e nosso filho Francisco*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela cultura científica adquirida durante a realização deste trabalho. Orientador e incentivador incansável. Amigo nos momentos mais difíceis e parceiro de trabalho no desenvolvimento e conclusão da tese.

Ao Prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci, pelo apoio como chefe do grupo de Ressonância Magnética Nuclear do IFSC-USP. Pela participação e colaboração no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez, pela sugestão do trabalho e importantes discussões sobre RMN de polímeros.

Ao Prof. Dr. Armando Lopes de Oliveira, pela amizade e importantes discussões para melhor compreensão de boa parte dos resultados originais contidos neste trabalho.

À Prof. Dra. Clausymara Lara Sangiorge, pela amizade e elaboração das amostras de polímeros condutores iônicos e pelas importantes discussões quanto a constituição química destes materiais.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mattoso, pela amizade e colaboração nas importantes discussões sobre os resultados obtidos com a Polianilina.

Ao Prof. Dr. Alberto Wolfenson, pela amizade e colaboração nas discussões em Física.

Aos demais integrantes do Grupo de Ressonância Magnética Nuclear do IFSC-USP, Edson L.G. Vidoto, Mateus J. Martins, Odir A. Canevarollo, João G. da Silva, J.C. Gazziro pela colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao aluno Glaucio R. Valenciano pela amizade e colaboração na elaboração das amostras de Polianilina com diferentes dopagens.

Aos meus colegas de laboratório, Ana C.M. Zeri, Ednalva A. Vidoto, Maria do Rosário Zucchi, Nilson C. Mello, Fábio Becker, Marcos Silva, Jair C. Freitas, Paulo H. Souza, Eduardo G. Silva, Alessandro Junqueira pela amizade e divisão de responsabilidades dentro do laboratório LEAR-USP.

Aos meus pais, Francisco Roland Giotto e LuciLena Giotto, minha irmã Lélie Adriane Giotto e seu marido Antonio Salustiano Alves e minha querida sobrinha Francine.

Finalmente, à minha família, minha esposa Maria Teresa da Silva Giotto e nosso filho Francisco Giotto pelo amor e paciência dispendidos ao longo da realização deste trabalho.

Obrigado a todos.

Índice

Resumo.....	i
Abstract	ii
Introdução	iii
Capítulo 1	1
Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear	1
1.1. Introdução.....	1
1.1.1 Interação Anisotrópica: Dipolar Magnética	2
1.1.2 Interação Anisotrópica: Deslocamento Químico	3
1.1.3 Interação Anisotrópica: Quadrupolar Elétrica.....	4
1.2. Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos.....	5
1.2.1 Desacoplamento Heteronuclear.....	5
1.2.2 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico.....	6
1.2.3 Polarização Cruzada.....	8
1.2.4 Experimento: CPDECMAS.....	11
Referências do Capítulo 1	14
Capítulo 2.....	15
Interações de Spin Nuclear	15
2.1. Introdução.....	15
2.2. Hamiltonians Internas.....	16
2.2.1 Hamiltoniana Dipolar.....	18
2.2.2 Hamiltoniana de Deslocamento Químico	20
2.2.3 Hamiltoniana Quadrupolar.....	22
Apêndice A1: Tensores Irredutíveis.....	24
Referências do Capítulo 2	28

Capítulo 3	29
Espectros de RMN e Relaxação Nuclear	29
3.1. Efeito Zeeman	29
3.2. Espectros produzidos pela Interação Dipolar Magnética.....	30
3.3. Espectros produzidos pela Interação de Deslocamento Químico	33
3.4. Espectros produzidos pela Interação Quadrupolar Elétrica.....	35
3.5. Relaxação Nuclear	38
3.5.1 Relaxação Transversal	39
3.5.2 Relaxação Longitudinal	40
3.5.2.1 Medida de T_1 : Inversão-Recuperação	41
Referências do Capítulo 3	43
Capítulo 4	44
Polímeros Condutores.	44
4.1. Polímeros Condutores Iônicos.....	44
4.1.1 Introdução	44
4.1.2 Eletrólitos Sólidos Poliméricos.....	45
4.1.3 Complexos Poliméricos Condutores via Íon Lítio	45
4.1.4 Condutividade Iônica.....	48
4.1.5 RMN em Eletrólitos Sólidos Poliméricos.....	51
4.1.5.1 Informações Estruturais	52
4.1.5.2 Determinação de Distâncias Internucleares	52
4.1.5.3 Informações Dinâmicas	54
4.1.5.4 Mecanismos de Relaxação de Spins	54
4.2. Polímeros Condutores Eletrônicos	57
4.2.1 Introdução	57
4.2.2 Polímeros Condutores Eletrônicos: Polianilina	59
4.2.3 Síntese de Polianilina.....	60
4.2.4 Condutividade Eletrônica.....	61
4.2.5 PANi/HCl/LiClO ₄	63
Apêndice AII: Segundo Momento	65
Apêndice AIII: Modelo BPP	68
Referências do Capítulo 4	72

Capítulo 5	75
Procedimento Experimental	75
5.1. Espectrômetro de RMN de Alta Resolução em Sólidos	75
5.2. Transmissores de RF.....	75
5.3. Receptor de RF	77
5.4. Sonda de Dupla Ressonância.....	78
5.5. Sistema de Rotação da Amostra	80
5.6. Experimentos de RMN: Sequências de Pulsos	80
5.6.1 RMN de ^{13}C	81
5.6.2 RMN de ^7Li e ^{23}Na	83
5.6.2.1 Relaxação longitudinal.....	84
Referências do Capítulo 5	86
Capítulo 6	87
Resultados e Discussão	87
6.1. Introdução.....	87
6.2. Estudo do Diesterato de Polietileno Glicol (PEGD-400).	87
6.2.1.Preparação das Amostras.	88
6.2.2. Condutividade Iônica.....	88
6.2.2.1 Condutividade nos Complexos $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ e $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$	89
6.2.3. Calorimetria de Varredura Diferencial	91
6.2.4. Viscosidade.....	94
6.3. RMN de Complexos de Diesterato de Polietilenoglicol com LiClO_4	97
6.3.1. RMN de ^7Li	99
6.3.2.Estudo do Acoplamento Quadrupolar do ^7Li em Função da Temperatura.....	99
6.3.3.Estudo do Acoplamento Quadrupolar do ^7Li em Função da Concentração n.....	101
6.3.4 Estudo do Acoplamento Quadrupolar e Viscosidade no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$	103
6.3.5 Forma de Linha Central e Relaxação Longitudinal do ^7Li no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$	104
6.3.6 RMN de ^{13}C	112
6.3.6.1 Espectroscopia de ^{13}C no PEGD Puro.....	112
6.3.6.2 Espectros de ^{13}C em Função da Temperatura	113
6.3.6.3 Forma de linha de ^{13}C	114
6.3.6.4 Espectros de ^{13}C em Função da Concentração	115
6.3.6.5 Espectros de ^{13}C com MAS em Função da Temperatura	116
6.3.6.6 Relaxação Longitudinal do ^{13}C no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ (MAS).....	118

6.3.7 RMN de ^1H	119
6.3.7.1. Espectros de ^1H no PEGD (Sem MAS)	119
6.3.7.2. Espectros de ^1H em Função da Temperatura (Sem MAS)	120
6.3.7.3. Espectros de ^1H com MAS no (PEGD) LiClO_4	121
6.3.7.4. Relaxação Longitudinal do ^1H no PEGD	122
6.4 RMN de Complexos de Diesterato de Polietilenoglicol com NaClO_4	124
6.4.1 RMN de ^{23}Na	125
6.4.1.1 Forma de Linha do ^{23}Na no (PEGD) NaClO_4	125
6.5 Estudo do Polímero Condutor Eletrônico Polianilina(PAni)	129
6.5.1 Polimerização e Dopagem	129
6.5.2 RMN de ^{13}C de Polianilina Esmeraldina Base	132
6.5.3 RMN de ^{13}C de Polianilina Dopada com HCl	136
6.6 Estudo de Complexos de LiClO_4 na Polianilina	137
6.6.1 Preparação das Amostras PAni/HCl/ LiClO_4	137
6.6.2 Condutividade Elétrica nos Complexos PAni/ LiClO_4	137
6.6.3 RMN de ^7Li na PAni/ LiClO_4	139
6.6.3.1 Espectro de ^7Li no Complexo de Polianilina com LiClO_4	139
6.6.3.2 Forma de Linha e Relaxação do ^7Li na PAni/ LiClO_4	140
6.6.3.3 Estudo de RMN de ^7Li no pó de Polianilina com HCl (PAni/ LiClO_4 /HCl)	143
Referências do Capítulo 6	146
Conclusões e Perspectivas	148

Resumo

As técnicas de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos e Relaxação por RMN são largamente utilizadas no estudo da estrutura e dinâmica de polímeros. Neste trabalho estudamos, utilizando estas técnicas, duas classes distintas de polímeros: os condutores iônicos e os condutores eletrônicos.

O polímero condutor iônico estudado foi o Diesterato de Polietileno Glicol (PEGD) complexado com sais de metais alcalinos, LiClO_4 ou NaClO_4 . A metodologia básica que empregamos para o estudo destes materiais foi a análise da forma de linha e do tempo de relaxação longitudinal para os núcleos associados tanto aos portadores de carga, ^7Li e ^{23}Na , quanto à cadeia polimérica, ^1H e ^{13}C . Todas estas medidas foram realizadas em função da temperatura e da concentração de sal de metal alcalino presente na amostra. Estudos adicionais, por condutividade elétrica, análise térmica e viscosidade foram realizados para complementar o conhecimento obtido por RMN sobre a mobilidade e estrutura das cadeias poliméricas e dos portadores de carga.

Os polímeros com ligações de elétrons- π conjugados apresentam propriedades eletrônicas especiais, particularmente a condutividade elétrica, e formam uma classe de polímeros condutores eletrônicos que podem ser facilmente oxidados ou reduzidos através de um agente dopante. Estudamos dois polímeros deste tipo: As polianilinas dopadas com ^1H ou ^7Li . A metodologia básica que empregamos para o estudo destes polímeros foi a análise das formas de linhas espectrais de um dos núcleos que compõem a cadeia polimérica, ^{13}C , e de um dos agentes dopantes, ^7Li , em função do método de preparação e da condutividade elétrica, de forma a poder elucidar características estruturais e dinâmicas deste grupo de polímeros.

A partir do estudo destas duas classes de polímeros, conseguimos coletar uma quantidade muito grande de resultados experimentais por RMN, a partir de diferentes núcleos atômicos, que contribuíram para elucidar várias de suas características estruturais e dinâmicas.

Abstract

High resolution solid-state NMR spectroscopic techniques are widely used in the study of polymer structure and dynamics. In the present work we are studying, with the employment of these techniques, two distinct kinds of polymers: the ionic conductors and the electronic conductors.

The ionic conductor polymer considered was the Poliethyleneglycol Distereate - 400)/MClO₄ (M=Li,Na), DPEG/MClO₄. The basic methodology employed for the study of these materials were the line shape analysis of the resonance lines and the longitudinal relaxation time, for the nuclei associated with the charge carriers, ⁷Li and ²³Na, and with the polymeric chain, ¹H and ¹³C. The measurements were related to temperature and to the alkali metal salt concentration in the sample. Additional studies, of electrical conductivity, thermal analysis and viscosity were also conducted for the complementation of the information obtained by NMR about the mobility and structure of polymeric chains and the charge carriers.

The polymers with conjugated π -electron bounds present special electronic properties, particularly related to the electrical conductivity, and are easily oxidized or reduced by the action of a doping agent. We studied two of these kind of polymers: the ¹H and ⁷Li doped Polyaniline. The basic methodology employed for the study of these polymers was the line shape analysis of the resonance lines related to one of the component nuclei of the polymeric chain, ¹³C, and the lines related to one of doping agents, ⁷Li, as a function of the preparation method and the electrical conductivity, as a way of elucidate structural and dynamic characteristics of this class of polymers.

From the study of these two classes of polymers we could collect a huge quantity of NMR data from different atomic nuclei, and it led to the elucidation of important structural and dynamic characteristics of the polymers.

Introdução

Neste trabalho de investigação de polímeros condutores por Ressonância Magnética Multinuclear procuramos utilizar todas as técnicas disponíveis em nosso Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) no IFSC-USP, afim de realizarmos um trabalho abrangente, quanto à gama de informações físicas extraídas diretamente dos espectros, no estudo de complexos poliméricos condutores. Além das técnicas usuais em RMN, tal como espectroscopia e medidas de tempos de relaxação, utilizamos técnicas especiais de alta resolução como polarização cruzada, *Cross Polarization* (CP), desacoplamento em alta potência, *Decoupling* (DEC), e rotação da amostra em torno do ângulo mágico, *Magic Angle Spinning* (MAS). A aplicação adequada do conjunto destas técnicas, promove uma enorme versatilidade no estudo de novos materiais.

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou uma importante interação científica do nosso laboratório com dois grupos especializados no desenvolvimento de novos materiais: o Grupo de Polímeros Condutores Eletrônicos do IFSC-USP, através de uma interação direta com o Prof. Dr. Luis H. Mattoso que sugeriu o estudo por RMN das Polianilinas (PAni), e com o Grupo de Sólidos Iônicos do ICEx-UFMG, através do Prof. Dr. Armando L. de Oliveira e da Prof.a Dra. Clausymara L. Sangiorge que sugeriram o estudo por RMN do Diesterato de Polietileno Glicol (PEGD).

A partir das sugestões que deram origem a este trabalho, desenvolvemos o espectrômetro do LEAR-USP, introduzindo novos recursos ao equipamento. Os experimentos com os polímeros iônicos, complexos de PEGD, exigiam um rigoroso controle da temperatura sendo necessário, então, o desenvolvimento de um controlador de temperatura com alta sensibilidade; substituímos a utilização de gás de nitrogênio pela utilização de ar seco, sendo necessário a construção de uma pequena unidade de fornecimento de ar seco anexa ao laboratório (seis compressores e um dessecador especial). Dificuldades específicas para a realização de alguns experimentos importantes, tanto com o PEGD quanto com a PAni, foram superadas com o desenvolvimento de seqüências de pulsos especiais que uniam técnicas de alta resolução e medidas de relaxação em sólidos. Estas novas seqüências, aplicadas no estudo de diferentes materiais, permitiram a observação do baixíssimo sinal de RMN em condições extremas. tais como baixas temperaturas, baixas concentrações do dopante, baixa abundância natural dos

núcleos atômicos em observação e longos tempos de relaxação longitudinal T_1 . Mesmo utilizando uma combinação de técnicas de alta resolução e de medidas de tempos de relaxação, ainda assim estes experimentos permanecem muito longos e caros.

Os complexos de Diesterato de Polietileno Glicol (PEGD) com sais de metais alcalinos, tal como LiClO_4 ou NaClO_4 , foram estudados por RMN utilizando técnicas de espectroscopia de alta resolução e medidas de tempos de relaxação longitudinal. Observamos o comportamento da forma de linha e relaxação para os núcleos de ^7Li , ^{23}Na , ^{13}C e ^1H . Em alguns casos, utilizamos técnicas de alta resolução, tais como desacoplamento de hidrogênio em alta potência (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Procuramos correlacionar os resultados de RMN com resultados de outras técnicas, tais como condutividade, viscosidade, entre outras.

Estudamos também complexos de Polianilinas dopadas com HCl e complexos de Polianilinas dopadas com LiClO_4 . Fizemos um estudo de ^{13}C de amostras de Polianilina Pura (isolante) e de complexos de Polianilinas com HCl (condutoras), utilizando o experimento completo de alta resolução em sólidos, CPDECMAS. Realizamos estudos da forma de linha e da relaxação longitudinal do ^7Li em complexos de Polianilinas com LiClO_4 .

Neste trabalho estão apresentadas as interações de spins em amostras sólidas que contêm informações estruturais e dinâmicas. Estas interações, tais como a interação dipolar magnética, a de deslocamento químico e a quadrupolar elétrica serão discutidas nos capítulos 1 e 2. As manifestações no espectro de RMN destas interações anisotrópicas, bem como os mecanismos de relaxação nuclear aos quais elas estão submetidas, são discutidas no capítulo 3.

Os polímeros condutores formam uma classe de novos materiais muito especiais, cujas características e propriedades são apresentadas no capítulo 4. A apresentação da metodologia empregada neste trabalho, além de uma breve descrição do espectrômetro de RMN utilizado, estão no capítulo 5.

Apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais do estudo dos polímeros condutores eletrônicos (PAni) e dos condutores iônicos (PEGD) no capítulo 6. Finalizamos com as conclusões e perspectivas deste trabalho.

CAPÍTULO 1

Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear é uma das técnicas mais poderosas na caracterização de materiais. Espectros de RMN de amostras sólidas são constituídos por linhas muito largas que podem atingir até centenas de KHz. Estes alargamentos de linha resultam das interações que os vários núcleos, presentes na constituição dos sólidos, experimentam com suas vizinhanças. Estas interações contêm informações de caráter estrutural e dinâmico extremamente interessantes para caracterização do material. As principais interações são a interação dipolar magnética, a interação de deslocamento químico e a interação quadrupolar elétrica.

1.1 Introdução

Os núcleos atômicos que são “ativos” para RMN, são aqueles que possuem momento magnético nuclear, tais como ^1H , ^{13}C , ^7Li , ^{23}Na , ^{31}P . A espectroscopia de alta resolução por RMN resolve linhas espectrais, com deslocamentos químicos isotrópicos diferentes, dos núcleos atômicos situados em diferentes grupos químicos. Estas pequenas separações são da ordem de partes por milhão (ppm) da frequência Zeeman determinada pela intensidade do campo magnético externo $\bar{B}_0$ ao qual o material está submetido. O caso do núcleo atômico de ^{13}C , em um campo $B_0 = 2$ Teslas, a separação entre as linhas espectrais é de $\Delta\nu = 20\text{Hz}$ (1ppm). Há algumas interações em RMN que limitam a obtenção de espectros de alta resolução em polímeros sólidos; entre as mais intensas estão as anisotropias das interações dipolar magnética, de deslocamento químico e da quadrupolar elétrica. Estas interações anisotrópicas são responsáveis por alargamentos de linha no intervalo de KHz a MHz. A sensibilidade dos núcleos raros, tal como o ^{13}C , pode limitar a obtenção de espectros de alta resolução. Outra limitação para RMN no estado sólido são os longos tempos de relaxação spin-rede, T_1 , sendo necessários longos tempos de repetição do experimento, resultando em baixa sensibilidade no experimento.

1.1.1 Interação Anisotrópica: Dipolar Magnética

A principal razão para um espectro de RMN de núcleos com spin 1/2 em materiais sólidos estar alargado (baixa resolução) se deve à interação dipolar magnética entre os momentos magnéticos nucleares. Para os núcleos de ^{13}C em polímeros orgânicos, por exemplo, a interação magnética se dá, usualmente, com os núcleos de ^1H abundantes mais próximos. Os núcleos de ^{13}C são suficientemente diluídos de maneira que as interações dipolares magnéticas homonucleares ^{13}C - ^{13}C são fracas, e por isso podemos negligenciá-las. A interação dipolar heteronuclear consiste no acoplamento magnético direto entre os núcleos de ^{13}C e ^1H , Fig. 1.1

Fig. 1.1: Campo magnético dipolar no núcleo de ^{13}C produzido pelo núcleo de ^1H .

O núcleo de ^{13}C pode experimentar, além do campo magnético externo $\vec{B}_0$, um campo magnético dipolar ao longo da direção z , $\vec{B}_{dip}$, produzido pelo momento magnético nuclear μ_H do núcleo de ^1H situado a uma distância r_{12} . Onde o campo magnético dipolar, $\vec{B}_{dip}$, depende da distância internuclear r_{12} , do ângulo θ entre o vetor internuclear r_{12} e o campo externo $\vec{B}_0$ e do momento magnético μ_H :

$$B_{dip} \approx \left(\frac{\mu_H}{r_{12}^3} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.1)$$

Alargamentos de linha devido à interação dipolar magnética sempre ocorrem em sólidos, pois os pares nucleares podem estar a todas distâncias internucleares r_{ij} e orientações θ_{ij} possíveis; portanto teremos várias frequências de ressonância e uma larga linha espectral.

1.1.2 Interação Anisotrópica: Deslocamento Químico

A equação fundamental da Ressonância Magnética Nuclear relaciona a frequência de ressonância ω_0 com o campo magnético externo aplicado $\vec{B}_0$, $\omega_0 = \gamma\vec{B}_0$, chamada frequência de Larmor. O fator giromagnético γ possui um valor constante, característico, para cada tipo de núcleo atômico. Só é possível fazer espectroscopia por RMN devido a interação de deslocamento químico; originando-se na interação simultânea dos elétrons (ou nuvem eletrônica) com o campo magnético externo $\vec{B}_0$ e dos elétrons com o núcleo. A frequência de Larmor de um núcleo particular depende do ambiente nuclear e eletrônico que o envolve. O campo magnético $\vec{B}_0$ induz, via circulação eletrônica, um campo magnético local secundário $\vec{B}_i$ que pode se opor ou se somar a $\vec{B}_0$ e, então blindar magneticamente o núcleo, deslocando sua frequência de ressonância. De modo geral, o campo local, $\vec{B}_{loc}$, sentido por um núcleo é o vetor soma do campo externo aplicado $\vec{B}_0$ e o campo induzido $\vec{B}_i$

$$\omega_0 = \gamma\vec{B}_{loc} = \gamma(\vec{B}_0 - \vec{B}_i) \quad (1.2)$$

onde $\vec{B}_i$ é proporcional a $\vec{B}_0$

$$\omega_0 = \gamma\vec{B}_0(1 - \tilde{\sigma}) \quad (1.3)$$

onde $\tilde{\sigma}$ é a constante de blindagem magnética. Na Eq (1.3), γ e $\vec{B}_0$ são constantes num experimento, portanto quando aumenta a blindagem, o termo $(1 - \tilde{\sigma})$ decresce e ω_0 decresce.

Os núcleos mais blindados magneticamente estão ressoando à frequências menores no espectro e vice-versa, Fig. 1.2

Fig. 1.2: Linhas de ressonância correspondentes aos deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos 1 e 2.

O grau de blindagem magnética depende tanto da densidade dos elétrons (nuvem eletrônica) em circulação no sítio nuclear quanto de sua orientação em relação à direção do campo externo aplicado, análogo a um espira imersa em campo magnético. Estes efeitos de blindagem são pequenos, pois implicam em deslocamentos em frequência da ordem de partes por milhão (Hz em MHz - ppm) em relação ao valor estabelecido por $\gamma \cdot \vec{B}_0$. Na prática, a medida do deslocamento químico de um núcleo é o valor, em ppm ou Hz, que sua linha de ressonância está distante, no espectro, da linha de ressonância da substância padrão assumida como sendo 0 ppm ou 0 Hz. *Importante:* É necessário que a medida do deslocamento químico seja dada em ppm, pois assim a identificação das linhas espectrais fica independente do valor do campo magnético externo aplicado $\vec{B}_0$. A substância padrão mais utilizada como referência para o ^{13}C e ^1H é o tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, conhecido como TMS, pois produz uma intensa linha de ressonância com deslocamento químico superior que a maioria das substâncias orgânicas.

1.1.3 Interação Anisotrópica: Quadrupolar Elétrica

Núcleos atômicos com número quântico de spin maior ou igual a 1, $I \geq 1$, possuem uma distribuição de carga assimétrica e, portanto, possuem um momento de quadrupolo eQ . A interação do momento de quadrupolo elétrico com os gradientes de campo elétrico $\partial^2 V / \partial z^2$, cuja origem está nas inomogeneidades espaciais dos campos elétricos presentes no sítio nuclear, é a que normalmente domina no mecanismo de relaxação de núcleos quadrupolares, tal como ^7Li , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{17}O entre outros. Em primeira ordem, a perturbação quadrupolar sobre os níveis Zeeman de um núcleo com spin $I=3/2$, é simplesmente o desdobramento da linha de ressonância central, num tripleto, onde aparece a transição central ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) que ressoa na frequência de Larmor, ω_0 , não é afetada pela perturbação (só em segunda ordem) e aparecem também um par de linhas satélites oriundas das transições ($1/2 \leftrightarrow 3/2$ e $-3/2 \leftrightarrow -1/2$) dispostas simetricamente em torno da transição central. Na Fig. 1.3, está representado o espectro de pó quadrupolar típico. $\eta = 0$, para $I=3/2$.

Fig. 1.3: Espectro de pó quadrupolar ($I=3/2$). As frequências estão em função de $\chi = 2\omega_Q$ e a frequência zero corresponde a ω_0 .

Em amostras líquidas, devido ao movimento browniano das moléculas, as dependências angulares das energias e frequências de transição quadrupolares reduzem os espectros a linhas espectrais isotrópicas, porém com a largura de linha dominada pela relaxação quadrupolar.

1.2. Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos

A obtenção de espectros de alta resolução em sólidos por RMN se dá pela redução das anisotropias das interações que alargam os espectros aos seus respectivos valores isotrópicos. As técnicas mais poderosas para este fim são:

- Desacoplamento Heteronuclear (Decoupling-DEC)
- Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico (Magic Angle Spinning-MAS)
- Polarização Cruzada (Cross Polarization-CP)

1.2.1 Desacoplamento Heteronuclear

O método de desacoplamento heteronuclear, proposto por Sarles e Cotts^[1] em 1958, é um método de dupla ressonância para eliminar o alargamento de linha devido à interação dipolar magnética. O chamado “*Decoupling*” remove as fortes interações dipolo-dipolo através da aplicação de um intenso campo de rádio-frequência (RF) sintonizado para os núcleos de hidrogênio, μ_H , os quais se mantêm em alta rotação com o objetivo de reduzir o momento

magnético efetivo destes núcleos abundantes, Fig.1.4. Então, o valor médio do campo magnético dipolar, B_{dip} , torna-se nulo, $\langle B_{\text{dip}} \rangle = 0$.

Fig. 1.4: Efeito do desacoplamento. Campo magnético local no núcleo 1 (carbonos) produzido pelo núcleo 2 (hidrogênio).

O desacoplamento heteronuclear é feito durante a aquisição do sinal do núcleo 1, e não introduz limitações experimentais, pois as frequências de ressonância dos dois núcleos são muito distintas.

1.2.2 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico (MAS)

Andrew e Lowe ^[2,3] em 1959, propuseram, independentemente, um método tal que a interação dipolar magnética hetero ou homonuclear poderia ser, a princípio, eliminada pela rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Em 1962, Andrew e Eades mostraram que era também possível eliminar outras interações anisotrópicas com MAS. O objetivo dessa técnica é produzir, artificialmente, um mecanismo que leve a uma promediação das interações anisotrópicas já que todas elas contém, pelo menos em parte, o fator geométrico $(3 \cos^2 \theta - 1)$, onde θ representa, em cada caso, o ângulo entre $\vec{B}_0$ e o eixo z do sistema de eixos principais do tensor que representa a interação. Tanto a interação dipolar magnética quanto o deslocamento químico e a perturbação de primeira ordem devido a interação quadrupolar elétrica dependem do fator $(3 \cos^2 \theta - 1)$. No caso da interação dipolar, por exemplo, θ é o ângulo entre o vetor internuclear para cada par de núcleos e o campo externo $\vec{B}_0$ (no caso do Deslocamento Químico θ é o ângulo que o eixo principal, do sistema de eixos principais faz com o campo externo $\vec{B}_0$); assim, se fosse possível alinhar todos esses vetores num ângulo $\theta_m = 54,74^\circ$ (chamado *ângulo*

mágico, tal que $\cos^2\theta_m=1/3$), tal interação se anularia completamente. Na prática, todos os ângulos θ_{ij} podem ocorrer em um sólido policristalino, gerando uma distribuição de frequências, dando origem a largas linhas de ressonância. O princípio da técnica MAS, então, é levar todos estes ângulos θ_{ij} em média para a condição de ângulo mágico. Para tanto, giramos a amostra em torno de um eixo que está inclinado de um ângulo θ_m em relação ao campo magnético externo $\vec{B}_0$, Fig. 1.5

Fig. 1.5: Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo, $\vec{B}_0$, sob a condição de ângulo mágico.

O efeito da rotação da amostra em torno do ângulo mágico pode ser visto na Fig. 1.6, onde os diferentes vetores internucleares com distintos θ_{ij} são girados sobre cones diversos, porém devido à alta rotação, suas direções permanecem em média ao longo do eixo de rotação que é comum a todos. Desta forma, obtemos $\langle \theta_{ij} \rangle = \theta_m$ e a interação dipolar se anula.

Fig. 1.6: O efeito da rotação em torno do ângulo mágico é orientar em média todos os ângulos em torno do ângulo mágico $\theta_m = 54,74^\circ$, $\langle \theta_{12} \rangle = \langle \theta_{34} \rangle = 54,74^\circ$ apesar de $\theta_{12} \neq \theta_{34}$

Este princípio é aplicável, analogamente, tanto para as interações de deslocamento químico quanto para a quadrupolar elétrica de primeira ordem. A condição geral que deve ser satisfeita para que tenhamos uma efetiva anulação dos efeitos anisotrópicos é que a frequência de rotação da amostra seja comparável à largura de linha espectral com a amostra estática. A extensão da anisotropia de deslocamento químico é, usualmente, de 3 a 4 KHz no espectro, portanto perfeitamente possível sua eliminação por MAS, já que a realidade instrumental permite rotações de até 10 KHz. Porém, no caso da interação quadrupolar, os alargamentos das linhas satélites são geralmente muito intensos (dezenas de KHz) tornando, em muitos casos, quase impossível girar a amostra em frequências tão altas.

1.2.3 Polarização Cruzada

Uma técnica importante para o aumento da sensibilidade dos experimentos com núcleos raros, a Polarização Cruzada (CP), é extensivamente utilizada em combinação com o *Decoupling* e *Magic Angle Spinning*. O experimento completo de alta resolução em sólidos, CPDECMAS, é realizado utilizando-se simultaneamente DECMAS para obter resolução espectral, junto com a CP para aumentar a intensidade do sinal, ou seja, obter ganho na relação sinal/ruído (S/R).

Pines, Gibby e Waugh^[4] em 1973, propuseram o método de dupla ressonância denominado Polarização Cruzada. A idéia básica deste método é explorar a interação dipolar magnética existente entre os núcleos abundantes (^1H e ^{19}F , grandes fatores giromagnéticos e abundâncias naturais de 100 %) e os núcleos raros (os demais, pequenos fatores giromagnéticos e abundâncias naturais limitadas), de maneira a permitir uma transferência de polarização entre ambos^[5]. Desta técnica resulta um sinal de maior intensidade para os núcleos raros e os experimentos podem ser realizados com um tempo de repetição, definido pelo tempo de relaxação longitudinal, T_1 , do núcleo abundante, o qual é, usualmente, menor que o apresentado pelo núcleo raro. O experimento de polarização cruzada é melhor entendido considerando-se o conceito de temperatura de spin para um sistema de dois níveis: Spin $I=1/2$. A razão das populações dos níveis de energia superior, N_- e inferior, N_+ é dado pela distribuição de Boltzmann por $N_- / N_+ = \exp(-\gamma B_0 / K T_s)$, onde T_s é conhecida como temperatura de spin de um dado núcleo. A partir da distribuição de Boltzmann observamos que uma menor temperatura de

spin implica em uma maior polarização dos momentos magnéticos (maior diferença de população entre os níveis) e vice-versa.^[6] Consideremos, como exemplo, um sistema composto de núcleos raros ^{13}C e abundantes ^1H , ambos com spin $1/2$, fatores giromagnéticos γ_C e γ_H respectivamente e acoplados entre si via interação dipolar magnética. Para aumentarmos a polarização dos núcleos de ^{13}C devemos de alguma maneira abaixar a temperatura de spin deste sistema. O resfriamento do sistema de spins raros consiste em colocar o sistema de ^{13}C , em geral com alta temperatura de spin T_{SC} , em contato com o sistema de ^1H , previamente colocado em um estado de baixa temperatura de spin, T_{SH} . O sistema de ^1H representa um grande reservatório de “polarização” como indicado pelo grande quadrado na Fig.1.7. Deste contato térmico resulta um grande decréscimo na T_{SC} e, conseqüentemente, um ligeiro acréscimo na T_{SH} devido a grande capacidade térmica do sistema de ^1H . Com o decréscimo em T_{SC} ocorre um considerável ganho de polarização no sistema de ^{13}C e uma desprezível perda de polarização no sistema de ^1H .

Fig.1.7: Contato térmico na Polarização Cruzada.^[7]

Este processo de transferência de polarização é denominado Polarização Cruzada e tem uma duração determinada pelo tempo de Relaxação Cruzada T_{CH} , o qual, em condições especiais de contato térmico, é bem curto quando comparado com os tempos de relaxação T_{1C} e T_{1H} ; como a magnetização final de ^{13}C depende da magnetização de ^1H , o tempo de repetição do experimento será determinado pelo T_{1H} , permitindo um número muito maior de dados acumulados em um dado intervalo de tempo fixo. Além disso, a transferência de polarização pode induzir um aumento na intensidade do sinal de RMN do ^{13}C de um fator $\gamma_H / \gamma_C \approx 4$, relativo à magnetização que seria obtida através da polarização da magnetização ao longo de $\vec{B}_0$ e posterior pulso de $\pi/2$. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de

coordenadas se a condição de Hartmann-Hahn, $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$, é satisfeita, quando os campos de RF para ^1H e ^{13}C , $\vec{B}_{1H}$ e $\vec{B}_{1C}$ respectivamente, são aplicados simultaneamente.^[8,9]

O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a frequência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de $\vec{B}_0$. Em tal sistema, a frequência de precessão de Larmor, $\gamma\vec{B}_0$ é eliminada, o que significa o desaparecimento de $\vec{B}_0$. O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático., neste referencial, e tem o mesmo papel de $\vec{B}_0$ no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma frequência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Portanto, torna-se possível a troca de energia entre os núcleos de ^1H e ^{13}C , já que ambos se comportam como núcleos idênticos nesta situação, Fig. 1.8

Fig. 1.8: Níveis de energia: (a) Referencial de Laboratório e (b) Referencial Girante^[7]

1.2.4 Experimento: CPDECMAS

A combinação das técnicas CP, DEC e MAS em apenas um experimento foi proposta por Schaefer e Stejskal^[10] em 1976, marcando o início da espectroscopia de alta resolução em sólidos. As Fig. 1.9 e 1.10, mostram os detalhes experimentais que permitem a aplicação simultânea destas três técnicas. A sequência de eventos passa por quatro estágios bem definidos:

(1) Inicialmente a magnetização nuclear de ^1H , $\vec{M}_H^0$, é gerada ao longo do campo magnético externo $\vec{B}_0$.

(2) A intensa magnetização $\vec{M}_H^0$ é levada até a direção y do sistema girante de coordenadas pela ação de um pulso de RF de 90° . Neste exato momento, um segundo campo de RF, $\vec{B}_{1H}$, é aplicado ao longo de $\vec{M}_H^0$ mantendo-a fixa ao longo da direção y. Por esta razão, este processo é denominado “spin-locking”. Deste modo conseguimos preparar um estado de baixa temperatura de spin para os ^1H , desde que agora temos uma intensa magnetização $\vec{M}_H^0$, que foi produzida por um campo $\vec{B}_0$ intenso (10^5 Gauss), alinhada com um campo $\vec{B}_{1H}$ muito pequeno (~ 1 Gauss). Isto significa que temos uma baixíssima temperatura de spin T_{SH} , ou seja, alta polarização de ^1H no sistema girante de coordenadas. No início do processo de “spin-locking” não existe magnetização nuclear de ^{13}C , $\vec{M}_C$, no plano xy do sistema girante de coordenadas, correspondendo a um valor alto de T_{SC} .

(3) Em um terceiro estágio, o contato térmico entre os dois sistemas de núcleos é estabelecido. Durante o processo de “spin-locking”, é ligado também o campo de RF $\vec{B}_{1C}$, satisfazendo a condição de Hartmann-Hahn em conjunto com o campo $\vec{B}_{1H}$. Desta forma ocorre a transferência de polarização e, a magnetização $\vec{M}_C$ aumenta rapidamente, em alguns milissegundos, enquanto que ocorre um pequeno decréscimo na $\vec{M}_H$. Este período, onde ocorre o contato térmico, é denominado tempo de contato T_C .

(4) O último estágio do experimento de Polarização Cruzada é então a observação do sinal de ^{13}C intensificado pela transferência de polarização. Nesta situação, o campo de Rf, $\vec{B}_{1C}$, é desligado e, durante a observação do sinal, o campo de Rf, $\vec{B}_{1H}$, é mantido ligado para fazer agora a função de desacoplamento heteronuclear, reduzindo o alargamento de linha discutido anteriormente. A rotação da amostra em torno do ângulo mágico é mantida,

continuamente, durante toda a realização do experimento; assim com a combinação de todas as três técnicas propostas, podemos obter um espectro de alta resolução em sólidos com boa relação sinal/ruído.

Fig. 1.9: Seqüência de pulsos para um experimento de espectroscopia e alta resolução em sólidos por RMN onde T_c é o tempo de contato térmico, T_{aq} é o tempo de aquisição do sinal e T_r é o tempo de repetição do experimento.

Fig. 1.10: Evolução dos vetores magnetização dos núcleos ^1H e ^{13}C durante a seqüência de pulsos da Fig.1.9

O experimento de alta resolução em sólidos poderá também ser realizado utilizando uma combinação particular de cada uma das técnicas descritas anteriormente. A seguir estas combinações são denominadas e comentadas:

SIMPLES: Somente excitação convencional do núcleo através de pulsos de 90° .

MAS: Excitação convencional do núcleo através de pulsos de 90° e utilização da rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

DEC: Excitação convencional do núcleo através de pulsos de 90° e utilização do desacoplamento dipolar.

DECMAS: Excitação convencional do núcleo através de pulsos de 90° e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

CPDECMAS: Excitação do núcleo através da transferência de polarização e utilização do desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Referências do Capítulo 1:

- [1] Sarles, L.R.; Cotts, R.M.; *Phys. Rev.*, **111**, 13, (1958)
- [2] Andrew, E.R., Bradbury, A. Eades, R.G.; *Nature*, **183**, 1802, (1959)
- [3] Lowe, I.J., *Phys.Rev.Lett*, **2**, 285, (1959)
- [4] Pines, A.,Gibby,M.G., Waugh, J.S.,*J.Chem. Phys*,**59**, 2, (1973)
- [5] Bonagamba, T.J., Tese de Livre Docência, IFSC-USP, (1997)
- [6] Goldmann, M.; “*Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*”,
England, Oxford University Press, (1970).
- [7] “CXP Application Note: High Resolution NMR in Solids by Magic Angle Spinning
West Germany, Bruker Instruments
- [8] Fukushima, E., Roeder, S.B.W., *Experimental Pulse NMR: A Nut and Bolts Approach*
USA, Addison-wesley, (1981).
- [9] Hartmann, S.R., Hahn. E.L., *Phys.Rev.*,**128**, 2042, (1962)
- [10] Schaefer, J.; Stejskal, E.O.; *J.Am.Chem.Soc.*, **98**, 4, (1976)

CAPÍTULO 2

Interações de Spin Nuclear

2.1 Introdução

Um núcleo atômico experimenta interações, com seus vizinhos mais próximos, através de seu momento de dipolo magnético ou pelo seu momento de quadrupolo elétrico ($I > 1/2$). Estas interações determinam o perfil do espectro de RMN, sendo responsáveis pela largura de linha, deslocamentos em frequência e pelos mecanismos de relaxação nuclear. A Hamiltoniana de spin nuclear total que descreve as várias interações, pode ser escrita como uma soma das hamiltonianas correspondentes a cada interação^[1]

$$H = H_Z + H_{RF} + H_D + H_{DQ} + H_Q \quad (2.1)$$

A Hamiltoniana Zeeman, H_Z , consiste do acoplamento do spin nuclear com o campo magnético externo estático e é dada por:

$$H_Z = -\hbar \sum_i \mu^i H_0 = -\hbar^2 H_0 \sum_n \gamma_n^i I_z^i = -\hbar^2 \sum_n \omega_n^i I_z^i \quad (2.2)$$

onde, μ^i e γ_n^i são respectivamente, o momento magnético e o fator giromagnético do i-ésimo núcleo. A soma sobre i abrange todos os núcleos da amostra, e $\omega_n^i = \gamma_n^i H_0$.

A Hamiltoniana de RádioFrequência (RF), H_{RF} , que trata do acoplamento do spin nuclear com o campo de RF, $B_{RF} = H_1(t) \cos[\omega t + \varphi(t)]$, é explicitada por:

$$H_{RF} = -\hbar H_1(t) \cos[\omega t - \varphi(t)] \sum_i \gamma_n^i I_x^i \quad (2.3)$$

A Hamiltoniana Dipolar Magnética, H_D , expressa o acoplamento entre os spins nucleares através de seus momentos dipolares magnéticos, é expressa na seguinte equação:

$$H_D = \sum_{i < k} \left(-2\gamma_n^i \gamma_n^k \hbar^2 \right) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_\alpha^i \cdot \tilde{D}_{\alpha\beta}^{ik} \cdot I_\beta^k \quad (2.4)$$

A Hamiltoniana de Deslocamento Químico, H_{DQ} , que descreve o acoplamento do spin nuclear com o campo magnético originado pelo movimento dos elétrons sob a ação do campo magnético externo, é dada por:

$$H_{DQ} = \hbar \sum_i \gamma_n^i I^i \cdot \tilde{\sigma}^i \cdot H_0 \quad (2.5)$$

onde, $\tilde{\sigma}^i H_0$ é o campo magnético induzido pelos elétrons no sítio do i-ésimo núcleo devido a presença do campo magnético externo $\tilde{H}_0$, e I , é o número quântico nuclear de spin.

A Hamiltoniana Quadrupolar Elétrica, H_Q , expressa o acoplamento do momento de quadrupólo elétrico com o gradiente de campo elétrico presente na amostra, é dada por:

$$H_Q = \sum_i \frac{eQ^i}{6I^i(2I^i - 1)} I^i \cdot \tilde{V}^i \cdot I^i \quad (2.3)$$

As Hamiltonianas (H_Z e H_{RF}), dependem de fatores externos, por isso, são denominadas *Hamiltonianas Externas*, as outras (H_D , H_{DQ} e H_Q) são denominadas de *Hamiltonianas Internas*.

2.2 Hamiltonianas Internas

As Hamiltonianas internas apresentam uma expressão geral dada por:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_\alpha^\lambda \cdot R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot A_\beta^\lambda \quad (2.4)$$

onde, λ representa uma das possíveis interações, C^λ depende somente das constantes fundamentais ($\hbar, e$) e das propriedades dos números atômicos (I, γ, Q), I_α^λ é sempre um vetor de spin nuclear e A_β^λ pode ser o mesmo vetor spin nuclear ($\lambda = Q$), ou um outro spin nuclear ($\lambda = D$), ou ainda, o campo magnético externo ($\lambda = DQ$).

A expressão geral das Hamiltonianas Internas é dada em termos do produto de dois tensores de segunda ordem. (Apêndice AI). Dessa maneira, podemos representar, separadamente, a dependência geométrica e a dependência de spin das interações, sendo que $R_{\alpha\beta}^\lambda$ dá a dependência geométrica e o produto diádico formado pelos vetores I_α^λ e A_β^λ , que constrói o tensor $T_{\beta\alpha}^\lambda$, o qual expressa a dependência de spin. Temos, então, a Hamiltoniana escrita na forma:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot T_{\beta\alpha}^\lambda \quad (2.5)$$

O tensor $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$, que caracteriza a interação, é um tensor, simétrico, de segunda ordem, que apresenta nove componentes. Porém, podemos trabalhar em um sistema de coordenadas que onde ele é diagonal. Denominamos esse sistema como Sistema de Eixos Principais (SEPs). As componentes do tensor $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ nesse sistema são R_{xx} , R_{yy} e R_{zz} . Podemos, ainda, introduzir três novos parâmetros para representá-lo, sendo estes dados por:

$$\bar{R} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{R}) \quad \delta = R_{zz} - \bar{R} \quad \eta = \frac{R_{yy} - R_{xx}}{\delta} \quad (2.6)$$

os quais, expressam características importantes do tensor, onde $\bar{R}$ é o traço, δ é o fator de anisotropia e η é o parâmetro de assimetria.

Assim, para levarmos um tensor de uma sistema de eixos coordenados a outro, é mais conveniente que os tensores sejam expressos na forma esférica. Essa representação esférica torna-se útil também porque todas as técnicas usadas para promediação seletiva de algumas interações em RMN, envolve a rotação das Hamiltonianas Internas. Nesta nova representação, as Hamiltonas passam a ser dadas da seguinte forma:

$$H_{\lambda} = C^{\lambda} \sum_l \sum_m (-1)^m R_{l,-m}^{\lambda} T_{l,m}^{\lambda} \quad (2.7)$$

onde $R_{l,-m}^{\lambda}$ provém de $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ e $T_{l,m}^{\lambda}$ provém de $T_{\beta\alpha}^{\lambda}$.

Escrevemos agora o tensor $R_{l,-m}^{\lambda}$ no sistema de laboratório, que iremos chamar de SLAB, através das matrizes de rotação de Wigner.

$$R_{l,m}^{\lambda} = \sum_{m'} D_{m',m}^l(\alpha^{\lambda}, \beta^{\lambda}, \gamma^{\lambda}) \rho_{l,m'}^{\lambda} \quad (2.8)$$

onde, (α, β, γ) são os ângulos de Euler, definidos no apêndice A.

A expressão final para a Hamiltoniana no SLAB em termos do SEPs torna-se, portanto:

$$H_{\lambda} = \gamma_n \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m T_{l,m}^{\lambda} \sum_{m'} D_{m',-m}^l \rho_{l,m'}^{\lambda} \quad (2.9)$$

2.2.1 Hamiltoniana Dipolar

Classicamente, a energia de interação entre dois núcleos, 1 e 2, com momentos de dipolo magnéticos, μ_1 e μ_2 , respectivamente, é dada por ^[2]

$$E = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{r_{12}^5} \quad (2.13)$$

onde, r_{12} é o vetor que liga μ_1 a μ_2 , Fig. 2.1

Fig.2.1 Interação dipolar entre dois momentos de dipolo magnético μ_1 e μ_2 , na presença de um campo externo H_0 .

A Hamiltoniana Dipolar pode ser escrita tratando-se os vetores clássicos μ_1 e μ_2 como operadores quânticos, ou seja, $\mu_i = \gamma_i \hbar I_i$. Então a Hamiltoniana dipolar torna-se:

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} \left[I_1 \cdot I_2 - 3 \frac{(I_1 \cdot r)(I_2 \cdot r)}{r_{12}^2} \right] \quad (2.14)$$

Ao expandirmos o produto escalar, a Hamiltoniana fica na forma matricial^[4]

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} \begin{bmatrix} I_{1x} & I_{1y} & I_{1z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r^2 - 3x^2 & 3xy & 3xz \\ 3yx & r^2 - 3y^2 & 3yz \\ 3zx & 3zy & r^2 - 3z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{2x} \\ I_{2y} \\ I_{2z} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

sendo, x, y e z as componentes do vetor internuclear. Temos agora, condições de escrever a Hamiltoniana Dipolar na forma do produto de tensores:

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} I_1 \cdot \tilde{D} \cdot I_2 \quad (2.16)$$

onde $\tilde{D}$ é o tensor cartesiano de segunda ordem denominado tensor de acoplamento dipolar.

Inspecionando a Eq (2.15), notamos que o tensor de acoplamento dipolar torna-se diagonal para $xy = xz = yz = 0$, ou seja, quando r está ao longo de algum eixo coordenado. Escolhemos então, o Sistema de Eixos Principais para a interação Dipolar, aquele em que r aponta na direção de z .

Escrevendo a Eq (2.16) na forma generalizada dos tensores esféricos irredutíveis, temos:

$$H_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \sum_m (-1)^m R_{2,-m}^D T_{2,m}^D \quad (2.17)$$

onde, nesse caso, $T_{2,m}^D$ representa o produto diádico entre I_1 e I_2 e $R_{2,-m}^D$ o tensor de acoplamento dipolar. Expressando esses dois tensores no SEPs, podemos escrever a Hamiltoniana Dipolar na forma conhecida por alfabeto dipolar:

$$H_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.18)$$

cujos termos do alfabeto são dados por:

$$A = (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} I_{2z} \quad (2.19)$$

$$B = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (I_{1z} I_{2z} - I_1 \cdot I_2) \quad (2.20)$$

$$C = \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} (I_{1z} I_{2+} + I_{1+} I_{2z}) \quad (2.21)$$

$$D = C^* = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} (I_{1z} I_{2-} + I_{1-} I_{2z}) \quad (2.22)$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{-i2\varphi} I_{1+} I_{2+} \quad (2.23)$$

$$F = E^* = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta e^{i2\varphi} I_{1-} I_{2-} \quad (2.24)$$

Notemos que cada um dos termos de A a F contém um fator de spin e um fator geométrico, sendo que este último se anula para todos os seis termos em um líquido, devido ao movimento isotrópico das moléculas, seja através da anulação em média das exponenciais em φ , seja através da anulação em média do termo $(1-3\cos^2\theta)$. Assim, a interação dipolar não afeta os espectros de RMN de amostras líquidas, porém em um sólido, a contribuição da interação

dipolar magnética está no alargamento da linha devido ao surgimento do dubleto de Pake, cuja separação depende da orientação do vetor internuclear r com relação ao campo $\vec{H}_0$.

2.2.2 Hamiltoniana de Deslocamento Químico.

A origem do deslocamento, em frequência, de uma linha espectral de RMN reside na interação entre o campo magnético externo e o movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo. Na ausência de campos externos, o campo magnético produzido pelos elétrons na posição do núcleo é nulo; entretanto, ao ser aplicado um campo magnético $\vec{H}_0$, ocorre uma modificação no movimento orbital dos elétrons, em virtude de sua precessão em torno de tal campo, levando ao surgimento de "correntes elétricas", as quais produzem um campo magnético extra $\vec{H}_d$, que tende a se opor ao campo aplicado (Lei de Lenz). Por outro lado, o campo aplicado $\vec{H}_0$ polariza as camadas eletrônicas ao redor do núcleo, levando à produção de um outro campo magnético $\vec{H}_p$, que é proporcional a $\vec{H}_0$. Assim, o campo total visto pelo núcleo será:

$$H = H_0 + H_d + H_p \quad (2.25)$$

ou

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad (2.26)$$

onde, σ é o deslocamento da frequência relativo ao núcleo sem a presença de nuvens eletrônicas.

Este deslocamento depende da distribuição dos elétrons em torno do núcleo e, naturalmente, tem diferentes valores em diferentes compostos químicos, daí seu nome de deslocamento químico. A dependência de σ com a orientação da nuvem eletrônica em relação a $\vec{H}_0$, confere a σ um caráter tensorial, o que nos permite escrever a Hamiltoniana de Deslocamento Químico da seguinte forma:

$$H_{DQ} = \gamma \hbar I \cdot \tilde{\sigma} \cdot H_0 \quad (2.27)$$

$\tilde{\sigma}$, é um tensor cartesiano de segunda ordem, denominado tensor de deslocamento químico, que possui nove componentes no SLAB. Podemos então, expressar a Hamiltoniana como^[3]

$$H_{DQ} = \gamma \hbar \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{0x} \\ H_{0y} \\ H_{0z} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

para $H = (0, 0, H_0)$, ficamos com:

$$H_{DQ} = (\sigma_{xz} I_x + \sigma_{yz} I_y + \sigma_{zz} I_z) H_0 \quad (2.29)$$

Ilustramos o significado dessa Hamiltoniana, considerando uma nuvem eletrônica de simetria esférica e que, na presença de um campo externo produz um campo magnético induzido, $\vec{h}_1$, que faz um ângulo θ com relação ao campo aplicado, Fig.2.2. As componentes do campo magnético induzido $\vec{h}_1$ são dadas pelas componentes do tensor deslocamento químico no SLAB.

Fig. 2.2 Componentes do campo magnético induzido $\vec{h}_1$ devido à um campo externo $\vec{H}_0$ aplicado na direção z.

Na Fig.2.2, observamos as componentes do campo induzido $\vec{h}_1$ devido a um campo externo aplicado na direção z. Caso o campo externo fosse aplicado em uma direção qualquer, de forma a possuir componentes nas direções x, y e z, cada uma dessas componentes produziria três outras componentes do campo induzido, e a Hamiltoniana expressa na Eq (2.29) possuiria os nove termos. Somente a componente $\sigma_{zz} H_{0z}$ de $\vec{h}_1$ é relevante para experimentos de espectroscopia, por estar na direção do campo aplicado z (componente que produz perturbação à Hamiltoniana Zeeman). Quando consideramos apenas a componente na direção z, do campo induzido, estamos tomando o termo secular da Hamiltoniana, que é equivalente a fazer $m = 0$ na Eq (2.10). Temos então:

$$H_{DQ} = \gamma \hbar H_0 \sigma_{zz} I_z \quad (2.30)$$

e expressando o tensor no SEPs (onde as componentes são denotadas por: $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$. O sistema de eixos principais para a interação de Deslocamento Químico está determinado para σ_{33} paralelo ao campo induzido e σ_{11} e σ_{22} perpendiculares à este campo:

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{2}\delta[3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi] \quad (2.31)$$

para
$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}, \delta = \sigma_{33} - \bar{\sigma} \text{ e } \eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\delta}.$$

2.2.3 Hamiltoniana Quadrupolar

A energia de interação entre o momento de quadrupólo elétrico Q_{ij} , existente em núcleos com spin $> 1/2$, com o gradiente de campo elétrico V_{ij} , é dada por^[4,5]

$$U = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \quad (2.32)$$

onde,
$$Q_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left[\frac{3}{2}(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad (2.10)$$

A Hamiltoniana é então escrita na forma:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2}(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad (2.34)$$

que podemos expressar em termos do produto de tensores:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} I \cdot \tilde{V} \cdot I \quad (2.35)$$

e na forma generalizada dos tensores esféricos irreduzíveis, será dada por:

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_m (-1)^m V_{2,-m} T_{2,m} \quad (2.36)$$

onde, $T_{2,m}$ é o produto diádico dos spins nucleares I_S , e $V_{2,-m}$ é o tensor gradiente de campo elétrico.

Trabalhamos no SEPs, onde o tensor gradiente de campo elétrico torna-se diagonal, possuindo apenas as três componentes: V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} . No entanto, essas componentes estão

relacionadas por $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ (sendo o traço do tensor invariante sob rotações dos eixos coordenados), assim, apenas dois parâmetros são suficientes para especificar o tensor gradiente de campo elétrico no seu SEPs:

$$eq = V_{zz} \quad \eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (2.37)$$

Escrevemos as componentes de V no SEPs como, v_{2m} , que em termos dos novos parâmetros são:

$$v_{20} = \frac{1}{2}eq \quad v_{2,\pm 1} = 0 \quad v_{2,\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}eq\eta \quad (2.38)$$

Para levarmos o tensor V ao sistema SEPs, utilizamos, novamente, as matrizes de Wigner:

$$V_{2m} = \sum_{m'} D_{m'm}^2(\alpha, \beta, \gamma) v_{2,m'} \quad (2.39)$$

e a expressão para a Hamiltoniana em termos da equação (1.33), será:

$$H_Q = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2}(3I_z^2 - I^2)V_{20} + \frac{\sqrt{6}}{4}(I_z I_+ + I_+ I_z)V_{2,-1} \right. \\ \left. - \frac{\sqrt{6}}{4}(I_z I_- + I_- I_z)V_{2,+1} + \frac{\sqrt{6}}{4}I_+^2 V_{2,-2} + \frac{\sqrt{6}}{4}I_-^2 V_{2,+2} \right\} \quad (2.40)$$

Apêndice AI: Tensores Irredutíveis

Para introduzir a expressão geral das hamiltonianas na forma de um produto de tensores de segunda ordem, é conveniente conhecermos algumas de suas propriedades básicas. Um dos exemplos mais simples que encontramos é de um tensor cartesiano de segunda ordem, formado pelo produto diádico de dois vetores ^[5,6,7,8]

$$T_{ij} = U_i V_j \quad (\text{AI.1})$$

sendo $U = (U_x, U_y, U_z)$ um vetor linha e $V = \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix}$ um vetor coluna. O tensor T_{ij} de segunda ordem será composto por nove componentes:

$$T_{ij} = \begin{bmatrix} U_x V_x & U_x V_y & U_x V_z \\ U_y V_x & U_y V_y & U_y V_z \\ U_z V_x & U_z V_y & U_z V_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{AI.2})$$

O tensor cartesiano T_{ij} escrito acima pode ser expresso em termos de componentes que transformam-se, diferentemente, sob rotação. Isto é conveniente porque ao expressarmos as hamiltonianas, verificamos a necessidade de fazer rotações para diferentes sistemas de eixos coordenados.

Escrevemos o tensor cartesiano de segunda ordem como a soma de tensores de ordens zero, um e dois, que transformam-se, respectivamente, como os harmônicos esféricos de mesma ordens.

$$T_{ij} = U_i V_j = \frac{U \circ V}{3} \delta_{ij} + \frac{(U_i V_j - U_j V_i)}{2} + \left(\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{U \circ V}{3} \delta_{ij} \right) \quad (\text{AI.3})$$

Onde o termo $\frac{U \circ V}{3} \delta_{ij}$ é um tensor de ordem zero, com apenas uma componente escalar e o termo $\frac{(U_i V_j - U_j V_i)}{2}$ é um tensor de primeira ordem, assimétrico e com três componentes e o

termo $\frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{U \cdot V}{3} \delta_{ij}$ é um tensor de segunda ordem, simétrico e com cinco componentes.

Podemos construir um tensor (seja ele, esférico ou cartesiano) de ordem j a partir de dois tensores de ordens j_1 e j_2 , desde que seja satisfeita a regra do triângulo^[4] $|j_1 + j_2| \geq j \geq |j_1 - j_2|$ e, também que os números quânticos m_i somam-se algebricamente: $m = m_1 + m_2$. Assim um tensor de ordem j é dado por:

$$T_{ij} = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1) U_{j_1, m_1} V_{j_2, m - m_1} \quad (\text{AI.4})$$

Lembrando que os Coeficientes de Clebsch-Gordan $C(j_1 j_2 j; m_1, m - m_1)$ são os elementos da matriz de transformação da base $|m\rangle$ para a base $\langle m_1 m_2|$, que também são representados por $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle$.

Pela regra do triângulo, verificamos a possibilidade de construirmos um invariante, isto é, $j = 0$ para $j_1 = j_2$:

$$T_{00} = \sum_{m_1} C(j_1 j_1 0; m_1, -m_1) U_{j_1, m_1} V_{j_1, -m_1} \quad (\text{AI.5})$$

cujo valor para o coeficiente de Clebsch-Gordan com $j = 0$ e $m = 0$ é $C(j_1 j_1 0; m_1, -m_1) = (-1)^{j_1 - m_1} (2j_1 + 1)^{\frac{1}{2}}$. Sendo a soma dada por m_1 , podemos acrescentar a dependência com j_1 ao termo T_{00} , resultando em um invariante que passa a depender de j_1 ^[7]

$$\mathfrak{T}_j = \sum_m (-1)^m U_{j, m} V_{j, -m} \quad (\text{AI.6})$$

onde apenas trocamos os índices para não sobrecarregar a notação.

Para construirmos um tensor esférico, lembremos que Decompomos um tensor em termos de suas componentes, onde cada uma delas transformam-se de acordo com harmônicos esféricos para os respectivos j , assim, expressamos um tensor esférico de primeira ordem em termos de suas componentes cartesianas na seguinte forma:

$$\bar{\bar{T}}_{1m} = \hat{e}_{1m} (T_x \hat{x} + T_y \hat{y} + T_z \hat{z}) \quad (\text{AI.7})$$

sendo os harmônicos esféricos de primeira ordem dados por

$$\begin{aligned}\hat{e}_{10} &= \hat{e}_z \\ \hat{e}_{1\pm 1} &= \mp \frac{(\hat{e}_x \mp i\hat{e}_y)}{\sqrt{2}} = \frac{\hat{e}_{\pm}}{\sqrt{2}}\end{aligned}\quad (\text{AI.8})$$

Os tensores esféricos de primeira ordem passam a ser expressos como:

$$\begin{aligned}T_{10} &= T_z \\ T_{1\pm 1} &= \mp \frac{(T_x - iT_y)}{\sqrt{2}}\end{aligned}\quad (\text{AI.9})$$

Para construirmos os tensores de segunda ordem escolhemos $j_1 = j_2 = 1$ que leva à $j = 2$ e substituímos esses valores na Eq. (AI.4):

$$T_{jm} = \sum_{m_1} C(11j; m_1, m - m_1) U_{1,m_1} V_{1,m-m_1} \quad (\text{AI.10})$$

Construímos, desta forma, as nove componentes dos tensores esféricos de segunda ordem em termos de tensores esféricos de primeira ordem ^[7]

$$T_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{-1}V_1 - U_0V_0 + U_1V_{-1}) \quad (\text{AI.11})$$

$$T_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{-1}V_0 + U_0V_{-1}) \quad (\text{AI.12})$$

$$T_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{-1}V_1 + U_1V_{-1}) \quad (\text{AI.13})$$

$$T_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_0V_1 + U_1V_0) \quad (\text{AI.14})$$

$$T_{2,-2} = U_{-1}V_{-1} \quad (\text{AI.15})$$

$$T_{2,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{-1}V_0 + U_0V_{-1}) \quad (\text{AI.16})$$

$$T_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{-1}V_1 + 2U_0V_0 + U_1V_{-1}) \quad (\text{AI.17})$$

$$T_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_0V_1 + U_1V_0) \quad (\text{AI.18})$$

$$T_{2,2} = U_1V_1 \quad (\text{AI.19})$$

Podemos também representar os tensores esféricos de segunda ordem em termos das coordenadas cartesianas, utilizamos a Eq. (AI.9) para cada tensor U e V:

$$T_{00} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}) \quad (\text{AI.20})$$

$$T_{10} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(T_{xy} - T_{yx}) \quad (\text{AI.21})$$

$$T_{1\pm 1} = -\frac{1}{2}[T_{zx} - T_{xz} \pm (T_{zy} - T_{yz})] \quad (\text{AI.22})$$

$$T_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}}[3T_{zz} - (T_{xx} + T_{yy} + T_{zz})] \quad (\text{AI.23})$$

$$T_{2,\pm 1} = \mp \frac{1}{2}[T_{xz} + T_{zx} \pm i(T_{yz} + T_{zy})] \quad (\text{AI.24})$$

$$T_{2,\pm 2} = \frac{1}{2}[T_{xx} - T_{yy} \pm i(T_{xy} + T_{yx})] \quad (\text{AI.25})$$

A seguir temos as bases dos tensores irredutíveis $T_{l,m}^\lambda$ para as anisotropias estudadas neste texto:

Tab. AI.1: Bases Irredutíveis $T_{l,0}^\lambda$

Interação	$T_{0,0}^\lambda$	$T_{2,0}^\lambda$
Dipolar Magnética	$\vec{I} \cdot \vec{J}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}[3I_z J_z - \vec{I} \cdot \vec{J}]$
Deslocamento Químico	$I_z B_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}} I_z B_0$
Quadrupolar Elétrica	$(\vec{I})^2$	$\frac{1}{\sqrt{6}}[3(I_z)^2 - (\vec{I})^2]$

Tab. AI.2: Matriz de Rotação de Wigner $D_{m',0}^2(\alpha, \beta, \gamma)$.

$\downarrow m', m \rightarrow$	2	1	0	-1	-2
0	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta \cdot e^{2i\gamma}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta \cdot e^{i\gamma}$	$\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta \cdot e^{-i\gamma}$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta \cdot e^{-2i\gamma}$

Referências do Capítulo 2:

- [1] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids*, USA, Academic Press, Inc, 1976.
- [2] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetic*, England, Oxford University Press, 1986.
- [3] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [4] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [5] J.C.Checon de Freitas, Dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP, (1994)
- [6] Vidoto, A.E., Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, (1995)
- [7] Mehring, M. *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Germany, Springer-Verlag, (1982)
- [8] Rose, M.E., *Elementary Theory and Quantum Mechanics*, USA, McGraw-Hill (1957)

CAPÍTULO 3

Espectros de RMN e Relaxação Nuclear

3.1 Efeito Zeeman

Quando se coloca um núcleo atômico na presença de um campo magnético $\vec{H}_0$, dois processos simultâneos ocorrem. Os núcleos precessam em torno da direção do campo magnético $\vec{H}_0$ com a frequência de precessão de Larmor, $\gamma\vec{H}_0$. Outro processo que ocorre é o alinhamento de parte dos spins na direção do campo magnético $\vec{H}_0$, (baixa energia) e outros na direção contrária ao sentido de $\vec{H}_0$, (alta energia). Considerando a direção z como sendo a direção da aplicação do campo magnético $\vec{H}_0$ ($\vec{H}_0 = \vec{H}_{0z}$), a Hamiltoniana total para este sistema não perturbado é dada somente pela interação Zeeman ^[1]

$$H = H_z \quad (3.1)$$

cujos autovalores, calculados em um sistema que diagonaliza H_z , isto é, no sistema de laboratório (SLAB), são dados por:

$$E_m^{(0)} = -\gamma \hbar H_0 m \quad (3.2)$$

onde, $m = -I, \dots, +I$, e sendo a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$, podemos escrever:

$$E_m^{(0)} = -\hbar \omega_0 m \quad (3.3)$$

Desta última equação vemos, que existem $2I+1$ níveis de energias igualmente espaçados de $\hbar\omega_0$. As transições entre esses níveis podem ser induzidas por um campo de RF transversal à $\vec{H}_0$. A regra de seleção para tais transições são $\Delta m = \pm 1$ de modo que, o espectro de RMN, do sistema não perturbado, mostra uma única linha posicionada em ω_0 , composta por $2I$ componentes superpostas. Os níveis de energia para esse sistema, bem como o espectro formado, são vistos na Fig. 3.1.

Fig. 3.1: (a) Níveis de energia Zeeman sem perturbação.

(b) Posição da linha espectral correspondente às 2I transições ω_0

A razão entre o número de núcleos N populando o estado de alta energia E_- e os núcleos populando o estado de baixa energia E_+ é dada pela distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(\Delta E / kT) \quad (3.4)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A população de baixa energia é maior que a de alta energia enquanto o sistema de spins estiver sob campo magnético. O número “líquido” de spins na direção do campo é que possibilita a detecção de um sinal de RMN.^[2,3]

3.2 Espectros produzidos pela Interação Dipolar Magnética.

A expressão para a Hamiltoniana Dipolar Magnética entre dois núcleos 1 e 2 é dada por:

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^5} I_1 \cdot D \cdot I_2 \quad (3.4)$$

que no SEPs, é expressa em termos do alfabeto dipolar. Considerando o caso de dois núcleos distintos, tomando o termo secular ficamos, então, com a seguinte expressão para a Hamiltoniana Dipolar:

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^5} (3 \cos^2 \theta - 1) I_{1z} I_{2z} \quad (3.5)$$

Para determinarmos o efeito dessa interação, consideramos a Hamiltoniana:

$$H = H_Z + H_D \quad (3.6)$$

$$H = -\hbar H_0 \left(\gamma_1 I_{1z} + \gamma_2 I_{2z} - \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} I_{2z} \right) \quad (3.7)$$

Verificamos que, o efeito dessa interação causa um dubleto na frequência de ressonância, tanto do núcleo 1, quanto do núcleo 2, devido aos possíveis valores assumidos por I_{1z} e I_{2z} ($I_z = \pm 1/2$). E, $\gamma_1 H_0 = \omega_1$ e $\gamma_2 H_0 = \omega_2$, são as frequências de ressonâncias individuais de cada núcleo. Utilizaremos a representação, $|+\rangle$ e $|-\rangle$, para um sistema de dois níveis em que $I_z = 1/2$ e $I_z = -1/2$, respectivamente.

Os autovalores não perturbados para um sistema de dois níveis são dados por ^[1]

$$E_{++}^{(0)} = |++\rangle = -\frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2) \quad (3.8)$$

$$E_{+-}^{(0)} = |+-\rangle = -\frac{\hbar}{2}(\omega_1 - \omega_2) \quad (3.9)$$

$$E_{-+}^{(0)} = |-+\rangle = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 - \omega_2) \quad (3.10)$$

$$E_{--}^{(0)} = |--\rangle = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2) \quad (3.11)$$

Como estamos tratando o caso da interação Dipolar Magnética Heteronuclear, os níveis de energia são não degenerados, o que nos permite calcular a perturbação até primeira ordem, sendo as correções dadas por:

$$E_{m_1 m_2}^{(1)} = \langle m_1 m_2 | H_D | m_1 m_2 \rangle \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} E_{++}^{(1)} &= +\hbar\Omega & E_{+-}^{(1)} &= -\hbar\Omega \\ E_{-+}^{(1)} &= -\hbar\Omega & E_{--}^{(1)} &= +\hbar\Omega \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde, $\Omega = \frac{\hbar\mu_0\gamma_1\gamma_2}{16r_{12}^3}(1 - 3\cos^2\theta)$. Os níveis de energia para esse sistema são apresentados na Fig. 3.2.

Fig. 3.2 (a) Níveis de energia para um sistema de dois núcleos com spin 1/2; (b) Níveis de energia considerando a interação Dipolar Magnética.

As transições permitidas para os níveis com a perturbação da interação Dipolar Magnética torna-se $\omega_1^{(1)} = \omega_1^{(0)} \pm 2\Omega$ e $\omega_2^{(1)} = \omega_2^{(0)} \pm 2\Omega$. Quando estamos tomando somente a contribuição da componente I_z apenas aparecerá o dubleto, Fig. 3.3

Fig 3.3: (a) Posição das linhas espectrais para o caso do sistema sem perturbação; (b) Posição das linhas na presença da interação Dipolar Magnética. Surgimento do dubleto para cada uma das frequências

Para determinarmos o espectro característico da interação dipolar magnética, procedemos de forma análoga à interação de deslocamento químico, sendo a dependência orientacional da posição das linhas dada por:

$$\omega_1^{(1)} = \pm 2\Omega \qquad \omega_2^{(1)} = \pm 2\Omega \qquad (3.14)$$

Tomando-se apenas um núcleo, pois a situação é semelhante para o outro, cada uma das frequências fornecerá um espectro semelhante ao obtido para interações axialmente simétricas. Assim, o espectro total é constituído pela sobreposição dos espectros nos estados $m_I = 1/2$ e $m_I = -1/2$, apresentados na Fig. 3.4:

Fig 3.4: Espectro de pó proveniente da interação Dipolar Magnética. Estão indicados valores de θ para um dos subespectros.

Na Fig. 3.4, foi indicada a constante de acoplamento dipolar R , onde num sistema heteronuclear a separação R é igual a 4Ω , e está diretamente relacionada ao vetor internuclear, de forma que é possível a sua determinação. Porém, na maioria dos casos, não temos um valor constante desse vetor, e não é possível determinarmos o espectro dipolar como mostrado acima; o que observamos, na prática, é uma superposição dos diversos espectros de pó.

3.3 Espectros produzidos pela Interação de Deslocamento Químico

Para determinarmos o efeito dessa interação, consideramos a Hamiltoniana

$$H = H_Z + H_{DQ} \quad (3.15)$$

somente o termo $\sigma_{zz} I_z$ provocará perturbação em H_Z , devido à sua orientação na direção do campo externo $\vec{H}_0$, e verifica-se também que o efeito das demais componentes desprezadas é de segunda ordem. A Hamiltoniana total torna-se:

$$H_{DQ} = -\omega_0 \hbar (1 - \sigma_{zz}) I_z \quad (3.16)$$

Esta equação nos mostra que o efeito da interação de Deslocamento Químico é simplesmente deslocar a frequência de ressonância de um valor ω_0 para $(1 - \sigma_{zz})\omega_0$. Podemos mostrar esse deslocamento determinando-se os níveis de energia e as frequências de transições

permitidas. Aqui também consideraremos um sistema de dois níveis, representados por $|+\rangle$ e $|-\rangle$, para os casos $I_z=1/2$ e $I_z=-1/2$, respectivamente.

Os autovalores para o Hamiltoniano perturbado calculados em primeira ordem são dados por ^[1]

$$E_+^{(1)} = -\frac{1}{2} \omega_0 \hbar (1 - \sigma_{zz}) \quad (3.17)$$

$$E_-^{(1)} = \frac{1}{2} \omega_0 \hbar (1 - \sigma_{zz}) \quad (3.18)$$

Os níveis de energia para o Hamiltoniano não perturbado, e com a perturbação da interação de Deslocamento Químico estão apresentados na Fig. 3.5, onde consideramos σ_{zz} para uma situação particular de θ e φ constantes.

Fig. 3.5 (a) Níveis de energias para o sistema não perturbado $H = H_z$, (b) Níveis de energia considerando a interação de Deslocamento Químico. Observamos apenas um deslocamento na frequência de ressonância de ω_0 para $(1 - \sigma_{zz})\omega_0$.

Como vimos em discussões anteriores, o valor de σ_{zz} depende da orientação da nuvem eletrônica com relação ao campo externo. Assim, uma maneira de verificar essa dependência geométrica é escrever σ_{zz} em termos de suas componentes no SEPs, onde σ_{zz} é dado por:

$$\sigma_{zz} = \sigma_{iso} + \delta \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right] \quad (3.19)$$

dessa forma, a dependência orientacional da frequência de ressonância será dada por:

$$\omega^{sec} = \omega_0 \left\{ \sigma_{iso} + \delta \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right] \right\} \quad (3.20)$$

cujos espectros estão ilustrados nas Fig. 3.6 (a) e Fig. 3.6 (b) para os casos em que $\eta=0$ e $\eta \neq 0$, respectivamente.

Fig. 3.6: Forma de linha do tensor de deslocamento químico

(a) Deslocamento Anisotrópico Assimétrico, $\eta \neq 0$

(b) Deslocamento Anisotrópico Axialmente Simétrico., $\eta = 0$

3.4 Espectros produzidos pela Interação Quadrupolar Elétrica

Núcleos atômicos com número quântico de spin maior ou igual a 1, $I \geq 1$, possuem uma distribuição de carga assimétrica e, portanto possuem um momento de quadrupolo eQ.

Consideremos a Hamiltoniana total correspondente à soma das interações Zeeman e Quadrupolar

$$H = H_Z + H_Q \quad (3.21)$$

onde trataremos a perturbação até segunda ordem. Estudaremos apenas o caso de simetria axial $\eta = 0$. O caso do tensor assimétrico $\eta \neq 0$ pode ser encontrado nas referências^[4,5,7].

A Hamiltoniana Quadrupolar é dada por:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3I_z^2 - I^2) + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta [I_z (I_+ + I_-) + (I_+ + I_-) I_z] + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (3.22)$$

Correção de primeira ordem: Para as correções dos níveis de energia em primeira ordem, dada por $E_m^{(1)} = \langle m | H_Q | m \rangle$, só teremos contribuições dos termos proporcionais a I_z e I^2 da Eq (3.22), tornando-se:

$$E_m^{(1)} = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)} \frac{1}{4} (3\cos^2 \theta - 1) [m^2 - I(I+1)] \quad (3.23)$$

Introduzindo as seguintes definições:

$$\mu = \cos \theta \quad \omega_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar} \quad a = I(I+1) \quad (3.24)$$

onde ω_Q é um parâmetro com dimensão de frequência que pode ser utilizado para medir a magnitude da interação quadrupolar. Este parâmetro ω_Q é chamado constante de acoplamento quadrupolar. Em termos desse novos parâmetros a Eq (3.23) torna-se:

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{4} \hbar \omega_Q (3\mu^2 - 1) \left(m^2 - \frac{1}{3} a \right) \quad (3.25)$$

E as transições permitidas são dadas por:

$$\omega_m^{(1)} = -\omega_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \frac{3\mu^2 - 1}{2} \quad (3.26)$$

Notemos que, sempre que I for semi-inteiro, a frequência de transição central ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) não será afetada, em primeira ordem, pela interação Quadrupolar Elétrica, daí o fato de considerarmos também a correção de segunda ordem.

Correção de segunda ordem: Para a correção de segunda ordem, dada por

$$E_m^{(2)} = \sum_{m' \neq m} \frac{|\langle m' | H_Q | m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}} \quad (3.27)$$

teremos contribuições somente dos operadores $I_{\pm}$ e $I_{\pm}^2$ de (3.22). E as correções das energias serão dados por:

$$E_m^{(2)} = -\hbar m \left(\frac{\omega_Q^2}{12\omega_0} \right) \left[\frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (8m^2 - 4a + 1) + \frac{3}{8} (1 - \mu^2) (-2m^2 + 2a - 1) \right] \quad (3.28)$$

e para a frequência tornam-se:

$$\omega_m^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{12\omega_0} \left[\frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (24m(m-1) - 4a + 9) + \right. \\ \left. - \frac{3}{8} (1 - \mu^2) (6m(m-1) - 2a + 3) \right] \quad (3.29)$$

Considerando-se o caso para o spin 3/2, observamos na Fig.3.7, a perturbação causada pela Interação Quadrupolar, em primeira e segunda ordens. Em primeira ordem, o resultado é o aparecimento do tripleto, constituído de uma linha central em ω_0 (não afetada pela perturbação) e de duas linhas satélites dispostas simetricamente em torno da central. Em segunda ordem, é mostrado o efeito de perturbação deslocando a frequência de transição central em relação a ω_0 .

Fig. 3.7 Efeito de perturbação sobre os níveis Zeeman no caso de $I=3/2$ (esquerda), em primeira ordem (centro) e em segunda ordem para a transição central (direita). Na parte inferior temos as posições das linhas de ressonância [7,8].

Para esse valor de spin, as dependências orientacionais das frequências de transição, calculadas pela Eq (3.26) que correspondem as correções até primeira ordem, são dadas por:

$$\begin{aligned}\omega_A &= \omega_0 - (\omega_Q / 2)(3 \cos^2 \theta - 1) \\ \omega_B &= \omega_0 \\ \omega_C &= \omega_0 + (\omega_Q / 2)(3 \cos^2 \theta - 1)\end{aligned}\quad (3.30)$$

Vamos utilizar a frequência ω_C para determinarmos a expressão para o espectro de pó, pois as linhas ω_C e ω_A são simétricas com relação a ω_0 . Procedendo como nas interações anteriores, encontramos:

$$I(\omega) = \frac{1}{\omega_Q \sqrt{3}} \left(1 + \frac{2(\omega - \omega_0)}{\omega_Q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

para $\frac{\omega_0 - \omega_Q}{2} < \omega \leq \omega_0 + \omega_Q$. A forma para o espectro de pó está ilustrada na Fig. 3.8.

Fig. 3.8 Espectro de pó real quadrupolar elétrica, para $I=3/2$, as frequências estão em função de $\chi=2\omega_Q$ e a frequência zero corresponde a ω_0 [6]

3.5 Relaxação Nuclear

Os mecanismos de relaxação longitudinal e transversal são responsáveis pela forma dos espectros de RMN. Após a aplicação de um pulso de RF de $\pi/2$ a magnetização encontra-se em um estado de não equilíbrio onde a componente longitudinal z é nula e a componente transversal é igual a magnetização de equilíbrio. Para o sistema de spins retornar ao equilíbrio devem ocorrer dois processos distintos e simultâneos de relaxação. Um que elimina a magnetização transversal, denominado processo de relaxação transversal, e outro que recupera a magnetização

de equilíbrio ao longo da direção z , denominado relaxação longitudinal. Estes dois processos de relaxação ocorrem devido à presença de outros campos magnéticos que variam a amplitude em função do tempo e da posição.

3.5.1 Relaxação Transversal

A relaxação transversal é o retorno da magnetização $\vec{M}_{xy}$ ao seu valor de equilíbrio, ou seja, $\vec{M}_{xy}=0$. Este processo de relaxação da magnetização transversal $\vec{M}_{xy}(t) = TF(F(\omega))$, onde TF é a transformada de Fourier, é em amostras líquidas, exponencial e caracterizado por uma constante de tempo denominada T_2 . A origem do mecanismo de relaxação transversal reside no fato de não haver uma única frequência de Larmor para spins de mesma espécie, ou seja, ocorrem flutuações na intensidade do campo magnético em pontos diferentes da amostra. Deste modo, o campo magnético na direção z varia ao longo da amostra induzindo variações nas frequências de Larmor. Por isso, a magnetização transversal, produzida imediatamente após um pulso de RF, será constituída por várias magnetizações, $\vec{M}_i$, que irão precessionar com as frequências de Larmor diferentes no plano transversal, promovendo o espalhamento dos spins até a extinção completa da magnetização, Fig. 3.9.

Fig. 3.9: Evolução da magnetização M_{xy} no plano transversal.^[3]

Quanto mais ampla for a gama de frequências diferentes no sítio nuclear, mais eficiente será o processo de relaxação transversal e, portanto, mais rapidamente a magnetização se anulará. O sinal de RMN, chamado FID (*Free Induction Decay* - decaimento livre de indução) deverá tender a zero depois de um tempo característico, denominado Tempo de Relaxação Transversal, T_2 . No estado líquido, os spins apresentam mobilidade suficiente para ter seus campos magnéticos promediados a zero durante o experimento de RMN, fazendo com que T_2 seja bastante longo e a linha espectral bem estreita. Já os líquidos viscosos apresentam T_2 menor e os sólidos apresentam T_2 ainda menores. O decaimento do sinal FID, em amostras líquidas, é da forma exponencial decrescente

$$M_y(t) = M_{xy} \cos \omega_0 t \exp(-t / T_2) \quad (3.31)$$

A largura de linha de um espectro de RMN é proporcional ao inverso de T_2 , ou seja, $\Delta\omega = 1 / \pi T_2$ e está relacionada com a mobilidade dos núcleos magnéticos no interior da amostra.

3.5.2 Relaxação Longitudinal

A relaxação longitudinal é o retorno da magnetização longitudinal $\bar{M}_z$, para o seu valor de equilíbrio $\bar{M}_z = \bar{M}_0$, após uma perturbação (pulso de RF), Fig. 3.10a. O retorno de $\bar{M}_z$, após a aplicação do pulso de RF, ocorre exclusivamente devido aos campos magnéticos e gradientes de campo elétrico flutuantes produzidos pelo movimento relativo entre os núcleos em observação e a rede, visto que a probabilidade de transição é praticamente nula nestes sistemas.

A frequência de flutuações dos campos locais dependerão da mobilidade do sistema e do estado físico da amostra, ambos dependentes da temperatura do material. Para que a probabilidade de transição entre os níveis de energia seja máxima, ou para que o processo de relaxação seja o mais eficiente possível, a frequência de flutuação do campo local deve ser da ordem da frequência de Larmor do núcleo em estudo. Outro fator que determinará a eficiência do processo de relaxação longitudinal, ou spin-rede^[8], será a intensidade do acoplamento entre o spin observado e a rede.

Como o parâmetro operacional utilizado para alterar o intervalo de frequências de flutuação dos campos locais, certamente haverá uma temperatura particular onde o processo de relaxação apresentará sua máxima eficiência. Normalmente, para temperaturas diferentes desta, ocorrerá um aumento significativo nos valores de T_1 .

Fig. 3.10: (a) Relaxação Longitudinal (b) Variação temporal de M_z , após um pulso π .^[3]

A evolução temporal da magnetização $\vec{M}_z(t)$ até atingir seu estado de equilíbrio é da forma exponencial

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1)) \quad (3.31)$$

onde o parâmetro T_1 é o tempo de relaxação longitudinal. O tempo necessário para que a magnetização retorne a 99% do seu valor de equilíbrio é da ordem de $5T_1$, Fig.3.10b. Quando $t=T_1$ a magnetização atingiu apenas 63% de seu valor de equilíbrio. No caso de líquidos de baixa viscosidade, os tempos de relaxação transversal são tão longos que antes da magnetização se espalhar no plano transversal, ela já retornou à direção z . Neste caso particular, $T_1=T_2$. A relaxação longitudinal envolve apenas variação de fluxo de campo magnético perpendicular ao eixo da bobina de detecção do sinal de RMN, por isso não pode ser medida diretamente.

3.5.2.1 Medida de T_1 : Inversão-Recuperação

O método mais utilizado para medir T_1 é o da inversão-recuperação que consiste em aplicar em aplicar a sequência de pulsos $\pi - \tau - \pi/2 - T_r$, Fig. 3.11. O pulso π inverte a magnetização $\vec{M}_z$ e, durante o intervalo de tempo τ , evolui segundo o processo de relaxação longitudinal. Como este processo ocorre no eixo perpendicular ao eixo de detecção da bobina, aplica-se um pulso de $\pi/2$ para levar a magnetização para o eixo transversal. Imediatamente após o pulso $\pi/2$, surge um FID cuja amplitude é diretamente proporcional ao valor da magnetização

z no instante τ . Variando-se o valor de τ , pode-se obter a evolução temporal da magnetização longitudinal e, conseqüentemente, o valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1 .

Fig. 3.11: Medida de T_1 : Inversão - Recuperação.

A medida de T_1 por inversão-recuperação é feita com a aquisição de uma coleção de sinais de RMN, FID, acumulados com tempos de recuperação τ diferentes. Obtemos um curva da evolução temporal da magnetização $\bar{M}_z$ em função dos tempos de recuperação τ , do tipo apresentada na Fig. 3.10b.

Referências do Capítulo 3

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F Laloe, *Quantum Mechanics*, Vol I e II, USA, Oxford University Press, 1988.
- [2] Giotto, M.V.; Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, (1993)
- [3] Vidoto, E.A, Dissertação de Mestrado- IFSC-USP, (1995)
- [4] J. C. Checon de Freitas, *Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas*, dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP, 1994.
- [5] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [6] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [7] M. H. Cohen and F. Reif, *Nuclear Quadrupole Effect in Solids*, Solid State Physics, 5, 322, 1957.
- [8] Zucchi, M.R.; Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, (1997).

CAPÍTULO 4

Polímeros Condutores

4.1 Polímeros Condutores Iônicos

4.1.1 Introdução

Iônica forma uma nova e interdisciplinar ciência que envolve o fenômeno de transporte de íons em sólidos e propriedades resultantes da mobilidade iônica. Esta ciência está centrada nos eletrólitos sólidos que conduzem corrente elétrica exclusivamente através da migração iônica. O termo Iônica do Estado Sólido, em inglês: “Solid State Ionics”, foi criado originalmente por Takehiko Takahashi, Professor Emérito da Universidade de Nagoya - Japão, há mais de trinta anos como o campo da ciência envolvendo todos os tipos de fenômenos iônicos em sólidos^[1].

A condução elétrica é o fenômeno observado quando partículas carregadas são transportadas pela aplicação de um campo elétrico. Todos os metais exibem boa condutividade elétrica, a qual se deve ao fluxo de elétrons. Eletrólitos em solução, tal como o NaCl em solução aquosa e o ácido sulfúrico diluído, também conduzem uma significativa corrente elétrica. Nestes casos a corrente elétrica não se deve aos elétrons, mas ao fluxo de íons gerados na dissociação dos eletrólitos. Em contraste, muitos sólidos além dos metais, tais como vidros, porcelanas, etc. são geralmente isolantes que conduzem uma pequena, senão, nenhuma corrente elétrica. Os mais recentes desenvolvimentos de Iônica do Estado Sólido estão baseados no progresso das teorias de transporte iônico em sólidos, estudos sistemáticos na correlação entre estruturas e transporte em condutores iônicos, suas propriedades químicas e físicas, na eletroquímica da condutividade iônica, na ciência de compósitos e intercalados, bem como suas aplicações tais como: baterias de estado sólido, elementos com funções eletroquímicas, sensores, dispositivos em aplicações com laser e opto-eletrônicas.

Há uma classe de substâncias sólidas chamadas Eletrólitos Sólidos que podem conduzir corrente elétrica via movimento iônico. A condução iônica é notadamente diferente da condução eletrônica porque a condução de cargas elétricas, nos sólidos iônicos, é acompanhada de um transporte de massa. Por isso é possível correlacionar as variações do estado químico diretamente com o fenômeno elétrico (movimento iônico) usando condutores iônicos. Os condutores iônicos envolvem materiais de diferentes morfologias: Cristais Simples, Macromoléculas Orgânicas,

Sistemas Vitreos, Compósitos, Sistemas Intercalados e até mesmo filmes finos amorfos. Tal diversidade de materiais é também uma importante característica dos condutores iônicos^[2].

Os condutores iônicos são divididos em duas grandes classes:

Condutores Catiônicos: Esta classe de condutores sólidos apresentam alta condutividade (10^{-4} S/cm); ela é constituída, principalmente, de condutores de íons metálicos monovalentes (Li^+ , Na^+ e K^+) incluindo condutores protônicos (H^+) e de alguns condutores catiônicos de metais de transição (Ag^+ , Cu^+) entre outros.

Condutores Aniônicos: Já esta classe de condutores sólidos que apresentam alta condutividade é constituída por condutores iônicos cloretos, fluoretos e por óxidos. Como fluoretos, há três tipos com estrutura cristalina: Fluorita, Tysonita e Tipo YF_3 . Os estudos mais recentes de condutores aniônicos têm se concentrado nos condutores iônicos óxidos por causa de suas aplicações como eletrólitos de oxigênio e em sensores de íons óxidos. A condução iônica em óxidos, tal como a zircônia ZrO_2 em solução contendo o dopante Y_2O_3 a 9%, por exemplo, é da ordem de 10^{-2} S/cm. Neste caso a condutividade iônica em óxidos ocorre pelo movimento do íon óxido via vacâncias, ou seja, devido à migração das vacâncias do íon óxido produzida pela substituição do Zr^{4+} (tetraivalente) pelo Y^{3+} (trivalente).

4.1.2 Eletrólitos Sólidos Poliméricos

Recentemente, uma nova família de condutores iônicos passou a ser estudada, os chamados polímeros condutores iônicos ou complexos poliméricos. Wright, P.V.^[3] em 1975, identificou alta condutividade catiônica, contrariamente à condução aniônica, em complexos formados entre sais alcalinos, tais como LiCF_3SO_3 e NaSCN , e polímeros, dando início aos estudos sistemáticos destes complexos desenvolvido por Michel B. Armand^[4].

4.1.3 Complexos Poliméricos Condutores via Íon Lítio

Os eletrólitos poliméricos condutores via íon lítio são formados pela dissociação de sais de lítio, em apropriados polímeros de alto peso molecular. Estes *Eletrólitos Poliméricos* são *Polímeros Solvatantes*, isto é, a macromolécula atua como solvente para o sal de lítio, o qual torna-se parcialmente dissociado.

Em geral, para se conseguir a dissolução de eletrólitos em um polímero é necessária a existência de interação entre as cadeias poliméricas e o eletrólito. A interação é facilitada pela presença, na cadeia macromolecular, de átomos doadores de elétrons que possam coordenar com cátions (Li^+ , Na^+ , K^+) do sal através de reação ácido-base de Lewis^[5]. Na teoria de Lewis, a basicidade é definida pela capacidade de um elemento molecular ceder um par eletrônico. Já um

ácido, contrariamente, possui orbitais vazios susceptíveis de aceitarem um par eletrônico. Alguns pares (ácidos e bases) que, sob interação, conferem um caráter iônico à ligação^[6], estão na Tabela 1. Estas interações devem ser suficientes para superar não só a energia de rede do sal, mas também a perda em entropia conformacional, quando a cadeia polimérica se reorienta para formar uma estrutura mais ordenada quando complexada com o íon. Portanto, a obtenção de polímeros eletrólitos segue o mesmo princípio básico: O sal é dissolvido em uma matriz polimérica solvatante através da interação direta do cátion e o par de elétrons de um heteroátomo, geralmente oxigênio ou nitrogênio, produzindo sistemas condutores.

Tab 1: Espécies de ácidos e bases que formam compostos com ligação iônica.

Ácidos	Bases
BF ₃	F ⁻ , OH ⁻ , ClO ₄ ⁻
Li ⁺ , H ⁺ , AlCl ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , CO ₃ ²⁻
Na ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺	NO ₃ ⁻

O poder solvatante da matriz polimérica é determinado pelo grau de intercalação do Li⁺, porém a principal dificuldade é obter um adequado equilíbrio das interações do par Íon Li⁺-Polímero, que deve ser forte o suficiente para manter o sal em solução (dissociado) e ainda fraco o suficiente para permitir o movimento do Li⁺ na cadeia polimérica^[5,7,8]. Na Fig.4.1 está representado o possível movimento do íon Li⁺ no polímero Poli(etileno)óxido (PEO), na fase amorfa, caracterizando o transporte iônico.

Fig. 4.1: Esquema do Transporte iônico numa cadeia de um poliéter: PEO
O Li⁺ é transportado pelo movimento local da cadeia polimérica.

As cadeias de polióxidos de etileno (PEO) possuem uma conformação helicoidal tendo oxigênios alinhados em uma cavidade correspondendo a uma distância favorável às interações Íon

Li^+ - Oxigênio. Polímeros Eletrólitos baseados no PEO são exemplos típicos, cujo grau de intercalação do Lítio na matriz polimérica, $(\text{PEO})_n \text{LiX}$, é avaliado pela razão $n = [\text{O}]/[\text{Li}]$, onde X é o ânion (ClO_4^- , CF_3SO_3^- , SCN^- , BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^-).

Pequenos segmentos da cadeia polimérica movimentam-se em escala de tempo muito curta, acoplados ao movimento do íon Li^+ , para serem responsáveis pela condutividade iônica. Por isso as “barreiras” para a rotação de ligações devem ser pequenas, isto é, as regiões amorfas nos polímeros são as que contribuem para a alta condutividade iônica, o que pode ser confirmado por estudos de RMN^[9,10,11]. No aquecimento, a região amorfa do polímero torna-se elastomérica em torno da temperatura de transição vítrea, T_g , sendo que acima da T_g , ligações podem ser quebradas pela energia térmica, assim que um seguimento da cadeia possa mover-se dentro do volume livre da vizinhança. Portanto um valor baixo para a temperatura de transição vítrea é desejável. Contudo baixa T_g implica em um aumento da cristalinidade. Os polímeros com baixa T_g demonstram, usualmente, propriedades mecânicas muito pobres que limitam a obtenção de filmes. Os exemplos típicos de polímeros solvatantes para formar eletrólitos poliméricos condutores com íon Li^+ , são aqueles poliéters, tais como: (PEO) polióxido(etileno) $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$, polióxido(propileno)(PPO) $(\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-\text{O})_n$, diesterato de poli(etilenoglicol)(PEGD), $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{COC}_{17}\text{H}_{35})$, poli (etilenoglicol) (PEG) $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, poliaminas, poliésteres, entre outros. Os diagramas de fase do PEO- LiX apresentam uma forma complexa com a coexistência de duas ou mais fases, Fig. 4.2.

Fig. 4.2: Exemplos de diagramas de fase em sistemas do tipo PEO- LiX ($\text{X}=\text{ClO}_4^-$, CF_3SO_3^-). Região c é fase cristalina e região a é fase amorfa.

A temperatura ambiente, três fases coexistem, a cristalina pura de PEO, uma fase semi-cristalina com o sal complexado e outra amorfa. A temperaturas maiores, em torno de 65 °C, o PEO cristalino sofre a transição para a fase amorfa. É a temperaturas mais altas que a condutividade dos eletrólitos poliméricos torna-se significativa. Por exemplo, o polímero (PEO)LiClO₄ apresenta condutividade $\sigma = 10^{-7}$ S/cm à temperatura ambiente, chegando a $\sigma = 10^{-3}$ S/cm a 100 °C. Em geral, os diagramas de fase são construídos com a combinação de diversas técnicas^[18,19]. As medidas das temperaturas de fusão das diferentes concentrações são obtidas pela análise de Calorimetria Diferencial (DSC). Certos pontos dos diagramas são determinados acompanhando visualmente a fusão, com o auxílio de um microscópio ótico de polarização. As composições dos complexos cristalinos são confirmadas por Difração de Raios-X (DRX) e, finalmente, a determinação por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das taxas de cristalinidade, ou seja, a proporção de núcleos na fase cristalina e na fase amorfa, completam a construção destes diagramas.^[20]

4.1.4 Condutividade Iônica

A condutividade de um eletrólito polimérico pode ser expressa da seguinte forma:

$$\sigma(T) = \sum n_i q_i \mu_i \quad (4.1)$$

onde n_i é o numero de portadores de carga do tipo i , q_i é a carga e μ_i a sua mobilidade.

Usualmente, as condutividades estão na faixa de 10^{-3} - 10^{-4} S/cm a 100 °C, caindo para 10^{-6} - 10^{-8} S/cm à temperatura ambiente. Em baixa concentração de sal, os íons juntam-se formando pares iônicos (íon-íon) e a mobilidade dos íons não é afetada pela concentração, pois a densidade de ligações cruzadas é baixa, e portanto, a condutividade será controlada pelo número de portadores de carga. Quando a concentração de sal aumenta, agregados maiores (cátion-polímero) podem se formar, podendo atuar como pontes de ligações cruzadas, Fig 4.3.

Fig. 4.3: Formação de ligações cruzadas via: a) cátion b) íon triplo.

Os mecanismos de condução devem então levar em consideração, tanto os movimentos de "clusters" iônicos carregados, quanto as trocas de cátions e ânions entre pares. As forças eletrostáticas interiônicas têm também um papel significativo na regulação do transporte iônico.

A mobilidade iônica está intimamente relacionada aos modos de relaxação do polímero. Isso pode ser observado através do aumento da temperatura de transição vítrea, T_g , quando a concentração do sal aumenta. Tal fato indica diminuição no movimento de segmentos poliméricos atribuída geralmente à atuação de íons como pontes de ligações cruzadas^[11]. No trabalho de O'Gara^[12], caracterizou-se as interações Íon-Polímero e Íon-Íon através de RMN de Li^6 e C^{13} em sistemas como o $(PEO)_nLiClO_4$.

A maior parte dos sólidos cristalinos apresenta condutividade devido a defeitos pontuais na rede cristalina, cuja dependência do logaritmo da condutividade, $\log \sigma$, em função do inverso da temperatura, $1/T$, é linear, ou seja, um comportamento descrito perfeitamente pela lei clássica de Arrhenius

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (4.2)$$

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

Nos condutores iônicos poliméricos em geral, não se obtém uma variação linear de $\log \sigma$ vs $1/T$. A dependência da condutividade com a temperatura, na fase amorfa destes condutores, é fitada pela equação Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), desenvolvida inicialmente para descrever a viscosidade de materiais fundidos, escrita como

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp(E_a / k(T - T_0)) \quad (4.3)$$

onde A é proporcional ao número efetivo de portadores de carga, k é a constante de Boltzmann, T_0 a temperatura de transição vítrea T_g do sistema e E_a é a energia de ativação. Outras propriedades de transporte e de relaxação também variam como $\exp(E_a / k(T - T_0))$, tais como Difusão, Viscosidade, Constante Dielétrica.

A fórmula empírica VTF pode ser derivada da teoria do volume livre de Cohen e Turnbull^[13] que tem sido utilizada extensamente na discussão da condutividade iônica de eletrólitos poliméricos sólidos. A quantidade de volume livre num polímero amorfo depende da mobilidade segmental da cadeia polimérica, com uma alta mobilidade, tendo um alto volume livre associado. Por exemplo, consideremos uma unidade da cadeia polimérica ocupando o volume V ; este volume consistirá de uma parte do espaço livre, desde que as moléculas estejam vibrando em torno de suas posições de equilíbrio e, conseqüentemente, "expulsarão" outras moléculas de suas posições mais próximas. Com o aumento da temperatura, este volume livre aumenta com o

aumento dos movimentos dos átomos na cadeia polimérica. Acima da temperatura de transição vítrea, T_g , movimentos de grande amplitude de segmentos poliméricos podem promover um grande aumento no volume livre.

Analogamente a Eq.4.4, chamada equação de Williams-Landel-Ferry (WLF), relaciona o processo de relaxação da condutividade com a temperatura T , parametrizada pela temperatura de transição vítrea T_g .

$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (4.4)$$

onde $\sigma(T_g)$ é a condutividade da espécie iônica relevante à temperatura de transição vítrea, C_1 e C_2 são parâmetros constantes para a equação de transporte iônico e $T - T_g$ é o parâmetro que governa ambas observações viscoelásticas e a condutividade. Na Eq (4.4), o valor de T_g é maior que T_0 na Eq.(4.3), usualmente, $T_g - T_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.^[14]

O modelo do volume livre se baseia em quatro hipóteses:

1) A cada unidade estrutural, átomo ou segmento de cadeia é possível associar um volume V . Este volume é limitado pela repulsão das nuvens eletrônicas dos vizinhos próximos definindo o volume de Van Der Waals de cada molécula. Este volume aumenta com a agitação térmica e representa o volume da “cela” dentro da qual está aprisionada a unidade estrutural.

2) Quando este volume atinge e ultrapassa um valor crítico V_c , sendo $V_{\text{livre}} = V - V_c$, é considerado como livre.

3) O deslocamento de um segmento da cadeia, cerca de 10 unidades monoméricas, é possível quando sua “cela” adquire um volume livre superior a V_{livre} .

Outro modelo desenvolvido para descrever o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos, foi o proposto por Adams, Gibbs e Di Marzio^[15,16], chamado modelo da entropia configuracional. Neste modelo, o polímero se comporta como um líquido acima de uma temperatura T_0 , e o transporte iônico ocorre por rearranjos cooperativos no seio desse líquido. Abaixo de T_0 a estrutura está congelada. À temperatura T_0 , o polímero está no estado configuracional fundamental. Conforme a temperatura aumenta, o modelo sugere que há o aumento da densidade de estados configuracionais acompanhado de um aumento de entropia. A Eq.(4.5) mostra probabilidade, $w(T)$, de rearranjos cooperativos que assegura um transporte de matéria

$$w(T) = K \exp[-B / R(T - T_0)] \quad (4.5)$$

onde B é um fator que considera a barreira de energia livre e a entropia configuracional. Esta expressão é análoga às dos modelos VTF e WLF. Na Fig.4.4, estão mostradas as condutividades

em função da temperatura para o sistema $(\text{PPO})_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, onde $n = [\text{O}]/[\text{Li}]$, segundo o modelo VTF, Eq.(4.3), em (a) $[\sigma \text{ vs } 1/T]$ e, analogamente, segundo o modelo WLF, Eq.(4.4), em (b) $[(\ln(A^{-1}\sigma\sqrt{T}))^{-1} \text{ vs } T]$.

Fig. 4.4: Variação da condutividade iônica para $(\text{PPO})_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ com a temperatura.^[4]

Portanto, a mobilidade dos íons provenientes dos sais dissolvidos na matriz polimérica, não ocorre por defeitos na fase cristalina, mas na fase elastômera (amorfa), sendo que o complexo cristalino atua somente como um "reservatório" do sal. Acima da temperatura de transição vítrea, T_g , as moléculas apresentam modos internos de movimentos bastante rápidos, de forma que as rotações dos ligantes produzem movimentos segmentários nas cadeias. O processo de condução, ou seja, a difusão das espécies carregadas, pode ser descrito como uma migração catiônica através da estrutura helicoidal (caso do PEO) das ligações dos oxigênios, envolvendo um processo permanente de solvatação/desolvatação do cátion pela macromolécula, sendo tudo assistido pelos movimentos segmentários do polímero^[22,23].

4.1.5 RMN em Eletrólitos Sólidos Poliméricos

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma ferramenta poderosa no estudo de eletrólitos sólidos poliméricos, fornecendo informações estruturais e dinâmicas, importantes para compreensão das interações envolvidas no transporte iônico.

4.1.5.1 Informações Estruturais

As informações estruturais que a técnica de RMN pode fornecer, por exemplo, dos polímeros semicristalinos, é a determinação da fração relativa dos hidrogênios que fazem parte da cadeia polimérica e dos cátions e ânions que estão na fase cristalina, à baixa temperatura. Nesta fase cristalina, onde os movimentos estão reduzidos pelo resfriamento, é possível determinar distâncias internucleares entre vários núcleos atômicos analisando a forma de linha das linhas de ressonância utilizando a teoria dos momentos. O conjunto das informações estruturais contribuem para determinar a natureza da fase condutora.

4.1.5.2 Determinação de Distâncias Internucleares

O segundo momento, M_2 , de um linha de ressonância, isto é, o seu momento de inércia em torno do eixo central de simetria normalizado, é proporcional ao inverso da sexta potência das distâncias entre os núcleos ressonantes de mesma espécie (homonuclear) e todos os outros núcleos com momento magnético não nulo (heteronuclear)^[24]. Portanto, o momento é a medida das interações nucleares. Na prática, somente os núcleos vizinhos mais próximos é que dão apreciável contribuição, devido à dependência das distâncias com o inverso de sexta potência.

Este parâmetro, M_2 , oriundo da forma da linha de RMN, medido adequadamente à baixa temperatura, isto é, no regime de rede rígida, tem sido avaliado extensivamente na investigação estrutural^[25] (Apêndice AII). Quando a temperatura aumenta, a frequência característica do movimento molecular aumenta, promovendo o distanciamento dos núcleos atômicos e consequentemente o estreitamento da linha de ressonância, aproximando-se da largura natural da linha de RMN. A variação do segundo momento com a temperatura ocorre partindo de um "plateau" na região de rede rígida ($M_2 > 10G^2$) decrescendo rapidamente, a partir de uma temperatura bem definida, seguindo até o limite de estreitamento de linha máximo ($M_2 < 1G^2$), Fig. 4.5. O valor da temperatura na qual o segundo momento começa a decrescer coincide com a temperatura de transição vítrea, T_g , do polímero.

Fig. 4.5: (a) Dependência com a temperatura da linha de ressonância central do íon Li⁷⁺ no PPO-LiClO₄ para n=[O]/[Li]=8. () Largura de linha Natural e (O) Largura de linha com desacoplamento de hidrogênio em alta potência.
(b) Tabela com informações do Li⁷⁺ sob diferentes condições de desacoplamento

Na Fig. 4.5a, o colapso da largura de linha do Li⁷⁺, ocorre à T_g = -15 °C, tanto para a largura de linha natural quanto para a largura de linha com desacoplamento de hidrogênio, ¹H, e está relacionado com o movimento do íon Li⁺ governado pelo movimento da cadeia polimérica.

Em geral, estreitamentos de linha podem ocorrer a diferentes temperaturas indicando a ocorrência de mecanismos termicamente ativados. Na Fig. 4.5b, estão os valores de largura de linha à meia altura (FWHM) da largura de linha natural e da largura de linha com desacoplamento de hidrogênio. Os valores para o segundo momento, M₂, calculado no limite de rede rígida foram obtidos pela Eq.(4.6)

$$M_2 = \frac{1}{8 \ln 2} \left(\frac{\Delta \nu}{\gamma} \right)^2$$

(4.6)

onde Δν é a largura de linha a meia altura da linha gaussiana de RMN e γ o fator giromagnético do núcleo em observação. O segundo momento total M₂ é a soma das contribuições homonucleares M₂(homo), referentes às interações entre núcleos de mesma espécie, tal como Li-Li, e as contribuições heteronucleares M₂(hetero), referentes às interações entre núcleos de espécies diferentes, tal como Li-H.

$$M_2 = M_2(homo) + M_2(hetero)$$

(4.7)

onde

$$M_2(\text{hom o}) = \frac{3}{5} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \frac{A_n}{r_{ij}^6}$$

e

$$M_2(\text{hetero}) = \frac{4}{15} \gamma^2 \hbar^2 \sum_k I_i(I_i+1) \frac{A_n}{r_{ik}^6} \quad (4.8)$$

onde I é o spin do núcleo em observação, γ é o fator giromagnético e I_i é o spin dos outros núcleos magnéticos vizinhos e r_{ij} é a distância internuclear entre os núcleos atômicos, n é o número de vizinhos e A é abundância natural do núcleo em estudo. As componentes do segundo momento estão escritas considerando-se uma amostra isotrópica.^[26] Afim de discriminar a componente homonuclear para o segundo momento $M_2 = M_2(Li - Li)$, utiliza-se a técnica de dupla ressonância de desacoplamento heteronuclear, removendo, substancialmente, interações dipolares específicas entre núcleos. Tal remoção se dá com a aplicação de uma segunda rádio-frequência sintonizada na frequência de Larmor do núcleo acoplado. Observa-se, Fig. 4.5b, que para o sistema PPO-LiClO₄ a interação dipolar magnética entre Li e H é dominante.

4.1.5.3 Informações Dinâmicas

A caracterização de vários movimentos aos quais os íons estão submetidos numa macromolécula, pode ser feita através de medidas de tempos de relaxação de RMN. Conhecendo parâmetros específicos, tais como tempos de correlação e energias de ativação podemos ter informações sobre a vizinhança do íon, bem como sua dinâmica no sítio molecular.

4.1.5.4 Mecanismos de Relaxação de Spins

Consideremos um polímero condutor iônico cujos cátions e ânions difundem rapidamente à temperatura acima da T_g . As espécies carregadas possuem momento magnético não nulo; quando eles difundem, isto é, quando existe um processo de transporte provavelmente assistido pelo movimento da cadeia do polímero, o momento nuclear é submetido a uma dependência temporal, ou seja, uma flutuação de campo magnético, que causa a relaxação da magnetização nuclear dinamicamente.^[27] A relaxação nuclear resulta da modulação das interações dipolares pelos movimentos iônicos e moleculares. Para um par de spin $1/2$ em contato com um banho térmico à temperatura T e sob um campo magnético $B = \omega / \gamma$, a taxa de relaxação spin-rede tem a forma da Eq. (4.8)

$$\frac{1}{T_1}(\omega, T) = A \cdot J(\omega, T) \quad (4.8)$$

onde A é a medida da interação dipolo-dipolo, determinada pela geometria estrutural e do número de núcleos interagindo. O termo $J(\omega, T)$ é a soma das densidades espectrais que dependem da frequência de Larmor e de uma série de parâmetros que caracterizam o movimento. No caso de núcleos quadrupolares, ou seja, núcleos atômicos com spins maiores que $1/2$, tais como ^7Li e ^{23}Na , seus momentos de quadrupolo elétrico irão interagir com o gradiente de campo elétrico, q_{zz} , devido à distribuição de cargas na sua vizinhança. A interação quadrupolar, fonte de intensa relaxação, soma-se ao termo do lado direito da Eq (4.8) um termo quadrupolar proporcional a ν_Q^2 , onde ν_Q é a constante de acoplamento quadrupolar dada em unidades de frequência (Hz).

Para o polímero $(\text{DPEG})_8\text{LiClO}_4$ à temperatura ambiente, ν_Q para o núcleo de ^7Li é de 1 KHz.^[28] A perturbação quadrupolar em RMN^[29] é útil na investigação de movimentos iônicos em meios desordenados porque revela a dinâmica dos íons que estão difundindo e, por sua vez, promovendo as flutuações dos gradientes de campo elétrico locais ou dos campos magnéticos dipolares. Os valores médios das interações de spins nucleares determinam propriedades espectroscópicas em RMN enquanto as flutuações dependentes do tempo são responsáveis pelos tempos de relaxação que podem ser medidos. Kubo e Tomita^[30], definem o tempo de correlação, τ_c , como a integral no tempo da função correlação $g(t)$

$$\tau_c = \int g(t)dt \quad (4.9)$$

O tempo de correlação é a medida da duração de uma particular posição ou orientação molecular, ou seja, ele deve ser pensado como um tempo médio de “permanência” para um íon num particular sítio.^[31] O tempo de relaxação longitudinal, ou tempo de relaxação spin-rede T_1 , é a medida da densidade espectral das flutuações dos campos dipolares, no caso em que $I=1/2$, e dos gradientes de campo elétrico, no caso em que $I>1/2$, na frequência de Larmor.

A função $g(t)$, em muitos casos, assume um comportamento exponencial levando à forma exponencial, modelo BPP^[32] (Apêndice AIII), para a função densidade espectral $J(\omega)$

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{(1 + \omega^2 \tau_c^2)} \quad (4.10)$$

A dependência com a temperatura de τ_c segue a Lei de Arrhenius

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (4.11)$$

onde E_a é a energia de ativação em eV, k_B é a constante de Boltzmann (eV/Kelvin) e τ_0 é um fator pré-exponencial que tende a τ_c quando a temperatura tende a infinito, $\tau_0 = \tau_c$ ($T \rightarrow \infty$).

Para sistemas simples, ou seja, cujo transporte de cargas possa ser descrito classicamente, a energia de ativação, E_a , extraída das medidas de Condutividade e RMN estão geralmente de acordo. Para interpretar fisicamente o parâmetro, τ_0 , podemos adotá-lo como uma aproximação harmônica para o potencial periódico no qual o íon se move. Ao recíproco de τ_0 , chamamos frequência tentativa, τ_0^{-1} , que pode ser interpretada como uma frequência vibracional da ordem da frequência de um fônon ótico (10^{-12} - 10^{-13} s $^{-1}$). Na Fig. 4.6, estão representadas as taxas de relaxação spin-rede em função do recíproco da temperatura em Kelvin para os núcleos de hidrogênio (^1H), Flúor (^{19}F) e Lítio (^7Li) no polímero condutor iônico $\text{P(EO)}_8\text{LiBF}_4$.

Fig. 4.6: Dependência com a temperatura das taxas de relaxação spin-rede de ^1H , ^7Li e ^{19}F no $\text{P(EO)}_8\text{LiBF}_4$ medidas a $\omega_0=33$ MHz.

Enquanto a taxa de relaxação spin-rede do núcleo de ^{19}F difere apreciavelmente dos outros dois núcleos, as taxas de relaxação de ^1H e ^7Li são similares. Em particular, ambas mostram valores máximos em torno de $T \approx 294\text{K}$. A dada temperatura T e frequência de Larmor ω , os núcleos de hidrogênio relaxam mais rápido que os núcleos de ^7Li . Esta diferença entre as taxas de relaxação spin-rede, evidencia a diferença entre as extensões das interações, a interação H-H na cadeia polimérica sendo mais forte que a interação intermolecular H-Li. No caso do sólido LiBF_4 puro (sal puro) a $\omega=30$ MHz a curva de $1/T_1$ do ^7Li apresenta um máximo em $T=433\text{K}$ ^[34] enquanto que para o $\text{P(EO)}_8\text{LiBF}_4$, P(EO)LiClO_4 o máximo de $1/T_1$ ocorre a $T=360\text{K}$. Consequentemente, a dependência com a temperatura, e frequência, das taxas de relaxação spin-rede do hidrogênio e do

lítio confirma que a difusão microscópica do íon Li^+ está essencialmente governada pelo movimento segmental da cadeia polimérica. A amplitude de movimento segmental da cadeia é essencial para o transporte iônico. De acordo com Armand, que introduziu o conceito de que os polímeros orgânicos sólidos atuam como solventes para eletrólitos contendo sais de metais alcalinos, “A difusão de espécies carregadas envolve um permanente processo de solvatação-desolvatação, assistido pelo movimento segmental do polímero.”^[4,33]. Os mecanismos de relaxação, predominantemente, responsáveis pelo máximo na curva de $1/T_1$ aparecem devidos a

- (i) modulação da distância internuclear H-Li, entre o hidrogênio na cadeia polimérica e o íon Li.
- (ii) flutuações de gradiente de campo elétrico devido à distribuição de carga elétrica promovida pelos íons vizinhos aos núcleos de lítio acoplados a este quadrupolo. Esta última fonte de relaxação é mais importante que a anterior.

4.2 Polímeros Condutores Eletrônicos

4.2.1 Introdução

Os polímeros condutores eletrônicos intrínsecos (ICP-“Intrinsically Conducting Polymers”) têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta em 1977 pelo grupo de Alan G. MacDiarmid^[35], tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas^[36,37]. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados “Metais Sintéticos”^[38]. Estes materiais possuem aplicações tecnológicas, tais como: Baterias Recarregáveis, Dispositivos Eletroeletrônicos, Janelas Inteligentes, Diodos Emissores de Luz, Eliminação de Carga Estática em Microeletrônica, Filmes Anti-Corrosão, entre outras.

O primeiro polímero condutor eletrônico foi obtido por Chiang, C.K. et al em 1977^[35], pela exposição do Poliacetileno $(\text{CH}=\text{CH})_n$ na forma isolante (condutividade, $\sigma = 10^{-5} \text{ S/cm}$) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor eletrônico intrínseco ($\sigma = 10^2 \text{ S/cm}$). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor). Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a

facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto conduz à escolha de polímeros com insaturações conjugadas (polímeros com ligações simples e duplas alternadas), que possuam baixo potencial de oxidação e/ou alta afinidade eletrônica. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula polimérica. Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores, sendo os mais comuns apresentados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Estrutura dos polímeros condutores eletrônicos mais conhecidos.

Unidade Monomérica	Nome (Sigla)
Poliacetileno (PA)
Polipirrol (PPy)
Politiofeno (PTh)
Polipara-phenileno (PPP)
Polianilina (PA _{ni})
Poli (fenileno vinileno) (PPV)
Poli (sulfeto de p-fenileno) (PPS)

O poliacetileno ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade, igualando-se à do cobre ($\sigma = 10^5$ S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade) do mesmo, outros polímeros condutores, tais como polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas, têm sido investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

4.2.2 Polímero Condutor Eletrônico: Polianilina

A polianilina e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e suas propriedades únicas. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que vêm sendo desenvolvidas inclusive industrialmente^[39,40,41]; além disso, a polianilina atingiu recentemente condutividade da ordem de 10^4 S/cm para um polímero de alto peso molecular e uniaxialmente orientado^[42].

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) dada por uma fórmula geral como mostrada na Fig. 4.7:

Fig 4.7 : Unidade repetitiva do copolímero polianilina

A estrutura química da polianilina é composta por y e $(1 - y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina)^[43]. Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina ($y = 1$), protoesmeraldina ($y = 0.75$), esmeraldina ($y = 0.5$), nigranilina ($y = 0.25$) e pernigranilina ($y = 0$). Este polímero forma uma nova classe de polímeros condutores eletrônicos porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação e redução) associados à cadeia polimérica^[43,44]. Logo os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada).

A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de

grandeza ($\sigma = 1 - 5 \text{ S/cm}$ pastilha prensada) em relação à polianilina não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após dopagem, a Pani alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante.^[45]

4.2.3 Síntese da Polianilina

A polianilina (PAni) pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. A síntese química convencional^[12,13] da PAni tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada dureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde, daí a denominação esmeraldina (semelhante à esmeralda). MacDiarmid et al^[46], obtiveram uma polianilina analiticamente pura (>99%), utilizando razão molar agente oxidante por monômero igual a 0,25. Este método de síntese química produz um precipitado na forma de um pó verde escuro, que após extensiva caracterização foi classificado pela composição química como sal de esmeraldina (ES), no qual 42% de todos os átomos de nitrogênios do polímero se encontram protonados, independentemente de serem amina ou imina^[49]. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (0.1 a 0.5M) resultando na forma básica da esmeraldina conhecida por base de esmeraldina (EB) que é um pó azul escuro com brilho metálico, Fig. 4.8. Este método de síntese permitiu, pela primeira vez, a obtenção de um polímero condutor (não substituído) completamente solúvel em solventes orgânicos. Com isso, tornou-se possível o processamento da PAni na forma de filmes e fibras por solução^[51,52].

Fig. 4.8: Unidade repetitiva da base de esmeraldina (EB)

A síntese química da polianilina pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3) e meios ácidos inorgânicos: (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 , entre outros. O sistema mais comum é o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômeros utilizada

varia de 0.01 a 2M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. A obtenção de materiais com peso molecular alto e controlável é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois com isso várias das propriedades desses materiais podem ser melhoradas. Para polímeros condutores, em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento do peso molecular. É interessante observar que, ao contrário do que ocorre com outros polímeros condutores, para a Pani foi desenvolvido um método de síntese para obtenção de polímeros de peso molecular alto e controlável numa extensa faixa^[48,49].

4.2.4 Condutividade Eletrônica

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito em polímeros condutores^[43,53]. A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores que podem ser facilmente dopados por protonação. A protonação da base de esmeraldina (EB) (azul) em solução aquosa 1.0M de HCl (pH ~ 0), produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina (ES) (verde, forma dopada). A relação de condutividade da polianilina com o pH de equilíbrio da solução de HCl, e com a porcentagem de dopagem da base se esmeraldina, estão mostrados na Fig 4.9 (a) e (b) respectivamente^[54].

Fig 4.9: Relação entre a condutividade elétrica (σ) da base de esmeraldina parcialmente protonada em função de: (a) pH de equilíbrio da solução dopante de HCl e (b) porcentagem de dopagem

A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução

aquosa básica (NH_4OH 0.1M). A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores, por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Estudos de ressonância paramagnética eletrônica^[38,54] mostraram que a polianilina com o máximo nível de dopagem (grau de protonação de 50 %) é fortemente paramagnética e que a sua susceptibilidade magnética de Pauli (independente da temperatura) aumenta linearmente com o grau de protonação. Estes estudos indicaram que a polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona)^[53,54], Fig 4.10

Fig 4.10: Esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina^[53]
EB = Base Esmeraldina , ES = Sal de Hidrocloro de Esmeraldina

Os demais polímeros condutores possuem, em geral, íons de carbono, porém o sal de esmeraldina difere destes apresentando-se como um polímero, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio. Nechtschein, M. et al^[55] sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonada isolantes. Foi proposto que estas ilhas condutoras possuem a característica especial de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os polarons são formados por injeção de carga. Em altos níveis de dopagem eles tenderiam a se combinar em bipolarons, porém a formação de um bipolaron é impedida por desordem ou efeitos de finais de cadeias. Esta desordem das cadeias poliméricas é uma característica que deve ser considerada na descrição do mecanismo de condução das cadeias,

sendo função das condições de preparação destes polímeros. Outra proposição apresentada na literatura^[56] afirma que o fator determinante no transporte de carga elétrica na polianilina dopada é a resistência interpartículas, ou seja, o termo dominante da resistência provém de uma barreira de transferência de elétrons, e não de efeitos intra e intermoleculares.

Contrariamente aos metais, a condutividade elétrica da PAni aumenta com a temperatura. Travels et al^[57] investigaram a condutividade de polianilinas equilibradas em várias soluções com pH na faixa de 0 a 6, em função da temperatura entre 5 e 300K. Os resultados da variação da condutividade com a temperatura obedeceram a equação de MOTT^[58], indicando o modelo de saltos de alcance variável (VRH - “Variable Range Hopping”), como um processo de condução na polianilina.

4.2.5 PAni/HCl/LiClO₄

Existe uma nova classe de dopante para a polianilina, são os sais de metais alcalinos junto com a protonação^[59]. Neste caso a polianilina é dopada via pseudoprotonação dos nitrogênios iminas pelo cátion M. Assim como no caso da PAni/HCl, polarons e bipolarons são formados no estado condutor. A condutividade fica limitada à $\sigma = 10^{-2}$ S/cm quando dopada com LiBF₄. Um esquema da cadeia polimérica após a pseudoprotonação está mostrado na Fig. 4.11.

Fig. 4.11: Esquema da pseudoprotonação da PAni/HCl/MClO₄

Este tipo de dopagem, via pseudoprotonação dos nitrogênios iminas pelo metal Lítio sem mudar o número de elétrons- π no polímero como no caso da dopagem por HCl. No estado dopado, o Li^+ , adquire elétrons da cadeia polimérica da polianilina, resultando num aumento na densidade eletrônica do nível de valência do lítio. No esquema da pseudodopagem, o lítio faz uma ligação covalente nas unidades de nitrogênio imina.

Apêndice AII: Forma de Linha - Segundo Momento

O estudo da forma de linha de RMN pode dar informações estruturais e quantificar a contribuição da interação que predomina na largura de linha; para tanto, utilizamos o método dos momentos de um espectro. Considerando uma linha espectral de RMN centrada na frequência de Larmor, ω_0 , podemos descrevê-la por uma função, $f(\omega)$. Por definição, os n -ésimos momentos desta linha espectral podem ser escritos da forma^[29]

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad (\text{AII.1})$$

sendo $f(\omega)$ simétrica em relação a ω_0 , só os momentos pares contribuem. Para $n=2$, temos o segundo momento da linha espectral (caso da interação dipolar)

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^2 f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad (\text{AII.2})$$

sendo da ordem do quadrado da largura de linha

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle \approx (\gamma H_{loc})^2 \quad (\text{AII.3})$$

Os dois momentos em (A1.1) e (A1.2) estão correlacionados. Isto pode ser visto quando expandimos o termo

$$\langle \omega - \langle \omega \rangle \rangle^2 = \omega^2 - 2\omega \langle \omega \rangle + \langle \omega \rangle^2 \quad (\text{AII.4})$$

obtendo então

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2 \quad (\text{AII.5})$$

No caso da interação dipolar entre spins (I e S), o segundo momento total da linha de ressonância M_2 é a soma das contribuições do segundo momento homonuclear $M_{2(I)}$ e do segundo momento heteronuclear $M_{2(IS)}$, denominada fórmula de Van Vleck^[34]. Este formalismo determina a contribuição das interações dipolo-dipolo para o segundo momento. Na condição de rede rígida,

ou seja, quando os movimentos moleculares são insignificantes podemos escrever o segundo momento total M_2 como

$$M_2 = \langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle \Delta \omega^2 \rangle_{II} + \langle \Delta \omega^2 \rangle_{IS} \quad (\text{AII.6})$$

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N_I} \sum_j \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} + \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N_S} \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ik})^2}{r_{ik}^6} \quad (\text{AII.7})$$

onde I é o spin do núcleo em observação, γ_I é o fator giromagnético do núcleo, S é o spin do outro núcleo atômico com fator giromagnético γ_S . N_I e N_S são os números de spins em interação dipolar considerados e θ_{ij} é o ângulo entre o vetor internuclear r_{ij} e o campo magnético externo. O primeiro termo em (AII.7) representa a interação homonuclear entre spins I (indicados por i e j) e o segundo a interação heteronuclear entre spins I e S (indicados por i e k).

Em amostras policristalinas, teremos todas as possibilidades de θ_{ij} , portanto nestes casos, devemos considerar o valor médio do fator geométrico $\langle (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 \rangle = 4/5$, ou seja, uma média sobre todas as orientações possíveis das distâncias internucleares r_{ij} , em relação ao campo magnético externo. Podemos reescrever o segundo momento M_2 como

$$M_2 \equiv \langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 \frac{1}{N} I(I+1) \sum_j \frac{1}{r_{ij}^6} + \frac{4}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \frac{1}{N} S(S+1) \sum_{ik} \frac{1}{r_{ik}^6} \quad (\text{AII.8})$$

sendo que a dependência em r^{-6} caracteriza o cálculo do segundo momento como recurso importante para obtenção de informações estruturais avaliando as distâncias internucleares.

Em geral, no limite de rede rígida, as linhas de RMN são Gaussianas, portanto

$$f(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp - [(\omega - \omega_0)^2 / 2\sigma^2] \quad (\text{AII.9})$$

onde σ^2 é o desvio quadrático médio. Então, $M_2 = \sigma^2$, onde $\sigma = (8 \ln 2)^{-1/2} \cdot (\Delta \nu_{1/2})$ em Hz, logo

$$M_2 = (8 \ln 2)^{-1} \cdot (\Delta \nu_{1/2})^2 \quad \text{dado em (Hz)}^2 \quad (\text{AII.10})$$

ou

$$M_2 = 0,18 \cdot \left(\frac{\Delta \nu_{1/2}}{\gamma} \right)^2 \quad \text{dado em (Gauss)}^2 \quad (\text{AII.11})$$

sendo que $\Delta \nu_{1/2}$ é a largura de linha à meia altura da linha de RMN Gaussiana e γ é o fator giromagnético do núcleo em estudo, dado em Hz/Gauss. As expressões tanto em (AII.10) quanto em (AII.11) são chamadas de segundo momento experimentais.

Apêndice AIII: Modelo BPP

Apresentaremos uma breve discussão sobre a influência do movimento iônico na largura de linha de RMN e nas taxas de relaxação. Em 1948, Bloembergen, Pound e Purcell, estabeleceram um modelo de relaxação para líquidos viscosos, conhecido como modelo BPP^[32].

Neste modelo, os núcleos atômicos estão submetidos a campos magnéticos e elétricos locais, provenientes, respectivamente, dos momentos magnéticos dos núcleos vizinhos e dos gradientes de campo elétrico no interior da amostra. Estes campos locais flutuam devido ao movimento relativo entre o núcleo em observação e a rede. No caso dos polímeros, estes movimentos estão associados ao movimento da própria cadeia polimérica ou ao processo de difusão dos portadores de carga. São exatamente estes campos locais que irão definir os processos de relaxação longitudinal. Estas variações de campo causam transições de spins proporcionando a relaxação spin-rede e também causam a promediação nas interações responsáveis pela largura de linha (motional narrowing - associado à T_g). Para núcleos com spin 1/2 e, portanto com momento de quadrupolo igual a zero, a interação quadrupolar não contribui para a largura de linha de RMN. Neste caso, somente as interações magnéticas contribuem sendo a interação dipolo-dipolo dominante (na ausência de impurezas paramagnéticas). À baixas temperaturas, onde a frequência de flutuação é baixa, a largura de linha de RMN, $\Delta\omega$, é igual ao seu valor em rede rígida, $\Delta\omega_{RG}$. A largura de linha em rede rígida é dada pelo segundo momento, Van Vleck^[34], da linha de ressonância. Quando o período de oscilação, τ , torna-se comparável, mas ainda menor, ao tempo de relaxação transversal, $T_2 \cong 1/\Delta\omega_{RG}$, os campos locais vistos pelo núcleo começam a flutuar mais rapidamente, com um período mais curto que T_2 . Deste modo, o campo local visto por cada núcleo atômico começa a sofrer um processo de promediação, que resulta no estreitamento de linha de RMN (*motional narrowing*), tornando $\Delta\omega \approx (\Delta\omega_{RG})^2 \tau$.

Assim, em ambos regimes, como indica a (AIII.1), temos

$$\begin{aligned} \Delta\omega &\approx \Delta\omega_{RG} \quad \text{para} \quad 1/\tau \ll \Delta\omega_{RG} \\ \Delta\omega &\approx (\Delta\omega)^2 \tau \quad \text{para} \quad 1/\tau \gg \Delta\omega_{RG} \end{aligned} \quad (\text{AIII.1})$$

A taxa da oscilação (frequência), $1/\tau$, é usualmente dada pela equação de Arrhenius

$$1/\tau = (1/\tau_0) \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{AIII.2})$$

onde o fator pré-exponencial $1/\tau_0$ é tipicamente da ordem de 10^{12} a 10^{13} s^{-1} , e E_a é a energia de ativação. Portanto, a partir de uma medida de largura de linha em função da temperatura, as frequências $1/\tau$ e $1/\tau_0$, bem como a energia de ativação E_a podem ser obtidas. As taxas de relaxação de RMN que podem ser utilizadas para determinar os períodos de flutuações dos campos locais em polímeros condutores, são a taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, e a taxa de relaxação spin-spin, $1/T_2$. Suas formas funcionais dependem da natureza do processo de relaxação dominante. Em geral, as interações magnéticas mais relevantes em polímeros iônicos são as interações dipolares heteronucleares (Li-H), as homonucleares (Li-Li) e as interações quadrupolares que incluem acoplamentos dos momentos de quadrupolo nuclear com flutuações de gradientes de campos elétricos. Tratando a interação dipolo-dipolo como uma perturbação nos níveis Zeeman, as expressões gerais para cada uma das taxa de relaxação, podem ser escritas em termos da função densidade espectral $J(\omega)$, tal como na Eq (AIII.3) e Eq (AIII.4)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)] \quad (\text{AIII.3})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)] \quad (\text{AIII.4})$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo e I é o spin nuclear. Notamos que a expressão de $1/T_2$ contém $1/T_1$ na Eq. (AIII.4). $\omega_0 = \gamma B_0$ é a frequência de precessão de Larmor no campo magnético externo, B_0 . $J^{(q)}(\omega)$ é a transformada de Fourier da função de correlação, $g(t)$, da parte da interação dipolar que causa uma mudança q no número quântico de spin. O modelo BPP assume que a função de correlação dos spins nucleares, $g(t)$, decai exponencialmente com o tempo

$$g(t) \propto \exp(-t/\tau_c) \quad (\text{AIII.5})$$

onde τ_c é o tempo de correlação do movimento. Esta aproximação nos leva a uma densidade espectral lorentziana

$$J(\omega, \tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (\text{AIII.6})$$

onde τ_c é o tempo de correlação, usualmente, identificado como o tempo entre as flutuações do campo local. Então, as equações das taxas de relaxação $1/T_1$ e $1/T_2$, podem ser escritas como

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right] \quad (\text{AIII.7})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{3}{2} \tau_c + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right] \quad (\text{AIII.8})$$

A Fig. AIII.1, mostra o comportamento das taxas de relaxação spin-rede, $1/T_1$, e spin-spin $1/T_2$ em função da temperatura.

Fig. AIII.1: Taxas de relaxação nuclear em função da temperatura para o modelo BPP.

A curva de $1/T_1$ é simétrica em relação à temperatura na qual $\omega_0 \tau_c \approx 1$ onde passa por um máximo. Em altas temperaturas (*motional narrowing*), as taxas de relaxação são iguais

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = 5\tau_c \cdot \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \quad \text{para } \omega_0 \tau_c \ll 1 \quad (\text{AIII.9})$$

Enquanto que em baixas temperaturas, a taxa de relaxação spin-rede agora, depende da frequência de ressonância ω_0 , pode ser escrita como na Eq (AIII.10)

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{\omega_0^2 \tau_c} \quad \text{para } \omega_0 \tau_c \gg 1 \quad (\text{AIII.10})$$

Nos casos em que o tempo de correlação τ_c é curto ($\omega_0 \tau_c \ll 1$) ou longo ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) as componentes de Fourier na frequência de Larmor serão pequenas e T_1 será longo. Já para valores intermediários do tempo de correlação, $\omega_0 \tau \approx 1$, a densidade espectral $J(\omega)$ é máxima, tornando T_1 mínimo.

Referências do Capítulo 4:

- [1] Takahashi, T; "Solid State Ionics: Recent Trends and Future Expectations" a review, *Bull. Electr.*, **11**, pg 1-33, a review (1995)
- [2] Kudo, T., Fueki, K., "Solid State Ionics", VCH, Kodansha Ed., (1990)
- [3] Wright, P.V.; *Br. Polym. J.*, **7**, pg 319, (1975)
- [4] Armand, M.B.; "Fast Ion Transport in Solids", ENH, Vashishta Ed., pg 131, (1979)
- [5] Armand, M.B.; "Polymer Electrolyte Review-1", J.R. MacCallum and C.A. Vincent Ed., Cap 1, Elsevier Applied Science, London and New York, (1987)
- [6] Sangiorgio, C.L.; "Estudo e Modelagem Teórica da Condutividade Iônica de Sistemas (Diésterato de Polietilenoglicol-400) MClO_4 , (M=Li e Na)", *Tese de Doutorado*, ICEX, UFMG, (1996)
- [7] Armand, M.B.; *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**, pg 245-61, (1986)
- [8] Cameron, G.G., Ingram, M.D.; "Polymer Electrolyte Review-2", J.R. MacCallum and C.A. Vincent Ed., Cap 5, Elsevier Applied Science, London and New York, (1989)
- [9] Berthier, C., Gorecki, W., Minier, M., Armand, M.B., Chabagno, J.M., Rigaud, P.; *Solid State Ionics*, **11**, pg 81, (1983)
- [10] Gray, F.M.; "Solid Polymer Electrolytes", VCH Publishers, Cambridge, UK., (1991)
- [11] Gorecki, W., Donoso, P., Armand, M.; *Bras.J.Phys.*, **22**, 3, pg 194-204, (1992)
- [12] O'Gara, J.F., Nazri, G., MacArthur, D.M.; *Solid State Ionics*, **47**, pg 87-96, (1991)
- [13] Cohen, M.H., Turnbull, D.; *J. Chem.Phys.*, **31**, pg 1164, (1959)
- [14] Papke, B.L., Ratner, M.A., Shriver, D.F.; *J.Electrochem.Soc.*, **129**, pg 1694, (1982)
- [15] Gibbs, J.H., Di Marzio, E.A.; *J.Chem.Phys.*, **28**, pg 373, (1958)
- [16] Adam, G., Gibbs, J.H., *J.Chem.Phys.*, **43**, pg 139, (1965)
- [17] Pethrick, A.R., McLennaghan, A.W.; Ionic Conducting Polymeric Electrolytes, "Polymer Yearbook 5", R.A. Pethrick, Ed., Harwood Acad.Publishers, pg 125, (1989)
- [18] Robitaille, C.D., Fouteux, D.; *J. Electrochem. Soc.*, **133**(2), pg 315, (1986).
- [19] Minier, M., Berthier, C., Gorecki, M.; *J. Physique*, **45**, pg 739, (1984).
- [20] Donoso, P.; *Tese de Livre Docência*, IFSC/USP-São Carlos, **834**, pg 26, (1989)
- [21] Berthier, C. Gorecki, W., Minier, M.B., Armand, M., Chabagno, J.M., Rigaud, P.; *Solid State Ionics*, **11**, pg 83, (1991).
- [22] Papke, B.L., Ratner, M.A., Shriver, D.F.; *J. Electrochem. Soc.*, **129**(7), 1434, (1982)

- [23] Shriver, D.F., Dupon, R., Staines, M., *J. Power Sources*, **9**, 383, (1983).
- [24] Abragam, A. "Principles of Nuclear Magnetism, (Oxford Press, U.K., 1978), pg 111
- [25] Gorecki, W., Jeannin, M., Belorizky, E., Roux, C. and Armand, M.; *J.Phys: Condens. Matter*, **7**, pg 6823-6832, (1995).
- [26] Bonagamba, T.J., Mello, N.C., Mattoso, L.H., Panepucci, H., Donoso, J.P.; (...)
- [27] Donoso, J.P., Bonagamba, T.J., Panepucci, H., Oliveira, L.N., Gorecki, W., Berthier, C., Armand, M.; *J. Chem. Phys.*, **98**, (12), (1993)
- [28] Bonagamba, T.J., Giotto, M.V., Panepucci, H., Oliveira, A.L., Sangiorgio, C.L.; *Bulletin of Magnetic Resonance*, **17**, (1/2), 94-95, (1996)
- [29] Slichter, C.P., *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, (1990)
- [30] Kubo, R.; Tomita, K.; *J.Phys.Soc.Jpn*, **9**, 888, (1954).
- [31] Chung, S.H., Jeffrey, K.R., Stevens, J.R., *Phys. Rev. B*, **51**, 5, (1995)
- [32] Bloembergen, N., Purcell, E.M., Pound, R.V.; *Phys. Rev.*, **73**, 679, (1948)
- [33] Armand, M., *Angew. Chim. Adv. Mater.* (1990)
- [34] Van Vleck, *J.H.Phys.Rev*, **74**, 1168, (1948)
- [35] Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis. E.J., Grau, S.C., MacDiarmid, A.G.; Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, pg 1098-1101, (1977)
- [36] Kaner, R.B., MacDiarmid, A.G.; *Scient. Am.*, **60**, (1988)
- [37] Okabayashi, K., Goto, F., Abe, K., Yoshida, T.; **18**, pg 365, (1987)
- [38] MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J.; *Proceedings of the First Conference on Frontiers of Polymer Research*, India, (1991)
- [39] Roth, S, Graupner, W.; *Synth. Met.*, **55-57**, pg 3623, (1993)
- [40] Uniax Corporation; *UNIAX Polymers Conduct*, Santa Bárbara, Catálogo
- [41] Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G. M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J.; *Nature*, 357, 477, (1992)
- [42] Adams, P. N., Laughlin, P.J., Monkman, A. P.; *Solid State Comm.*, **91**, 875, (1994)
- [43] Huang, W.S., Humphrey, B.D., MacDiarmid, A. G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **82**, pg 2385, (1986)
- [44] Mattoso, L.H.C.; *Quimica Nova*, **19**(4), pg 388, (1996)
- [45] MacDiarmid, A.G.; "Polyaniline and Polypyrrole: Where are we headed?", Submetido e aceito para publicação na *Synthetic Metals* em 1997.

- [46] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., Somasiri, N.L., Epstein, A.J.; *Conducting Polymers*, Alcacer, L. Ed., Holland, pg 105, (1987)
- [47] Genes, E. M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C.; *Synth. Met.*, **36**, pg 139, (1990)
- [48] MacDiarmid, A.G., Manohar, S.K., Mattoso, L.H.C.; *High molecular weight polyanilines and synthetic methods therefor*; Patent Application, N: UPN-1157, USA, Filed Nov. 06, (1992)
- [49] Mattoso, L.H.C., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J.; *Synth. Met.*, **68**, 1, (1994)
- [50] Manohar, S.K., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J.; *Synth. Met.*, **41-43**, pg 771, (1991)
- [51] Angelopoulos, M., Asturias, G.E., Erner, S.P., Ray, A., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, pg 151, (1988)
- [52] Manohar, S.K.; *PhD Thesis* (University of Pennsylvania)
- [53] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., Epstein, A.J.; *Synth. Met.*, **18**, pg 285, (1987).
- [54] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpen, M., Huang, W.S., Mu, S.L., Somarisi, N.L., Wu, W., Yaniger, S.L.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, pg 173, (1985)
- [55] Neschstein, M., Genoud, F., Nenardo, C., Nizoguchi, K., Travels, J. P., Villeret, B.; *Synth. Met.*, **29**, E221, (1989).
- [56] Angelopoulos, M., Ray, A., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J.; *Synth. Met.*, **21**, pg 21 (1987)
- [57] Travels, J.P., Chroboczek, J., Devrenk, F., Genound, F., Nechtschein, M., Syed. A., Genies, E. M., Tsintavis, C.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, pg 195, (1985).
- [58] Mott, S.N., In: "*Conduction in non-crystalline materials*", New York, **18**, (1987).
- [59] Chen.S.A; Lin L.C.; *Macromolecules*, **28**, 1239-1245, (1995)

CAPÍTULO 5

Procedimento Experimental

5.1 Espectrômetro de RMN de Alta resolução em Sólidos

O espectrômetro de alta resolução em sólidos desenvolvido no IFSC-USP pode realizar experimentos com variação da temperatura de -120° a $+160^{\circ}\text{C}$, em amostras sólidas e líquidas, bem como medidas de tempos de relaxação^[1,2]. Este equipamento está operando em 85 MHz (^1H) utilizando um magneto supercondutor de 2 Teslas junto a um sistema Libra da TECMAG e uma sonda de dupla ressonância Doty Scientific. O funcionamento do espectrômetro é controlado pelo software MacNMR, executado por um computador MacintoshIIci Na Fig. 5.1, está o diagrama de blocos do espectrômetro.

Figura 5.1. Diagrama de blocos do espectrômetro

Os pulsos de RF são gerados pelos transmissores, controlados pelo gerador de eventos (LIBRA), em seguida amplificados por amplificadores de potência, e então enviados à sonda Doty de dupla ressonância e MAS. O sinal FID emitido pelo sistema de spins da amostra em análise, será amplificado e enviado ao receptor heterodino (operando com frequência intermediária de 11,25 MHz), o qual fornece ao digitalizador as componentes de em fase e quadratura. Finalmente, estes sinais digitalizados são enviados ao computador para processamento.

5.2 Transmissores de RF

O espectrômetro de dupla ressonância contém dois ramos de excitação independentes com sintetizadores e transmissores trabalhando em frequências distintas: alta frequência para os núcleos abundantes (^1H e ^{19}F) e outro de baixa frequência para os núcleos raros (^{13}C , ^7Li , etc..)

O transmissor utilizado para o ramo de alta frequência (High Frequency-HF) foi desenvolvido no nosso laboratório. Está acoplado ao gerador de eventos LIBRA que controla duração, fase e amplitude dos pulsos de RF. O transmissor de baixa frequência (Low-Frequency-LF) é o NMRkit, da TecMag, transmissor heterodino que trabalha numa frequência intermediária fixa, IF, igual a 11,25MHz, cujo diagrama de blocos está representado na Fig. 5.2

Fig. 5.2: Diagrama de blocos do Transmissor. FI é a frequência intermediária
FS é a frequência do sintetizador FR é a frequência de ressonância desejada.

Ele produz pulsos de RF na frequência de excitação desejada através da mixagem da frequência produzida pelo sintetizador com a IF própria. Possui um gate control que produz, a partir de pulsos enviados pelo gerador de eventos, sinais de controle que selecionam a fase da IF (0° , 90° , 180° , 270°), controlam a duração dos pulsos de RF e controlam o on/off do receptor.

Os dois transmissores, HF e LF, possuem atenuadores que permitem o controle da amplitude da RF de saída, sendo possível atenuá-las até 80 dB em passo de 1dB. Este controle de amplitude é fundamental em experimentos com Polarização Cruzada, ajuste da condição de Hartmann-Hahn, bem como de ajustes das intensidades dos pulsos $\pi/2$ e da RF no desacoplamento.

5.3 Receptor de RF

O receptor e o filtro de áudio fazem parte do NMRkit, da TecMag, Fig. 5.3.

Fig. 5.3: Diagrama de blocos do receptor.

O receptor é controlado pelo “gate control” do transmissor, que o mantém desligado durante a aplicação dos pulsos de alta potência. Um tempo de espera fixo em $10\mu\text{s}$, no início da sequência, o “tempo morto” e um tempo de espera ajustável no final da sequência de pulsos, visam a proteção do sistema de recepção contra saturação e eventuais danos causados pela alta potência da transmissão. O sinal proveniente da sonda é amplificado e sua frequência deslocada para a frequência intermediária através de um batimento com a frequência do sintetizador,

ocorrendo então uma demodulação para a faixa de áudio. O sinal passa então por um filtro de áudio Wavetek, modelo 442, com banda de passagem a critério do usuário. Com isso temos dois sinais em canais distintos na faixa de áudio, em fase e quadratura, que são enviados ao SAKit, dentro de uma banda pré-determinada, para a amostragem, digitalização e soma, e depois ao MacNMR, onde é feito o processamento matemático do sinal FID.

5.1 Sonda de Dupla Ressonância

A sonda de dupla ressonância consiste basicamente de duas partes: o circuito de RF e o sistema de rotação da amostra. A sonda de dupla ressonância que utilizamos é da marca Doty, equipada com MAS e VT (temperatura variável). O circuito de RF para ressonância dupla é formado pela associação de dois circuitos de ressonância simples. Para a excitação dos núcleos atômicos de uma amostra, esta deve ser colocada no interior de uma bobina, geralmente solenoidal, por onde passa uma corrente alternada com a frequência de Larmor do núcleo em questão. A intensidade dessa corrente deve ser tal que o campo magnético oscilante produzido seja suficiente para retirar a magnetização nuclear de seu estado de equilíbrio ao longo do campo externo. A potência utilizada para a excitação dos núcleos é elevada, podendo até mesmo danificar outros equipamentos se não forem observados os cuidados necessários. Por isso as condições de casamento de impedância da sonda com os outros equipamentos devem ser cuidadosamente observadas. Normalmente a impedância padrão para os equipamentos de RF é de 50Ω . A bobina L faz parte de um circuito ressonante de impedância 50Ω , e com isso o campo em seu interior se intensifica. A bobina é a mesma tanto para a excitação como para a detecção do sinal, e pelo princípio da reciprocidade, quanto mais alto é o campo de RF produzido, mais sensível é a bobina para detectar pequenas variações de fluxo magnético. Na Fig. 5.4, temos um esquema do circuito ressonante simples, onde os capacitores C_s e C_p são ajustáveis, possibilitando o ajuste da impedância e a sintonia do circuito.

Fig. 5.4: Circuito de RF Simples

Nos experimentos de dupla ressonância utilizamos um circuito que permite a excitação da amostra em duas frequências diferentes. Esse circuito deve ser construído de forma a não produzir ondas refletidas, não permitir a passagem de RF de um circuito para o outro, afim de não danificar os equipamentos, além de permitir a sintonia das duas frequências independentemente. Para os experimentos de alta resolução, é conveniente utilizar um circuito com apenas uma bobina, como mostra a Fig.5.5, pois minimiza os problemas com as inhomogeneidades dos campos de RF. Nesse circuito o desacoplamento entre os dois canais de RF é feito através de filtros de rejeição.

Figura 5.5 Circuito de RF de dupla ressonância.

5.5. Sistema de Rotação da Amostra (MAS)

Os rotores de alta velocidade utilizados em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN, são sustentados por mancais aerostáticos que permitem a propulsão a ar comprimido.

Na Fig. 5.4, temos um esquema do princípio de propulsão do rotor, onde as aletas são impulsionadas pela obstrução do jato de ar comprimido.

Figura 5.4. Princípio de propulsão do rotor.

A sustentação do rotor também é feita por jatos de ar, que formam um colchão de ar entre o rotor e a estrutura que contém os bocais, o *stator*. Esse colchão de ar suporta a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior. O *housing* serve de reservatório de ar comprimido a uma pressão constante e como sustentação do sistema. Os jatos de ar saem por pequenos furos no *stator*, os bocais, e é ao redor do *stator* que a bobina de RF é enrolada. O sistema de rotação é fixo no cabeçote e existe uma engrenagem que possibilita o ajuste da orientação do eixo de rotação do rotor com relação ao campo magnético externo, para o ajuste do ângulo mágico. A alimentação do sistema é feita por compressores de ar que não utilizam óleo ou por nitrogênio comprimido. A frequência de rotação pode ser monitorada durante o experimento de duas maneiras: ótica e triboelétrica.

5.6 Experimentos de RMN: Sequências de Pulsos.

A utilização de espectroscopia multinuclear ^{13}C , ^1H , ^7Li e ^{23}Na no estudo dos polímeros condutores, PEGD e PANi, exigiram alguns cuidados especiais durante a realização dos experimentos, considerando que as amostras eram muito sensíveis às variações de temperatura e

humidade. Em experimentos de dupla ressonância com desacoplamento de hidrogênio a alta potência, por exemplo, a rádiofreqüência utilizada para o desacoplamento por vezes elevava a temperatura da amostra durante o experimento, alterando a informação espectral. Nestes casos, mesmo utilizando a temperatura controlada, era necessário evitar curtos tempos de repetição do experimento. A seguir apresentaremos os parâmetros espectrais e seqüências de pulsos utilizadas.

5.6.1 RMN de ^{13}C

Os experimentos de RMN de ^{13}C , envolveram espectroscopia de alta resolução utilizando técnicas especiais, tal como polarização cruzada (CP), desacoplamento de ^1H em alta potência (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS), bem como medidas de tempos de relaxação longitudinal, T_1 .

Seqüência DECMAS:

Fig. 5.5: seqüência de eventos no experimento com DEC/MAS

No caso do ^{13}C , num campo de 2T, a freqüência de ressonância do carbono é $\nu_c = 21.34$ MHz, e a do hidrogênio é $\nu_H = 84.88$ MHz sendo que para o ajuste da referência utilizamos o adamantano, que fornece uma linha intensa em 39.0 ppm em relação ao TMS. Os parâmetros

espectrais são os seguintes: t_p é o tempo do pulso $\pi/2$, t_r é o tempo de repetição do experimento e t_a é o tempo de aquisição do sinal de RMN. No caso da Polianilina, utilizamos $t_p = 7.0 \text{ us}$, e t_r variando entre 0.5s a 2s, enquanto que t_a ficou em torno de centenas de milisegundos. A frequência de rotação do MAS, foi de 3KHz.

Sequência CPDECMAS:

Fig. 5.6: Sequência de eventos em um experimento com CPDECMAS. Os índices x e y no evento para alta frequência (HF), referem-se à fase dos campos de excitação e spin-locking, respectivamente.

Nos experimentos com CPDECMAS de ^{13}C , aplicados na Polianilina, a condição de Hartmann-Hahn foi encontrada utilizando o adamantano. Os tempos de contato t_{cp} , nos experimentos convencionais ficam em torno de 1ms. Os tempos de repetição agora podem ser bem mais curtos, porque o tempo de repetição do experimento é determinado pelo T_1 do hidrogênio. Usamos t_r variando entre 0.5s e 1s. O pulso $\pi/2$ do hidrogênio é de 4 us. A frequência de rotação da amostra esteve em torno de 3 KHz. Nas amostras de polianilina, utilizamos um recurso experimental, CPDECMAS Seletivo, Fig.5.7 para visualizarmos no espectro, separadamente, os carbonos com hidrogênio ligados (carbonos protonados) daqueles

carbonos quaternários (carbonos não-protonados). Para visualizarmos os espectros dos carbonos não protonados, introduzimos um tempo de espera, t_e , após a polarização cruzada. Os carbonos com hidrogênios ligados diretamente estão submetidos a uma intensa interação dipolar magnética e portanto relaxam mais rapidamente que aqueles não-protonados. Então, por contraste espectral, “sobram” no espectros aqueles carbonos cuja relaxação é mais lenta. O tempo de espera t_e variou de 50 a 200 μ s.

Fig. 5.7: Sequência de eventos na CPDECMAS Seletivo

Para podermos visualizar, os carbonos protonados (com carbonos ligados diretamente) encurtamos o tempo da polarização cruzada, ou seja, exploramos o tempo de contato, t_p , fazendo-o bem curto no tempo. Assim, os carbonos que possuem hidrogênios ligados diretamente polarizam mais rapidamente, e conseqüentemente aparecem mais “cedo” no espectro. Os tempos de contato t_p variaram de 0.05ms a 0.5 ms.

5.6.2 RMN de ^7Li e ^{23}Na

No estudo com o ^7Li e ^{23}Na , realizamos experimentos com pulso $\pi/2$ simples, com e sem desacoplamento de hidrogênio. A sequência de pulsos com desacoplamento está mostrada abaixo, Fig.5.8.

Fig. 5.8: Sequência de eventos no experimento DEC com ^7Li . (^{23}Na)

Os experimentos de espectroscopia de ^7Li e ^{23}Na foram realizados de maneira similar. Um dos interesses principais foi estudar o comportamento da largura de linha em função da temperatura obtendo espectros com e sem desacoplamento de Hidrogênio.

$$^7\text{Li}: \nu = 32.9 \text{ MHz}, tp = 9\mu\text{s}, tr = 1 \text{ s}$$

$$^{23}\text{Na}: \nu = 22.45 \text{ MHz}, tp = 10\mu\text{s}, tr = 0.3 \text{ s}$$

$$^1\text{H}: \nu = 84.88 \text{ MHz}$$

5.6.2.1 Relaxação Longitudinal

As medidas de T_1 dos núcleos ^7Li , ^{23}Na e ^{13}C , foram realizadas usando a sequência inversão-recuperação e combinada com desacoplamento (só durante a aquisição do sinal) de hidrogênio em alta potência resultou em maior versatilidade na obtenção de T_1 a muito baixas temperaturas. A Fig. 5.9, mostra a sequência de inversão-recuperação com DEC.

Fig. 5.9: Sequência de eventos da inversão- recuperação

No polímero (PEGD)MClO₄, M= Li ou Na, verificamos que os valores de T_1 dos núcleos de ^{23}Na (da ordem de centenas de us) são dez vezes menores que os valores de T_1 do ^7Li .

Usamos uma tabela com 18 de valores de τ , cada um respeitando a condição de $5T_1$, e ajustando uma curva exponencial característica nos valores da magnetização para tirarmos o valor de T_1 em cada temperatura. As medidas de T_1 de ^{13}C foram realizadas utilizando inclusive rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS), obtendo assim a melhor resolução espectral em baixas temperaturas.

Referências do Capítulo 5

- [1] T. J. Bonagamba, *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, tese de doutorado, DFCM-IFQSC-USP, 1991.
- [2] E. G. da Silva, *Desenvolvimento de Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por RMN*, dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP, 1994.
- [3] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: a nuts and bolts approach*, USA, Addison-Wesley, 1981.
- [4] V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [5] N. Chandrakumar and S. Subramanian, *Modern Techniques in High Resolution FT-NMR*, USA, Springer-Verlag, 1986.

CAPÍTULO 6

Resultados e Discussão

6.1 Introdução

Neste capítulo discutiremos os principais resultados do estudo por RMN de Polímeros Condutores, tais como o Polímero Condutor Iônico Diesterato de Polietileno Glicol (PEGD-400) e o Polímero Condutor Eletrônico Polianilina (PAni), ambos complexados com LiClO_4 , bem como resultados complementares de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), Viscosidade e Condutividade. Este trabalho possibilitou a interação científica do nosso Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (Lear-USP) com dois fortes grupos de pesquisa em Polímeros Condutores: O Grupo de Polímeros Condutores Eletrônicos do IFSC-USP, através do Prof. Dr. Luis H. Mattoso e com o Grupo de Sólidos Iônicos do ICEx-UFMG, através do Prof. Dr. Armando Lopes de Oliveira e da Profa. Dra. Clausymara L. Sangiorgio. Apresentaremos os resultados que caracterizam cada um dos polímeros por outras técnicas distintas da técnica de Ressonância Magnética Nuclear e a partir de então, discutiremos os resultados de RMN procurando correlacioná-los com os demais.

6.2 Estudo do Polietileno Glicol Diesterato (PEGD-400)

O eletrólito polimérico em estudo é o Diesterato de Polietileno Glicol (PEGD), um diéster obtido do ácido esteárico e do polietileno glicol de peso molecular 400 com estrutura , Fig.6.1

Fig. 6.1: Unidade Repetitiva da molécula de PEGD-400 .

Este polímero tem a consistência de uma cera à temperatura ambiente e de um líquido viscoso acima da temperatura de fusão, $T_f = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. A molécula possui duas partes com polaridades diferentes, promovendo a existência de uma fase cristalina apolar (ramo de hidrocarbonetos), e uma fase polar (ramo de óxido de etileno). Nestes segmentos polares é que ocorre a dissolução de sais de metais alcalinos.

O Diesterato de Polietileno Glicol (PEGD-400), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$, atua como solvente, ou seja, dissolve sais de metais alcalinos, LiClO_4 e NaClO_4 , e tornando-se um polímero condutor iônico cuja condutividade iônica pode chegar a 10^{-3} S/cm conforme a temperatura. Estudamos amostras de PEGD complexadas com sais de Lítio e Sódio.

6.2.1 Preparação das Amostras^[1,2]

As amostras, $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ e $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$, onde $n = [\text{O}]/[\text{M}]$ onde $\text{M} = (\text{Li ou Na})$ foram preparadas em atmosfera ambiente por dissolução direta do sal de metal alcalino à temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. No polímero com Perclorato de Lítio (LiClO_4) dissolvido no Diesterato de PolietilenoGlicol, foram feitas medidas de condutividade para várias concentrações de Lítio, identificada pela razão $n = [\text{O}]/[\text{Li}^+]$, que exprime indiretamente o número de moles de oxigênio presentes na macromolécula por cátion metálico adicionado ao polímero. A tabela abaixo, indica o valor da razão n para a correspondente fração molar X , e é válida tanto para as amostras com Lítio, sendo $n = [\text{O}]/[\text{Li}]$, quanto para as amostras com Sódio, $n = [\text{O}]/[\text{Na}]$.

N	5	6	7	8	9	10	11	12	20	30	50
X	0.65	0.60	0.57	0.53	0.50	0.48	0.45	0.43	0.31	0.23	0.15

6.2.2 Condutividade Iônica

Os resultados de condutividade iônica foram obtidos por Espectroscopia de Impedância Complexa obtidos no Laboratório do Prof. Dr. Armando Lopes de Oliveira no ICEX-UFMG, primeiramente apresentados na Tese de Doutorado da Profa. Dra. Clausymara Lara Sangiorgio e que consiste em efetuar medidas de impedância variando-se a frequência do sinal aplicado (tensão ou corrente). Medidas de condutividade podem ser realizadas utilizando-se como célula um capacitor que tem como dielétrico a amostra a ser analisada. No caso da utilização de um capacitor de placas planas e paralelas, a condutividade se obtém usando-se a relação $\sigma = d / RA$, onde d é a espessura da amostra, R é a sua resistência e A é a área das placas. Na Fig.6.1, está representado um esquema de uma das nove células do aparato experimental utilizado. Os termopares são inseridos anexos a cada uma das nove células promovendo uma

medida sequencial à medida que cada célula está rigorosamente à mesma temperatura pré-determinada.

Fig. 6.1: Esquema das Células de Medidas de Condutividade^[1]

6.2.2.1 Condutividade nos Complexos $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ e $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$

A Fig 6.2 mostra a dependência da condutividade com a concentração n à $T=50^\circ\text{C}$ para o complexo $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$. Observamos um máximo de condutividade para $n=9$ e uma diminuição para $n \neq 9$. A ocorrência do máximo de condutividade é típica para temperaturas acima do ponto de fusão. Ele atinge um máximo em $\sigma = 7.62 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ para a concentração $n=9$ e em seguida decai para valores aproximadamente 10 vezes menores, $\sigma = 10^{-5} \text{ S/cm}$.

Fig. 6.2 Condutividade para o sistema $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ à $T=50^\circ\text{C}$ ^[1,2]

A existência de um máximo em condutividade é um fenômeno já conhecido nos estudos de eletrólitos poliméricos^[1]. O aumento da condutividade iônica com a concentração se relaciona com o acréscimo no número de portadores de carga passando por um máximo em uma concentração crítica, no caso $n=9$, decrescendo em seguida, provavelmente, devido à formação de pares iônicos e agregados^[4].

Resultados similares foram obtidos para as amostras de $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$, mostrado na Fig.6.3. Neste caso, a observação do máximo da condutividade no sistema $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$, ocorre para a concentração de $n=10$ atingindo um valor máximo de $\sigma = 1.35 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$. No entanto, a complexação do PEGD com o íon Na^+ produz condutividades menores do que com o íon Li^+ .

Fig. 6.3 Condutividade para o sistema para $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$ à $T=50^\circ\text{C}$ ^[1,2]

Estes estudos de condutividade dos complexos de PEGD com Lítio e Sódio foram publicados recentemente pelo Grupo de Sólidos Iônicos do ICEx-UFMG^[1,2] e motivaram a realização da caracterização por RMN, possibilitando a obtenção de informações estruturais e dinâmicas destes eletrólitos poliméricos que discutiremos extensivamente em tópico posterior.

6.2.3 Calorimetria de Varredura Diferencial

A calorimetria de varredura diferencial (DSC)^[1,5] consiste na medida contínua da diferença de temperatura entre um cadinho com amostra e outro vazio, em função da temperatura do forno que varia a uma taxa constante. A análise de DSC de polímeros policristalinos^[5], fornece diferentes temperaturas de transição, tais como

T_g : A temperatura de Transição Vítrea da Fase Amorfa

T_f : A temperatura de Fusão

Aproximadamente 5 mg de cada amostra $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ e $(\text{PEGD})_n\text{NaLiClO}_4$, foram colocadas em cadinhos de alumínio afim de registrar suas respectivas curvas de aquecimento. Foi utilizado o equipamento da Shimadzu, modelo DSC-50, à uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ em atmosfera inerte. As curvas de aquecimento mostradas a seguir foram obtidas após resfriamento rápido de $160\text{ }^\circ\text{C}$ até $-100\text{ }^\circ\text{C}$, passando então a fazer a varredura de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $200\text{ }^\circ\text{C}$. As Fig. 6.4 e 6.5 mostram as curvas de DSC obtidas para os dois sistemas poliméricos $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ e $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$ à diferentes concentrações, n , incluindo uma ampliação na região entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4: Curvas de DSC obtidas para o sistema $(\text{PEGD})\text{LiClO}_4$ a diferentes concentrações e a ampliação na região entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $20\text{ }^\circ\text{C}$, sob condições descritas acima.^[1]

Na Tab.6.1, estão relacionados os valores das principais transições na curva de DSC para o sistema $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$.

Tab. 6.1: Valores de T_g (transição vítrea) e T_f (fusão) para o $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para diferentes valores de N.

N [O]/[Li]	5	6	7	8	9	10	11	12	20	30	50	pura
$T_g (^{\circ}\text{C})$	-20	-17	-22	-25	-27	-28	-31	-33	--	-48	-45	-68
$T_f (^{\circ}\text{C})$	37	36	37	37	37	37	36	36	35	34	33	34

Na Fig. 6.5, estão gráficos os valores da temperatura de transição vítrea, T_g , indicados na Tab. 6.1, onde podemos observar que a T_g diminui com a diminuição da concentração de Li^+

Fig. 6.5: Temperaturas de transição vítrea, T_g , para o complexo $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$.^[1]

Podemos também observar na Tab. 6.1 que os valores da T_f praticamente não se altera em função de n.

Fig. 6.6: Curvas de DSC obtidas para o sistema $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$ a diferentes concentrações e a ampliação na região entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $20\text{ }^\circ\text{C}$, sob condições descritas acima.^[1]

Na Tab.6.2, estão relacionados os principais picos da curva de DSC para o sistema $(\text{DPEG})_n\text{NaClO}_4$.

Tab. 6.2: Valores de T_g (transição vítrea) e T_f (fusão) do sistema $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$ para diferentes valores de n .

n [O]/[Na]	6	7	8	9	10	11	12	20	30	60	pura
T_g ($^\circ\text{C}$)	-14	-16	-20	-22	-26	-26	-25	-36	-42	-51	-68
T_f ($^\circ\text{C}$)	36	36	36	36	36	36	36	35	34	31	34

Os valores de temperatura de transição vítrea, T_g , indicados na Tab. 6.2, estão no gráfico da Fig. 6.7, onde podemos observar que a T_g diminui com a diminuição

Fig. 6.7: Temperaturas de transição vítrea, T_g , para o complexo $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$.^[1]

O comportamento do aumento dos valores de T_g com o aumento da concentração do íon na macromolécula demonstra que o polímero torna-se mais rígido com o aumento da população do metal., possivelmente devido à solvatação do cátion na cadeia macromolecular.

6.2.4. Viscosidade

A viscosidade pode ser definida como a resistência de um fluido ao fluxo, ou a uma alteração de forma. Em geral, a viscosidade num líquido decresce exponencialmente com a temperatura da forma dada pela Eq. 6.1

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a / RT) \quad (6.1)$$

onde E_a é a energia de ativação para o fluido viscoso e η_0 é uma constante que corresponde à viscosidade extrapolada para temperatura infinita na representação $\ln \eta$ em função de $1/T$.

Viscosímetros rotacionais são disponíveis com diferentes geometrias, incluindo o de cilindros concêntricos, tal como o que foi utilizado para as medidas de viscosidade. O viscosímetro tipo RHEOTEST, é mais usado para medidas de viscosidade dinâmica. A Fig. 6.8, mostra o esquema deste tipo de viscosímetro.

Fig. 6.8 Esquema do Viscosímetro Rotacional

A unidade de medida da viscosidade é o Poise, ou seja, $1 \text{ Poise} = 1 \text{ dina.cm}^{-2}$.

Em nossos resultados a viscosidade para o $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ está dada em centipoise (cP). Determinamos os valores de viscosidade η em função da concentração n e da temperatura somente para as amostras $(\text{PEGD})_{10}\text{LiClO}_4$. A Tab.6.3, mostra a viscosidade para diferentes valores de n no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$.

Tab. 6.3: Viscosidades no $(\text{DPEG})\text{LiClO}_4$ para diferentes concentrações^[1]

$N=[O]/[Li]$	8	10	14	20	30	50
η (cP)	7.21	5.04	2.62	1.64	1.38	1.05

Observa-se que a viscosidade aumenta com o aumento da razão Oxigênio/Lítio na cadeia macromolecular. Um estudo da viscosidade em função da temperatura também foi realizado para um determinado valor de n . Utilizamos a amostra $(\text{PEGD})_{10}\text{LiClO}_4$, aquecendo-a de 40°C a 100°C . A Tab.6.4 mostra os valores de viscosidade em função da temperatura para $n=10$.

Tab. 6.4 Viscosidades em função da temperatura para $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=10$.^[1]

η (cP)	8.25	5.37	3.28	2.10	1.44	0.92	0.66
T ($^\circ\text{C}$)	40	50	60	70	80	90	100

A partir destes resultados de viscosidade em função da temperatura, $n=10$, e com aqueles de viscosidade em função da concentração n , em $T=50^\circ\text{C}$, foi possível estimar e graficar as curvas de n em função da temperatura para as demais concentrações. Assumimos um decaimento exponencial, tipo Arrhenius, como na Eq. 6.1, para as viscosidades de todas as amostras entre $n=5$ e $n=50$. O gráfico da Fig. 6.9, mostra as diferentes curvas estimadas de

viscosidades em função da temperatura para $n=6, 9, 12$ e 50 . Um procedimento de extrapolação análogo, porém utilizando o modelo VTF para a viscosidade em função da temperatura, foi utilizado em trabalho recente no estudo do eletrólito polimérico $(\text{PPO-400})_n\text{NaClO}_4$ ^[6].

Fig. 6.9: Viscosidades estimadas do $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ em função da temperatura.

Analogamente, na Fig. 6.10, mostramos as curvas de viscosidades estimadas, agora em gráfico logarítmico, contendo todas as concentrações que dispunhamos para o estudo por RMN.

Fig. 6.10: Viscosidades estimadas para $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para diferentes concentrações.

Estas informações de viscosidades em função da temperatura para diferentes concentrações serão úteis nas discussões de alguns resultados de espectroscopia de ^7Li por RMN.

6.3 RMN de Complexos de Diesterato de Polietilenoglicol com LiClO_4

Nesta seção, discutiremos os resultados de Ressonância Magnética Nuclear obtidos com os núcleos de ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{13}\text{C}$ e ${}^1\text{H}$, envolvendo Espectroscopia e Relaxação Magnética Nuclear para o $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ em um campo magnético de 2 Teslas. Na Fig.6.11, mostramos um resumo esquemático dos espectros típicos de RMN do $(\text{PEGD})_5\text{LiClO}_4$ para os núcleos de ${}^7\text{Li}$ ($I=3/2$), ${}^{13}\text{C}$ ($I=1/2$) e ${}^1\text{H}$ ($I=1/2$) em torno da temperatura de fusão, $T_f = 37^\circ\text{C}$.

Espectros de RMN de ^7Li , ^{13}C e ^1H

Fig. 6.11: Espectros de ^7Li , ^{13}C e ^1H do (PEGD) $_2\text{LiClO}_4$ em torno a temperatura de fusão, $T_f = 37^\circ\text{C}$

Em geral, a obtenção de espectros de RMN foi feita utilizando-se seqüência de pulsos $\pi/2$ e quando necessário utilizamos desacoplamento de hidrogênio em alta potência (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Os tempos de relaxação spin-rede foram obtidos por inversão-recuperação. Em alguns casos, utilizamos o desacoplamento e MAS simultaneamente para a realização de algumas medidas. Para as medidas de T_1 em função da temperatura e razão n, foi utilizado o DEC apenas durante a aquisição do sinal para aumentar o intervalo de baixas temperaturas.

Podemos observar que em torno da temperatura de fusão do $(\text{PEGD})_5\text{LiClO}_4$, $T_f = 37^\circ\text{C}$, os espectros de RMN dos núcleos atômicos do segmento de oxietilenos, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, responsáveis pela solvatação do sal de metal alcalino (LiClO_4), são afetados. Ocorrem modificações espectrais simultâneas, observáveis por RMN, durante o processo de fusão do material: À temperatura de 30°C , portanto antes da fusão, os núcleos de Hidrogênio, Fig. 6.11 c, apresentam um espectro não resolvido para o ramo de hidrocarbonetos, CH_2CH_2 , a 1.78 ppm do TMS e a linha espectral do ramo de oxietilenos extremamente alargada, 300 Hz, a 4.10 ppm, evidenciando-se a pouca mobilidade destes grupos químicos nesta faixa de temperaturas. Enquanto que os núcleos de ^{13}C , Fig 6.11b, apresentam espectro resolvido, porém, indicando a maior rigidez do ramo de hidrocarbonetos a 31.6 ppm do TMS. Os núcleos de ^7Li apresentam o espectro típico, espectro de pó quadrupolar, Fig. 6.11 a, onde a distância ,em freqüência, das linhas satélites fornece o valor da constante de acoplamento quadrupolar, ν_Q , que nesta temperatura está em torno de 1KHz. Acompanhando a modificação dos espectros passando pela temperatura de fusão, observamos que à 45°C os espectros de ^7Li , ^{13}C e ^1H encontram-se inteiramente modificados, ou seja, os espectros de ^7Li demonstram que na temperatura de fusão, $T=37^\circ\text{C}$, o acoplamento quadrupolar do íon Li^+ sofre uma redução drástica passando de 1 KHz para dezenas de Hz, indicando claramente uma mudança no acoplamento quadrupolar. O polímero, após a fusão, apresenta maior mobilidade apresentando espectros resolvidos (motional narrowing) com larguras de linha, ^{13}C e ^1H em torno de 30 Hz à $T=45^\circ\text{C}$. A seguir iniciaremos a apresentação e discussão dos resultados de espectroscopia e de medidas de tempos de relaxação longitudinal, T_1 para os núcleos de ^7Li , ^{13}C e ^1H da amostra $(\text{PEGD})_5\text{LiClO}_4$ e de ^{23}Na da amostra $(\text{PEGD})_5\text{NaClO}_4$.

6.3.1 RMN de ^7Li

Os espectros de RMN de ^7Li foram obtidos entre $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ à 32.9 MHz num campo magnético de 2 Teslas para as amostras com concentrações cujas razões $n = [\text{Oxigênio}]/[\text{Lítio}]$ variaram de 5 a 50. Os espectros de Lítio foram obtidos com a aplicação de pulso simples $\pi/2$ (8us). Os espectros consistem de uma linha central oriunda da transição de spins ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$), e em alguns casos apresentam o perfil típico do espectro de pó quadrupolar associados com as linhas satélites oriundas da transição de spins ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$ e $+1/2 \leftrightarrow 3/2$) como mostra a Fig. 6.12.

Fig. 6.12: Espectro de pó quadrupolar do ^7Li no $(\text{PEGD})_8\text{LiClO}_4$

6.3.2 Estudo do Acoplamento Quadrupolar do ^7Li em Função da Temperatura.

A partir dos espectros de ^7Li que apresentaram o padrão de pó quadrupolar, foi possível medir a constante de acoplamento quadrupolar (separação entre os dois máximos satélites), ν_Q , cuja expressão é dada pela Eq. 6.2

$$\nu_Q = \frac{3eq_{zz} \cdot eQ}{h2I(2I - 1)} \quad (6.2)$$

onde eQ é o momento de quadrupolo elétrico nuclear e eq_{zz} é o gradiente de campo elétrico, dado em $(\text{esu} \cdot \text{cm}^{-3})$, Q é o momento de quadrupolo, expresso em barn (10^{-24}cm^2), h é a constante de Plank ($6.63 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$), e é a carga do elétron ($4.8 \times 10^{-10} \text{esu}$) e I o spin do núcleo em estudo, Li ($I=3/2$). Desta forma, a constante de acoplamento quadrupolar é dada em Hz. A partir

destes espectros, é possível extrair diretamente o valor de ν_Q do espectro de pó quadrupolar (transições satélites) do núcleo de ^7Li na amostra $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$. É importante salientar que este acoplamento quadrupolar mesmo sendo pequeno ($\approx 1\text{KHz}$) é incomum para esta classe de materiais. Na literatura de eletrólitos poliméricos não há exemplos como este. A manifestação dos espectros de pó quadrupolares é mais comum em materiais inorgânicos^[8] que apresentam ν_Q da ordem de 10 KHz, e quando aparecem em materiais poliméricos, tais como o $(\text{PPG})\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ^[9], a constante de acoplamento quadrupolar é da ordem da largura de linha central. Nestes casos o padrão de pó quadrupolar, linhas satélites, aparece misturado com a linha central, ficando assim a informação quadrupolar obscurecida. Isto ocorre porque estes materiais apresentam uma larga distribuição de gradientes de campos elétricos. A partir da leitura direta nos espectros de ^7Li da separação entre as singularidades do espectro de pó, chamadas linhas satélites, foi possível calcular os valores correspondentes para o gradiente de campo elétrico $e q_{zz}$ presentes no sítio nuclear. A Fig.6.13, mostra em detalhes a variação do acoplamento quadrupolar em função da temperatura no $(\text{DPEG})_5\text{LiClO}_4$. O gráfico está mostrando, simultaneamente, os valores da constante do acoplamento quadrupolar, ν_Q , e os respectivos gradientes de campo elétrico, em módulo, $|e q_{zz}|$, no sítio do núcleo de Lítio. Em torno da temperatura de fusão, $T_f = 37^\circ\text{C}$, existem dois valores de constantes de acoplamento ν_Q correspondentes à possível coexistência de duas fases do polímero nesta temperatura.

Fig. 6.13: Acoplamento quadrupolar ν_Q e o módulo do gradiente de campo elétrico $|eq_{zz}|$ para $(\text{PEGD})_5\text{LiClO}_4$ em função da temperatura.

A Fig. 6.14, demonstra a permanência do padrão de pó quadrupolar, no espectro, mesmo após a fusão, onde o aspecto do material passa de cera branca para um líquido translúcido viscoso. Fica evidente que para estes casos a transição de fase, em 37 °C, mantém ainda uma certa policristalinidade, ou seja, no sítio nuclear do Lítio, ramo de oxietilenos, ainda permanece uma certa vizinhança de oxigênios de maneira a promover uma distribuição de gradientes de campos elétricos responsáveis pela permanência do padrão quadrupolar com simetria axial, $\eta = 0$, com valores de constante de acoplamento quadrupolar, ν_Q , bastante significativos $\nu_Q = 700$ Hz.

Fig. 6.14: Visualização da alteração da constante de acoplamento quadrupolar ν_Q antes e depois da fusão do polímero a T= 37 °C.

6.3.3 Estudo do Acoplamento Quadrupolar do ⁷Li em função da Concentração n.

Os valores de constante de acoplamento quadrupolar para as diferentes concentrações em função da temperatura são da mesma ordem e seguem um mesmo comportamento. Um fato interessante que observamos foi a ocorrência do padrão de pó quadrupolar, nos espectros de ⁷Li, para as amostras de (DPEG)_nLiClO₄ com n<9 mesmo acima da temperatura de fusão, Fig. 6.15: já para as amostras com n>9, o acoplamento quadrupolar só aparece nos espectros abaixo da temperatura de fusão, Fig. 6.16.

Fig. 6.15: Acoplamento Quadrupolar do ^7Li no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n < 9$.

Fig. 6.16: Acoplamento Quadrupolar do ^7Li no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n > 9$.

A amostra pura de Diésterato de Polietileno Glicol (PEGD) apresenta temperatura de fusão em torno de 34°C , como mostram os resultados de DSC, Tab. 6.1. O fato de haver uma drástica redução no acoplamento quadrupolar, observado nos complexos de $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$, ocorrendo praticamente na temperatura de fusão do PEGD puro, sugere que o mecanismo que envolve a fusão possa ser responsável por este fenômeno. Esta redução no acoplamento

quadrupolar em torno da temperatura de fusão se deve a alguma mudança configuracional que afeta a distância internuclear Li-O, ou devido a um movimento restrito, termicamente ativado, que promedia parcialmente a interação. A presença de uma residual interação acima de 37 °C, indica que a frequência de reorientação nesta faixa de temperatura é muito menor que a frequência do acoplamento quadrupolar. Isto é consistente com as altas viscosidades, Tab. 6.4, exibidas por estes complexos a estas temperaturas.

6.3.4 Estudo do Acoplamento Quadrupolar e Viscosidade no (PEGD)_nLiClO₄

A seguir faremos uma breve discussão sobre a correlação entre os dados obtidos das medidas de viscosidade e de espectroscopia de ⁷Li em função da temperatura. Para tanto, construímos um gráfico com duplo eixo y, no qual apresentamos de um lado os valores de acoplamento quadrupolar, ν_Q , e do outro os valores de viscosidade, η , comparando os resultados destas duas grandezas para amostras com concentrações diferentes $n=8$ e $n=12$, Fig. 6.17.

Fig. 6.17: Acoplamento Quadrupolar e Viscosidade para $n=8$ e $n=12$.

Podemos inspecionar o gráfico da seguinte maneira: Seguindo a linha que passa pelos pontos (1), (2) e (3). No ponto (1), estamos numa faixa de temperatura, antes da fusão, onde os acoplamentos quadrupolares aparecem nas duas amostras, $n=8$ e $n=12$. Enquanto que no ponto

(2), depois da fusão, o acoplamento quadrupolar aparece só para a amostra com $n=8$, ($n<9$). Quando seguimos a trajetória (1), (2), (3), podemos verificar que os acoplamentos quadrupolares para $n=12$ acima da temperatura de fusão, $T_f=37\text{ }^{\circ}\text{C}$, não aparecem porque, nesta faixa de temperatura, o complexo não possui viscosidade suficiente para o padrão de pó quadrupolar do ^7Li se manifestar em seus espectros. Portanto, há uma dependência com a viscosidade para a ocorrência de acoplamentos quadrupolares acima da temperatura de fusão.

6.3.5 Forma de Linha Central e Relaxação Longitudinal do ^7Li no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$

Neste tópico trataremos das informações estruturais e dinâmicas do $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ obtidas pelo estudo da transição central do ^7Li ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) em função da temperatura mostrado anteriormente na Fig. 6.12. Esta transição central contém contribuições da interação dipolar magnética, 90 % de Li-H e 10 % de Li-Li, da interação quadrupolar de segunda ordem, $\Delta\nu^{2nd} \approx 1/2(\nu_Q^2 / \nu_Q) = 0.015\text{Hz}$ e, provavelmente, da anisotropia de deslocamento químico, $\Delta_{DQ} \approx 15\text{ppm}$ (500 Hz) no máximo. O estudo da forma de linha do ^7Li se faz monitorando-se a largura de linha central em função da temperatura, Fig.6.18. A largura de linha da transição central no espectro de ^7Li , foi medida com e sem desacoplamento de hidrogênio, afim de avaliarmos o grau de contribuição de cada uma das interações separadamente, Li-Li e Li-H. Os valores de largura de linha à meia altura foram obtidos ajustando-se no espectro uma função lorentziana. Observamos que a largura de linha de ^7Li sofre modificações à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. A forte interação dipolar Li-H, que determina grandes valores de largura de linha, 5 KHz, à baixa temperatura, caracteriza a região de rede rígida onde através do cálculo do segundo momento da linha espectral, é possível estimar as distâncias internucleares entre os núcleos envolvidos na interação. Da Fig.6.18, a temperatura na qual a largura de linha sofre a primeira redução, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, está relacionada com a temperatura de transição vítrea, T_g . A segunda redução da largura de linha está relacionada com a temperatura de fusão, T_f , e a terceira esta relacionada com uma possível transição de fase adicional da cadeia macromolecular.

As medidas de tempos de relaxação longitudinal, T_1 , ou tempo de relaxação spin-rede, foram realizadas por inversão recuperação e estão mostradas junto com a largura de linha na Fig. 6.18. Os valores da taxa de relaxação spin-rede passa por um máximo, equivalente ao mínimo de T_1 , na temperatura onde ocorrem flutuações do campo dipolar no sítio do núcleo, com frequência em torno da frequência de Larmor, por isso o $T_{1\text{mín}}$ ocorre próximo à região de temperaturas da redução da largura de linha. Nos polímeros que possuem suas curvas de T_1 seguindo o modelo BPP, ou seja, que possuem função de correlação exponencial com um único

valor de τ_c , o mínimo de T_1 ocorre em torno da temperatura de transição vítrea T_g . Como podemos observar, o comportamento do $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ é ligeiramente distinto. É possível calcular os valores das energias de ativação, E_a (eV), relacionadas com o movimento do íon ^7Li , a partir da inclinação da curva e os tempos de correlação, τ_c (s), envolvidos no processo a partir da temperatura do mínimo de T_1 . Afim de inspecionar se a taxa de relaxação spin-rede, $1/\pi T_1$, estaria afetando as modificações na largura de linha, subtraímos as curvas e verificamos a não interferência de T_1 na largura de linha, portanto as transições evidenciadas na Fig.6.18, são devidas a modificações conformacionais na macromolécula. A seguir mostraremos as curvas de largura de linha e das taxas de relaxação spin-rede para amostras com diferentes concentrações n Fig. 6.19 e Fig. 6.20. Em todos os conjuntos de medidas o comportamento foi equivalente.

Fig. 6.18: Largura de linha e taxa de relaxação spin-rede no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=5$.

Fig. 6. 19: Largura de linha e taxa de relaxação spin-rede para $n=5, 6, 7$ e 8 e 9 .

Fig. 6.20: Largura de linha e taxa de relaxação spin-rede para $n=9, 10, 11, 12$ e 50 .

A partir dos valores de largura de linha no regime de rede rígida para todas as amostras fizemos a estimativa experimental do segundo momento experimental M_2 que pode ser obtido da relação mostrada na (6.3)

$$M_2 = 0.18. \left(\frac{\Delta \nu_{1/2}}{\gamma} \right)^2 \quad (6.3)$$

onde $\Delta \nu_{1/2}$ é a largura de linha a meia altura em Hz e M_2 dado em (Gauss)². A partir do formalismo de Van Vleck^[10], determinamos a contribuição das interações dipolo-dipolo através do segundo momento, usando as expressões analíticas para as contribuições homonucleares e heteronucleares para o segundo momento do espectro de ⁷Li no limite de rede rígida, Eq. 6.4 e Eq. 6.5 .

$$M_2 (Li - Li)(Gauss^2) = \frac{3}{5} \gamma_{Li}^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{r^6} nA \quad (6.4)$$

$$M_2 (Li - H)(Gauss^2) = \frac{4}{15} \gamma_H^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{r^6} nA \quad (6.5)$$

onde $I (^7Li)=3/2$ e $S(^1H)=1/2$ e r é a distância internuclear em Å. Os parâmetros n e A são, respectivamente, o número de vizinhos no sítio nuclear e a abundância natural.

A Tab.6.5, mostra os valores de larguras de linha no limite de rede rígida, os segundos momentos e as distâncias internucleares para um grupo de amostras.

Tab. 6.5: Tabela de Largura de linha (Rede Rígida) e Segundo Momento do (PEGD)_nLiClO₄

N=[O]/[Li]	L.L (SDEC) (Hz)	L.L.(Dec) (Hz)	M ₂ (Li-Li) (G ²)	M ₂ (Li-H) (G ²)	r _{Li-Li} (Å) [2]	r _{Li-Li} (Å) [6]	r _{Li-H} (Å) [2]	r _{Li-H} (Å) [6]
5	4982	470	0.014	1.33	5.72	6.88	2.98	2.98
6	5160	475	0.014	1.44	5.72	6.88	2.45	2.94
7	4752	402	0.010	1.24	6.0	7.2	2.51	3.0
8	5417	448	0.013	1.62	5.78	6.94	2.40	2.88
9	5225	415	0.011	1.52	5.93	7.12	2.43	2.92
10	5352	360	0.008	1.08	6.28	7.55	2.57	3.09
11	5780	387	0.009	1.91	6.07	7.29	2.34	2.80
12	4344	338	0.007	1.05	6.35	7.63	2.58	3.11
50	4363	275	0.005	1.09	6.80	8.17	2.56	3.08

Os índices nas colunas de distâncias internucleares [2] e [6] são os números de vizinhos no sítio nuclear.

Para extrair algumas informações sobre a dinâmica do sistema (PEGD)_nLiClO₄ procuramos estimar as energias de ativação e os tempos de correlação envolvidos no movimento do íon ⁷Li. Para cada curva de 1/T₁ vs T ajustamos uma curva tipo BPP^[11], como mostrada na Eq.6.6 na região de alta temperatura. Esta equação expressa a contribuição dipolar heteronuclear para a taxa de relaxação spin-rede com Δm = ±1.

$$\frac{1}{T_1} (Dip) = \frac{1}{10} (2\pi R)^2 \tau_c \left[\frac{1}{1 + (\omega_H - \omega_{Li})^2 \tau_c^2} + \frac{3}{1 + \omega_{Li}^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_H + \omega_{Li})^2 \tau_c^2} \right] \quad (6.6)$$

onde R é a constante de acoplamento dipolar e τ_c é o tempo de correlação, como na Eq. 6.7

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (6.7)$$

onde E_a é a energia de ativação e k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

A partir dos valores de temperatura onde 1/T₁ é máximo e dos valores de energia de ativação E_a encontradas foi possível calcular τ₀. Estes resultados estão na Tab. 6.6.

Tab. 6.6: Tabela de Temperatura no mínimo de T₁, Energia de Ativação e τ₀ para o (PEGD)_nLiClO₄

n	5	6	7	8	9	11	12	50
T ₁ (mín)	286 K	304.8 K	304 K	299 K	298 K	293 K	295 K	278 K
E _a (bpp)	0.420eV	0.393ev	0.381eV	0.374eV	0.360eV	0.390eV	0.400eV	0.410eV
τ ₀ (x10 ⁻¹⁴)	0.12 s	1.07 s	1.57 s	2.86 s	2.49 s	0.718 s	0.458 s	0.115 s

Podemos observar que conforme a concentração n aumenta, ou seja, para valores de n menores, o mínimo de T₁ ocorre a temperaturas mais altas, analogamente ao que ocorre com os valores de T_g, como mostra o gráfico de T₁ mín e T_g vs N, Fig. 6.19.

Fig. 6.19: Temperatura de transição vítrea e T_1 mín em função da concentração n

Para visualizarmos o comportamento da energia de ativação E_a entre as diferentes concentrações n , fizemos o gráfico de E_a vs n , mostrado na Fig. 6.20.

Fig. 6.20: Energia de ativação em função da concentração n .

Porém, uma comparação interessante pôde ser feita quando nós plotamos em duplo eixo y os dados da energia de ativação E_a e resistividade ρ (recíproco da condutividade na Fig 6.2) em função da concentração de $n=5$ a $n=12$, Fig. 6.21.

Fig. 6.21: Resistividade elétrica ρ e energia de ativação E_a (RMN) em função da concentração.

Abaixo estão na Tab. 6.7 os valores dos pontos do gráfico da Fig. 6.21:

Tab 6.7: Valores de Energia de Ativação e Resistividade

n	5	6	7	8	9	11	12
E_a (eV)	0.420	0.393	0.381	0.374	0.360	0.390	0.400
ρ ($\Omega\text{.cm}$) ^[1]	5.2×10^4	4.75×10^4	3.45×10^4	2.70×10^4	1.55×10^4	2.45×10^4	3.10×10^4

No gráfico da Fig. 6.21, observamos uma correlação direta entre duas grandezas físicas distintas, tais como Resistividade Elétrica e a Energia de Ativação de um processo físico envolvendo movimentos termicamente ativados. Na concentração crítica $n=9$ há, portanto, evidências da mudança de comportamento dos movimentos do íon ^7Li no polímero. Estamos observando esta correlação na região de alta mobilidade segmental, ou seja, alta temperatura $T \geq 50^\circ\text{C}$. A origem desta correlação ainda não está clara, porém em recente trabalho Oliveira A.L. et al^[12], apresentam um modelo que descreve o comportamento da condutividade para $n < 9$ envolvendo movimentos iônicos desordenados e para $n > 9$ envolvendo movimentos turbulentos.

6.3.6 RMN de ^{13}C

6.3.6.1 Espectroscopia de ^{13}C no DPEG Puro

Realizamos experimentos de RMN de ^{13}C , a princípio no PEGD puro, com desacoplamento de hidrogênio a alta potência, sendo observado o espectro de alta resolução com as linhas espectrais dos dois grupos químicos principais: ramo de hidrocarbonetos situados a 31.6 ppm ao TMS e os oxietilenos em 72.6 ppm ao TMS, Fig. 6.22.

Fig. 6.22: Espectro de ^{13}C do PEGD Puro com os carbonos identificados.

Uma vez identificados os carbonos em seus respectivos deslocamentos químicos passamos a observar o comportamento deste tipo de espectro em função da temperatura.

6.3.6.2 Espectros de ^{13}C em Função da Temperatura

O experimento de RMN de ^{13}C foi realizado a várias temperaturas diferentes como mostra a Fig. 6.23. Podemos observar que os carbonos pertencentes ao ramo de hidrocarbonetos sofrem um extremo alargamento em torno de 10°C , indicando uma drástica perda de mobilidade segmental, enquanto que os carbonos do ramo de oxietilenos apresentam a linha espectral resolvida. Fica evidente por espectroscopia de ^{13}C que o polímero Diesterato de Polietileno Glicol é constituído de segmentos de cadeia com mobilidades diferentes. O ramo de hidrocarbonetos é o segmento da cadeia mais rígido enquanto o segmento de oxietilenos tem maior mobilidade.

Fig. 6.23: Espectros de ^{13}C do PEGD Puro, C1 (CH_2O) e C2 (CH_2) em função da temperatura.

6.3.6.3 Forma de Linha de ^{13}C

O nosso interesse principal no estudo da forma de linha de ^{13}C , é o de verificarmos se as transições na largura de linha de ^{13}C coincidem ou não com as observadas no ^7Li . Todas as medidas de ^{13}C foram realizadas com desacoplamento de hidrogênio em alta potência (Dec)

A Fig. 6.24, mostra a largura de linha de ^{13}C para o $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ com $n=5$.

Fig. 6.24: Largura de linha dos oxietilenos C_1 e dos hidrocarbonetos C_2 no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$, $n=5$

Fig. 6.25: Comparação entre forma de linha de ^{13}C e ^7Li no $(\text{PEGD})\text{LiClO}_4$ com $n=5$

Quando comparamos a variação da forma de linha de ^{13}C e de ^7Li , Fig. 6.25, verificamos que enquanto os núcleos de lítio sofrem uma alteração em sua mobilidade, em torno de 70°C , os núcleos de carbono não manifestam tal alteração. Isto se deve, possivelmente, devido à baixa abundância natural e pequeno fator giromagnético do ^{13}C , sendo, portanto, pouco sensível ao movimento do íon Li^+ .

6.3.6.4 Espectro de ^{13}C em Função da Concentração

Afim de reconhecermos, via ^{13}C , se o íon Li^+ complexa-se no seguimento de oxietilenos nós fizemos dois experimentos de RMN de ^{13}C à mesma temperatura, porém a concentrações diferentes, usando a amostra de PEGD puro e $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ com $n=6$. A Fig. 6.26, mostra uma parte do espectro, Zoom, na região de deslocamentos químicos dos oxietilenos. Observamos que há realmente uma significativa alteração do espectro nesta região para a amostra com lítio, evidenciando que o íon Li^+ está próximo a este grupo.

Fig. 6.26: Comparação entre espectros de PEGD Puro e $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$, $n=6$ a $T=90^\circ\text{C}$.

Há uma ligeira mudança no deslocamento químico dos carbonos no ramo de oxietilenos com o aumento da concentração de lítio. A Fig. 6.27 mostra esta variação que é de 1 ppm para os oxietilenos e praticamente nenhuma para os hidrocarbonetos.

Fig. 6.27: Alteração de deslocamentos químicos de ^{13}C para os oxietilenos com a razão n.

6.3.6.5 Espectros de ^{13}C com MAS em Função da Temperatura

Realizamos o experimento de RMN de ^{13}C no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=7$ utilizando

Fig. 6.28: Espectros de ^{13}C do $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=7$ com MAS em função da temperatura

técnicas especiais de alta resolução combinando desacoplamento de hidrogênio de alta potência e rotação da amostra em torno do ângulo mágico. A amostra é encapsulada em um rotor que gira a alta rotação, 3,5 KHz, afim de atenuar com maior eficiência a interação dipolar ^{13}C - ^1H e a anisotropia de deslocamento químico. Desta maneira podemos observar o espectro resolvido à mais baixa temperatura, Fig. 6.28, do que aquele obtido com a amostra estática, Fig. 6.23.

Na Fig. 6.29, mostramos a largura de linha de cada um dos segmentos moleculares obtidos com MAS, cujos carbonos são os C1 como o ramo de oxietilenos (CH_2O) e os carbonos C2 como os hidrocarbonetos (CH_2).

Fig. 6.29: Largura de Linha de ^{13}C no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=7$ com MAS

Observando o gráfico da Fig. 6.29, podemos visualizar a redução da largura de linha de ^{13}C em torno da temperatura de transição vítrea $T_g = -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DSC), que se encontrava obscurecida pelas interações anisotrópicas eliminadas pela rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS).

6.3.6.6 Relaxação Longitudinal do ^{13}C no $(\text{PEGD})_7\text{LiClO}_4$

Fizemos um estudo dos tempos de relaxação longitudinal dos grupos de ^{13}C identificados no espectros por (a) 72.76 ppm, (b) 70.93 ppm e (c) 33.87 ppm sendo (b) e (c) os carbonos nos ramos de oxietilenos e hidrocarbonetos, respectivamente.

Fig. 6.30: Taxas de relaxação spin-rede dos principais grupos de carbonos no $(\text{PEGD})_7\text{LiClO}_4$

Observando-se as curvas de T_1 para o ^{13}C , identificamos mecanismos diferentes para os grupos de carbonos no ramo de oxietilenos a 70.93 ppm e dos hidrocarbonetos a 33.87 ppm. O mínimo de T_1 ocorre a temperaturas muito distintas, sugerindo a existência de temperaturas de transição vítrea diferentes para ramos diferentes do complexo.

6.3.7 RMN de ^1H

6.3.6.1 Espectros de ^1H no PEGD Sem MAS

Os experimentos de espectroscopia de ^1H foram realizados com aplicação de pulso simples, $\pi/2$, afim de complementar as informações espectrais fornecidas pela espectroscopia de ^7Li e ^{13}C . Na Fig. 6.31, está apresentado o espectro de ^1H para o Diesterato de Polietilenoglicol puro à $T = 90^\circ\text{C}$. Assim como na apresentação do espectro de ^{13}C , Fig. 6.22, o espectro de ^1H foi adquirido à $T = 90^\circ\text{C}$ para obtermos melhor resolução via temperatura. A Fig.6.31, mostra a identificação dos hidrogênios nos principais grupos químicos da molécula de DPEG Puro. Os hidrogênios que estão presentes no ramo de oxietileno, chamamos hidrogênios (a), situados a 4.10 ppm do TMS, enquanto que os hidrogênios do ramo de hidrocarbonetos, chamamos (b), situados a 1.78 ppm do TMS.

Grupo Molecular	Deslocamentos Químicos
CH_2^*OCO	4.65 ppm
(a) $\text{OCH}_2^*\text{OCH}_2$	4.10 ppm
(b) $\text{CH}_2\text{CH}_2^*\text{CH}_2$	1.78 ppm
CH_3^*	1.40 ppm

Fig. 6.31: Espectro de ^1H no PEGD Puro a $T = 90^\circ\text{C}$.

6.3.7.2 Espectros de ^1H em Função da Temperatura Sem Mas

A seguir apresentamos os espectros de ^1H em função da temperatura com a amostra estática para $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=5$. Observamos uma drástica alteração das larguras de linha de ^1H em torno de 70°C , passando de um espectro parcialmente resolvido para um espectro resolvido. Isto indica claramente que há alguma transição de fase molecular também em torno de 70°C , assim como já havíamos percebido no espectro de ^7Li , Fig. 6.32.

Fig. 6.32: Espectros de ^1H no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=5$

Na faixa de temperatura de fusão $T_f = 37^\circ\text{C}$, o espectro de ^1H apresenta baixa resolução espectral, indicando a pouca mobilidade dos segmentos de oxietilenos à 4.10 ppm e a rigidez do segmento de hidrocarbonetos a 1.78 ppm .

6.3.7.3 Espectros de ^1H com MAS no $(\text{PEGD})_7\text{LiClO}_4$

Realizamos o experimento de espectroscopia de ^1H utilizando técnica de alta resolução, tal como rotação da amostra em torno do ângulo mágico, MAS. Observamos os espectros melhor resolvidos em torno da temperatura de fusão.

Fig. 6.33: Espectros de ^1H com MAS no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ $n=7$.

Ficou evidente que a 30°C a linha espectral dos hidrocarbonetos a 1.78 ppm não aparece, portanto, confirmando a rigidez deste grupo de carbonos imediatamente antes da fusão. Uma vez eliminada grande parte das interações anisotrópicas que alargam este espectro, podemos visualizar o espectro de alta resolução do ^1H até mais baixas temperaturas, $T=0^\circ\text{C}$.

6.3.7.4 Relaxação Longitudinal do ^1H no PEGD

As medidas de tempos de relaxação spin-rede, T_1 , para os hidrogênios correspondentes às linhas espectrais dos grupos de oxietilenos, (CH_2O) , e dos grupos de hidrocarbonetos, (CH_2CH_2) , forneceram valores de T_1 da ordem de centenas de milisegundos. Os hidrogênios no ramo de oxietilenos apresentaram valores de tempos de relaxação spin-rede cerca de 50 % menores que os hidrogênios no ramo de hidrocarbonetos, por exemplo, $T_1(\text{CH}_2\text{O}) = 121 \text{ ms}$ e $T_1(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 197 \text{ ms}$ à 40°C . Os mecanismos de relaxação longitudinal para o ramo de oxietilenos são mais eficientes.

Na Fig. 6.34 está mostrada a curva de taxa de relaxação longitudinal em função da temperatura para a amostra $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ com $n=7$.

Fig. 6. 34: Relaxação Longitudinal do ^1H para $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ com $n=7$.

A Fig. 6.35, mostra os resultados anteriormente apresentados reunidos em um só gráfico para visualizarmos as curvas de T_1 dos núcleos de ^7Li , ^{13}C e ^1H que participam do mesmo segmento molecular, ou seja, no ramo de oxietilenos da molécula de $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$ para $n=7$ com MAS.

Fig. 6.35: Relaxação longitudinal de ^7Li , ^{13}C e ^1H no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$, $n=7$.

Os valores mínimos de T_1 , e energias de ativação estão na tabela abaixo:

Núcleo Atômico	T_1 mín (ms)	Temp.(mín) (°C)	Ea(eV) (exp)
^{13}C	37.4	0	0.41
^1H	100	10	0.29
^7Li	48.6	10	0.17

Os valores de energias de ativação foram calculados com função exponencial na região de alta temperatura para os três núcleos. As diferentes temperaturas do valor mínimo de T_1 entre ^{13}C (0 °C) e ^1H , ^7Li (10 °C) e de suas energias de ativação, revelam o grau de mobilidade de cada núcleo atômico no seu respectivo sítio no complexo.

6.4 RMN de Complexos de Diesterato de Polietilenoglicol com NaClO_4 .

Nós trabalhamos com o Diesterato de Polietilenoglicol complexado com NaClO_4 . Realizamos experimentos de espectroscopia de ^{23}Na e também medidas da forma de linha e relaxação. Com a substituição do sal de lítio pelo sal de sódio, a condutividade do material diminui, como já comentamos anteriormente, Fig.6.3. Os espectros de ^{23}Na ($I=3/2$) não apresentam o padrão de pó quadrupolar, sendo constituída de uma única linha espectral com largura em torno de 800 Hz à 90 °C. As larguras de linha de ^{23}Na são 10 vezes mais largas que as apresentadas pelos espectros de ^7Li . Na Fig. 6.36, o espectro de ^{23}Na , obtido com pulso simples $\pi/2$ à 90 °C, é mostrado. Utilizamos o mesmo espectrômetro de 2T onde a frequência de ressonância é $\omega(^{23}\text{Na}) = 22,45 \text{ MHz}$.

Fig. 6.36: Espectro típico de ^{23}Na no $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$ para $n=6$.

A anisotropia que alarga a linha espectral do ^{23}Na pode ter alguma contribuição da interação quadrupolar se manifestando na transição central ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) promovendo uma distribuição de deslocamentos químicos adicionais àquelas oriundas da interação dipolar $^{23}\text{Na} - ^1\text{H}$.

6.4.1 RMN de ^{23}Na

6.4.1.1 Forma de Linha do ^{23}Na no $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$

Estudamos a forma de linha dos espectros de ^{23}Na fitando lorentzianas e obtendo os valores de largura de linha à meia altura em função da temperatura, Fig. 6.37. Realizamos experimentos com e sem desacoplamento de hidrogênio afim de avaliar a contribuição de cada interação Na-Na e Na-H, verificamos que a interação dipolar heteronuclear Na-H é cerca de 10 % da interação manifestada no espectro. Portanto, a largura de linha central é basicamente devida a interação quadrupolar de segunda ordem.

Fig. 6.37: Largura de linha de ^{23}Na no $(\text{PEGD})_n\text{LiClO}_4$, $n=6$, em função da temperatura.

Estão indicadas na Fig. 6.37, os valores de T_g e T_f medidas por DSC. A temperatura na qual a largura de linha, a partir da rede rígida, sofre uma abrupta redução está próxima da temperatura de transição vítrea do material, $T_g = -14\text{ }^\circ\text{C}$. Porém, a temperatura de fusão do material, $T_f = 36\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre numa região onde a curva de largura de linha sofre um aumento relativo em torno de $48\text{ }^\circ\text{C}$. Este perfil de largura de linha de núcleos quadrupolares, tal como o ^{23}Na , que passam por um máximo relativo a certa temperatura aparece na literatura em estudos de materiais poliméricos^[9,13,14], porém sem indicações precisas quanto a origem deste perfil. Em recente trabalho desenvolvido por Chung, S.H. et al^[9], com o $(\text{PPO})\text{NaClO}_4$, observa-se também um mínimo na largura de linha do ^{23}Na acompanhado de uma estrutura adicional na dependência com a temperatura na curva de T_1 . Estas alterações estão ocorrendo a uma temperatura crítica

$T_c \approx 1,2 T_g$. Eles interpretaram estas observações como sendo uma indicação de um cruzamento entre dois regimes com dinâmica distintas: um regime acima de T_c onde há um acoplamento de movimentos iônicos com a relaxação segmental do polímero; e outro regime, abaixo de T_c , onde um desacoplamento ocorre. Abaixo, estão mostrados na Tab. 6.8 as temperaturas onde ocorrem a redução da largura de linha, $T_{g\text{ RMN}}$, e os máximos relativos da largura de linha, $T_{\text{máxrel}}$.

Tab. 6.8: Temperaturas correspondentes ao perfil da largura de linha de ^{23}Na no $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$, $n=6$.

N	$T_{g\text{ RMN}}$ (°C) SDec	$T_{g\text{ RMN}}$ (°C) Dec	$T_{\text{máxrel}}$ SDec	$T_{\text{máxrel}}$ Dec	Ea(eV) (exp)	Ea(eV) (bpp)
6	-3.0	-3.5	48.0	47.4	0.34	0.44
8	-1.4	-3.5	42.8	44.2	0.38	0.38
9	-9.0	-3.2	44.1	44.1	0.43	0.55
10	-3.7	-5.6	34.4	34.6	0.26	0.20
12	-13.6	-14.4	33.1	33.1	0.36	0.37
50	-24	-29.5	13.2	16.0	0.29	0.29

Observamos um comportamento semelhante para outras concentrações, tal como mostrado na Fig. 6.38.

Fig. 6.38: Larguras de linha do ^{23}Na sem desacoplamento de hidrogênio para $n = 6, 9, 12$.

Foram realizadas medidas de tempos de relaxação spin-rede, T_1 , por inversão-recuperação, em função da temperatura. Os valores de T_1 são da ordem de centenas de μs , ou seja, uma ordem de grandeza menores que aqueles encontrados para o ^7Li (ms). Isto acontece pois o ^{23}Na é um núcleo quadrupolar com maior momento de quadrupolo, $Q(^{23}\text{Na}) = 0.1$ barn, que o Lítio, $Q(^7\text{Li}) = 0.04$ barn. A contribuição quadrupolar no caso do ^{23}Na é maior, tornando os processos de relaxação spin-rede mais eficientes, daí os menores valores encontrados para T_1 do ^{23}Na . Na Fig. 6.39, mostramos a superposição das medidas de T_1 e largura de linha do ^{23}Na . Os valores das taxas de relaxação spin-rede estão representadas como $1/\pi T_1$, afim de compararmos as duas medidas com escalas equivalentes. Qual não foi nossa surpresa quando conseguimos evidências de que a taxa de relaxação spin-rede modula as interações na faixa de temperatura onde ocorre a anomalia da largura de linha. O mínimo de T_1 , ou o máximo da taxa $1/T_1$, coincide com o máximo relativo da largura de linha, indicando que nesta faixa de temperatura $T_1 \approx T_2$. Fizemos um inspeção (não mostrada) deste efeito, subtraindo os valores de largura de linha dos valores de $1/\pi T_1$, e visualizamos a largura de linha “pura” onde fica claro que T_1 afeta a largura de linha nesta faixa de temperatura.

Fig. 6.39: Largura de linha e taxa de relaxação spin-rede de ^{23}Na no $(\text{PEGD})_6\text{LiClO}_4$.

A Fig. 6.40, mostra o mesmo tipo de gráfico anterior, porém para a amostra $n=12$. Para baixas concentrações as medidas de T_1 tornam-se difíceis e com muito erro experimental.

Decidimos mostrar apenas o segmento da curva com valores confiáveis de T_1 .

Fig. 6.40: Largura de linha e taxa de relaxação spin-rede do ^{23}Na no $(\text{PEGD})_n\text{NaClO}_4$ para $n=12$.

Os resultados de espectroscopia e relaxação por RMN nos sistemas $(\text{PEGD})_n\text{MClO}_4$ sendo $M=\text{Li}$ e Na , demonstram que a substituição do portador de carga Lítio pelo Sódio implica em características bastantes distintas quanto à interação do íon com a cadeia polimérica.

Enquanto que o estudo destes materiais por técnicas macroscópicas (condutividade, dsc, viscosidade) apresentam resultados semelhantes, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear vem fornecer informações microscópicas importantes revelando as diferentes interações íon-íon, íon-polímero e do acoplamento do íon com a movimentação segmental da cadeia macromolecular.

6.5 Estudo do Polímero Condutor Eletrônico Polianilina (PAni)

Aqui iniciaremos a apresentação e discussão dos resultados do estudo do polímero condutor eletrônico Polianilina (PAni). Inicialmente, apresentaremos o processo de síntese e dopagem da PAni e na sequência os estudos de espectroscopia de ^{13}C onde utilizamos técnicas especiais de alta resolução em sólidos por RMN. Em seguida, o estudo de complexos de PAni/ LiClO_4 com a discussão dos resultados de condutividade, espectroscopia de ^7Li e medidas de relaxação do íon ^7Li complexado na molécula de polianilina.

6.5.1 Polimerização e Dopagem

A polianilina é sintetizada pela polimerização oxidativa química da anilina utilizando-se o peroxidissulfato de amônia em meio aquoso ácido (HCl 1.0M). O estado esmeraldina é caracterizado pelo seu estado de oxidação, isto é, a razão entre os nitrogênios amina e imina. A unidade básica repetitiva proposta^[14] para a emeraldina base constitui-se de duas diferentes formas da polianilina, metade formada por unidades reduzidas (nitrogênios amina) e metade formada por unidades oxidadas (nitrogênios imina), como indicado na Fig. 6.41.

Fig. 6.41: Unidade repetitiva da forma não protonada (não condutora) da polianilina.

A caracterização estrutural das polianilinas tem sido limitada porque, tal como tantos outros polímeros, elas são insolúveis em solventes comuns. Os espectros de RMN de ^{13}C usando polarização cruzada e rotação da amostra em torno do ângulo mágico resolvem as estruturas dos anéis benzóides dos quinóides demonstrando que a esmeraldina base é de fato um copolímero de unidades alternadas 1A e 2A.^[15,16,17] A Fig. 6.42, mostra um esquema do processo de polimerização oxidativa sugerida por MacDiarmid em 1987.^[18]

Fig. 6.42: Polimerização Oxidativa da Anilina

O produto final da polimerização oxidativa é a Esmeraldina Base, um polímero de cor azul escuro, com estrutura, tal como mostrado na Fig. 6.41. Uma vez obtido o polímero isolante, ou seja, Esmeraldina Base (EB) passamos ao processo de dopagem com HCl, ou protonação ácida. A Fig. 6.43, mostra o esquema de protonação ácida da esmeraldina base com HCl, afim de obter o polímero condutor eletrônico, o Sal de Emeraldina (ES), agora com pH controlado e portanto com condutividade controlada.

Fig. 6.43: Esquema da protonação da esmeraldina base em HCl

A protonação da esmeraldina base leva o polímero ao estado condutor eletrônico cuja condutividade possui forte dependência com o pH da solução. O sal de esmeraldina, o produto final do processo de protonação, possui alta condutividade (5 S/cm) e é de particular interesse em nosso estudo. Tem sido postulado^[18] que, sob condições de ácido forte, os nitrogênios imina da esmeraldina base são, preferencialmente, protonados levando a estrutura da cadeia diretamente a uma configuração com a formação de radicais cátions (polarons) que irão resultar numa alta densidade de estados localizados. A condutividade elétrica neste caso se dá principalmente por saltos intermoleculares.

6.5.2. RMN de ^{13}C da Polianilina Esmeraldina Base

Utilizamos a técnica de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN usando desacoplamento em alta potência e rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Todos os espectros de ^{13}C da polianilina no estado sólido foram obtidos com um espectrômetro desenvolvido no IFSC-USP operando a 85 MHz (magneto supercondutor de 2T) para o hidrogênio. A Fig. 6.44, mostra o espectro de alta resolução de ^{13}C da PANi Esmeraldina Base (EB).

Fig. 6.44: Espectro de alta resolução de ^{13}C da PANi (EB)

Com interesse em avaliar modificações mensuráveis no espectro de ^{13}C das amostras condutoras, decidimos tentar “simplificar” o espectro de ^{13}C separando os carbonos da molécula ligados diretamente a hidrogênios (carbonos protonados) daqueles carbonos sem hidrogênio diretamente ligados (carbonos não-protonados). Isto é possível, explorando os tempos de relaxação na sequência de pulsos de polarização cruzada com desacoplamento de hidrogênio a alta potência e rotação da amostra em torno do ângulo mágico, a qual chamamos CPDECMAS.

A Fig. 6.45, mostra a sequência de pulsos da polarização cruzada onde a escolha adequada do tempo de contato t_p e do tempo de espera t_e podem, contrastar no espectro, os carbonos protonados daqueles não protonados respectivamente.

Fig. 6.45: Sequência de pulsos CPDECMAS com tempo de espera t_e .

Os carbonos não protonados podem ser visualizados no espectro com a introdução de um tempo de espera t_e , durante o qual o desacoplamento permanece desligado, entre a excitação e a aquisição do sinal onde, agora, apenas os carbonos não protonados ainda apresentam magnetização transversal diferente de zero, Fig. 6.46.

Fig. 6.46: Visualização dos carbonos não protonados ajustando o tempo de espera t_e

Já para a visualização dos carbonos protonados, escolhemos vários tempos de contato t_p durante o procedimento de transferência de polarização via condição de Hartmann-Hahn. Desta forma, podemos observar os carbonos protonados para pequenos tempos de contato, pois os carbonos não protonados não tiveram tempo de se polarizarem no plano transversal, Fig. 6.47.

Fig. 6.47: Visualização dos carbonos protonados ajustando o tempo de contato t_p .

Na Fig. 6.48, estão representados os espectros completos da polianilina no estado esmeraldina base (não condutor) e seus respectivos espectros simplificados: carbonos não protonados ($tp=1ms$ e $te=100us$) e carbonos protonados ($tp=100us$ e $te=0s$) tendo o assinalamento dos carbonos facilitado.

Carbonos	Kaplan et al ^[17]	LEAR -USP
1	145, 7 ppm	146, 7 ppm
2, 3	123, 1 ppm	123, 8 ppm
4, 5	141, 6 ppm	141, 6 ppm
6	115, 0 ppm	112, 4 ppm
7	157, 3 ppm	153, 0 ppm
8	135, 7 ppm	136, 4 ppm

Fig. 6.48: Assinalamento dos espectros de ^{13}C da esmeraldina base.

6.5.3 RMN de ^{13}C de Polianilina Dopada com HCl

Durante o desenvolvimento do trabalho com a polianilina dopada com HCl, verificamos que os espectros de ^{13}C de alta resolução apresentavam ligeiras modificações, porém não mensuráveis devido ao grande número de deslocamentos químicos isotrópicos ressoando numa faixa muito estreita no espectro. A Fig. 6.49, mostra o efeito da protonação ácida nos espectros de ^{13}C com a indicação das respectivas medidas de condutividade elétrica (método capacitivo)

Fig. 6.49: Efeito da protonação ácida sobre a Polianilina.

A impossibilidade de medirmos as alterações ocorridas nos espectros das amostras dopadas com HCl, mesmo utilizando a sequência CPDECMAS seletiva, por um lado devido às características dos espectros da PANi, e por outro por estarmos realizando este tipo de experimento a baixo campo, 2 Teslas, determinou a busca de novas soluções para a investigação do processo de protonação ácida. Decidimos incorporar na cadeia polimérica o íon Li, a partir da dopagem com LiClO_4 , cuja discussão de preparo das amostras e resultados de RMN virão no item seguinte.

6.6 Estudo de Complexos de LiClO_4 na Polianilina

6.6.1 Preparação das amostras PANi/HCl/ LiClO_4

Através da interação que o laboratório LEAR-USP mantêm com o Prof. Dr. Luiz H. Mattoso da EMBRAPA, foi possível sintetizar as amostras de PANi com Li^+ incorporado; utilizando os laboratórios do grupo de polímeros do IFSC-USP. Foram preparadas dois tipos de amostras: Filme e Pó. Estudamos amostras em Filme em duas concentrações diferentes, determinadas pela razão molar $n=[\text{PANi}]/[\text{LiClO}_4]$, $n=[2.9]/[1]$ e $n=[9.7]/[1]$. Naturalmente, a amostra com $n=[2.9]/[1]$ é a mais dopada e, conseqüentemente, apresenta maior condutividade elétrica ($\sigma = 4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$).

Os filmes de polianilina dopadas com LiClO_4 , foram feitos por “casting”, sendo que tanto a PANi quanto o perclorato de lítio passam por dissolução em NMP. São pesadas as massas (Pani e LiClO_4) correspondentes às concentrações desejadas.

As amostras de PANi em pó, foram duas com a mesma concentração, $n=[2.9]/[1]$, porém uma delas com HCl e outra sem. A amostra com HCl, ou seja, PANi/HCl/ LiClO_4 , é preparada a partir da PANi (EB) em solução de 1M de HCl. Pesa-se então o perclorato de lítio na quantidade para obter a concentração desejada, $n=[2.9]/[1]$ sendo (2.9 moles de PANi/ 1mol de LiClO_4) em HCl, passando posteriormente à filtragem e secagem para a obtenção do pó condutor ($\sigma = 0.18 \text{ S/cm}$) resultante.

6.6.2 Condutividade Elétrica nos Complexos PANi/ LiClO_4

As medidas de condutividade elétrica nos filmes da PANi foram realizadas através do método de quatro pontas ilustrado na Fig. 6.50.

Fig. 6.50: Esquema do método de 4 pontas para medidas de condutividade nos filmes de PANi.

No método de quatro pontas, a amostra é mantida sob pressão em sua superfície por quatro contatos elétricos aquidistantes. Uma corrente elétrica, da ordem de 10 nA a 1mA, é aplicada nos contatos das extremidades e a diferença de potencial gerada é medida entre os contatos elétricos internos, sendo a condutividade elétrica calculada pela Eq.6.8

$$\sigma = \frac{i}{V} \frac{C}{d} \quad \text{Eq.6.8}$$

onde I é a corrente elétrica aplicada, V é a diferença de potencial medida, d é a espessura da amostra e C uma constante calculada em função da largura, comprimento e espessura da amostra e da distância entre os contatos elétricos^[19,20]. A Fig. 6.51, mostra o aumento da condutividade σ em função da concentração $n = [\text{PAni}]/[\text{LiClO}_4]$, nas amostras em filme.

Fig. 6.51: Crescimento da condutividade nos filmes de PAni/LiClO₄ à temperatura ambiente.

Tab. 6.9: Condutividades de PAni/LiClO₄ à temperatura ambiente.

PAni/LiClO ₄ Filme	[9.7]/[1]	[4.8]/[1]	[2.9]/[1]	[1]/[1]
Condutividade σ (S/cm)	2.0 x 10 ⁻⁷	9.0 x 10 ⁻⁷	4.0 x 10 ⁻⁶	7.0 x 10 ⁻⁵

Pó [2.9]/[1]	PAni/LiClO ₄	PAni/LiClO ₄ /HCl
σ (S/cm)	7.7 x 10 ⁻⁸	0.18

Para as amostras de PAni/LiClO₄ na concentração $n = [2.9]/[1]$ em pó sem HCl a condutividade, medida pelo método capacitivo (pastilha prensada), apresentou valor menor $\sigma = 7.7 \times 10^{-8}$ S/cm que em filme $\sigma = 4 \times 10^{-6}$ S/cm. Já a amostra com HCl, ou seja, PAni/LiClO₄/HCl apresentou alta condutividade elétrica $\sigma = 0.18$ S/cm, Tab. 6.9.

6.6.3 RMN de ⁷Li na PAni/LiClO₄

O estudo de espectroscopia e relaxação de ⁷Li nos complexos de LiClO₄ pode dar informações estruturais e dinâmicas destes novos materiais. Este estudo vem complementar o estudo de espectroscopia de ¹³C que realizamos anteriormante. Daqui em diante sempre que possível iremos indicar as amostras em concentrações diferentes da seguinte maneira: (PAni)_{2,9}LiClO₄ para $n=[2.9]/[1]$ e (PAni)_{9,7}LiClO₄ para $n=[9.7]/[1]$.

6.6.3.1 Espectro de ⁷Li no Complexo de Polianilina com LiClO₄

O espectro típico de ⁷Li nos complexos de PAni/LiClO₄ está mostrado na Fig.6.52.

Fig 6.52: Espectro de ⁷Li no complexo PAni/LiClO₄, $n=[2.9]/[1]$, à T=70 °C.

Os espectros de ⁷Li não apresentaram o padrão de pó quadrupolar, linhas satélites, típico de núcleos quadrupolares. Isto se deve, possivelmente, à distribuição inomogênea de gradientes de campos elétricos no sítio do núcleo, promovendo um alargamento de linha no qual estão contidas tanto a contribuição da transição central ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) quanto a contribuição das transições ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) e ($1/2 \leftrightarrow 3/2$). O espectro mostrado na Fig. 6.52, é do filme condutor eletrônico de (PAni)_{2,9}LiClO₄ que apresenta condutividade $\sigma = 4.0 \times 10^{-6}$ S/cm.

6.6.3.2 Forma de linha e Relaxação do ^7Li na PAni/LiClO_4

Realizamos o estudo de forma de linha, avaliando a variação da largura de linha em função da temperatura para os filmes $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ e $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$ como mostra a Fig. 6.53.

Fig. 6.53: Larguras de Linha de ^7Li na PAni/LiClO_4 em função da temperatura.

Observamos uma abrupta redução da largura de linha em torno de 60°C para o filme de $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ mais condutor, enquanto que para o filme $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$ não foi possível medir a largura de linha abaixo de -70°C , porém fica evidente que o início da redução da largura de linha vai ocorrer à mais baixa temperatura. Realizamos medidas de Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) para este grupo de amostras e verificamos uma reação intensa característica da temperatura de transição vítrea à $T_g = -61^\circ\text{C}$ para $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ e à $T_g = -101^\circ\text{C}$ para $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$ indicadas na Fig. 6.53. O fato da transição vítrea T_g ocorrer a mais alta temperatura com o aumento da concentração de íons ^7Li na cadeia macromolecular, está coerente pois a incorporação de ^7Li torna a cadeia polimérica mais “rígida”, sendo necessário mais energia para “disparar” movimentos termicamente ativados.

O estudo de relaxação spin-rede do ^7Li nestas duas amostras estão mostrados na Fig. 6.54, onde podemos verificar que apresentam distintos comportamentos. A concentração de ^7Li no complexo PAni/LiClO_4 determina temperaturas para o mínimo de T_1 bastantes distintas,

$T_{1\text{mín}} = -24.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$ e $T_{1\text{mín}} = 9.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ evidenciando que a quantidade de ^7Li na cadeia polimérica inibe os movimentos moleculares na faixa de frequência de excitação do núcleo, ou seja, em MHz.

Fig. 6.54: Curvas de taxas de relaxação spin-rede na $\text{PAni}/\text{LiClO}_4$ em função da temperatura.

A seguir mostraremos os resultados de largura de linha com e sem desacoplamento de hidrogênio em alta potência junto com as taxas de relaxação spin-rede em função da temperatura para as amostras em discussão, Fig.6.55 e Fig.6.56. Os resultados demonstram que a contribuição para as larguras de linha do par Li-H é predominante em ambas amostras. Para $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$, a interação dipolar é 85 % oriunda do par Li-H (diferença entre as larguras de linha sem e com desacoplamento de hidrogênio em regime de rede rígida) e no caso da amostra com $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$ a contribuição dipolar é, possivelmente, maior que 75 % oriunda do par Li-H. Ou seja, em ambos os casos as larguras de linha são, predominantemente, de origem dipolar. Estudos de DSC indicam uma reação à $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ e à $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$. Nestas temperaturas as taxas de relaxação spin-rede, em ambas amostras, passam a ter um comportamento anômalo. A origem deste comportamento anômalo nesta faixa de temperatura nos complexos $\text{PAni}/\text{LiClO}_4$ ainda não está clara. Na Tab. 6.10, estão a temperatura em que ocorre a redução abrupta da largura de linha de ^7Li , chamada $T_{\text{g(rmn)}}$, a temperatura do mínimo de T_1 , chamado $T_{1\text{mín}}$, e a temperatura em que ocorre o comportamento anômalo de T_1 , chamado $T_1\text{ anômalo}$ para cada amostra $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ e $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$.

Fig. 6.55: Larguras de linha e taxas de relaxação spin-rede na $(\text{PAni})_{2.9}\text{LiClO}_4$.

Fig. 6.56: Larguras de linha e taxas de relaxação spin-rede na $(\text{PAni})_{9.7}\text{LiClO}_4$.

Tab. 6.10: Temperaturas características extraídas das curvas de T_1 na PAni/LiClO_4

PAni/LiClO_4	Tg (rmn) (Sdec)	Tg (rmn) (Dec)	T_1 mín.	T_1 anômalo
[2.9]/[1]	-68.8 °C	-59.3 °C	9.5 °C	39.5 °C
[9.7]/[1]	-64.0 °C	-57.8 °C	-24.9 °C	25.4 °C

6.6.3.3 Estudo de RMN de ^7Li no Pó de Polianilina com HCl ($\text{PAni}/\text{LiClO}_4/\text{HCl}$)

Aqui nós apresentaremos os resultados de largura de linha e taxas de relaxação spin-rede do ^7Li em função da temperatura para as amostras em pó de $(\text{PAni})_{2.9}\text{LiClO}_4$ e $(\text{PAni})_{2.9}\text{LiClO}_4/\text{HCl}$. Na Fig.6.57, estão indicadas as temperaturas de transição vítrea T_g medidas por DSC para as amostras com HCl, indicadas $T_g(\text{HCl})$, e sem HCl, indicadas $T_g(\text{SHCl})$.

Observamos a redução da largura de linha em torno de -85°C em ambas amostras, de acordo com os resultados de DSC evidenciando que nesta faixa de temperatura os complexos passam a iniciar movimentos cujos mecanismos são termicamente ativados.

Fig. 6.57: Largura de Linha da $(\text{PAni})_{2.9}\text{LiClO}_4$ com e sem HCl.

As larguras de linha em ambos os casos seguem um mesmo comportamento, demonstrando que a presença do próton na cadeia polimérica pouco afeta os movimentos ao qual o lítio está submetido. Em seguida, apresentaremos os resultados das taxas de relaxação spin-rede do ^7Li em função da temperatura para o mesmo par de amostras. Podemos observar que o perfil das taxas de relaxação spin-rede em função da temperatura mantém-se semelhantes com as amostras em pó e em filme. No caso das amostras em pó, $(\text{PAni})_{2.9}\text{LiClO}_4$ com e sem HCl, as taxas de relaxação spin-rede sofrem pequenos deslocamentos nos valores das temperaturas

características, $T_{1\text{mín}}$ e T_1 anômalo, como mostra a Fig. 6.58. Os resultados de DSC indicam a ocorrência de reação em torno de $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, em ambas as amostras. Na amostra sem HCl há a presença de reação também em $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que na amostra com HCl nenhuma reação ocorre de $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig. 6.58: Taxas de relaxação spin-rede dos complexos $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ com e sem HCl.

Na Tab.6.11, estão reunidos os valores de temperaturas características extraídas da leitura direta sobre cada curva, tanto de largura de linha com e sem desacoplamento de hidrogênio quanto das curvas de relaxação spin-rede para $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ e $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4/\text{HCl}$, das curvas tal como mostradas nas Figs.6.59 e 6.60.

Tab. 6.11: Temperaturas características extraídas das curvas das Figs 6.57 e 6.58.

Polianilina Pó	Tg(rmn)(SDec)	Tg(rmn)(Dec)	T_1 mín	T_1 anômalo
$(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ SHCl	$-85\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-80.5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-46.7\text{ }^{\circ}\text{C}$	$9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$
$(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ HCl	$-85\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-84.4\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-57.2\text{ }^{\circ}\text{C}$	$41.4\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 6.59: Largura de linha e taxas de relaxação spin-rede na $(\text{PAni})_{2.9}\text{LiClO}_4$, indicada (SH).

Fig. 6.60: Largura e Linha e taxas de relaxação spin-rede na $(\text{PAni})_{2.9}\text{LiClO}_4/\text{HCl}$, indicada (H)

Referências do Capítulo 6:

- [1] Oliveira, A.L., Damasceno, O.O., Silva P.R., Sangiorgio, C.L., Armand M. and Kleitz M.; *Solid State Ionics*, **60**, 99, (1993)
- [2] Sangiorgio, C.L., “Estudo e Modelagem Teórica da Condutividade Iônica de Sistemas (Diesterato de Polietilenoglicol-400)MClO₄, (M=Li e Na), Tese de Doutorado, ICEx UFMG, (1996).
- [3] Armand, M.B., *Polymer Electrolyte Review-1*, (Ed. Macallum, J.R. and Vincent, C.A.; Elsevier Applied Science, London and New York, (1987)
- [4] Gray, M. F, *Solid Polymer Electrolytes* (VCH Publishers, Inc) Cambridge, U.K. (1991)
- [5] Silva, G.G, et al; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **4**, pg 28-32, (1994)
- [6] Vallée, A.; Besner, S.; Prud’Home, J.; *Eletrochimica Acta*, **37**, 9, 1579-83, (1992)
- [7] Mclin, M.G., Angel, A.C.; *Polymer*, **21**, 4713-4721, (1996)
- [8] Cocciantelli, M.J., Suh, K.S., Sénegas, J., Doumerc, P.J., Pouchard, M., *J. Phys Chem.Solid*, **53**, 1, 57-59, (1992)
- [9] Chung, S.H., Jeffrey, J.K, Stevens, R.J., *J. Chem. Phys.*, **94**, 3, (1991)
- [10] Van Vleck, J.H.; *Phys. Rev.*, **74**, 1168, (1948)
- [11] Bloembergen, N.; Purcell, E.M.; Pound, R.V.; *Phys. Rev.*, **73**, 679, (1948)

- [12] Oliveira, A.L., Damasceno, O.O.; Silva P.R., Sangiorgio, C.L.; Donoso J.P.; Bonagamba, T.J.; *Electrochimica Acta*, **42**, 6, pp. 929-935, (1997).
- [13] Greenbaum, S.G.; Pak, Y.S.; Wintersgill, M.C.; Fontanella, J.J., Schutz, J.W. Andeen, C.G.; *J.Electrochem. Soc.*, **135**, 1, (1988)
- [14] Greenbaum, S.G., Pak, Y.S., Wintersgill, M.C., Fontanella, J.J.; *Solid State Ionics*, **31**, pg 241-245, (1988).
- [15] Chiang, J.C.; MacDiarmid, A.G.; *Synth. Met.*, **13**, pg 193-205, (1986)
- [16] Devreux, F.; Bidan, G; Syed, A.A.; Tsintavis, C.; *J. Phys.*, **46**, 1595-1601, (1985)
- [17] Hjertberg, T.; Salaneck, W.R.; Lundstrom, I; Somasiri, N.L.D.; MacDiarmid, A.G.; *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.Ed.*, **23**, 503-508, (1985)
- [18] Kaplan, S.; Conwell, E.M.; Richter, A.F.; MacDiarmid, A.G; *J.Am.Chem.Soc.*; **110**, 23, (1988)
- [19] MacDiarmid, A.G.; Chiang, J.C.; Richter, A.F.; Epstein, A.J.; *Synth. Met.*, **18**, (1987)
- [20] Smits, F.M.; *J. Bell. System Tech.*, **20**, 711-718, (1958).
- [21] Skotheim, A.T; "*Handbook of conducting polymers*", New York, 223-225, (1986)

Conclusões e Perspectivas

O LEAR foi desenvolvido com a finalidade de permitir o estudo de novos materiais a partir da utilização de modernas técnicas experimentais (CP), (DEC), (MAS). No entanto, a partir da realidade cotidiana presente no laboratório, tivemos que manter a utilização das técnicas convencionais de RMN, tais como medidas de tempos de relaxação transversal e longitudinal. No entanto, conseguimos mesclar estas duas técnicas para obter uma maior quantidade de informações das amostras estudadas. Como exemplo destes novos métodos mistos que utilizamos com sucesso, podemos citar alguns:

- (1) A medida da largura de linha do ^7Li e ^{23}Na , em função da temperatura, com e sem a utilização do desacoplamento de hidrogênio, a qual permite estimar a contribuição de diferentes interações.
- (2) Medidas de T_1 do ^7Li e ^{23}Na , através do método de inversão-recuperação introduzindo o desacoplamento somente a medida do sinal de RMN, fato que introduziu um grande aumento na sensibilidade do experimento.
- (3) A Polarização Cruzada Seletiva foi implementada junto com desacoplamento para o estudo individualizado de carbonos protonados e quaternários.

A partir destas novas metodologias, estudamos diferentes novos materiais observando vários núcleos atômicos, com as quais foi possível obter uma gama extensa de informações diretas dos espectros, sem precisar introduzir cálculos adicionais, a partir de modelos para interpretar os resultados, apesar de termos feito todos os cálculos dos parâmetros importantes, tais como energias de ativação, tempos de correlação, distâncias estimadas entre núcleos atômicos e segundos momentos. Devido à intensidade, relativamente baixa do campo magnético externo utilizado, 2T, alguns experimentos não permitiram a observação dos resultados desejados, tal como o estudo da largura de linha do ^{13}C em função do grau de protonação na PAni.

A seguir apresentaremos um resumo dos resultados mais importantes obtidos com a aplicação de métodos mistos de RMN, tais como relaxação e espectroscopia de alta resolução.

Condutores Iônicos:

(PEGD)_nLiClO₄:

- O sítio do íon Li⁺ submetido a forte interação dipolar heteronuclear Li-H, junto a gradientes de campos elétricos que caracterizam ambientes policristalinos.

- O acoplamento quadrupolar depende da viscosidade

- Os movimentos do íon Li⁺ acompanham os movimentos da cadeia macromolecular com três transições nítidas: Transição Vítrea T_g = - 20 °C, Fusão T_f = 37 °C e Transição Adicional T = 70 °C para a razão [O]/[Li] = 5.

- Os movimentos termicamente ativados (energia de ativação) sofrem uma significativa alteração para a concentração “crítica” [O]/[Li] = 9 onde ocorre o máximo de condutividade $\sigma_{\text{máx}}$

(PEGD)_nNaClO₄:

- O íon Na⁺ experimenta grande anisotropia de interação quadrupolar elétrica no sítio nuclear.

- Após a fusão, (T_f = 36 °C, [O]/[Li] = 6), a taxa de relaxação spin-rede é extremamente eficiente devido ao forte acoplamento entre o momento de quadrupolo do Na e os gradientes de campo elétrico presentes no sítio nuclear.

Condutores Eletrônicos:

PAni Pura:

- Os espectros de ¹³C são constituídos por seis linhas espectrais com deslocamentos químicos muito próximos entre si, apresentando grande sobreposição. A atribuição das linhas espectrais da amostra pura, PAni, foi realizada com a sequência especial CPDECMAS-Seletivo.

(PAni)_nLiClO₄:

- A principal contribuição para a largura de linha do ⁷Li é de origem dipolar magnética, ou seja, 85% do par Li-H. Espectro de ⁷Li não apresenta padrão tipo pó quadrupolar.

- As taxas de relaxação spin-rede apresentam comportamento distinto do modelo BPP em torno de uma transição observada por DSC à $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $(\text{PAni})_{2,9}\text{LiClO}_4$ e $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $(\text{PAni})_{9,7}\text{LiClO}_4$

$(\text{PAni})_n\text{LiClO}_4/\text{HCl}$:

- A curva de taxa de relaxação spin-rede para este sistema é semelhante ao do sistema $(\text{PAni})_n\text{LiClO}_4$, porém a condutividade elétrica cresce 7 ordens de grandeza, ou seja de 10^{-8} para 10^{-1} S/cm .

- A origem do alargamento de linha espectral do ^7Li , em rede rígida, para este sistema também é de origem dipolar.

Como perspectivas, teremos novas possibilidades de estudo de espectroscopia de alta resolução e relaxação multinuclear nos materiais analisados com o espectrômetro de 400 MHz que será instalado dentro de poucos meses no IFSC-USP. Com o campo magnético externo mais intenso, 9.7 T, será possível separar as linhas de ^{13}C na PAni e estudar o efeito da protonação sobre os espectros. No caso do ^{23}Na poderemos elucidar a contribuição quadrupolar na largura de linha observada., pois a contribuição de segunda ordem da interação quadrupolar é inversamente proporcional a intensidade do campo magnético exteno, portanto menor para campos magnéticos maiores.

Durante a realização deste trabalho, foi possível adquirir experiência com as diferentes técnicas de RMN empregadas atualmente. A versatilidade de estudo por RMN de novos materiais abriu a possibilidade de contribuição em outros grupos de pesquisa, tal como o período de Pós-Doutoramento a ser realizado junto ao Grupo de Catálise do Departamento de Engenharia Química na UFSCar durante o ano de 1997.