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

**Estudo dos Compostos Intercalados Li_xMoS_2 e
 $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ Utilizando-se Espectroscopia de Alta
Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN**

Fábio Becker Guedes

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, USP, para obtenção do título
de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos - São Paulo

1997

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Guedes, Fábio Becker

Estudo dos Compostos Intercalados Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$
Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em
Sólidos por RMN.--São Carlos, 1997.

103 p.

Dissertação (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 1997

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

1.Ressonância Magnética Nuclear. 2.Compostos Intercalados.
I. Título.

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

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

Fone (016) 274-3444

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **FABIO
BECKER GUEDES** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27 DE NOVEMBRO DE 1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba/IFSC-USP

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria/IFSC-USP

Prof. Dr. Guillermo Antonio Gonzalez Moraga/UCHile

*À Cláudia,
cuja presença ilumina minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba por seu incentivo constante e pelo seu exemplo de dedicação à ciência e autenticidade no trato com as pessoas com quem tem contato.

Ao Prof. Dr. Horácio Panepucci pela atenção e presença constantes nas discussões pertinentes a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Guillermo Gonzalez Moraga e sua equipe pelo fornecimento das amostras e pelas discussões.

Aos técnicos do grupo de ressonância magnética: Edson L. G. Vidoto, João G. da Silva, Odir A. Canevarollo e José Carlos Gazziro pela presença constante no dia-a-dia do laboratório, seja no suporte técnico ou nas conversas de fim de tarde.

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso pela sugestão do trabalho.

Aos colegas com quem tive a alegria de conviver no LEAR: Nilson, Cláudia Paulinho, Giotto, Maria, Ednalva, Ana, Marquinho, Alessandro, Jair e Eduardo pelas discussões sobre física e RMN, mas principalmente pela amizade.

Aos colegas do grupo de ressonância magnética: Eduardo, Bernd, Bráulio, Henrique, Bloes, Caio e Roberto pela ajuda dispensada nos momentos em que tive dificuldades e pela convivência no corredor em frente aos laboratórios.

À FAPESP, FINEP e CNPq pelo financiamento deste projeto.

Ao pessoal do laboratório de ensino: Sônia, Marcão, Cláudio, Ércio, Amauri, Eliza e Paulinho pela amizade sincera.

À turma de física de 1992 do IFSC: Wanderley, Marcelo, Luiz, Jaison, Rodrigo, Sérgio, Cíntia, André, Gustavo, Rafael, Antônio Sérgio, Andréa, Edésio, Neemias, Miguel, Edivar, Bruno, Fábio, Weber, Márcio, Lucas e Ivan pelos anos de convivência inesquecível em meio à um turbilhão de derivadas, campos eletromagnéticos, listas, fótons, translações, livros, multímetros, teorias e professores.

Aos amigos André e Fábio pela amizade compartilhada.

Ao pessoal da Salada: André, Christiam, Aderval, Aloízio e Luciano, além dos visitantes Kleiton, Bruno e Alexandre (Elvis) pelo aprendizado compartilhado na convivência sob o mesmo teto.

Aos meus pais Amadeu e Arlete por toda a atenção que sempre dispensaram a mim proporcionando-me o benefício da escolha desta carreira e por terem me apoiado incondicionalmente na minha decisão.

À minha irmã Fátima por estar sempre torcendo por mim mesmo à distância.

À minha esposa por compartilhar comigo toda uma vida que inclui o interesse pela física.

A Deus que, através da Sua inexplicável forma de amar, permitiu que esse trabalho fosse realizado.

SUMÁRIO

Sumário i

Lista de Figuras.....iv

Lista de Tabelasvi

Resumo vii

Abstract..... viii

Introduçãoix

Capítulo 1

Ressonância Magnética Nuclear 1

1.1. O Núcleo Atômico 1

1.1.1. Algumas Características Nucleares 1

1.1.2. Propriedades Magnéticas Nucleares..... 2

1.2. O Efeito Zeeman 4

1.2.1. A Frequência de Larmor 5

1.2.2. As Outras Componentes do Momento Angular Nuclear 6

1.2.3. Distribuição Populacional dos Níveis de Energia 7

1.3. Efeitos do Campo de Radiofrequência 9

1.3.1. A Regra de Ouro de Fermi 9

1.3.2. O Sistema Girante de Coordenadas..... 10

1.4. O Sinal de RMN 12

1.4.1 A Transformada de Fourier 12

1.5. As Interações do Spin Nuclear..... 13

1.5.1. A Hamiltoniana Zeeman 13

1.5.2. A Hamiltoniana de Radiofrequência..... 14

1.5.3. A Hamiltoniana de Deslocamento Químico 14

1.5.4. A Hamiltoniana Dipolar Magnética 16

1.5.5. A Hamiltoniana Quadrupolar Elétrica 17

1.5.6 Espectros Típicos de Pó 18

Referências Bibliográficas do Capítulo 1 21

Capítulo 2

Relaxação Nuclear e Sequências de Pulsos	22
2.1. Relaxação Longitudinal do Sistema de Spins.....	22
2.1.1. Dimensionalidade do Movimento dos Spins Relativamente à Rede	27
2.1.2. Energia de Ativação do Processo de Relaxação Longitudinal.....	27
2.1.3. Comportamento Assintótico de $J(\omega)$	28
2.2. Relaxação Transversal do Sistema de Spins.....	29
2.2.1. Análise da Linha de Ressonância de Sólidos Policristalinos ou Amorfos...31	
2.2.2. O Segundo Momento da Linha de Ressonância	34
2.3. Sequências de Pulsos	38
2.3.1. Método Inversão-Recuperação.....	39
2.3.2. Desacoplamento do Sistema de Spins.....	40
Referências Bibliográficas do Capítulo 2	43

Capítulo 3

Compostos Intercalados.....	44
3.1. O Dissulfeto de Molibdênio.....	44
3.2. Os Compostos Intercalados do Tipo Li_xMoS_2	46
3.3. Os Compostos Intercalados do Tipo $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$	50
3.4. Utilização do Material	53
Referências Bibliográficas.....	55

Capítulo 4

O Espectrômetro de RMN	56
4.1. Descrição do Espectrômetro	56
4.1.1. O Magneto.....	56
4.1.2. O Sistema LIBRA	58
4.1.3. Os Sintetizadores.....	58
4.1.4. Os Transmissores	58
4.1.5. O Receptor	59
4.1.6. Os Amplificadores e o Pré-Amplificador de Potência.....	60
4.1.7. Sondas de RMN	61

4.2. O Controlador de Temperatura63

4.3. Sistema para Realizar Experimentos de RMN em Altas Temperaturas64

Referências Bibliográficas69

Capítulo 5

Resultados e Discussões70

5.1. Estudo da Forma de Linha em Função da Temperatura70

 5.1.1. Compostos Intercalados do Tipo Li_xMoS_270

 5.1.2. Compostos Intercalados do Tipo $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$84

5.2. Tempos de Relaxação Spin-rede.....95

Referências Bibliográficas102

Conclusões e Perspectivas103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Possíveis valores de m para $I=1/2$, $I=1$ e $I=3/2$	5
Figura 1.2: Previsão dos valores médios para $\vec{\mu}$ e $\vec{J}$ nucleares sob ação de um campo magnético na direção z	6
Figura 1.3: Sobreposição, na origem do sistema de coordenadas, dos vetores momento magnético de vários núcleos ^1H sob ação de $\vec{B}_0$	7
Figura 1.4: Representação energética e populacional de núcleos com $I = 1/2$ imersos em um campo magnético	8
Figura 1.5: Sistema girante de coordenadas.....	10
Figura 1.6: Descrição da aplicação de um pulso, $\theta = \pi/2$	11
Figura 1.7: FID e a sua transformada de Fourier.....	13
Figura 1.8: Representação das correntes induzidas na nuvem eletrônica devido à aplicação de $\vec{B}_0$	15
Figura 1.9: Dois núcleos e as coordenadas polares r , θ e φ	16
Figura 1.10: Espectros de pó devido à algumas interações do spin nuclear.....	20
Figura 2.1: Representação da troca de energia entre o sistema de spins e a rede.....	23
Figura 2.2: Função densidade espectral da amostra, J , em função da frequência de ressonância dos núcleos, ω	24
Figura 2.3: Função densidade espectral da amostra, J , em função do tempo de correlação, τ , em eixos logarítmicos.....	24
Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para dois núcleos distintos com spin $1/2$ e possibilidades de transição para a relaxação entre esses níveis.....	25
Figura 2.5: Logaritmo natural da função densidade espectral, J , em função do inverso da temperatura.....	29
Figura 2.6: O espalhamento dos vetores magnetização no plano transversal.	30
Figura 2.7: Distribuição de acoplamentos quadrupolares formando uma linha de ressonância única alargada.....	32
Figura 2.8: Vetores internucleares no acoplamento dipolar.	37
Figura 2.9: Seqüência de pulsos $\pi/2$	39
Figura 2.10: Seqüência de pulsos inversão-recuperação.	40
Figura 2.11: Esquema do desacoplamento do ^1H em um caso de interação dipolar heteronuclear $^7\text{Li}-^1\text{H}$	41
Figura 2.12: Seqüência de pulsos $\pi/2$ com desacoplamento de ^1H	42
Figura 3.1: Célula unitária do MoS_2 tipo 2H, rede planar hexagonal e átomos de enxofre formando prismas trigonais em torno do molibdênio.	44
Figura 3.2: Estrutura de bandas para o MoS_2	46

Figura 3.3: MoS_2 antes e depois da intercalação do Li.....	47
Figura 3.4: Comparação das densidades de estados da banda d para hipotéticos: 2H-MoS_2 e 1T-MoS_2	48
Figura 3.5: Configuração helicoidal típica do POE incluindo suas dimensões.....	50
Figura 3.6: Processos de preparação do $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$	52
Figura 3.7: Representação esquemática de uma célula eletroquímica de Li_xMoS_2 durante a descarga	54
Figura 4.1: Diagrama de blocos do espectrômetro de alta resolução do LEAR.....	57
Figura 4.2: Diagrama de blocos do transmissor de LF.....	59
Figura 4.3: Diagrama de blocos do receptor.....	60
Figura 4.4: Circuito básico de RMN.....	61
Figura 4.5: Circuito de RF de uma sonda de dupla ressonância.....	62
Figura 4.6: Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura	64
Figura 4.7: Controlador de temperatura para a sonda de RMN de altas temperaturas.....	65
Figura 4.8: Sistema de controle de temperatura, bobina e aquecedor para altas temperaturas.	67
Figura 5.1: Largura de linha em função da temperatura para as amostras Li_xMoS_2	74
Figura 5.2: Largura de linha para as amostras com $x = 0,20$; $x = 0,40$ e $0,96$	78
Figura 5.3: Distâncias entre um determinado ^7Li e seus 28 vizinhos mais próximos	81
Figura 5.4: Larguras de linha em função da temperatura para os núcleos ^7Li e ^1H das amostras com POE.	85
Figura 5.5: Configuração helicoidal típica do POE incluindo suas dimensões.....	90
Figura 5.6: Visão pictórica frontal e lateral das cadeias poliméricas ou tubos.	91
Figura 5.7: Definição dos parâmetros p e q	92
Figura 5.8: Simulação para os valores médios do segundo momento em função da distância entre as cadeias do modelo proposto.	93
Figura 5.9: Taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, para o ^7Li em função da temperatura nas amostras Li_xMoS_2 , $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ e $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$	96
Figura 5.10: Comparação das taxas de relaxação para os núcleos ^7Li e ^1H para as amostras $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ e $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$	98
Figura 5.11: Taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, para o ^7Li , em função da temperatura na amostra $\text{Li}_{0,9}\text{MoS}_2$	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Alguns isótopos importantes em RMN 3

Tabela 2.1: Comportamento assintótico para as funções densidade espectral tridimensional e bidimensional 28

Tabela 5.1: ν_{RR} , ν_r e T_1 para as amostras Li_xMoS_2 76

Tabela 5.2: E_A , τ , e D para as amostras Li_xMoS_2 79

Tabela 5.3: Condição de estreitamento da linha devido ao movimento 80

Tabela 5.4: Segundo momento experimental, $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{ex}$, e teórico, $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{te}$ 82

Tabela 5.5: Larguras de linha em rede rígida, ν_{RR} , e em altas temperaturas, ν_r , para o 7Li e o 1H para as amostras com POE 86

Tabela 5.6: Valores para o segundo momento heteronuclear nas amostras com POE..... 89

Tabela 5.7: Distância Li-H nos compostos poliméricos. 90

Tabela 5.8: Número de cadeias poliméricas adjacentes, n , e a distância que as separa, ℓ , no $(POE)_8LiClO_4$ e $Li_{0,1}(POE)_1MoS_2$ 92

Tabela 5.9: Coeficiente de difusão para o lítio nas amostras orgânicas. 95

Tabela 5.10: Temperatura de máximo valor para $1/T_1$, energia de ativação e τ_0 para as amostras com POE 97

Tabela 5.11: Temperatura de máximo valor para $1/T_1$, energia de ativação e τ_0 para as amostras com POE 99

Tabela 5.12: Coeficiente de difusão para as amostras inorgânicas..... 100

Tabela 5.13: Coeficiente de difusão para as amostras com POE..... 100

RESUMO

Compostos intercalados de lítio são considerados materiais apropriados para eletrodos de baterias recarregáveis de lítio. O conhecimento das taxas de difusão, assim como os mecanismos relacionados com a mobilidade dos íons nos espaços interlaminares são portanto pertinentes para a caracterização das propriedades deste tipo de compostos. Investigações por ressonância magnética nuclear têm um papel ativo no estudo do comportamento dinâmico e estrutural destes compostos de lítio sólidos. Por essa razão este trabalho é baseado nos espectros de RMN obtidos entre 150K e 400K em um campo de 2T. As larguras de linha do ^1H e do Li^+ foram medidas a partir da transformada de Fourier dos FIDs resultantes da excitação da amostra por um pulso $\pi/2$. O desacoplamento de ^1H foi utilizado, quando necessário, para excluir a contribuição dipolar magnética destes núcleos à largura de linha do ^7Li . Os tempos de relaxação spin-rede para os núcleos ^7Li e ^1H foram obtidos utilizando-se o método de inversão-recuperação. A partir destas medidas, diversos parâmetros dinâmicos e estruturais destes compostos foram encontrados como: energias de ativação, tempos de correlação e coeficientes de difusão dos íons lítio.

ABSTRACT

Lithium intercalation compounds are considered suitable materials for electrodes in rechargeable lithium batteries. The knowledge of diffusion rates as well as of mechanistic features related with the mobility of ions in the interlamellar spaces is therefore relevant for the regulation of the properties of this kind of compounds. Nuclear magnetic resonance investigations have played an active role in the study of the dynamic and structural behavior of these solid lithium compounds. For this reason this work is based on NMR spectra recorded between 150K and 400K at 2T. The ^1H and ^7Li linewidths were measured from the Fourier transform of the FIDs following a $\pi/2$ excitation. ^1H decoupling was used, when necessary, to exclude the magnetic dipolar contribution of this nucleus to the ^7Li linewidth. The ^7Li and ^1H spin-lattice relaxation time T_1 were measured using the inversion-recovery method. Several dynamic and structural NMR parameters were obtained from these NMR measurements like activation energies, correlation times and diffusion coefficients.

INTRODUÇÃO

Estudos relacionados com o comportamento de íons metálicos inseridos em espaços de dimensionalidade restrita, tal como os compostos de intercalação, são de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais. Compostos de intercalação de lítio são considerados materiais apropriados para utilização como eletrodos em baterias recarregáveis, especialmente para baterias de lítio do tipo “rocking-chair”, nas quais o processo de carga e descarga ocorre pela troca de lítio entre dois compostos de intercalação. A eficiência deste tipo de bateria depende das densidades de energia e potência. A primeira característica depende da diferença da atividade iônica nos dois eletrodos enquanto a última está relacionada com o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio após a deposição ou dissolução do lítio nas superfícies dos eletrodos. O conhecimento da mobilidade do íon Li^+ nos espaços interlaminares é, dessa forma, extremamente importante para a otimização das propriedades destes compostos intercalados.

O dissulfeto de molibdênio é um semicondutor diamagnético com uma estrutura modulada consistindo de camadas planas de S-Mo-S. O processo de intercalação de íons alcalinos, como o lítio, ocorre no espaço de Van der Waals entre planos de MoS_2 , isto é, na região entre camadas adjacentes de enxofre, as quais estão ligadas principalmente por forças de Van der Waals, em sítios octaédricos. O efeito da intercalação dos íons alcalinos em tais matrizes tem sido largamente estudado por várias técnicas experimentais. Estudos eletroquímicos sobre a difusão do lítio intercalado no dissulfeto de molibdênio mostram que este processo pode ser descrito por um mecanismo de saltos entre os sítios octaédricos. A correspondente energia de ativação está determinada pelo envolvimento do lítio com o espaço interlaminar.

Além disso, a modificação deste espaço interlaminar pela cointercalação de poli-óxido-etileno (POE) complexado com lítio leva a produção de amostras que apresentam maiores taxas de difusão para o íon Li^+ , as quais se tornam materiais de grande potencialidade para utilização como eletrodos.

As técnicas de Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação por RMN permitem uma análise da mobilidade do íon Li^+ nestes compostos. A abordagem

empregada para isso é o estudo comparado da forma de linha e do tempo de relaxação longitudinal para o ^7Li , que é o núcleo responsável pela condução iônica do material, além do ^1H , nas amostras poliméricas, que pode trazer informações sobre o comportamento do POE sob intercalação.

Com o intuito de entender melhor a dependência do comportamento das amostras Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ com os parâmetros x e y , foram analisadas diversas amostras que continham diferentes concentrações de lítio e de POE.

O lítio, responsável pela condução iônica do material, move-se através de “saltos” entre os sítios de Van der Waals do Li_xMoS_2 . A taxa de difusão deste movimento, depende da energia de ativação necessária para liberá-lo destes sítios e da concentração de lítio no composto. Portanto, vários parâmetros indiretos podem ser obtidos através de RMN para caracterizar essas amostras, porém devem sempre ser analisados com critério. Muitas vezes, parâmetros como a energia de ativação necessária para que um processo, observável por RMN, ocorra, ou a medida dos coeficientes de difusão das espécies analisadas, podem depender de tantos fatores que não se pode chegar a uma resposta conclusiva quanto a uma determinada característica do material.

No entanto, o objetivo deste trabalho reside na exploração da técnica de RMN sem nenhum compromisso em utilizar modelos complicados para se chegar a algum parâmetro pertinente. Muitas vezes, uma análise simples, baseada em modelos conhecidos, como feito neste trabalho, é capaz de abrir novas perspectivas por relacionar o sistema analisado com algo de fácil compreensão.

No começo de 1995, através do Prof. Dr. José P. Donoso do grupo de ressonância do IFSC, estabeleceu-se uma cooperação com o grupo do Prof. Dr. Guillermo Gonzalez Moraga do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Chile. Este grupo especializou-se na síntese e caracterização eletroquímica de compostos intercalados do tipo Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{PEO})_y$, as amostras utilizadas neste trabalho.

Este grupo forneceu um lote inicial de amostras, o qual inicialmente foi estudados pelo aluno Nilson Camargo de Mello. Um lote mais completo foi recebido posteriormente compondo a maioria das amostras citadas neste trabalho.

O capítulo 1 restringe-se a apresentar de forma introdutória a física envolvida na espectroscopia de alta resolução através da ressonância magnética nuclear. O capítulo 2 trata de tópicos mais avançados relacionados com os processos de relaxação nos quais os sistemas de spins interagem, magnética e eletricamente, com o meio ambiente que os cerca no interior da amostra. O capítulo 3 descreve a amostra que foi objeto de estudos neste trabalho, indicando suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. O capítulo 4 trata, de uma maneira breve, do equipamento utilizado neste trabalho, o espectrômetro de RMN. Por fim, no capítulo 5, estão apresentados os resultados e as discussões.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

1.1. O Núcleo Atômico

No interior de um átomo de número atômico Z e número de massa A além de Z elétrons encontram-se Z prótons, que são partículas de carga e e massa m_p^* , e $N = A - Z$ nêutrons, que são partículas que não tem carga elétrica e tem massa de aproximadamente $1,2 m_p$. Estas duas últimas partículas atômicas são chamadas de núcleons e se mantêm unidas através da atuação da *força nuclear forte*^[1] constituindo-se numa estrutura definida e de altíssima estabilidade dentro do átomo chamada de núcleo.

1.1.1. Algumas Características Nucleares

Uma grande diversidade de experiências sugere que a maioria dos núcleos é aproximadamente esférica^[1,2] com os raios dados por:

$$R = R_0 A^{1/3} \tag{1.1}$$

onde R_0 é de aproximadamente $1,5 \times 10^{-15} \text{m}$. Esse fato nos faz perceber que o volume do núcleo é proporcional ao seu número de massa e, portanto, todos os núcleos têm aproximadamente a mesma densidade. Além disso, apesar de quase toda a massa do átomo estar contida no núcleo[†], este ocupa aproximadamente apenas uma parte em 10^{15} do volume total do átomo.

Energia de ligação do núcleo

A massa de um núcleo é sempre menor que a somatória das massas dos seus núcleons constituintes, assim, a energia de ligação deste é dada pela diferença entre estas massas através da equivalência entre massa e energia.

* $1,67 \times 10^{-27} \text{ Kg}$

† A massa do elétron é $9,11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$

Uma característica importante de um núcleo é a sua energia de ligação por núcleon que se mantém praticamente constante ao longo de quase toda a tabela periódica com valor de 8 MeV.

Interações entre núcleons

A força nuclear forte é atrativa e atua com praticamente a mesma intensidade entre quaisquer dois núcleons, no entanto, ela é de curto alcance e torna-se desprezível na distância de alguns fermis (10^{-15}m). No caso de uma interação próton - próton essa força atrativa supera em mais ou menos 100 vezes a *repulsão eletrostática* e no caso geral núcleon - núcleon ela é superior à gravitacional por um fator 10^{40} o que torna esta última desprezível para a física nuclear.

Isótopos e abundância natural

Denominamos de isótopos os núcleos que têm o mesmo número atômico, mas possuem números de massa diferentes. ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$ são os dois isótopos do átomo de lítio que possui 3 prótons e pode apresentar-se com 3 ou 4 nêutrons respectivamente. Em Ressonância Magnética Nuclear (RMN) procura-se, na maior parte das vezes, utilizar os isótopos mais abundantes na natureza para se obter um sinal mais intenso. A abundância natural dos isótopos do lítio é 7,43 % para o ${}^6\text{Li}$ e 92,57 % para o ${}^7\text{Li}$, tabela 1.1. Neste trabalho, para os estudos do lítio, utilizou-se o ${}^7\text{Li}$, o qual exige um menor número de médias para se atingir uma determinada relação sinal / ruído.

Um fator essencial que define a escolha do núcleo para os estudos utilizando-se o fenômeno de RMN, antes mesmo que a sua abundância natural, é se ele contém momento magnético, $\vec{\mu}$, e momento angular, $\vec{J}$.

Momentos de quadrupolo nucleares

Alguns núcleos apresentam uma distribuição não esférica de cargas elétricas, isto é, possuem um momento de quadrupolo elétrico capaz de interagir com os gradientes de campo elétrico produzidos pelas nuvens eletrônicas ou pelos íons distribuídos no contorno do sítio do núcleo. Os momentos de quadrupolo elétrico são muito diferentes de núcleo para núcleo, podendo apresentar uma diferença de várias ordens de grandeza. Alguns exemplos são os dos isótopos ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ e ${}^{23}\text{Na}$, respectivamente, $-8 \times 10^{-32} \text{ m}^2$, $-4 \times 10^{-30} \text{ m}^2$ e $1 \times 10^{-27} \text{ m}^2$.

1.1.2. Propriedades Magnéticas Nucleares

Cada núcleon tem um momento angular intrínseco com valor igual a $\hbar/2$. A partir da distribuição dos nêutrons e prótons, em seus respectivos níveis de energia, dados pelo *modelo de camadas*, pode-se determinar o momento angular total, $\vec{J}$, do núcleo. Esse momento angular é dado por $\vec{J} = \hbar \vec{I}$, tendo módulo igual a $\sqrt{I(I+1)}\hbar$. A quantidade adimensional I é definida como o número quântico de spin, ou spin nuclear.

Pode-se pensar que os núcleos são pequenos ímãs cujos momentos de dipolo são da ordem do magneton nuclear $\mu_n = 5,04 \times 10^{-24}$ ergs/G. Utilizando-se o teorema de Wigner-Eckart^[3,4], pode-se relacionar os momentos magnético e angular do núcleo atômico através da expressão:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$$

(1.2)

onde γ é o fator giromagnético nuclear. Assim, núcleos que têm $I = 0$ não possuem um momento magnético para interagir com campos magnéticos externos e, conseqüentemente, não servem para estudos através de RMN.

Pode-se relacionar o valor do spin de um núcleo com o seu número de prótons e o seu número de nêutrons. Um núcleo que tem Z e N pares tem número quântico de spin nulo, se tiver Z e N ímpares tem I inteiro e, por fim, se tiver Z par e N ímpar ou Z ímpar e N par terá I semi-inteiro, tabela 1.1.

Tabela 1.1: Alguns isótopos importantes em RMN

Z	par		ímpar			par	ímpar	
N	par		par			ímpar	ímpar	
I	0		1/2	3/2		1/2	1	
isótopos	¹² C	¹⁶ O	¹ H	⁷ Li	²³ Na	¹³ C	⁶ Li	¹⁴ N
abundância(%)	98,89	99,76	99,98	92,57	100	1,11	7,43	99,63

Movimento clássico de precessão do momento magnético

Um momento magnético, $\vec{\mu}$, na presença de um campo magnético uniforme, $\vec{B}_0$, sofre a ação de um torque dado por $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$, que tende a alinhar $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_0$. Como além de momento magnético, o núcleo possui um momento angular, $\vec{J}$, o torque a que ele está sujeito é dado pela taxa de variação desse momento angular, $d\vec{J}/dt$. Assim, sob ação de um campo magnético uniforme, o núcleo realiza um movimento clássico de precessão^[5] em torno de $\vec{B}_0$, onde J_z , a componente do momento angular do núcleo paralela ao campo magnético, mantém-se constante.

1.2. O Efeito Zeeman

Quando os núcleos estão sob a ação de um campo magnético externo $\vec{B}_0$, eles tendem a realizar um movimento de precessão em torno de um eixo que é paralelo a esse campo, sendo que o número de alinhamentos que um determinado núcleo pode ter com o campo magnético é $2I + 1$. Os valores do momento angular ao longo do eixo z definido como paralelo ao campo aplicado são $J_z = m\hbar$, sendo que m é o número quântico magnético, que assume valores que dependem do spin nuclear da forma $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$.

Enquanto que na ausência de um campo magnético externo não há diferença entre as energias nucleares de estados com mesmo I , porém com m diferentes, o mesmo não ocorre quando os núcleos estão inseridos em um campo magnético.

A energia de interação de um campo magnético, $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$, com o momento magnético nuclear, $\vec{\mu}$, é:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (1.3)$$

Através da hamiltoniana do sistema, $H = -\gamma B_0 J_z$, obtém-se os possíveis níveis de energia para um núcleo, com $I \neq 0$, em um campo magnético B_0 ao longo do eixo z :

$$E = -m\gamma\hbar B_0 \quad (1.4)$$

Assim, na figura 1.1, multiplicando-se o eixo vertical que define os valores de m por $-\gamma\hbar B_0$ tem-se um diagrama dos níveis de energia para três núcleos, I igual a $1/2$, 1 e $3/2$, sob a ação de $\vec{B}_0$, com o valor nulo correspondendo à energia original dos estados previamente degenerados. Este desdobramento dos níveis de energia é chamado de *efeito Zeeman*^[6].

Figura 1.1: Possíveis valores de $m = \frac{J_z}{\hbar}$ para $I=1/2$, $I=1$ e $I=3/2$. As energias Zeeman são dadas por $-\gamma\hbar B_0 m$.

1.2.1. A Frequência de Larmor

A diferença entre dois níveis de energia adjacentes dados pela equação (1.4) é $\Delta E = \hbar\gamma B_0$. Dessa forma, a frequência angular associada com essa diferença de energia é:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.5)$$

A expressão (1.5) é chamada de *frequência de Larmor* do sistema.

1.2.2. As Outras Componentes do Momento Angular Nuclear

As componentes transversais do momento angular, J_x e J_y , não são estacionárias como a sua componente longitudinal, J_z . No entanto, os seus valores médios em função do tempo podem ser determinados, quanticamente, a partir do valor médio esperado para o momento angular total, $\vec{J}$, que obedece à equação^[6]:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{J} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{J}] \rangle = \vec{J} \times \vec{\omega}_0 \quad (1.6)$$

onde $H = -\gamma J_z B_0$ é a hamiltoniana da interação e $[H, \vec{J}]$ é o comutador de H e o momento angular total do núcleo, $\vec{J}$.

Pode-se ainda obter uma expressão similar para o momento magnético do núcleo, $\vec{\mu}$, utilizando-se a relação (1.2). Essas expressões indicam que, quando os núcleos atômicos estão sob a ação de um campo magnético, o valor médio das componentes transversais do seu momento angular e do seu momento magnético realizam um movimento de precessão similar aquele previsto pelo eletromagnetismo clássico; fig. 1.2.

Figura 1.2: Previsão dos valores médios para $\vec{\mu}$ e $\vec{J}$ nucleares sob ação de um campo magnético $B_0 \hat{z}$.

A frequência angular desse movimento de precessão é a frequência de Larmor, eq.(1.5). Assim, para um campo magnético de 1 T a frequência de Larmor é tal que a frequência de ressonância dos núcleos, $\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$, compreendem-se no intervalo de 0,73 a 45,41 megahertz (MHz), respectivamente os núcleos ^{197}Au e ^3H , situando-se na faixa de radiofrequências (RF). Para estes valores, a diferença de

energia entre dois níveis Zeeman adjacentes, $\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0$, é da ordem de 10^{-7} eV, enquanto que a energia térmica à temperatura ambiente, kT , fica por volta de 0.025 eV.

1.2.3. Distribuição Populacional dos Níveis de Energia

Quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_0$ haverá 10^{23} núcleos realizando um movimento de precessão em torno de eixos paralelos a $\vec{B}_0$ e os valores encontrados para os momentos angulares, $J_z = m\hbar$, serão aqueles correspondentes às possíveis energias Zeeman que cada núcleo pode assumir. fig.1.1 e eq.(1.4).

Considerando-se um núcleo com spin 1/2, como o ^1H , tem-se, na amostra, N^- núcleos com a menor energia, isto é, com $m = 1/2$, ou, numa visão clássica, N^- núcleos realizando um movimento de precessão a favor de $\vec{B}_0$. Por outro lado existem N^+ núcleos no estado de mais alta energia, com $m = -1/2$, que podem ser vistos como se estivessem executando um movimento de precessão no sentido oposto ao campo magnético; fig. 1.3.

Figura 1.3: Sobreposição, na origem do sistema de coordenadas, dos vetores momento magnético de vários núcleos ^1H sob ação de $\vec{B}_0$. Representa-se a precessão dos núcleos com $m = -1/2$ (a) e $m = 1/2$ (b). O valor líquido da soma de todos os momentos magnéticos no plano xy resulta em um valor nulo para a magnetização neste plano. A diferença entre os elementos no estado (a) e (b) dado pela distribuição de Boltzmann é a magnetização líquida resultante $M_0 \hat{z}$.

A figura 1.4 ilustra os níveis de energia antes e depois da aplicação do campo magnético externo, representando a direção da componente z do momento angular de spin para vários núcleos idênticos no estado de equilíbrio. Nela representa-se pictoricamente que no equilíbrio $N^+ < N^-$. De fato, a população dos níveis de energia é dada pela distribuição de Boltzmann^[7], $\exp(E_m/kT)$, tornando a razão entre as populações dos níveis Zeeman igual a:

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp\left[\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right] \quad (1.7)$$

Figura 1.4: Representação energética e populacional de núcleos com $I = 1/2$ imersos em um campo magnético nulo (a) e em um campo magnético estático na direção z (b).

A razão entre as populações dos dois níveis de energia representados na figura 1.3(b) para o átomo de hidrogênio, é tal que $N^- = (1 + 7 \times 10^{-6}) N^+$, na temperatura ambiente. Utilizando-se que o número total de spins na amostra corresponde ao número de Avogadro, N_A , obtemos que a diferença populacional entre os níveis Zeeman é $\Delta N = 2,11 \times 10^{18}$ spins. Ou seja, nesta temperatura, apenas sete em cada dois milhões de núcleos de hidrogênio presentes na amostra são responsáveis pela magnetização líquida, $\vec{M}_0$, que permite a obtenção do pequeno sinal de RMN. Essa magnetização é resultante da soma de todos os momentos magnéticos dos núcleos que executam um movimento de precessão em torno de $\vec{B}_0$. No entanto, como a fase das componentes x e y dos momentos magnéticos é diferente para cada núcleo, não ocorre nenhuma contribuição no plano transversal para a magnetização total da amostra; fig.1.3. Portanto, apenas as componentes μ_z

contribuem para a magnetização total da amostra, $\vec{M}_0$, que situa-se na direção z e no sentido de $\vec{B}_0$.

Até aqui discutiu-se a situação de equilíbrio para os núcleos em um campo magnético estático. No entanto, para se observar o sinal de RMN precisa-se inicialmente perturbar o sistema de spins tirando-o desse estado de equilíbrio. Isso é feito através da aplicação de um pulso de radiofrequência.

1.3. Efeitos do Campo de Radiofrequência

Pode-se induzir transições entre os níveis Zeeman através da aplicação, durante um pequeno intervalo de tempo, de uma perturbação no sistema de spins na forma de um campo magnético oscilante, $\vec{B}_1$.

1.3.1. A Regra de Ouro de Fermi

Através da teoria de perturbação dependente do tempo obtém-se que a probabilidade por unidade de tempo de que a transição entre dois estados de spin, m e n , ocorra é:

$$P_{mn} \propto \left\langle m \left| H_p(t) \right| n \right\rangle^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad (1.8)$$

A equação (1.8) é a *regra de ouro de Fermi*^[6,8]. Ela diz que a perturbação deve obedecer duas condições para haver uma probabilidade de transição não nula. A primeira é que o campo magnético $\vec{B}_1$ deve ser perpendicular ao campo estático $\vec{B}_0$, garantindo que o elemento de matriz do operador $H_p(t)$ seja diferente de zero. A segunda é que a atuação dessa perturbação forneça ao sistema uma energia igual a $\hbar\gamma B_0$, ou seja, que este segundo campo magnético oscile no plano transversal com uma frequência igual a frequência de Larmor, $\omega_0 = \gamma B_0$.

Portanto, para um campo magnético $\vec{B}_1$ que oscila com frequência angular ω_0 no plano xy , a probabilidade de transição entre os estados m e n aumenta com os quadrados dos valores do fator giromagnético do núcleo, γ , e da intensidade do campo de RF, B_1 , contidos em $H_p(t)$. Além disso, a regra de seleção diz que as

transições permitidas são aquelas em que a diferença entre os números quânticos magnéticos dos dois estados for igual a $+1$ ou a -1 .

O campo magnético oscilante $\vec{B}_1$ tem em geral um módulo em torno de $10^{-4}B_0$, ou aproximadamente 1gauss, e é gerado por uma bobina que envolve a amostra de forma que o seu eixo esteja perpendicular a $\vec{B}_0$.

1.3.2. O Sistema Girante de Coordenadas

Para melhor entender-se o efeito da aplicação do campo magnético $\vec{B}_1$ pode-se utilizar um sistema girante de coordenadas. Neste sistema, o eixo z' é paralelo ao eixo z do sistema de laboratório, porém, tanto z' como o plano formado pelos eixos x' e y' giram em torno de z com uma frequência angular igual a frequência de Larmor, ω_0 ; fig 1.5.

Figura 1.5: Sistema girante de coordenadas onde x' e y' rotacionam com a frequência de Larmor.

Portanto, no sistema girante de coordenadas, o campo magnético $\vec{B}_1$ é estático pois também possui uma frequência angular igual a ω_0 . Ao se aplicar esse campo, constante em amplitude, por um intervalo de tempo bem definido, τ , ao longo de, por exemplo, x' , a magnetização total da amostra descreve um movimento de precessão no plano $z'y'$.

A nova direção da magnetização total $\vec{M}$ será, então, definida pelo ângulo, θ , que estabelece a orientação de $\vec{M}$ relativamente ao eixo z através de:

$$\theta = \gamma B_1 \tau \quad (1.9)$$

Para campos $\vec{B}_0$ da ordem de alguns tesla a frequência do campo oscilante, que deve ser igual a frequência de Larmor dos núcleos em análise, tem valores na faixa de megahertz. Como este campo é aplicado durante um curto intervalo de tempo ($\approx 10^{-6}$ s) pode-se dizer que para tirar o sistema do seu estado de equilíbrio utiliza-se um *pulso de radiofrequência*^[9] ou *RF*. Através da equação (1.9) define-se um pulso de, por exemplo $\pi/2$, que, igualando as populações dos spins representadas na figura 1.4, deixa $\vec{M}$ totalmente no plano transversal; fig 1.6. Por sua vez, também pode-se definir um pulso de π que, ao inverter as populações dos estados de spin, coloca a magnetização total antiparalelamente ao eixo z, tornando $\vec{M} = -\vec{M}_0$.

Figura 1.6: Descrição da aplicação de um pulso, $\theta = \pi/2$, no sistema girante de coordenadas.

Durante a aplicação do pulso o vetor magnetização total descreve no sistema de laboratório um movimento que é composto por dois movimentos de precessão: um em torno de $\vec{B}_0$, com uma frequência de rotação $\omega_0 = \gamma B_0$, eq. (1.5), e outro em torno de $\vec{B}_1$, com frequência angular $\omega_1 = \gamma B_1$. As frequências de precessão induzidas por cada um destes campos magnéticos são distintas posto que as magnitudes de $\vec{B}_0$ e $\vec{B}_1$ são bem diferentes. O resultado disso é um movimento em espiral, descrito pela ponta do vetor magnetização total, na superfície de uma casca esférica.

1.4. O Sinal de RMN

Através da mesma bobina utilizada para gerar $\vec{B}_1$ podemos, após a aplicação do pulso de RF, adquirir o sinal induzido pela rotação da projeção de $\vec{M}$ sobre o plano transversal. Uma maneira conceitual fácil de entender o processo de detecção do sinal, recorrendo à *lei de Faraday*^[10], é visualizar a rotação da projeção de $\vec{M}$ sobre o plano transversal como um ímã girando no interior da bobina. A variação temporal do fluxo do campo magnético que corta os planos das espiras induz uma força eletromotriz (fem) nos terminais da bobina, que varia senoidalmente no tempo. Esta fem é o sinal de RMN, sendo a sua frequência de oscilação igual à frequência de Larmor. Como a bobina de excitação e detecção está no plano xy , a condição de máxima intensidade de sinal é obtida após um pulso $\pi/2$.

Se o sistema não tivesse meios de retornar ao equilíbrio, o sinal se manteria infinitamente no tempo, no entanto, ele tende a anular-se* depois de um período que pode variar de alguns microssegundos a vários segundos. Assim, após o pulso, a magnetização da amostra, *livre* de qualquer perturbação externa, *induz* na bobina um sinal de RMN que *decai* com o tempo, chamado de *FID* ou “*Free Induction Decay*”. Essa diminuição da magnetização ocorre, em líquidos, de forma exponencial como mostrado na figura 1.7(a).

1.4.1 A Transformada de Fourier

Devido às diferentes interações que o spin nuclear pode sofrer no interior da amostra (item 1.5), diferentes spins podem apresentar distintas frequências de Larmor, sendo o sinal FID, portanto, o resultado da combinação de vários sinais senoidais superpostos. Por esta razão, usualmente analisa-se o sinal de RMN no espaço de frequências em vez do sinal temporal FID. Para tanto, utiliza-se a transformada de Fourier^[11] que permite identificar as diferentes frequências, com as suas respectivas amplitudes, que combinadas compõem uma determinada função temporal. Para um sinal oscilatório com uma frequência bem definida, ω_0 , e constante no tempo, a transformada de Fourier é uma delta na frequência ω_0 . No entanto, o FID contém várias componentes em frequência e, de fato, a sua

transformada de Fourier não é uma delta, podendo ser muito complexo, principalmente em sólidos. Por outro lado, em líquidos geralmente a transformada de Fourier do sinal é uma lorentziana, fig.1.7(b).

Figura 1.7: FID (a) e a sua transformada de Fourier (b). Por não ser constante no tempo o FID tem várias componentes espectrais em torno de ω_0 .

1.5. As Interações do Spin Nuclear

Os núcleos sob análise em RMN estão sujeitos a interações que dependem dos acoplamentos magnéticos e elétricos com o meio, do estado físico da amostra e das condições experimentais. Essas interações podem ser mais ou menos relevantes dependendo do núcleo que está sendo estudado, do tipo de amostra escolhida e de qual etapa do experimento estamos analisando. Uma forma geral para a hamiltoniana nuclear que descreve todas as interações pertinentes em RMN do estado sólido é^[12]:

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{DQ} + H_D + H_Q \quad (1.10)$$

onde H_Z , H_{RF} , H_{DQ} , H_D e H_Q são referentes às hamiltonianas Zeeman, da perturbação de radiofrequência, da interação de deslocamento químico, da interação dipolar magnética e da interação quadrupolar elétrica, respectivamente.

1.5.1. A Hamiltoniana Zeeman

O primeiro termo da equação (1.10), H_Z , refere-se à quebra da degenerescência dos níveis de energia de todos os núcleos com spin não nulo

* No capítulo 2 pormenoriza-se um pouco mais os mecanismos de relaxação nuclear.

presentes na amostra. Isso se deve ao acoplamento dos seus momentos magnéticos com o campo estático $\vec{B}_0$ como discutido no item 1.2, portanto:

$$H_z = -\hbar \sum_i m_z^i \gamma_i B_0 = -\hbar \sum_i m_z^i \omega_0^i \quad (1.11)$$

onde o índice i faz a distinção sobre os diversos núcleos presentes na amostra.

1.5.2. A Hamiltoniana de Radiofrequência

H_{RF} está relacionada com o pulso de radiofrequência $\vec{B}_1 = [B_1(t) \cos(\omega t + \varphi(t))] \hat{x}$. Este pulso se acopla com o momento magnético do núcleo da forma $-\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_1$ resultando na hamiltoniana:

$$H_{RF} = -\hbar \cos(\omega t + \varphi(t)) \sum_i m_x^i \gamma_i B_1(t) = -\hbar \cos(\omega t + \varphi(t)) \sum_i m_x^i \omega_1^i \quad (1.12)$$

A equação (1.12) depende, então, da frequência de precessão dos spins em torno de $\vec{B}_1$ e da fase $\varphi(t)$ do campo de RF. O efeito de H_{RF} é induzir transições entre os autoestados previamente assumidos pelos núcleos, devido à Hamiltoniana Zeeman e à distribuição de Boltzmann, como descrito através da regra de ouro de Fermi eq.(1.8), item 1.3.1, respeitando a regra de seleção $\Delta m = \pm 1$.

No entanto, a delta na equação (1.8) é apenas uma simplificação. Ela deve ser substituída por uma função relacionada com a transformada de Fourier da forma temporal do pulso de RF, visto que várias transições serão induzidas mesmo que a frequência central do pulso de RF seja diferente de ω_0 . Em outras palavras, o pulso de RF deve conter um pacote de frequências suficiente para excitar todas as frequências de Larmor presentes na amostra. Por esta razão, os pulsos de RF são muito intensos em amplitude e curtos no tempo, da ordem de 10^{-6} s, de modo a conter um amplo espectro de frequências, da ordem de MHz, em torno da frequência de Larmor prevista para o núcleo em estudo.

1.5.3. A Hamiltoniana de Deslocamento Químico

Os diversos núcleos presentes na amostra interagem magneticamente com a nuvem eletrônica que circunvizinha o seus respectivos sítios. Pode-se visualizar

melhor esse efeito com a imagem clássica de que a aplicação do campo $\vec{B}_0$ induz correntes nas nuvens eletrônicas seguindo o mesmo princípio da *lei de Lenz*. fig.1.8. Assim, um núcleo vai sentir um campo magnético adicional sobre ele que poderá ser oposto ou no mesmo sentido de $\vec{B}_0$ dependendo da sua posição com relação a nuvem eletrônica.

Esse campo induzido é proporcional ao campo aplicado e é dado por $-\sigma\vec{B}_0$, onde σ é a constante de proteção magnética que pode ser diferente para cada núcleo dependendo da molécula em que se encontra, dos átomos aos quais o seu átomo se liga e de que ligações químicas estão atuando. Cada núcleo apresenta, portanto, uma distância diferente entre os níveis Zeeman e, conseqüentemente, um deslocamento na linha de ressonância que pode variar de alguns ppm* a centenas de ppm.

Figura 1.8: Representação das correntes induzidas, em torno do núcleo, na nuvem eletrônica devido à aplicação de $\vec{B}_0$. O resultado é um campo magnético induzido $-\sigma\vec{B}_0$. Neste exemplo o campo induzido sobre o núcleo é contrário à $\vec{B}_0$, portanto, o campo magnético total sentido pelo núcleo é $(1-\sigma)\vec{B}_0$.

O terceiro termo da hamiltoniana pode, portanto, ser escrito da forma:

$$H_{DQ} = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot (\tilde{\sigma}_i \cdot \vec{B}_0) = -\gamma_i \hbar \sum_i \vec{I}_i \cdot \tilde{\sigma}_i \cdot \vec{B}_0 \quad (1.13)$$

sendo $\tilde{\sigma}_i$ um tensor simétrico de segunda ordem que descreve, para cada sítio i , a proporcionalidade entre o campo devido ao deslocamento químico e $\vec{B}_0$, e onde $\vec{I}_i$ é um vetor que dá a orientação do spin do núcleo i .

* Uma determinada diferença em frequência, $\Delta\nu$, é dada em ppm, ou partes por milhão, da forma $(\Delta\nu \cdot 10^6) / \gamma B_0$.

1.5.4. A Hamiltoniana Dipolar Magnética

Os vários núcleos presentes na amostra podem interagir entre si através dos seus momentos de dipolo magnético. A energia de interação clássica entre dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância r , fig.1.9, é:

$$E = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (1.14)$$

onde, no tratamento quântico, deve-se considerar o spin de cada núcleo (eq. 1.2) tornando $\vec{\mu}_i = \gamma_i \hbar \vec{I}_i$.

Portanto a contribuição dipolar de N spins à hamiltoniana total torna-se igual a:

$$H_D = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n (j \neq k) \left[\frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{\mu}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad (1.15)$$

Por outro lado, rescrevendo-se a eq.(1.14) em termos dos spins dos núcleos pode-se, utilizando os operadores I^+ e I^- no lugar de L_{ix} e I_y e as coordenadas esféricas, chegar a:

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (1.16)$$

onde :

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

$$B = -\frac{1}{4} [I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+] (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$C = \frac{3}{2} [I_{1z} I_2^- + I_1^+ I_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$$

$$D = -\frac{3}{2} [I_{1z} I_2^+ + I_1^- I_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$$

$$E = -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^- \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$$

$$F = -\frac{3}{4} I_1^- I_2^+ \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$$

Figura 1.9: Dois núcleos e as coordenadas polares r , θ e φ .

A expressão (1.16) é a forma mais simples de se escrever H_D e o conjunto de letras maiúsculas de A até F definido acima é conhecido como *alfabeto dipolar*.

1.5.5. A Hamiltoniana Quadrupolar Elétrica

Núcleos com $I > 1/2$ comportam-se como uma distribuição não esférica de cargas e possuem um momento de quadrupolo elétrico, eQ . Este momento de quadrupolo acopla-se com os gradientes de campo elétrico presentes na amostra apresentando uma energia de interação eletrostática. Para uma distribuição de cargas, dada pela função densidade de carga $\rho(\vec{r})$, na presença de um potencial elétrico $V(\vec{r})$, a energia da interação eletrostática entre essa distribuição e o potencial, com o centro de massa da distribuição de cargas na origem, é:

$$U = \int_{vol} \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \quad (1.17)$$

sendo que a integral sobre $d\tau$ significa que ela é estendida a todo o volume ocupado por $\rho(\vec{r})$.

Considerando-se o sistema eletrônico no estado fundamental, podemos expandir o potencial em termos de uma série de potências em torno da origem para relevar a configuração nuclear na presença dos campos elétricos externos. Utilizando-se argumentos de simetria e de paridade das funções obtém-se que o primeiro termo não nulo desta expansão é o termo de quadrupolo elétrico e a equação (1.17) torna-se:

$$U = \frac{1}{6} \sum_{jk} V_{jk} Q_{jk} \quad (1.18)$$

onde Q_{jk} , que surge do tensor momento de quadrupolo elétrico, é dado por:

$$Q_{jk} = \int_V (3x_j x_k - r^2 \delta_{jk}) \rho(\vec{r}) d\tau \quad (1.19)$$

e V_{jk} é a componente do tensor gradiente de campo elétrico que se apresenta da forma:

$$V_{jk} = \partial^2 V / \partial x_j \partial x_k \quad (1.20)$$

Em coordenadas cartesianas, por exemplo, a notação utilizada nas equações (1.19) e (1.20) equivale a $x_1 = x$, $x_2 = y$ e $x_3 = z$.

Tratando o sistema como um núcleo no seu estado fundamental e, portanto, com um momento angular bem definido pode-se utilizar o teorema de Wigner-Eckart para escrever os elementos matriciais Q_{jk} em termos de operadores de spin e do momento de quadrupolo do núcleo:

$$Q_{jk} = \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I^2 \right] \quad (1.21)$$

Com uma somatória em i sobre todos os núcleos na amostra e fazendo-se a manipulação das equações 1.18 e 1.21, tem-se:

$$H_Q = \sum_i \frac{eQ_i}{2I_i(2I_i-1)\hbar^2} \vec{I}_i \cdot \vec{V}_i \cdot \vec{I}_i \quad (1.22)$$

se $\vec{V}_i$ for considerado um tensor de segunda ordem simétrico e de traço nulo, que representa a derivada segunda do potencial elétrico no sítio do i -ésimo núcleo.

1.5.6 Espectros Típicos de Pó

As duas primeiras hamiltonianas, H_Z e H_{RF} , dependem de fatores externos, por isso, são denominadas hamiltonianas externas, as demais, H_{DQ} , H_D e H_Q , são denominadas de hamiltonianas internas. Estas três últimas têm uma estrutura em comum e, desprezando as somas sobre os núcleos, podem ser expressas da forma generalizada:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot T_{\beta\alpha}^\lambda \quad (1.23)$$

onde λ define o tipo de interação, C^λ depende somente das constantes fundamentais ($\hbar$, e) e das propriedades dos números atômicos (I , γ , Q), e α e β assumem valores iguais a 1, 2 e 3 que significam, por exemplo, x , y ou z no sistema de eixos cartesiano.

O tensor $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ contém os fatores geométricos das interações, enquanto que $T_{\beta\alpha}^{\lambda}$ expressa a dependência de spin. Existe um sistema de eixos principais, SEP, onde $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ se diagonaliza. Os elementos diagonais de $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ no SEP são R_{xx}^{λ} , R_{yy}^{λ} e R_{zz}^{λ} . No entanto, geralmente utiliza-se para descrever as interações os parâmetros τ , δ e η , respectivamente o traço do tensor, o fator de anisotropia e o parâmetro de simetria, definidos abaixo:

$$\tau^{\lambda} = \frac{1}{3}(R_{xx}^{\lambda} + R_{yy}^{\lambda} + R_{zz}^{\lambda}), \quad \delta^{\lambda} = R_{zz}^{\lambda} - \tau^{\lambda} \quad \eta^{\lambda} = \frac{R_{yy}^{\lambda} - R_{xx}^{\lambda}}{\delta^{\lambda}} \quad (1.24)$$

O traço do tensor, τ , é nulo para as interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica. No entanto, para a interação de deslocamento químico, esse termo tem um valor diferente de zero denominado deslocamento químico isotrópico, cujo símbolo mais utilizado é σ .

O fator de anisotropia, δ , é igual a r_{jk}^{-3} para a interação dipolar magnética. Para a interação quadrupolar elétrica $\delta = eq$, onde eq é o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo. Enquanto que para a interação de deslocamento químico não há uma denominação específica para o fator de anisotropia.

O parâmetro de simetria, η , é nulo para a interação dipolar magnética, posto que essa interação é axialmente simétrica em torno do vetor internuclear, $\vec{r}_{jk}$. Para a interação de deslocamento químico e para a interação quadrupolar elétrica, η depende da simetria do sítio onde se encontra o núcleo sob análise.

Quando analisa-se sólidos policristalinos por RMN o espectro resultante é definido pela superposição das linhas espectrais associadas à orientação particular de cada monocristal. Esse espectros apresentam formas conhecidas e são denominados como *espectros de pó*, tendo como característica permitirem a fácil determinação dos parâmetros tensoriais das interações; equações (1.24). A figura 1.10 mostra espectros de pó típicos para cada uma das interações de spin nuclear.

Figura 1.10: Espectros de pó para as interações: de deslocamento químico para três simetrias diferentes (a), dipolar magnética entre dois núcleos de spin $1/2$ e distância r fixa ou quadrupolar elétrica de um núcleo de spin 1 e simetria axial (b), e quadrupolar elétrica de um núcleo de spin $3/2$ e simetria axial.

Nos casos de sólidos amorfos ou policristalinos, onde cada monocristal é ligeiramente diferente do outro, os espectros da figura 1.10 são deformados devido à variação dos parâmetros tensoriais τ , δ e η para uma mesma orientação de monocristais distintos, resultando geralmente em linhas com distribuições do tipo gaussiana ou lorentziana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pessoa, E. F.; Coutinho F. A. B.; Sala, O.: Introdução à Física Nuclear; **McGraw-Hill do Brasil; São Paulo (1978).**
- [2] Eisberg, R.; Resnick, R.: Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas; **Campus; Rio de Janeiro (1994).**
- [3] Slichter, C. P.: Principles of Magnetic Resonance; **Springer-Verlag; Berlin (1990).**
- [4] Schumacher, R. T.: Magnetic Resonance: Principles and Applications; **W. A. Benjamin, Inc; New York (1970).**
- [5] Nussenzveig, H. M.: Curso de Física Básica: vol.1-Mecânica; **Edgard Blücher; São Paulo (1981).**
- [6] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F.: Quantum Mechanics; **John Wiley & Sons; New York (1977).**
- [7] Abragam, A.: Principles of Nuclear Magnetism; **Oxford University Press; New York (1989).**
- [8] Gil, V. M. S.; Geraldês, C. F. G. C.: Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações; **Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa (1987).**
- [9] Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.: Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach; **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Massachusetts (1981).**
- [10] Reitz, J. R.; Milford, F. J.; Christy, R. W.: Fundamentos da Teoria Eletromagnética; **Campus; Rio de Janeiro (1982).**
- [11] Brigham, E. O.: The Fast Fourier Transform; **Prentice-Hall, Inc.; London (1974).**
- [12] Bonagamba, T. J.: Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico utilizando-se Frequências Baixas e Variáveis; **Tese de Livre Docência; IFSC-USP; São Carlos (1997).**

RELAXAÇÃO NUCLEAR E SEQÜÊNCIAS DE PULSOS

No item 1.4 foi dito que o sinal de RMN decai com o tempo resultando no FID. Para descrever esse desaparecimento do sinal induzido na bobina define-se dois processos de relaxação que ocorrem com o sistema de spins independentemente: a relaxação transversal e a relaxação longitudinal. Se, por exemplo, o sistema de spins sofrer uma perturbação devido a um pulso de RF, estes dois processos de relaxação serão os responsáveis por atingir-se novamente as condições de equilíbrio do sistema. Tendo-se uma idéia de como o sistema de spins evolui, o sinal de RMN deve ser adquirido de forma conveniente para obter-se os parâmetros desejados em um experimento. Para tanto, utiliza-se seqüências de pulsos de RF específicas.

Neste capítulo inicialmente estão detalhados os processos de relaxação do sistema de spins e em seguida são descritas as seqüências de pulsos de radiofrequência utilizadas neste trabalho.

2.1. Relaxação Longitudinal do Sistema de Spins

Os níveis de energia nucleares de uma amostra que não está sujeita a um campo magnético permanecem degenerados. No entanto, quando coloca-se esta amostra no interior de um magneto ocorre a quebra da degenerescência destes níveis, constituindo-se no fenômeno chamado de efeito Zeeman nuclear. Logo no primeiro instante em que uma amostra com um sistema de spins com, por exemplo, $I = 1/2$, percebe o campo $\vec{B}_0$, os dois níveis de energia estão igualmente populados. Porém, após um determinado tempo, os dois níveis de energia vão adquirir uma diferença de população dada pela distribuição Boltzmann, que resultará em uma magnetização de equilíbrio M_0 . Assim, a magnetização ao longo do eixo z , M_z , evolui no tempo conforme a equação:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.1)$$

Portanto, quando um sistema de spins é colocado sob a influência de um campo magnético $B_0 \hat{z}$, o tempo que esse sistema leva para atingir $1-1/e$, ou $\pm 63\%$, do valor da sua magnetização de equilíbrio, M_0 , é dado por T_1 , chamado de tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede.

Para a análise dos mecanismos de relaxação longitudinal costuma-se dividir a amostra em duas partes: uma que corresponde ao sistema de spins e outra que compreende todo o restante da amostra e é chamada de rede.

Sem a rede, o sistema de spins não seria capaz de alterar, através de trocas de energia, as populações dos seus níveis Zeeman para, por fim, atingir o estado de equilíbrio dado pela distribuição Boltzmann. A rede é, portanto, toda a vizinhança habilitada a receber a energia do sistema de spins permitindo, assim, a redistribuição das populações dos níveis de energia, fig.2.1.

Figura 2.1: Representação da troca de energia entre o sistema de spins e a rede.

Um fator importante que governa essa transferência de energia é o número de entidades da rede que pode receber a energia correta. A rede precisa ter elementos flutuando com a frequência de Larmor no plano transversal aptos a receber o excesso de energia do sistema de spins. Esse acoplamento é descrito pela função densidade espectral^[1] da amostra, $J(\omega)$, dado pelo modelo BPP*:

$$J(\omega) = \frac{2\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.2)$$

* Bloembergen, Purcell e Pound.

onde o tempo de correlação, τ , está associado ao período das flutuações dos campos locais produzidos pela rede. Na figura 2.2 observa-se a função densidade espectral para três tempos de correlação diferentes onde $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$.

Figura 2.2: Função densidade espectral da amostra, J , em função da frequência de ressonância dos núcleos, ω . A figura mostra, em eixos logarítmicos, as curvas para três tempos de correlação distintos sendo que $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$.

As áreas sob as curvas da figura 2.2 são as mesmas, portanto variando-se o τ não muda-se a energia total dos movimentos da rede, mas apenas a distribuição destes movimentos no espectro de frequências. Assim, para uma frequência de ressonância particular, ω_0 , existe um tempo de correlação no qual a função densidade espectral é máxima, satisfazendo a condição $\omega_0 \tau \approx 1$; fig. 2.3.

Figura 2.3: Função densidade espectral da amostra, J , em função do tempo de correlação, τ , em eixos logarítmicos. O valor máximo para J ocorre quando $\omega_0 \tau \approx 1$.

Portanto, nesse tempo de correlação específico ocorre o maior número possível de entidades da rede flutuando na frequência Zeeman do sistema de spins. Com essa situação satisfeita obtém-se o mínimo valor para T_1 , posto que a taxa de relaxação longitudinal, $1/T_1$, é proporcional à função densidade espectral da amostra^[2]. Portanto, se C for uma constante, tem-se:

$$\frac{1}{T_1} = C J(\omega) \quad (2.3)$$

Os valores de T_1 não dependem apenas do valor da densidade espectral para frequência ω_0 , mas também da intensidade do acoplamento entre os spins e a rede. Essa intensidade depende de quão forte os spins interagem com a sua vizinhança, onde essa interação pode ser de origem elétrica ou magnética. As diferentes interações do spin nuclear (item 1.5) são as responsáveis por efetuarem os acoplamentos entre esses dois sistemas. Assim, a taxa de relaxação pode ser vista como que constituída de vários termos similares à equação (2.2), sendo que cada um deles representa a contribuição de cada interação que possibilita a comunicação entre os spins e a rede.

Tomando-se como exemplo o caso da interação dipolar heteronuclear, tem-se um diagrama de energias como o representado na figura 2.4, onde a hamiltoniana desse sistema, dada pela equação (1.16), é composta pelo alfabeto dipolar.

Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para dois núcleos distintos com spin 1/2 e possibilidades de transição para a relaxação entre esses níveis. A notação $\alpha\beta$ significa $I=1/2$ e $I=-1/2$ para os núcleos a e b , respectivamente. Os termos do alfabeto dipolar responsáveis por cada transição também estão indicados.

Neste caso, os termos A e B são aqueles que apresentam $\Delta m = 0$. Enquanto que A mantém o sistema no mesmo estado, observa-se que B realiza uma troca entre

os estados dos spins por conter os operadores I^+ e I^- . Os termos C e D são os responsáveis pelas transições que envolvem $\Delta m = \pm 1$ e os termos E e F por aquelas com $\Delta m = \pm 2$. Todas as seis transições representadas na figura 2.4 são possíveis para efeito da relaxação do sistema de spins, enquanto que, devido à regra de seleção, as transições induzidas pelo pulso de RF e as responsáveis pelo sinal de RMN se limitam às que apresentam $\Delta m = \pm 1$.

Portanto, detendo-se ao spin a , além da frequência ω_{0a} , existem mais duas que são importantes para o processo de relaxação longitudinal via interação dipolar heteronuclear: a frequência diferença ($\omega_{0b} - \omega_{0a}$) e a frequência soma ($\omega_{0b} + \omega_{0a}$), relacionadas com as transições B e, por fim, E e F , respectivamente. Assim, a taxa de relaxação longitudinal dada pela equação (2.3) deverá ser modificada para conter termos proporcionais a $J(\omega_{0b} - \omega_{0a})$ e $J(\omega_{0b} + \omega_{0a})$ além de $J(\omega_{0a})$.

Em outras palavras, para que as flutuações da rede permitam o processo de relaxação longitudinal dos spins, elas precisam ser constituídas de campos locais flutuantes perpendiculares a B_0 , que por constituírem-se dos operadores de spin I_x e I_y , ou I^+ e I^- , induzem as transições descritas com as letras B , C , D , E ou F na figura 2.4.

O acoplamento dos dois sistemas também permite o fluxo de energia da rede para o sistema de spins. Mas, o resultado líquido é que sempre o sistema de spins perde energia para a rede até atingir a distribuição Boltzmann. Para entender este processo, deve-se partir do princípio de que quando estes dois sistemas estão em contato eles tendem a atingir uma situação de equilíbrio térmico. No entanto, para o sistema total chegar ao estado de equilíbrio, ele precisa distribuir igualmente, entre o sistema de spins e a rede, a energia recebida pelos spins devido ao pulso de RF. Porém, relativamente ao sistema de spins, a rede é um reservatório térmico com uma alta capacidade calorífica. Dessa forma, a rede acaba por absorver toda a energia extra adquirida pelos spins sem mudar significativamente a sua energia térmica. Com isso, os dois sistemas atingem uma temperatura de equilíbrio, que é a temperatura da amostra.

Todas as interações de spin nuclear são compostas de termos similares ao alfabeto dipolar utilizado na equação (1.16). A discussão dos mecanismos de

relaxação longitudinal devido aos acoplamentos dipolar magnético homonuclear, quadrupolar elétrico ou devido ao deslocamento químico anisotrópico pode, dessa forma, ser realizada da mesma maneira que foi feita para o acoplamento dipolar magnético heteronuclear.

2.1.1. Dimensionalidade do Movimento dos Spins Relativamente à Rede

Quando os movimentos dos spins relativamente à rede ocorrem em uma configuração tridimensional o modelo BPP diz que a função densidade espectral da amostra é dada através da equação (2.2). No entanto, se o sistema sob análise tem uma configuração bidimensional, ele apresenta uma restrição quanto aos seus movimentos que se reflete na sua função densidade espectral. Neste caso, pode-se encontrar, utilizando-se o modelo BPP, que $J(\omega)$ não é mais dado pela equação (2.2) e sim pela equação (2.4)^[3,4]:

$$J(\omega) = A \tau \ln \left[1 + \frac{1}{(\omega \tau)^2} \right] \quad (2.4)$$

onde A é uma constante.

2.1.2. Energia de Ativação do Processo de Relaxação Longitudinal

Como o parâmetro τ não pode ser diretamente alterado pelo observador, introduz-se sua dependência com a temperatura, um parâmetro operacional do espectrômetro. O tempo de correlação tem uma dependência com a temperatura da amostra de forma a diminuir com o seu acréscimo. Desta forma, podemos encontrar uma temperatura onde o acoplamento "sistema de spins - rede" é máximo, correspondendo ao ponto onde $\tau = \omega_0$.

Supondo-se que o período das flutuações dos campos locais produzidos pela rede, ou tempo de correlação, tem um comportamento do tipo Arrhenius, tem-se que:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (2.5)$$

Com isso, associa-se uma energia de ativação para o processo de acoplamento entre os spins e a rede para determinados núcleos em uma amostra

específica. Essa energia de ativação traz informações sobre a mobilidade dos núcleos analisados relativamente à sua vizinhança.

2.1.3. Comportamento Assintótico de $J(\omega)$

Ao se fazer uma análise das funções densidade espectral para os casos tridimensional e bidimensional, equações (2.2) e (2.4) respectivamente, pode-se encontrar o comportamento de $J(\omega)$ em altas temperaturas ($\omega\tau \ll 1$) e baixas temperaturas ($\omega\tau \gg 1$). Os resultados para o comportamento assintótico da função densidade espectral para os dois tipos de dimensionalidade estão mostrados na tabela 2.1, onde c_1 , c_2 e c_3 são constantes.

Tabela 2.1: Comportamento assintótico para as funções densidade espectral tridimensional e bidimensional

$J(\omega)$	Altas temperaturas $(\omega\tau \ll 1)$	Baixas temperaturas $(\omega\tau \gg 1)$
$J_{\text{tri}}(\omega)$	$c_1 \tau \propto e^{\frac{E_A}{kT}}$	$c_1 \frac{1}{\tau} \propto e^{-\frac{E_A}{kT}}$
$J_{\text{bi}}(\omega)$	$c_2 \tau \ln\left[\frac{1}{\omega\tau}\right] \propto e^{\frac{E_A}{kT}} \left[\frac{E_A}{kT} + \ln(\omega\tau_0)\right]$	$c_3 \frac{1}{\tau} \propto e^{-\frac{E_A}{kT}}$

Portanto, em temperaturas baixas, a função densidade espectral é proporcional a $\exp(-E_A/kT)$, independentemente da dimensionalidade do movimento. Por outro lado, para temperaturas altas, o comportamento de $J(\omega)$ é distinto para movimentos tridimensionais e bidimensionais. Dessa forma, fora da região de mínimo valor para T_1 , tem-se um comportamento exponencial do tempo de relaxação longitudinal com relação ao inverso da temperatura, a não ser para o caso de movimentos bidimensionais em altas temperaturas; fig. 2.5.

Figura 2.5: Logaritmo natural da função densidade espectral, J , em função do inverso da temperatura para o caso de movimentos tridimensionais e bidimensionais. As curvas diferem em temperaturas altas, $\omega_0\tau \ll 1$, tendendo a uma reta com coeficiente angular igual a E_A/k para o caso 3D e sendo diferente de uma reta para o caso 2D. Em temperaturas baixas, $\omega_0\tau \gg 1$, ambas as curvas tendem a uma reta com coeficiente angular igual a $-E_A/k$. Os coeficientes lineares para as temperaturas baixas não são necessariamente iguais.

2.2. Relaxação Transversal do Sistema de Spins

A relaxação transversal diz respeito à anulação da magnetização no plano xy e está diretamente ligada à perda de coerência dos momentos magnéticos individuais que compõem o vetor magnetização total neste plano.

Após a aplicação do pulso de RF, cada núcleo tende a realizar um movimento de precessão com uma frequência que, em princípio, deveria ser idêntica a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. No entanto, o campo magnético total na direção z , sentido pelos núcleos em diferentes posições da amostra, depende consideravelmente daquele produzido pelos seus vizinhos. Analogamente ao que foi descrito no item 1.4.4, os momentos de dipolo dos núcleos mais próximos criam sobre cada núcleo um campo magnético adicional com uma componente B' , que pode ter sinal positivo ou negativo, ao longo do eixo z . Assim, o campo magnético total na direção z fica composto de dois termos: um comum a todos os núcleos e outro, bem menor, que varia para cada núcleo, tornando a frequência de ressonância de cada um ligeiramente diferente e com valor igual a $\omega_R = \gamma(B_0 + B')$.

Se após um pulso $\pi/2$ o vetor magnetização total do sistema estiver, por exemplo, no eixo x' do sistema girante de coordenadas, aos poucos aparecerão vetores magnetização em torno de x' devido àqueles núcleos que executam um movimento de precessão com uma frequência de Larmor $\omega_R \neq \omega_0$, sendo que os núcleos que têm uma frequência de ressonância próxima de ω_0 demoram mais para se defasarem no plano transversal; fig. 2.6.

Figura 2.6: O espalhamento dos vetores magnetização no plano transversal. O sistema girante de coordenadas, $x'y'$, está rodando no sentido horário com frequência angular ω_0 .

O processo de defasagem da magnetização total da amostra continua, até que todos esses vetores magnetização tenham correspondentes opostos no plano $x'y'$. Nessa situação ocorre a anulação da magnetização líquida no plano transversal e o desaparecimento do sinal induzido na bobina.

A velocidade com que, após a aplicação do pulso de RF, ocorre o desaparecimento do sinal de RMN, depende de quantos núcleos têm frequências de Larmor diferentes e qual a abrangência desta distribuição de ω_R , ou seja, depende de como o meio ambiente nuclear no interior da amostra alterou, de maneira distinta para cada núcleo, as suas energias Zeeman.

Em amostras líquidas o desaparecimento da magnetização no plano transversal obedece um decaimento exponencial. Neste caso, tem-se que a equação temporal que descreve a evolução da magnitude da magnetização transversal, M_{xy} , após ela ter sido colocada perpendicularmente ao eixo z é dada por:

$$M_{xy}(t) = M \cdot e^{-t/T_2} \quad (2.6)$$

Portanto, após um pulso $\pi/2$, com um decaimento exponencial de M_{xy} , o tempo que o sinal proveniente da amostra leva para atingir $1/e$, ou $\pm 37\%$, do seu

valor original é dado por T_2 , chamado de tempo de relaxação transversal ou spin-spin.

A diferença fundamental entre os tempos de relaxação longitudinal, T_1 , e transversal, T_2 , é que o segundo não envolve trocas de energia. Assim, as duas taxas de relaxação, longitudinal e transversal, dependem do tipo de acoplamento do spin com a sua vizinhança, no entanto, essa última está relacionada com campos magnéticos ao longo do eixo z que modificam os níveis Zeeman enquanto que a primeira depende de flutuações de campos locais no plano xy .

Em sólidos, T_2 é sempre menor ou igual a T_1 , tendo valores da ordem de microssegundos até alguns milissegundos, enquanto que o tempo de relaxação longitudinal pode ir de milissegundos até dezenas de segundos. Nas amostras estudadas o núcleo ^7Li apresenta-se com um T_2 sempre menor que o T_1 , alcançando valores próximos para os dois tempos de relaxação apenas em torno do valor mínimo para T_1 . Portanto, T_1 governa a taxa de repetição do experimento no processo de várias aquisições para se obter uma boa relação sinal/ruído e T_2 , por sua vez, relaciona-se com a duração do FID.

2.2.1. Análise da Linha de Ressonância de Sólidos Policristalinos ou Amorfos

Muitas vezes os espectros de RMN em sólidos policristalinos não apresentam-se como os espectros típicos de pó, fig.1.10, e os parâmetros τ , δ e η não podem ser definidos, dificultando a análise do tipo de interação que os núcleos realizam com a sua vizinhança. Pode acontecer, por exemplo, que analisando-se núcleos quadrupolares como o ^7Li ($I=3/2$) não se observe as transições satélite $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ e $1/2 \leftrightarrow 3/2$, figura 1.10(c), e sim uma linha única bastante larga, da ordem de vários KHz, que obedece a uma distribuição lorentziana ou gaussiana. Neste caso, pode-se supor que existe uma distribuição de acoplamentos quadrupolares na amostra criando um contínuo de frequências que resulta em uma só linha de ressonância*; fig.2.7.

* No capítulo 5 são discutidas várias possibilidades para a observação de uma linha única no espectro do ^7Li .

Figura 2.7: Distribuição de acoplamentos quadrupolares formando uma linha de ressonância única alargada.

Nos casos citados acima fica difícil relacionar um tempo característico para a relaxação transversal, posto que o FID não apresenta o decaimento descrito pela equação (2.6). Assim, em vez de analisar-se a relaxação transversal do sistema de spins, usualmente observa-se a largura de linha - à meia altura - da linha de ressonância destes núcleos, $\Delta\nu(T)$.

Amostras sólidas, em geral, exibem larguras de linha muito elevadas em temperaturas baixas *, da ordem de alguns KHz, caracterizando o regime de *rede rígida*, onde cada núcleo da amostra percebe um campo magnético ao longo de z diferente. Porém, em temperaturas altas, observa-se linhas de ressonância relativamente estreitas, da ordem de centenas de Hz. Isso ocorre devido ao movimento anisotrópico da vizinhança geradora dos campos magnéticos locais individuais, diminuindo bastante o valor líquido de B' devido à promediação à um valor menor da parte geométrica das interações do spin, resultando em um FID longo.

O processo de estreitamento da linha de ressonância observado quando aumenta-se a temperatura da amostra é conhecido como "motional narrowing" e ocorre em uma temperatura específica para cada amostra. Outro fator que pode ser responsável por esse estreitamento da linha de ressonância em determinadas temperaturas é uma mudança estrutural da amostra.

Através do modelo BPP, pode-se encontrar algumas expressões semelhantes que descrevem o valor do tempo de correlação, τ , relacionado com o processo de

* Relativamente à faixa de temperatura compreendida entre -140 °C e 140 °C.

estreitamento da linha de ressonância para cada temperatura em torno da temperatura onde ocorre a transição:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Delta \nu(T) - \nu_r}{\frac{\pi}{2} \operatorname{tg} \left[\left(\frac{\Delta \nu(T) - \nu_r}{\nu_{RR} - \nu_r} \right)^2 \right]} \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Delta \nu(T)}{\operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2} \frac{\Delta \nu(T)^2 - \nu_r^2}{\nu_{RR}^2 - \nu_r^2} \right]} \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\nu(T)}{\operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\nu(T)}{\nu_{RR}} \right)^2 \right]} \quad (2.9)$$

onde ν_{RR} e ν_r correspondem as larguras de linha em rede rígida - temperaturas altas - e residuais - após o processo de estreitamento da linha - respectivamente. As equações acima podem ser encontradas em artigos especializados^[5,6,7].

Sendo este um processo termicamente ativado, considera-se uma dependência do tipo Arrhenius de τ com a temperatura, como descrito pela equação (2.5). Obtém-se, assim, a energia de ativação necessária para que o processo de estreitamento da linha de ressonância, associado com o "motional narrowing" ou com mudanças estruturais na amostra, ocorra.

Também pode-se obter o coeficiente de difusão^[5] dos núcleos sob análise, D , para temperaturas próximas da temperatura de transição, através do tempo de correlação, τ :

$$D = \frac{a^2}{2d\tau} \quad (2.10)$$

onde a significa a distância entre os sítios que o núcleo pode ocupar na amostra e d está associado à dimensão do movimento dos núcleos entre estes sítios ($d=2$, bidimensional e $d=3$, tridimensional).

2.2.2. O Segundo Momento da Linha de Ressonância

Pode-se mostrar através da teoria de absorção atômica que a forma da linha de ressonância pode ser dada por^[8]:

$$f(\omega) = \sum_{a,b} \left| \langle a | \mu_x | b \rangle \right|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad (2.11)$$

onde a e b representam dois dos vários estados possíveis para o sistema de spins que diferem de uma unidade do número quântico magnético m . Além disso, E_a e E_b são as energias totais do sistema de spins, quando nesses estados, considerando-se apenas a contribuição devido às interações dipolares magnéticas além da energia Zeeman.

O segundo momento de $f(\omega)$ é dado por:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2 \quad (2.12)$$

sendo que:

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad (2.13)$$

Desta forma, substituindo-se a função (2.11) em (2.13) pode-se calcular $\langle \omega^2 \rangle$ e $\langle \omega \rangle$ para se obter o valor do segundo momento.

Inicialmente obtém-se que o denominador da equação (2.13), que representa a área sob a curva de absorção, é dado por $(1/2\hbar)Tr\{\mu_x^2\}$, ou seja, é proporcional ao traço da matriz que descreve o operador μ_x^2 na base dos autoestados do sistema de spins. Para calcular-se $Tr\{\mu_x^2\}$ explicitamente escreve-se $|a\rangle$ na base $|m_1 m_2 \dots m_n\rangle$ e com $\mu_x^2 = \sum_{jk} \mu_{xj} \mu_{xk}$ obtém-se que:

$$Tr\{\mu_x^2\} = \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3} (2I+1) \quad (2.14)$$

Pois existem $(2I+1)$ elementos diagonais na matriz μ_x^2 , cada um com magnitude $\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)$. Além disso, considerando-se que há N termos com $j=k$ chega-se a:

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \gamma^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{3} N(2I+1)^N \quad (2.15)$$

Para $n=1$, o numerador da equação (2.13) é igual a $(\omega_0/2\hbar)Tr\{\mu_x^2\}$. Com esse resultado, sem a necessidade de explicitar $Tr\{\mu_x^2\}$ obtém-se, através de (2.13), que o valor médio da frequência, $\langle\omega\rangle$, para uma linha de ressonância de núcleos que estão sujeitos apenas à interação dipolar magnética, corresponde a ω_0 . Ou seja, não há deslocamento na linha de ressonância provocado pelo seu alargamento dipolar, já que o valor médio das suas componentes espectrais corresponde à frequência de Larmor.

Se $n=2$, o numerador da equação (2.13) é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{a,b} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle \omega^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{2\hbar^3} \sum_{a,b} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle (E_a - E_b)^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Utilizando-se que $H|a\rangle = E_a|a\rangle$ e $H|b\rangle = E_b|b\rangle$ a equação (2.16) torna-se:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2\hbar^3} \sum_{a,b} \langle a | H\mu_x - \mu_x H | b \rangle \langle b | H\mu_x - \mu_x H | a \rangle \\ &= \frac{1}{2\hbar^3} Tr\{[H, \mu_x]^2\} \end{aligned} \quad (2.17)$$

O resultado (2.17) pode ser expandido, utilizando $H = H_z + H_D$. Desta forma a integral de $\omega^2 f(\omega) d\omega$ de zero a infinito torna-se igual a:

$$-\frac{1}{2\hbar^3} Tr\{[H_z, \mu_x]^2\} - \frac{2}{2\hbar^3} Tr\{[H_z, \mu_x][H_D, \mu_x]\} - \frac{1}{2\hbar^3} Tr\{[H_D, \mu_x]^2\} \quad (2.18)$$

Se o acoplamento dipolar for zero, somente o primeiro termo da equação (2.18) será não nulo e a linha de ressonância será uma delta em $\omega = \omega_0$. Neste caso, $\langle \omega^2 \rangle = \omega_0^2$. Portanto, o primeiro termo de (2.18) contribui com ω_0^2 para $\langle \omega^2 \rangle$. Já o segundo termo desta equação desaparece desde que todos as suas componentes envolvem fatores tais como $Tr_1\{\mu_{1x}\}$. O último termo quando dividido pela equação (2.15) resulta em:

$$\frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (2.19)$$

e, utilizando-se a relação (2.12), finalmente chega-se a:

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (2.20)$$

A grande vantagem da eq.(2.20) é que ela dá um significado preciso para o conceito de campo local, tornando possível comparar uma quantidade definida teoricamente com valores obtidos experimentalmente.

Para o caso de interações dipolares magnéticas heteronucleares, o segundo momento, encontrado de forma similar à equação (2.20), é dado por:

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (2.21)$$

onde, o campo magnético local sentido pelo núcleo de spin I é proporcional ao momento magnético da espécie S .

Pode-se calcular o valor médio de $(1-3\cos^2\theta)^2$ para o caso de uma amostra policristalina, onde todas as orientações θ_{jk} são possíveis de serem encontradas. Neste caso, deve-se levar em consideração a probabilidade de que cada ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético $\vec{B}_0$ ocorra. Essa probabilidade é dada pelas possibilidades de distribuição espacial destes vetores internucleares sendo, portanto, proporcional à $\sin\theta$; fig.2.8.

Figura 2.8: Os vetores acima representam possíveis orientações dos vetores internucleares no acoplamento dipolar. Aqueles com módulo igual a r_1 (cone inferior) têm uma inclinação com relação ao eixo z igual a θ_1 . Os vetores com módulo igual a r_2 (cone superior) apresentam uma inclinação com relação ao eixo z igual a θ_2 , sendo que $\theta_2 < \theta_1$. A possibilidade de distribuição espacial dos vetores na casca dos dois cones é proporcional ao seno desses ângulos.

Os vetores na figura 2.8 representam possíveis orientações dos vetores internucleares no acoplamento dipolar. Aqueles com módulo igual a r_1 (cone inferior), têm uma mesma inclinação com relação ao eixo z dada por θ_1 . Por sua vez, os vetores com módulo igual a r_2 (cone superior) apresentam uma inclinação menor do que os primeiros com relação ao eixo z , $\theta_2 < \theta_1$, mas também idêntica entre si. A possibilidade de distribuição espacial dos vetores na casca dos dois cones é proporcional ao perímetro da base de cada cone que, por sua vez, é proporcional ao raio da base dado por $\sin\theta$.

Através desse raciocínio, obtém-se que $\langle (1-3\cos^2\theta)^2 \rangle = 4/5$ e as equações (2.20) e (2.21) apresentam-se, respectivamente, da forma:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{ho} = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) A \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (2.22)$$

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{hc} = \frac{4}{15} \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) A \sum_{jk} \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (2.23)$$

onde $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{ho}$ é o segundo momento para o caso homonuclear e $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{hc}$ é o segundo momento para o caso heteronuclear.

As expressões acima são obtidas dividindo-se as equações (2.20) e (2.21) por γ_I^2 . Dessa forma, utilizando-se o fator giromagnético dos núcleos, γ , em $\text{rad.gauss}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e a constante de Planck, h , em $\text{cm}^3.G^2.\text{s}$, obtém-se o valor do segundo momento em gauss^2 . Além disso, foi acrescentado a cada expressão o fator A que representa a abundância natural do núcleo sob análise.

Portanto, o desenvolvimento teórico de Van Vleck, com base nas interações dipolares magnéticas homonucleares e heteronucleares, para o cálculo do valor do segundo momento da linha de ressonância, é dado por:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{te}} = \langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ho}} + \langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{he}} \quad (2.24)$$

onde $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{te}}$ diz que este desenvolvimento resulta em um valor teórico para o segundo momento de uma linha de ressonância.

Ainda pode-se encontrar uma equação que dê o valor do segundo momento através da análise de resultados experimentais, permitindo a sua comparação com o resultado do cálculo teórico, dado por (2.24). Para tanto, faz-se a aproximação de uma distribuição gaussiana para a linha espectral, obtendo-se que a sua largura de linha, à meia altura, em rede rígida, ν_{RR} , está relacionada com o segundo momento da forma^[1]:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex}} = \frac{I}{8 \ln 2} \left(\frac{\nu_{\text{RR}}}{\gamma} \right)^2 \quad (2.25)$$

Deste modo, através das expressões (2.24) e (2.25) pode-se verificar se a interação dipolar magnética é a única que contribui para a formação do espectro, como será discutido no capítulo 5.

2.3. Sequências de Pulsos

Para perturbar o sistema de spins, de forma a colocar o vetor magnetização total da amostra no plano de detecção da bobina, aplica-se um pulso de RF^[9] de 90° . No entanto, para se ter uma melhora da relação sinal/ruído aplica-se uma sequência de pulsos idênticos; fig. 2.9. Se o FID que surge após o segundo pulso $\pi/2$ for

somado ao primeiro FID, tem-se que o sinal total resultante terá o dobro da magnitude do primeiro, no que diz respeito àquele proveniente do sistema de spins. Por sua vez, o ruído que surge da instrumentação eletrônica do espectrômetro não se duplica, posto que, este tem um comportamento aleatório no tempo. Como o sinal de RMN é um sinal de baixo nível, muitas vezes este é escondido pelo ruído tornando necessária a utilização de um grande número de médias.

Figura 2.9: Seqüência de pulsos $\pi/2$. O tempo de repetição, T_r , deve corresponder a, pelo menos, $5T_1$ para que a magnetização total tenha tempo de retornar ao seu valor de equilíbrio ao longo do eixo z .

As seqüências de pulsos são, portanto, um processo de repetição do experimento de aquisição do sinal de RMN que permite a soma dos FIDs para melhorar a relação sinal/ruído do sinal final resultante.

Através da equação (2.1) obtém-se que $5T_1$ é o tempo necessário para que a magnetização no eixo z , M_z , atinja um valor igual a 99,3% do valor da magnetização original do sistema de spins M_0 . Sendo assim, é razoável dizer que o intervalo entre os pulsos, T_r , deve ser maior ou igual a $5T_1$, para que o sistema apresente uma grande magnetização longitudinal e sempre a mesma condição inicial, antes de cada pulso de radiofrequência.

2.3.1. Método Inversão-Recuperação

Inversão-recuperação é uma seqüência de pulsos de RF que permite medir o valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1 . Ela consiste em aplicar-se inicialmente um pulso π para que a população dos spins se inverta e a magnetização total do sistema, $\vec{M}$, seja colocada antiparalelamente ao eixo z . Após um tempo de inversão, $\tau_i \leq T_1$, o processo de relaxação faz com que $\vec{M}$ mude a sua orientação e apresente uma magnetização ao longo do eixo z dada por $M_z(\tau_i)$. Aplicando-se um pulso $\pi/2$ coloca-se $M_z(\tau_i)$ no plano de detecção da bobina permitindo-se analisar a amplitude

da magnetização ao longo de z ; fig.2.10. Repetindo esse processo para vários tempos de inversão distintos obtém-se os valores de M_z em função de τ_i . A curva resultante desses pontos apresenta o comportamento exponencial descrito pela equação (2.1) sendo $M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1})$ de onde tira-se o valor para a magnetização longitudinal da amostra.

Figura 2.10: Sequência de pulsos inversão-recuperação. Após o número de médias necessário, o tempo de inversão, τ_i , é mudado e, então, repete-se todo o processo várias vezes para obter-se diversos FIDs com diferentes amplitudes. Esses diversos sinais permitem que se crie uma curva M_z versus τ_i que respeita a equação (2.1). O tempo de espera, T_e , deve sempre ser maior que $5T_1$.

A escolha do tempo de inversão e do tempo de espera da sequência de pulsos da figura 2.10 é inicialmente difícil, pois, tanto τ_i como T_e dependem do valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1 . Portanto, para estimar-se os valores necessários de τ_i e T_e alguns experimentos prévios são necessários, antes da medida de T_1 propriamente dita.

2.3.2. Desacoplamento do Sistema de Spins

O desacoplamento, DEC*, é uma técnica utilizada para se eliminar a influência do acoplamento dipolar heteronuclear no alargamento dos espectros de RMN. Para tanto, a técnica elimina o efeito do campo magnético dipolar local produzido por núcleos abundantes, como o ^1H , sobre os núcleos em análise, representados neste trabalho pelo ^7Li .

O desacoplamento é realizado reduzindo-se o momento magnético efetivo dos núcleos abundantes através da aplicação de um campo magnético de RF, $\bar{B}_2$, ressonante com esses núcleos. Esse campo faz com que os momentos de dipolo magnético do ^1H mudem constantemente de direção, de forma que, em média, o valor

* DEC vem do termo em inglês "decoupling".

do campo magnético induzido nos núcleos em análise ao longo da direção z , $\vec{B}_{dip}$, tenha um valor nulo; fig. 2.11.

Figura 2.11: Desacoplamento do ^1H em um caso de interação dipolar heteronuclear ^7Li - ^1H . O campo magnético secundário $\vec{B}_2$ faz com que o momento magnético do ^1H , $\vec{\mu}_H$, mude sua direção constantemente. Com isso, o campo magnético dipolar, $\vec{B}_{dip}$, provocado pelo ^1H sobre o ^7Li torna-se, em média, nulo.

Para que o desacoplamento seja eficiente é necessário que os momentos magnéticos dos núcleos abundantes tenham um período de rotação bem menor que o tempo de aquisição do sinal. Isso significa que o período de rotação dos momentos magnéticos dos núcleos abundantes deve ser muito inferior ao tempo de relaxação transversal do sistema de spins sob observação, T_{2Li} :

$$\omega_H = \gamma_H B_2 \gg \frac{1}{T_{2Li}} \quad (2.26)$$

A técnica de desacoplamento, por exigir a ação de dois campos de RF, é realizada através de um experimento de dupla ressonância, onde o ^1H deve estar sob a ação do campo magnético $\vec{B}_2$ durante toda a aquisição do sinal do ^7Li ; fig. 2.12.

Figura 2.12: Representação de uma sequência de pulsos $\pi/2$ com desacoplamento de ${}^1\text{H}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gil, V. M. S.; Geraldès, C. F. G. C.: Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações; **Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa (1987).**
- [2] Carrington, A.; McLachlan, A. D.: Introduction to Magnetic Resonance; **Harper & Row; New York (1967).**
- [3] Sholl, C. A.: Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion in Liquids and Solids: High- and Low-Frequency Limits; **Solid State Phys. 14 (1981) 447-464.**
- [4] Küchler, W.; Heitjans, P.; Payer, A.; Schöllhorn, R.: ^7Li NMR Relaxation by Diffusion in Hexagonal and cubic Li_xTiS_2 ; **Solid State Ionics 70/71 (1994) 434-438.**
- [5] Wang, G.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Pasquali, M.; Pistoia, G.: Comparison of Li^+ Transport in $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ by ^7Li NMR Investigations; **J. Phys. Chem. Solids 54, 7 (1993) 851-855.**
- [6] Berger, S.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Chowdari, B.: ^{67}Li and ^{19}F NMR Studies of $x\text{LiF}(1-x)\text{LiPO}_3$ Glasses; **Solid State Ionics 86-88 (1996) 475-479.**
- [7] Cocciantelli, J.; Suh, K.; Sénégas, J.; Doumerc, J.; Pouchard, M.: ^7Li NMR of Electrochemically Inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$; **J. Phys. Chem. Solids 53, 1 (1992) 857-859.**
- [8] Slichter, C. P.: Principles of Magnetic Resonance; **Springer-Verlag; Berlin (1990).**
- [9] Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.: Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach; **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Massachusetts (1981).**

COMPOSTOS INTERCALADOS

3.1. O Dissulfeto de Molibdênio

O dissulfeto de molibdênio, MoS_2 , é um diamagnético semicondutor que contém uma estrutura em camadas que apresenta simetria hexagonal. Em uma determinada camada cada átomo de molibdênio fica trigonal-prismaticamente coordenado por seis átomos de enxofre. Sendo que o fator estabilizante para a estrutura trigonal prismática vem de uma forte ligação d-covalente. O composto final consiste de um empilhamento destes agrupamentos S-Mo-S ao longo da direção cristalográfica c , fig.3.1.

Figura 3.1: Célula unitária do MoS_2 tipo 2H, rede planar hexagonal e átomos de enxofre formando prismas trigonais em torno do molibdênio.

Considerando-se a sequência de empilhamento existe grande anisotropia nas ligações químicas deste composto. Fracas forças de Van der Waals unem as folhas individuais de MoS_2 uma à outra^[1], produzindo uma distância na ligação S-S igual a 3.49 Å. Comumente referida como o “gap” de Van der Waals, a distância entre estas folhas corresponde a 2,96 Å. Por outro lado, no interior de cada camada de MoS_2 a ligação é predominantemente covalente com as distâncias Mo-S e Mo-Mo iguais a 2.41 Å e 3.16 Å respectivamente.

As propriedades do MoS_2 podem ser relacionados com as ligações químicas que estão presentes neste composto. As fracas forças de Van der Waals entre as camadas MoS_2 permitem facilidade na clivagem. Assim, propriedades lubrificantes comparadas àquelas do grafite são observadas no dissulfeto de molibdênio, presumivelmente porque as camadas MoS_2 podem deslizar uma contra a outra em direções normais ao eixo cristalográfico c . Além disso, a condução elétrica no interior das camadas covalentemente ligadas S-Mo-S - perpendicularmente a c - é consideravelmente maior que aquela observada entre estas camadas, no “gap” de Van der Waals - paralelamente a c .

O comportamento semicondutor do MoS_2 resulta da possível interação dos orbitais d, dos átomos de Mo vizinhos, para formar bandas de energia. Na figura 3.2 tem-se um diagrama que mostra a energia do elétron como função da densidade de estados eletrônicos. Neste diagrama de bandas de energia, a banda de valência do MoS_2 é larga e constituída principalmente dos orbitais s e p do enxofre. A sua banda de condução também é larga e constitui-se principalmente dos orbitais s e p do metal. No entanto, as bandas d são estreitas e têm energias que sobrepoem-se àquelas das bandas de valência e de condução. Portanto, a degenerescência dos orbitais 4d do molibdênio é parcialmente removida pela coordenação trigonal prismática dos átomos de enxofre sobre este metal. Com isso o composto apresenta um nível de energia 4d mais baixo tendo simetria A_1' . Os orbitais degenerados $4d_{xy}$ e $4d_{x^2-y^2}$ são os seguintes em energia e têm simetria E' . Já o par de orbitais degenerados $4d_{xz}$ e $4d_{yz}$ têm simetria E'' e são os de mais alta energia. Para o molibdênio existe uma configuração eletrônica $3d^2$ que resulta em um nível A_1' preenchido.

Figura 3.2: Estrutura de bandas para o MoS_2 . A banda A'_1 é a de mais baixa energia e localiza-se próximo à banda de valência. As bandas E' e E'' são as de mais alta energia, mas somente a banda E'' sobrepõe-se à de condução. A divisão das bandas E' e E'' é devido ao acoplamento spin-órbita. O número de elétrons no MoS_2 é suficiente para preencher completamente a banda A'_1 .

A estrutura em camadas do MoS_2 leva a possíveis ocorrências de intercalação. Estas podem envolver a inserção de átomos, íons, ou moléculas no “gap” de Van der Waals com a expansão da estrutura hospedeira na direção normal às camadas. Essas espécies hóspedes podem ocupar os sítios octaédricos vagos que estão disponíveis no “gap” de Van der Waals.

3.2. Os Compostos Intercalados do Tipo Li_xMoS_2

A inserção de íons alcalinos, como o Li^+ , nos sítios octaédricos de Van der Waals, entre as camadas, resulta em um composto com diferentes propriedades elétricas e magnéticas^[2]: Li_xMoS_2 (onde x indica a relação Li/Mo). Resultados mostram que em 3.7 K este material torna-se supercondutor^[3] além de trazer evidências de que o metal alcalino mantém as camadas juntas eliminando qualquer anisotropia que pudesse estar presente no MoS_2 puro.

Sob intercalação a larga banda de condução do metal alcalino sobrepõe-se as bandas d/p vazias do MoS_2 . Isto resulta numa transferência de carga eletrônica para o

MoS_2 tanto que o Li_xMoS_2 tem um grande acréscimo na densidade de carga de elétrons livres com relação àquela do MoS_2 puro. Este acréscimo na densidade de carga e o deslocamento do nível de Fermi para a região de alta densidade de estados (banda d/p) podem ser os responsáveis pela supercondutividade.

Medidas de difração por raios-x no Li_xMoS_2 ^[4] não são capazes de definir que tipo de sítio o lítio ocupa entre as placas de MoS_2 devido à pequena contribuição do metal alcalino à intensidade do espectro. Porém, a ausência de elétrons *p* no lítio faz com que suponha-se que a coordenação octaédrica desse metal com relação aos enxofres seja mais estável do que, por exemplo, a trigonal.

Através da técnica de caracterização por difração de raios-x *in situ*^[5], na qual pode-se monitorar as mudanças que ocorrem na rede hospedeira enquanto a concentração de lítio é alterada eletroquimicamente, descobriu-se que ao receber o Li o MoS_2 sofre uma transição de fase de primeira ordem, passando de uma fase α para uma fase β , na qual a coordenação do Mo muda de prismática trigonal (estrutura 2H) para octaédrica (estrutura 1T)^[4], fig. 3.3.

Figura 3.3: MoS_2 antes (a) e depois da intercalação do Li (b). Sob a intercalação as camadas hospedeiras mudam a sua estrutura de trigonal prismática para octaédrica.

Em muitos compostos semelhantes foi encontrado que, durante o processo de intercalação, aproximadamente um elétron dos átomos Li é doado a banda de condução do hospedeiro^[6] e o mecanismo proposto para a mudança estrutural do composto baseia-se nesta transferência de carga do lítio para o MoS_2 e no diagrama de bandas de energia para as formas 2H e 1T.

Figura 3.4: Comparação das densidades de estados da banda d para hipotéticos: 2H-MoS₂ (a) e 1T-MoS₂ (b) baseado em resultados obtidos para as fases 2H e 1T de TaS₂. As regiões listradas mostram os estados ocupados para cada configuração estrutural. As regiões escuras indicam os estados adicionais ocupados para 2H-Li₁MoS₂ 1T-Li₁MoS₂, respectivamente: ref.[4].

A maior diferença entre as coordenações octaédrica e trigonal prismática é refletida na quebra da banda d. Na fase octaédrica a subbanda mais baixa contém seis estados e a mais alta quatro estados por metal de transição. Portanto um composto hipotético 1T-MoS₂ exibiria um comportamento metálico desde que somente dois dos seis estados na subbanda mais baixa estariam ocupados. Na fase trigonal prismática duas bandas d são separadas das outras oito por uma interrupção de aproximadamente 1 eV. No dissulfeto de tântalo (grupo V B) a energia de banda média por elétron d, no vácuo, é aproximadamente 0.1 eV menor em 2H-TaS₂ que em 1T-TaS₂. Esta diferença é muito mais significativa nos dicalcogênios do grupo

VI B como o MoS_2 , desde que a estreita subbanda d mais baixa é agora completamente ocupada, como indicam as regiões listradas na figura 3.4. Portanto, a coordenação trigonal prismática dos átomos metálicos é fortemente favorecida no dissulfeto de molibdênio.

Espera-se que o efeito estabilizador responsável pela coordenação trigonal prismática nos compostos MX_2 do grupo VI seja fortemente afetado pela intercalação do lítio, desde que a inserção de cada átomo de lítio no dicalcogênio em camadas é acompanhado, como já citado, pela transferência de aproximadamente um elétron ao hospedeiro. Por causa da grande lacuna (da ordem de 1 eV) entre os estados preenchidos e os estados vazios no material original, a energia eletrônica no $2\text{H-Li}_1\text{MoS}_2$ será significativamente maior que no 2H-MoS_2 . Em contraste, o acréscimo de energia para o $1\text{T-Li}_1\text{MoS}_2$ é muito menor por causa da ausência do “gap” de energia do primeiro caso. Portanto, sob a intercalação de lítio, a rede hospedeira tenderá a adotar a, então mais estável, coordenação octaédrica.

Antes da inserção do Li, as subcamadas de S e Mo formam no seu respectivo plano uma rede hexagonal onde cada núcleo está a uma distância igual a 3,16 Å um do outro. No entanto, em um composto com um razão lítio molibdênio igual a 0,5 teremos metade dos molibdênios no interior de octaédros formados pelos enxofres das duas subcamadas adjacentes, enquanto que a outra metade mantém a estrutura prismática original. Indícios levam a crer que em cada camada a rede fica deformada de maneira a comportar anéis de fase α envolvendo um miolo de fase β ^[4].

Ao contrário do que acontece no Li_xTiS_2 , a distância entre as camadas de S adjacentes aos sítios do lítio no Li_xMoS_2 não aumenta conforme o valor de x ^[7]. Para $x = 0$ as camadas S - Mo - S são separadas por uma distância de equilíbrio determinada pelos potenciais repulsivo de curto alcance e de Van der Waals entre os átomos de enxofre nas camadas vizinhas. A intercalação de um íon Li^+ no buraco de Van der Waals introduz outro potencial repulsivo de curto alcance entre o íon Li^+ e os átomos S e induz cargas eletrônicas nas duas camadas condutoras. O potencial de curto alcance e o potencial de Coulomb entre as camadas tende a afastar as camadas, mas o potencial de Coulomb entre os íons e as cargas induzidas tende a mantê-las juntas. Como resultado dessas interações o Li_xMoS_2 apresenta sempre a mesma distância entre as suas camadas, independentemente do valor de x .

O lítio, responsável pela condução iônica do material, move-se através de “saltos” entre os sítios de Van der Waals do Li_xMoS_2 , sendo que a taxa de difusão deste movimento depende da energia de ativação necessária para liberá-lo destes sítios e da concentração de Li no composto.

Pode-se inserir um polímero como o poli-óxido-etileno (POE), $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, nesta estrutura obtendo $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$. Neste novo composto os íons Li^+ estão presos aos oxigênios do POE afetando, assim, a taxa de difusão do lítio intercalado.

Por causa das suas características de condução iônica este material tem uma aplicação tecnológica grande na produção de eletrodos para baterias recarregáveis.

3.3. Compostos Intercalados do Tipo $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$

O poli-óxido-etileno, POE, apresenta-se geralmente em uma forma helicoidal^[8] onde as suas unidades monoméricas $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ vão se posicionando em torno de um eixo até completar um ciclo após $19,3\text{\AA}$; fig. 3.5. Pode-se inserir íons nessa estrutura, como o Li^+ , tornando-o um polímero condutor iônico.

Figura 3.5: Configuração helicoidal típica do POE incluindo suas dimensões.

Este tipo de composto polimérico se enquadra na classe dos eletrólitos poliméricos sólidos. Os eletrólitos poliméricos sólidos são formados pela complexação de polímeros que possuem heteroátomos em sua cadeia, por exemplo oxigênio, com sais de metais alcalinos, por exemplo LiClO_4 , NaLiBF_4 e LiCF_3SO_3 . O sal pode ser dissociado simplesmente na presença do polímero, ou ambos são misturados na presença de um solvente adequado (acetonitrila, acetona,

tetrahidrofurano, etc). Após o processo de solvatação do sal pelo polímero, os cátions (Li^+ ou Na^+) ficam parcialmente ligados, próximos aos sítios dos átomos de oxigênio, onde há um excesso de carga negativa. Portanto, nestes complexos, a própria macromolécula atua como solvente para o sal, que fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, dando origem à uma condutividade iônica. Por esta razão esse tipo de compostos são enquadrados na classe de materiais condutores iônicos sólidos, sendo que a sua condutividade iônica pode atingir valores da ordem de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

As características elétricas e mecânicas destes compostos dependem de vários parâmetros. Os polímeros em geral podem ser totalmente amorfos ou semicristalinos, dependendo da regularidade da cadeia. Movimentos segmentares desordenados da cadeia, tomam lugar acima da temperatura de transição vítrea, T_g , enquanto que a fase cristalina funde na temperatura de fusão, T_m . A principal restrição para os eletrólitos poliméricos é que sua condutividade está vinculada ao domínio amorfo do polímero, que se situa em uma temperatura bem acima da T_g , de modo que o movimento iônico está estritamente correlacionado com o movimento segmentar do polímero. Dependendo destas duas temperaturas características do composto, ele poderá apresentar características mecânicas não adequadas para sua utilização como condutor iônico.

Vários parâmetros têm sido trabalhados para otimizar as características dos polímeros condutores iônicos, a partir do polímero básico PEO, que apresenta uma fase cristalina muito grande até altas temperaturas, $\sim 60^\circ\text{C}$. Uma das linhas de pesquisa neste sentido concentra-se nos compostos do tipo $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$.

A intercalação de polímeros condutores em sólidos inorgânicos de estrutura em camadas é um tópico de interesse crescente. Sólidos de estrutura em camadas como o MoS_2 tem a capacidade de agir como redes hospedeiras para a intercalação do POE. O interesse para este tipo de material é obter materiais intercalados que combinem o comportamento eletrônico da rede hospedeira semicondutora com as propriedades de condutividade iônica características do POE/metal alcalino que assume o papel de hóspede.

Calcogênios de metais intercalados são de grande interesse no uso em baterias de alta energia de estado sólido por suas características supercondutoras,

ainda que em baixíssimas temperaturas, e pelas suas propriedades ferromagnéticas e antiferromagnéticas.

A intercalação do POE no MoS_2 pode ser conseguida de duas maneiras distintas^[9]. Na primeira, o POE é intercalado já complexado com o lítio, Li_xPOE , através de dois passos: a) Esfoliação do MoS_2 , onde o dicalcogênio é inicialmente intercalado com lítio pelo tratamento com *n*-butillítio*, $n\text{-BuLi}$ ^[10], e então imerso em água sob movimentação adequada. O lítio intercalado reage com a água violentamente, gerando hidrogênio que expande e separa as camadas de MoS_2 . b) Intercalação do Li_xPOE por tratamento do MoS_2 deslaminado em suspensão aquosa com uma solução de acetonitrila de POE/LiClO_4 (razão molar $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)/\text{Li}^+$ igual a y) sob agitação intensa (12h à temperatura ambiente). Finalmente, os produtos são lavados com água e secos à vácuo. No segundo procedimento, o produto intermediário obtido pelo tratamento do MoS_2 com $n\text{-BuLi}$ é imerso em uma solução aquosa de POE, com agitação, e finalmente tratada à temperatura ambiente com uma solução de acetonitrila de LiClO_4 . Os dois processos são sumarizados na figura 3.6.

Figura 3.6: Processos de preparação do $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$.

De uma maneira geral e simplificada pode-se representar a formação deste composto através dos seguintes passos: inicialmente o bloco de MoS_2 é esfoliado e impregnado com lítio através da reação com *n*-BuLi:

* $n - \text{C}_4\text{HgLi}$

algumas vantagens deste modo de preparo do Li_xMoS_2 é que esta reação é irreversível, apresenta sempre $x = 1$ e resulta em produtos altamente cristalinos.

Após isso realiza-se a lavagem do material com hexano para tirar-se o octano que não sofre intercalação e, posteriormente, adiciona-se água. Com isso o metal alcalino é oxidado liberando H_2 que facilita a intercalação do POE por expandir as camadas do MoS_2 . O resultado líquido é descrito pela reação simplificada:

Por fim o material é lavado com água, centrifugado e seco à vácuo.

Resultados indicam que ocorre um acréscimo do espaçamento entre as camadas de MoS_2 quando o POE é intercalado. Esse aumento pode variar de 5,2 Å, para $y = 0,5$, até 9,8 Å, para $y = 1,04$ ^[9,11].

3.4. Utilização do Material

Baterias de estado sólido estão tendo uma crescente aplicabilidade nos dias atuais. Entre as suas vantagens com relação àquelas que utilizam eletrólitos líquidos podem ser citadas:

- facilidade de utilização;
- resistência a choques e vibrações;
- ausência de poluição devido a vazamentos;
- estabilidade térmica;
- ausência de auto descarga;
- possibilidade de miniaturização.

O sistema Li_xMoS_2 é particularmente interessante no que diz respeito à sua utilização em baterias recarregáveis de alta densidade de energia devido as suas propriedades eletroquímicas que permitem intercalar e desintercalar íons Li^+ . Ao utilizá-lo como cátodo em uma bateria que contém um ânodo de lítio, a célula torna-se reversível e apresenta uma densidade de energia específica relativamente alta, fig.3.7. Além disso, esse composto é considerado como um material de baixo custo devido à sua alta abundância natural.

O eletrólito da figura 3.7 deve ser um condutor iônico e um isolante eletrônico. A utilização, nestas células eletroquímicas, do MoS_2 em uma fase desordenada^[12] é capaz de aumentar a sua densidade de energia específica ainda mais.

Nas interfaces dos eletrodos:

Figura 3.7: Representação esquemática de uma célula eletroquímica de Li_xMoS_2 durante a descarga.

Baterias comerciais deste tipo* apresentam características de operação superiores às baterias recarregáveis convencionais. Essas células apresentam um eletrólito em solução não aquosa que permite alta transferência iônica para o eletrodo.

Recentemente, os novos desenvolvimentos de baterias de lítio estão concentrados em eletrólitos poliméricos amorfos condutores iônicos e na utilização de compostos intercalados diferentes no Ânodo e no Cátodo. Esse tipo de célula, a bateria “rocking-chair”, tem uma combinação satisfatória de alta potência de descarga e reversibilidade. Avaliações preliminares indicam que estas células apresentam uma performance superior às tradicionais baterias de Ni-Cd^[13].

As limitações para utilização destes materiais em baterias de alta potência são: taxa de difusão das espécies eletroquimicamente ativas através dos eletrodos e o fato de que o POE tem uma forte tendência a cristalizar-se próximo da temperatura ambiente. De fato, em eletrodos de MoS_2 a condutividade elétrica não é o fator limitante.

* Por exemplo: MOLICEL manufaturada por Moli-Energy-Ltd., Canadá.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wold, A.; Dwight, K.: Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides; **Chapman and Hall, Inc; New York (1993)**.
- [2] Julien, C.; Sekine, T.; Balkanski, M.: Lattice dynamics of Lithium intercalated MoS₂; **Solid State Ionics** **48** (1991) 225-229.
- [3] Somoano, R. B.; Hadek, V.; Rembaum, A.: Alkali metal intercalates of molybdenum disulfide; **J. Chem. Phys.** **58** (1973) 697-791.
- [4] Py, M. A.; Haering, R. R.; Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds; **Can. J. Phys.** **61** (1983) 76-83.
- [5] Dahn, J. R.; Py, M. A.; Haering, R. R.: In situ x-ray diffraction experiments on lithium intercalation compounds; **Can. J. Phys.** **60** (1982) 307-313.
- [6] Prigge, C.; Müller-Warmuth, W.: NMR Studies of Lithium Intercalated in the Host Compounds 1T-TiS₂, c-TiS₂ and VSe₂; **Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 189, S.** (1995) 153-168.
- [7] Wang, J. C.: Model for Lithium Intercalation into TiS₂; **Solid State Ionics** **40/41** (1990) 548-552.
- [8] Gray, F. M.: Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications; **VCH Publishers, INC; New York (1991)**.
- [9] Ruiz-Hitzky, E.; Jimenez, R.; Casal, B.; Manriquez, V.; Santa Ana, A.; Gonzales, G.: PEO Intercalation in Layered Chalcogenides; **Advanced Materials** **5, 10** (1993) 738-741.
- [10] Dines, M. B.: Lithium Intercalation via n-Butyllithium of the Layered Transition Metal Dichalcogenides; **Mat. Res. Bull.** **10, 4** (1975) 287-292.
- [11] Gonzáles, G.; Santa Ana, M. A.; Benavente, E.; Donoso, J. P.; Bonagamba, T.J.; Mello, N.C.; Panepucci, H.: Electrical Conductivity and lithium diffusion in molybdenum disulfide intercalated with poly(ethylene oxide); **Solid State Ionics** **85** (1996) 225-230.
- [12] Julien, C.; Saikh, S. I.; Nazri, G. A.: Properties of disordered MoS₂ as cathode material in lithium electrochemical cells; **Solid State Ionics, Elsevier Science Publishers B. V.; Balkansly, M.; Takahashi, T.; Tuller, H. L.**(1992) 49-54.
- [13] Julien, C.; Nazri, G-A.: Solid State Batteries: Materials Design and Optimization; **Kluwer Academic Publishers; Boston** (1994).

O ESPECTRÔMETRO DE RMN

4.1. Descrição do Espectrômetro

Para análise de sólidos existe, no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR)*, um espectrômetro construído com uma mescla de equipamentos feitos no próprio LEAR, outros comprados de empresas da área de ressonância magnética e um magneto supercondutor de 2T. Este espectrômetro permite, entre outras, a utilização de técnicas de dupla ressonância e múltiplos pulsos que podem ser aplicadas a praticamente quaisquer pares de núcleos atômicos com momento magnético nuclear. Os experimentos podem ser realizados com variação de temperatura de -120°C a $+180^{\circ}\text{C}$ e o equipamento é totalmente controlado por um microcomputador Macintosh IIfx. Desta forma, pode-se analisar amostras sólidas por espectroscopia “wideline”† ($>1\text{ppm}$) ou alta resolução ($\sim 0.05\text{ppm}$).

A seguir são analisadas cada uma das partes das quais o espectrômetro é constituído; fig.4.1. Uma descrição mais detalhada deste espectrômetro pode ser encontrada em alguns trabalhos desenvolvidos no grupo de ressonância^[1,2] sendo que discussões gerais sobre instrumentação para experimentos de RMN são encontradas em vários livros especializados^[3,4,5,6].

4.1.1. O Magneto

O campo externo de 2T é produzido por um magneto supercondutor Oxford Instruments modelo 85/310Hr. Este valor para o campo magnético $\vec{B}_0$ resulta em uma frequência de ressonância para o ^1H por volta de 85MHz, para o ^{13}C em torno de 21,4MHz e aproximadamente 33MHz para o ^7Li . Nesta dissertação denomina-se o

* O LEAR faz parte do grupo de ressonância magnética do Instituto de Física de São Carlos (USP).

† Espectroscopia de baixa resolução.

valor de 85MHz por HF, ou “high frequency”, e as frequências menores por LF, ou “low frequency”.

Figura 4.1: Diagrama de blocos simplificado do espectrômetro de alta resolução do LEAR.

O magneto possui uma estabilidade de 0,1 ppm / h e uma homogeneidade de campo de 25 ppm / h numa esfera de 20 mm de diâmetro em torno da posição onde coloca-se as amostras. Para garantir essa grande homogeneidade de campo existem 7 bobinas supercondutoras e 15 bobinas à temperatura ambiente que permitem a correção de diversas ordens da expansão da perturbação correspondente à sua inomogeneidade (“shimming”). Como os espectros dos núcleos ^7Li e ^1H dos compostos intercalados apresentam linhas cujos alargamentos devidos às interações de spin são muito maiores que aqueles devido à inomogeneidade do campo, o nosso estudo pôde ser feito utilizando-se a técnica “wideline”, não requerendo, portanto, a utilização das pequenas correções através das bobinas de “shimming”.

4.1.2 O Sistema LIBRA

Todo o funcionamento do espectrômetro é controlado por um “software” denominado MacNMR, executado por um computador Macintosh IIfx. A interface entre os equipamentos do espectrômetro e o computador é feita por um sistema denominado LIBRA, da TecMag. O LIBRA constitui-se basicamente de um gerador de eventos, que promove o controle de toda a sequência de pulsos, inclusive o controle da duração e fase de tais pulsos além de intervalos de tempo envolvidos no experimento, e de uma unidade denominada Sakit, digitalizador e “averager”, que é responsável pela amostragem, digitalização e soma de sinais provenientes do sistema de recepção.

4.1.3. Os Sintetizadores

Os dois sintetizadores que geram a RF para o experimento de RMN são: um Wavetek, modelo 5120A, para baixas frequências, responsável pela excitação dos núcleos que se deseja observar (^7Li , ^{13}C ...), e um PTS 300, para altas frequências, responsável pela excitação de núcleos abundantes (^1H e ^{19}F) para a execução de experimentos de dupla ressonância, que neste trabalho limitou-se à técnica de desacoplamento, DEC.

4.1.4. Os Transmissores

O transmissor utilizado para HF foi desenvolvido no LEAR. Esse transmissor está acoplado ao sistema LIBRA que realiza o controle da duração, fase e amplitude dos pulsos de HF.

O transmissor para LF é um transmissor heterodino da TecMag, modelo NMRkit; fig.4.2. Este transmissor trabalha em uma frequência intermediária, FI, igual a 11,25MHz e produz pulsos de RF na frequência de excitação desejada através da mistura da frequência produzida pelo sintetizador com a sua própria FI. Ele possui um “gate control” que produz, a partir de pulsos enviados pelo gerador de eventos, sinais de controle que selecionam a fase da FI (0° , 90° , 180° e 270°), controlam a duração dos pulsos de RF e controlam o “on/off” do receptor.

Tanto o transmissor de HF quanto o de LF possuem um conjunto de atenuadores a partir dos quais é feito o controle da amplitude da RF de saída,

podendo-se atenuar tais amplitudes em até 80dB em passos de 1dB. Com esse controle ajusta-se a intensidade dos pulsos $\pi/2$ da radiofrequência de desacoplamento.

Figura 4.2: Diagrama de blocos do transmissor de LF. FI = frequência intermediária; FS= frequência do sintetizador; FR = frequência de ressonância desejada.

4.1.5. O Receptor

Além de conter o transmissor do canal de baixa frequência, o NMRkit da TecMag é composto do receptor de sinal e do filtro de áudio. fig. 4.3.

Assim como o transmissor, o receptor é heterodino e utiliza uma frequência intermediária. FI, igual a 11,25MHz, que é gerada a partir de um sinal de referência do sintetizador. Como explicado, essa frequência intermediária é disponível em quatro fases distintas.

A partir de linhas de controle enviadas do gerador de eventos o NMRkit produz sinais de controle que selecionam a fase da FI também para a recepção, além de controlar a duração dos pulsos de RF provenientes do transmissor selecionando as suas respectivas fases.

Para evitar a saturação ou a danificação do receptor este é desligado automaticamente, por um dos sinais de controle. $10\mu s$ antes da aplicação dos pulsos de RF em alta potência. Este mesmo sinal de controle liga o receptor novamente após um intervalo de tempo que pode ser programado pelo operador e que geralmente fica em torno de $50\mu s$. Os sinais que controlam a temporização da recepção são

produzidos pelo "gate control" que também é responsável pela temporização do transmissor.

O receptor faz a demodulação do sinal de RMN, FR, para a faixa de áudio, FA. Este sinal é inicialmente demodulado para a FI através do batimento de FR com FS, da forma $FI = FS - FR$. Após a passagem por um filtro passa-baixa, o sinal é amplificado e finalmente demodulado para a faixa de áudio. Este sinal de áudio é dividido em dois canais: um em fase e outro em quadratura, ou seja, em dois sinais defasados de 90°. Este sinal, é então submetido a uma filtragem em um filtro de áudio da Wavetek, modelo 442, cuja banda de passagem fica a critério do usuário. Após isso, tem-se dois sinais na faixa de áudio defasados de 90° em canais distintos, que são enviados ao Sakit, dentro de uma banda pré determinada, para a amostragem, digitalização, soma e, finalmente, para o MacNMR, onde é feito todo o seu processamento matemático.

Figura 4.3: Diagrama de blocos do receptor.

4.1.6. Os Amplificadores e o Pré-Amplificador de Potência

Na etapa de transmissão são utilizados amplificadores de potência posicionados imediatamente antes da sonda de RMN. O amplificador de potência utilizado para o canal LF é um AMT modelo 3205 capaz de atuar em uma faixa de radiofrequências que vai de 6 a 220 MHz, permitindo uma potência de saída de até 300W para CW ou 30W pulsado e um ganho de 60dB. Para o canal HF utiliza-se um amplificador Henry Radio sintonizado em 85 MHz com ganho nominal de 55dB.

O pré-amplificador é utilizado na recepção. Utiliza-se no LEAR um pré-amplificador DOTY, colocado imediatamente após a sonda, que possui uma baixa figura de ruído (1dB) e um ganho nominal de 31dB.

4.1.7. Sondas de RMN

Uma sonda de RMN constitui-se na parte do espectrômetro que é colocada no interior do magneto durante o experimento de RMN. É no interior da sonda que está o circuito que contém a bobina de excitação e recepção.

Uma sonda de dupla ressonância permite a realização de experimentos de dupla ressonância como a aquisição do sinal de ^7Li fazendo-se o desacoplamento do ^1H . Para compreender o seu funcionamento deve-se inicialmente entender o circuito básico de RMN; fig. 4.4.

Figura 4.4: Circuito básico de RMN. Este circuito equivale ao de uma sonda simples de RMN.

Como discutido nos capítulos 1 e 2, para que os núcleos atômicos de uma amostra sejam perturbados é necessário que seja aplicado sobre essa amostra um campo de RF no plano perpendicular à direção do campo estático. Para isso, coloca-se a amostra no interior de uma bobina, geralmente do tipo solenoidal, e aplica-se uma corrente alternada com frequência igual à frequência de Larmor. Esta corrente deve percorrer a bobina gerando um campo de RF de intensidade suficientemente grande para que consiga retirar a magnetização de sua posição de equilíbrio. Usualmente, a potência necessária para que isso ocorra é de algumas dezenas de Watts, o que torna as condições de casamento de impedâncias muito importantes, pois, todo o sinal proveniente dos amplificadores de potência, deve ser absorvido pelo circuito onde está a amostra, para que nenhuma parte mais sensível do

espectrômetro seja danificada. Assim, a sonda deve apresentar uma impedância de entrada igual a 50Ω .

Além disso, a bobina de recepção do sinal deve pertencer à um circuito ressonante para intensificar o valor do campo de RF produzido no seu interior em resposta ao pulso de RF. Como a bobina de detecção de sinal é a mesma da excitação, quanto mais alto é o valor do campo que ela pode produzir no seu interior com uma mesma potência, mais sensível será ela para detectar pequenas variações de fluxo magnético neste local. Os capacitores em série, C_s , e em paralelo, C_p , são, respectivamente, os responsáveis em regular a impedância e a sintonia do circuito: fig.4.4.

Quando deseja-se trabalhar com dupla ressonância, torna-se necessário um circuito que permita a excitação da amostra em duas frequências diferentes, através de dois canais (HF e LF). Este circuito deve isolar, razoavelmente bem, um canal do outro, evitando a passagem de sinal de HF para o canal de LF e vice-versa, e deve fazer o casamento de impedância para cada canal. Para tanto, utiliza-se o circuito esquematizado na figura 4.5 que é composto de uma associação de dois circuitos básicos de RMN, um para LF e outro para HF.

Figura 4.5: Circuito de RF de uma sonda de dupla ressonância.

4.2. O Controlador de Temperatura

Para controlar a temperatura de uma amostra no interior de uma sonda de RMN, em geral utiliza-se um fluxo de gás (N_2), o qual pode ser aquecido por uma resistência elétrica e resfriado ao passar por uma linha de transmissão, tipo serpentina, submersa em nitrogênio líquido. A associação de resfriamento em nitrogênio líquido e aquecimento elétrico, permite colocar a amostra em condições de passar de temperaturas próximas a -196°C até temperaturas altas, da ordem de centenas de $^\circ\text{C}$, dependendo do material com o qual foi construída a sonda.

A temperatura da amostra é monitorada por um termopar que é utilizado pelo controlador de temperatura, o qual, devido à grande dinâmica do processo térmico é do tipo Proporcional, Integral e Diferencial: PID.

O diagrama de blocos do sistema de controle da temperatura da amostra por fluxo de nitrogênio está esquematizado na figura 4.6. Ele consiste de uma circuito que força a passagem do nitrogênio gasoso por uma serpentina de cobre submersa em nitrogênio líquido, por um aquecedor elétrico, pela sonda de RMN, local onde encontra-se a amostra, e finalmente é liberado para o exterior de ímã supercondutor, por meio de um sistema de exaustão termicamente isolado.

O controlador de temperatura opera com uma temperatura de referência fixa, que corresponde àquela desejada para a amostra. Além disso, o termopar envia ao controlador de temperatura três tipos distintos e complementares de informação: *a*) a diferença entre a temperatura desejada e a temperatura monitorada pelo termopar; *b*) a duração em que ocorre a alteração da temperatura e *c*) a taxa temporal de variação da temperatura. Através destas três informações, o controlador de temperatura, a partir de três sistemas independentes, denominados: *i*) controlador proporcional, relacionado com a informação *a*; *ii*) controlador integral, relacionado com as informações *a* e *b* e *iii*) controlador diferencial, relacionado com a informação *c*: é capaz de estabilizar a temperatura no valor previamente escolhido, com um erro médio de $\pm 1^\circ\text{C}$.

O controlador de temperatura dispõe também de um sensor de fluxo de nitrogênio, utilizado para evitar a destruição do aquecedor elétrico, caso seja acidentalmente interrompido o fornecimento de gás.

Figura 4.6: Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura.

Informações mais detalhadas sobre o funcionamento do controlador de temperatura e sobre o sistema PID podem ser encontrados em trabalhos publicados pelo grupo de ressonância^[7].

4.3. Sistema para Realizar Experimentos de RMN em Altas Temperaturas

Para atingir-se temperaturas acima de 130°C desenvolveu-se outro sistema de controle de temperatura. Esse sistema exigiu que se utilizasse outra sonda já que a sonda comercial Doty, utilizada para a grande maioria dos experimentos, suporta apenas temperaturas entre -140°C e 140°C. Teoricamente, o sistema descrito na figura 4.6 seria capaz de atingir temperaturas bastante altas e poderia ser utilizado, em conjunto com uma sonda adequada, para experimentos em altas temperaturas. No entanto, este sistema tem o circuito aquecedor do ar, que muda a temperatura da bobina, na linha de transmissão do gás. Isso permite que o calor se dissipe até chegar

à amostra e com essa configuração pode-se aquecer demasiadamente o interior do magneto.

Portanto, idealizou-se um sistema totalmente novo que inclui o controlador de temperaturas, uma sonda construída no grupo para experimentos de ressonância simples, além do aparato para resfriar o interior do magneto.

O diagrama de blocos simplificado deste controlador de temperatura está apresentado na figura 4.7. Ele consiste de: a) fonte de alimentação; b) sistema automático de controle de temperatura tipo PID; c) chave seletora de controle automático ou controle com potenciômetro; d) sistema para controle com potenciômetro; e) fonte de potência; f) elemento aquecedor na sonda; g) termômetro para leitura nos compartimentos da sonda e h) circuito de intervalo.

Figura 4.7: Controlador de temperatura para a sonda de RMN de altas temperaturas.

Fonte de alimentação

A fonte de alimentação consiste em uma entrada da rede (110V ou 220V) transformada em tensão contínua, que alimenta: o sistema automático de controle de temperatura tipo PID.; o bloco de potência e do circuito de intervalo; o sistema de controle externo com potenciômetro e a ventoinha para refrigeração de todo o sistema.

Sistema automático de controle de temperatura

Esse sistema é um aparelho comercial de controle de temperatura do tipo PID.(Proporcional-Integral-Derivada), de marca Gefran, modelo 3300. Através dele pode-se ler a temperatura desejada que é ajustada manualmente, T1. Também pode-se ler a temperatura dentro da câmara aquecida do bloco sonda de RMN, T2. O controlador PID fornece para a fonte de potência, através do bloco chave seletora, a diferença entre estas temperaturas, T1-T2, na forma de tensão, de 0 a 10V, recebendo uma realimentação na forma de temperatura, proveniente da câmara aquecida do bloco sonda de RMN.

Chave seletora

A chave seletora é o bloco responsável em mandar para a fonte de potência os sinais vindo do PID ou do controle externo com potenciômetro. Esta chave seletora está interna ao aparelho para comutação manual oferecendo maior segurança enquanto se faz medida no modo automático. No painel frontal existe uma lâmpada piloto que indica, quando acesa, que o controlador está funcionando no modo manual (com potenciômetro).

Sistema para controle externo com potenciômetro

Através do sistema para controle externo com potenciômetro pode-se controlar a fonte de potência manualmente, para testes com novos fornos ou para ajustes, realizando-se o casamento perfeito entre tensão máxima do PID e máxima potência do bloco fonte de potência.

Fonte de potência

A fonte de potência é a responsável em dar energia para o elemento aquecedor, fazendo a câmara que envolve a amostra atingir temperaturas de até 500°C. A referência de 0 a 10V vindo do PID, através do circuito de intervalo e da chave seletora, faz com que a fonte de potência ofereça ao elemento aquecedor uma corrente de 0 a 10A. Esta fonte é limitada para uma corrente máxima de 11A cuja finalidade é a proteção deste aparelho contra curto circuitos.

Sonda de RMN e elemento aquecedor

A sonda contém vários compartimentos. O Compartimento do aquecedor onde estão o forno, a bobina excitadora/receptora e a amostra a ser medida é mostrado na figura 4.8. O aquecedor é confeccionado com um tubo de quartzo.

envolvido pelo elemento resistivo cantal que, por sua vez, está envolto em cerâmica constituindo-se tudo em um forno para o aquecimento da amostra.

O compartimento dos capacitores de sintonia é separado do compartimento do forno por divisórias contendo uma serpentina onde passa água para refrigeração. Com isso reduz-se a troca de calor entre os compartimentos.

A sonda também inclui os compartimentos de ligações elétricas, hidráulicas e de fluxo de nitrogênio.

Termômetro para leitura em dois compartimentos da sonda

Com um termômetro pode-se monitorar a temperatura fora do aquecedor para verificar se o forno está aquecendo demasiadamente o interior do magneto. Para esse fim utiliza-se o termômetro comercial marca Fluke, modelo 2190A.

Figura 4.8: Sistema de controle de temperatura, bobina e aquecedor para altas temperaturas.

Circuito de intervalo

Apesar do cuidado em se fazer um circuito aquecedor de forma que este não produzisse campos magnéticos na direção perpendicular ao eixo da bobina, observou-se que os espectros obtidos com esta sonda sofriam um alargamento da sua linha de ressonância quando o forno recebia potência elétrica.

Descobriu-se que esse alargamento do sinal era devido à inhomogeneidade de campo magnético na região onde se encontra a amostra devido a circulação de corrente pelo forno. Para contornar o problema acrescentou-se o circuito de intervalo.

O circuito de intervalo é responsável em desligar a corrente do aquecedor somente durante o tempo de aquisição do sinal de RMN. Como esse tempo costuma ser de, no máximo, alguns milissegundos a interrupção do sinal não influi na eficiência do controlador em manter uma temperatura específica. Com isso superou-se o problema de alargamento da linha de ressonância.

Cabe ressaltar que os cabos que levam a corrente da fonte até o aquecedor necessitaram ser blindados, para eliminar, juntamente com filtros, ruídos que também alargavam a linha espectral.

Aparato para resfriar o interior do magneto

Temperaturas elevadas como as que esse sistema pode atingir trazem uma preocupação sobre o aquecimento do interior do magneto. Um aquecimento indesejado pode aumentar a taxa de evaporação do nitrogênio e do hélio líquidos utilizados para manter a bobina supercondutora na temperatura adequada. Para impedir que o ar quente, proveniente da sonda e da parte externa do forno, ficasse no interior do magneto, acoplou-se um exaustor à saída do seu núcleo. Esse exaustor localiza-se à aproximadamente dois metros do magneto para não afetar o valor do campo estático no interior do ímã e para não ser prejudicado pelo campo magnético proveniente do magneto. A conexão entre o exaustor e o magneto é feita através de um tubo de pvc.

Infelizmente, após os testes iniciais e os ajustes deste sistema, poucas medidas puderam ser feitas. A bobina utilizada na sonda, feita de cobre, oxidou com o tempo, piorando cada vez mais a relação sinal/ruído do experimento até chegar a um ponto em que não podia-se mais obter um sinal razoável. No futuro, o forno deverá ser quebrado para que a bobina seja trocada por uma outra com revestimento de ouro, impedindo que esse problema ocorra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bonagamba, T. J.: Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear; **tese de doutorado, DFCM-IFQSC-USP (1991).**
- [2] Silva, E. G. da: Desenvolvimento de Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por RMN; **dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP (1994).**
- [3] Chandrakumar, N.; Subramanian S.: Modern Techniques in High Resolution FT-NMR; **Springer-Verlag, New York (1986).**
- [4] Abragam, A.: Principles of Nuclear Magnetic; **Oxford University Press; Oxford (1986).**
- [5] Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.: Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach; **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Massachusetts (1981).**
- [6] Gil, V. M. S.; Geraldes, C. F. G. C.: Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações; **Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa (1987).**
- [7] Ferraz, L. F. M.; Bonagamba, T. J.; Silva, J. G.: Controlador de temperatura para sondas de RMN; **Anais do IV Encontro de Usuários de RMN (1993).**

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados do estudo dos compostos intercalados dicalcogênios de molibdênio com lítio, utilizando-se a espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN. Entre estes estão incluídos alguns dados obtidos pelo aluno Nilson Camargo de Mello utilizando o mesmo espectrômetro. Estes resultados, obtidos antes do início deste trabalho, não podiam deixar de ser expostos nesta dissertação, posto que completam o conjunto total de dados obtidos no LEAR sobre esse tipo de material.

A maneira de apresentar os dados foi escolhida de forma a permitir uma fácil comparação entre as diferentes características evidenciadas por RMN em cada amostra, seguindo um padrão que pode ser encontrado em outras teses do LEAR^[1,2].

5.1. Estudo da Forma de Linha em Função da Temperatura

5.1.1. Compostos Intercalados do Tipo Li_xMoS_2

Nesta parte estão apresentados os resultados das medidas de largura de linha em função da temperatura dos compostos intercalados sem polímero para diversas concentrações de lítio.

Larguras de Linha

Utilizando-se a sequência convencional de aplicação de pulsos da forma: $\pi/2-T_r-\pi/2$ para a excitação da amostra, foi obtida, após a transformada de Fourier do FID adquirido, uma curva que aproximou-se de uma linha gaussiana ou lorentziana, dependendo do intervalo de temperatura utilizado. O formato dessa curva depende da distribuição de frequências de Larmor e respectivas intensidades do sinal emitido pela amostra, como foi discutido no capítulo 2. Foi observado que, em todas as temperaturas, surgiu apenas uma linha espectral, embora em princípio esperava-se

que a interação do momento de quadrupolo do ^7Li com os gradientes de campo elétrico presentes na amostra produzisse um espectro de RMN constituído de uma linha central e de duas linhas satélites, na forma de um espectro típico de pó, como exemplificado na figura 1.10 (c).

Pode-se explicar a observação de apenas uma linha de ressonância larga baseando-se em várias possibilidades, algumas de carácter operacional do espectrômetro e outras que dependem da magnitude do acoplamento quadrupolar elétrico ou dipolar magnético do ^7Li no interior da amostra.

Considerando-se um acoplamento quadrupolar elétrico intenso, da ordem de 100 KHz, maior que o alargamento de linha dipolar, da ordem de KHz, as linhas satélite podem desaparecer pelos seguintes motivos:

- Quanto mais distantes estão os picos das linhas satélite, ou seja, quanto maior é o acoplamento quadrupolar, menores são as intensidades destas linhas. Neste caso, portanto, a observação destas componentes do espectro é mais difícil devido à sua baixíssima relação sinal/ruído;
- Outro parâmetro associado com a interação quadrupolar elétrica, que pode impedir a observação das linhas satélite, está relacionado com a falta de homogeneidade do gradiente de campo elétrico em cada sítio do núcleo de ^7Li ao longo da amostra. Por conseguinte, deverá ocorrer um alargamento de linha adicional que contribui para uma diminuição da relação sinal/ruído de cada linha espectral;
- A interação dipolar magnética entre os núcleos vizinhos também produz um efeito similar ao supracitado;
- Quando o acoplamento quadrupolar é muito intenso, sua manifestação ocorre no início do FID, em um intervalo de tempo muito curto, da ordem 10 μs . No entanto, este intervalo de tempo corresponde normalmente ao tempo-morto do receptor, fato que pode simplesmente eliminar esta informação. O mesmo fato pode ocorrer devido à uma escolha inadequada da frequência de corte do filtro de áudio;
- Sendo a duração usual do pulso de RF de $\pi/2$ da ordem de 10 μs , a largura de banda espectral de excitação à meia-altura limita-se aproximadamente à 70 KHz. Portanto os pulsos utilizados podem não estar sendo eficientes para excitar as

extremidades do espectro de frequências de Larmor, ocorrendo uma filtragem do mesmo.

Desta forma, já que todos os problemas discutidos acima podem ocorrer simultaneamente, a probabilidade de não se observar as linhas satélite em um espectro de um núcleo com spin $3/2$ como o ^7Li é muito grande.

Para resolver parte destes problemas, em particular o tempo morto, a filtragem de áudio e a duração do pulso de RF, deve-se diminuir a duração do pulso, aumentar a frequência de corte do filtro e melhorar o tempo de resposta do receptor. Caso não seja possível melhorar o tempo de resposta do receptor, o procedimento mais indicado é a utilização da sequência de pulsos de ecos quadrupolares^[3]. No entanto, esta estratégia também foi empregada, porém, sem êxito na observação das linhas satélite.

A sequência de eco sólido é aplicada da seguinte forma: $(\pi/2)_0 - \tau - (\pi/2)_{90} - \tau - \text{eco sólido}$, onde $\tau \ll T_2$ garante que a segunda metade do eco corresponde ao FID que seria adquirido na sequência convencional $(\pi/2)$ -FID. Desta forma, a sequência de pulsos utilizada para a obtenção de ecos sólidos é muito prática para a obtenção dos largos espectros de pó quadrupolares, visto que a segunda metade do sinal eco é produzido após o tempo morto do receptor de sinais e contém toda a informação necessária para a obtenção do espectro de RMN completo.

Considerando-se um acoplamento quadrupolar elétrico fraco, da ordem de KHz, as linhas satélite podem desaparecer pelo seguinte motivo:

- Quanto mais próximos estão os picos das linhas satélite, ou seja, quanto menor o acoplamento quadrupolar, maiores são as intensidades destas linhas. Dessa forma, estas componentes do espectro podem ser observadas com mais facilidade. No entanto, a falta de homogeneidade do gradiente de campo elétrico em cada sítio do núcleo de ^7Li ao longo da amostra pode espalhar as linhas satélite a tal ponto que elas se superpõem à linha central, cujo alargamento, da ordem de poucos KHz, é devido quase que exclusivamente à interação dipolar magnética, fig.2.7, resultando em apenas uma linha com formato gaussiano ou lorentziano.

Portanto, os espectros de RMN para o ^7Li em sólidos apresentam-se com uma largura de linha central que depende das interações dipolar magnética, quadrupolar elétrica e de deslocamento químico anisotrópico.

A largura de linha dipolar magnética para o ^7Li usualmente encontrada em sistemas similares aos que estão sendo apresentados nesta dissertação, fica por volta de 1-10 KHz. Por sua vez, a interação quadrupolar elétrica de primeira ordem não afeta a largura da linha central, a não ser no caso de acoplamentos quadrupolares pequenos, onde ocorre a superposição das linhas satélite com a linha central. Por outro lado, a correção de segunda ordem devida à interação quadrupolar elétrica, produz um alargamento na linha central da ordem de $\Delta\nu = \nu_Q^2 / 2 \nu_L$ *, considerando-se um parâmetro de simetria $\eta \approx 0$. Porém, supondo-se acoplamentos altos, ~ 100 KHz, o alargamento quadrupolar de segunda ordem será da ordem de 100 Hz. Portanto, a correção de segunda ordem é praticamente desprezível para acoplamentos desta magnitude. Já o intervalo máximo de deslocamento químico anisotrópico para o ^7Li também é relativamente pequeno, da ordem de poucas centenas de Hz. Desta forma, as interações dominantes para a definição das linhas espectrais a serem analisadas deverão ser a dipolar magnética e a quadrupolar elétrica de primeira ordem, com acoplamento pequeno e aleatório.

A largura de linha da curva observada, $\Delta\nu$, é definida como sendo a sua largura em hertz à meia altura. As linhas apresentaram um formato lorentziano no regime de baixas temperaturas e gaussiano apenas em altas temperaturas. Mediu-se $\Delta\nu(T)$ para o ^7Li com temperaturas variando de -130°C até 130°C para os compostos intercalados Li_xMoS_2 com diferentes valores para o parâmetro x , que indica a razão $[\text{Li}]/[\text{Mo}]$, iguais a 0,18, 0,20, 0,22, 0,40, 0,66, 0,90 e 0,96.

Os resultados obtidos estão apresentados na figura 5.1, onde verifica-se que todas as amostras têm um comportamento similar, apresentando um grande estreitamento da linha em certas temperaturas, além de outras transições secundárias. As temperaturas onde estes processos de alteração na largura de linha ocorrem são específicas para cada amostra. Elas foram denominadas genericamente por T_+ , por exemplo: T_+^a , T_+^b e T_+^c , dependendo do número de transições que ocorrem em uma mesma amostra.

* ν_Q é a distância em Hz entre as linhas satélite e ν_L é a frequência de Larmor do núcleo.

(I)

(II)

(III)

Figura 5.1: Largura de linha em função da temperatura para as amostras Li_xMoS_2 . Os dados das amostras com $x=0.22$; $x=0.66$ e $x=0.96$ foram inicialmente obtidos por Nilson Camargo de Mello e posteriormente refinados por Fábio Becker Guedes.

Nas amostras com o parâmetro x variando de 0,18 a 0,22, pode-se observar um comportamento geral onde a largura de linha encontra-se em um patamar da ordem de 7,5 KHz em temperaturas abaixo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aumentando-se a temperatura, pode-se observar um intenso estreitamento de linha, dentro de um intervalo aproximado de temperatura $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, que atinge um valor aproximado de 350 Hz, que por sua vez se mantém praticamente constante até a temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$; fig.5.1(I).

Para as amostras com o parâmetro $x = 0,40$ e $0,66$, pode-se observar que a largura de linha encontra-se em um patamar da ordem de 10,0 KHz em temperaturas abaixo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aumentando-se a temperatura, pode-se observar um ligeiro estreitamento de linha, dentro de um intervalo aproximado de temperatura $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, que atinge um valor aproximado de 9,3 KHz, que se mantém quase constante até a temperatura de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mantendo-se o aquecimento da amostra, observa-se um segundo e intenso estreitamento de linha, também dentro de um intervalo aproximado de temperatura $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo constante para temperaturas superiores com valor próximo a 300 Hz, fig.5.1(II).

Finalmente, para as amostras com $x = 0,90$ e $0,96$, observam-se duas transições suaves localizadas em temperaturas similares às apresentadas pelas amostras anteriores. Além disso, mostram um intenso estreitamento de linha que inicia-se em torno de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, e atinge, dentro de um intervalo de temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, um patamar de largura de linha da ordem de 300Hz; fig.5.1(III).

Para analisar estes resultados foram definidos vários parâmetros com os seguintes critérios.

A temperatura onde cada transição ocorre, $T_{\dagger}$, foi associada com os pontos de inflexão obtidos através da diferenciação das curvas de largura de linha versus temperatura. Os valores de $T_{\dagger}$ obtidos para todas as transições apresentadas pelas amostras estão resumidos na tabela 5.1.

Foram definidas duas larguras de linha mais importantes para a posterior discussão dos resultados. A largura de linha em rede rígida, ν_{RR} , foi definida como aquela obtida na temperatura mais baixa possível para cada amostra, onde supõe-se que o íon Li^+ tenha a menor mobilidade possível, dentro do intervalo de temperaturas

utilizado. Também definiu-se a largura de linha média observada no patamar de mais alta temperatura como a largura de linha residual, ν_r . Estes dois valores característicos de largura de linha estão apresentados na tabela 5.1. Para a execução de cálculos adicionais, tal como tempos de correlação e energia de ativação, definiu-se também a largura de linha a uma temperatura qualquer por $\Delta\nu(T)$.

Tabela 5.1: Larguras de linha em rede rígida, ν_{RR} , larguras de linha após a última transição, ν_r , e temperaturas onde ocorrem as transições, T_t , para as amostras Li_xMoS_2 .

x	0,96	0,90	0,66	0,40	0,22	0,20	0,18
$\nu_{RR}(\text{Hz})$	2.710 (-128°C) [#]	2.360 (-128°C)	10.100 (-128°C)	9.875 (-120°C)	7.200 (-110°C)	6.670 (-120°C)	8.150 (-115°C)
$\nu_r(\text{Hz})$	305	260	270	340	400	370	330
T_t^a	- 100	- 110	- 110	- 105	-75	- 85	- 95
T_t^b	- 60	- 65	- 45	- 65			
T_t^c	35[*]	35					

[#] valores mínimos de temperatura obtidos para cada amostra;
^{*} os valores de temperatura apresentados em negrito estão associados com as transições mais intensas.

Como sabe-se que na faixa de temperatura utilizada o MoS_2 não sofre alterações estruturais, o estreitamento da linha pode ser relacionado com um acréscimo limitado na mobilidade do íon Li^+ , que pode explicar a grande largura de linha residual depois da transição. A largura de linha destas amostras são o resultados de uma composição de interações dipolares magnéticas Li-Li, deslocamento químico anisotrópico (máx. 500Hz) e interações quadrupolares elétricas. Mesmo que, após a intercalação, a posição dos átomos de lítio nos sítios de Van der Waals não tenha ainda sido confirmada, considera-se que estes átomos estejam no interior de um octaédro formado por três enxofres de cada camada de MoS_2 ^[4]. As interações quadrupolares elétricas surgem dos gradientes de campo elétrico existentes devido à assimetria deste octaédro. Além disso, a coexistência das fases α e β no nanocomposto pode aumentar ainda mais estes gradientes nos sítios de Van der Waals ocupados pelos íons lítio.

Na tabela 5.1, onde estão apresentados os valores de ν_{RR} , ν_t e das temperaturas de transição T_t , pode-se observar que, enquanto as larguras de linha residuais se mantêm em torno de 300 Hz para todas as amostras, as larguras de linha em rede rígida ficam por volta de 2,5 KHz para aquelas com $x = 0,90$ e $0,96$ e entre 6,7 e 10,1 KHz para as demais concentrações de lítio. Em uma primeira análise isso pode significar que, com altas concentrações de Li^+ , a amostra assume um padrão estrutural que varia continuamente, facilitando alguns movimentos relativos dos núcleos em análise e realizando, em média, a eliminação de uma parte das interações responsáveis pelo alargamento da linha do metal alcalino.

Além da transição principal, ou mais pronunciada, que está evidenciada em negrito na tabela 5.1, foram observadas também transições secundárias para cada amostra. De uma maneira global, pode-se dividir as amostras pelo seu comportamento em três grupos, definidos pelos índices I, II e III na figura 5.1. O primeiro grupo, que engloba as amostras com $x = 0,18$; $0,20$ e $0,22$, tem apenas uma transição, que ocorre abaixo de -70°C , e larguras de linha em rede rígida entre 6,7 e 8,1 KHz. O segundo grupo, que é representado pelas amostras com $x = 0,40$ e $0,66$, tem como características ν_{RR} na faixa de uma dezena de KHz e duas transições notáveis, sendo a principal por volta de -50°C . Por fim, identifica-se o terceiro grupo, que é composto pelas amostras com $x = 0,90$ e $0,96$, sendo caracterizado por larguras de linha em rede rígida da ordem de poucos KHz e três transições notáveis, sendo que a principal ocorre em 35°C .

Na figura 5.2 estão apresentados comparativamente os dados de um representante de cada um destes grupos, onde utilizou-se escalas diferentes para facilitar a visualização da faixa onde ocorre as suas respectivas transições. A linha tracejada (I) localiza-se na faixa de temperaturas onde ocorre as transições do grupo I e as transições (a) dos outros dois grupos, indo de -110°C a -75°C . A faixa (II) mostra a região, que varia de -65°C a -45°C , onde ocorre a transição principal das amostras do grupo II e a transição (b) das amostras do grupo III. Por fim, a faixa tracejada (III) está na temperatura onde ocorre a transição principal do grupo I, 35°C .

Figura 5.2: Largura de linha para as amostras com $x = 0,20$; $x = 0,40$ e $0,96$.

Energias de ativação, tempos de correlação e coeficientes de difusão

Para retirar dos dados anteriores parâmetros sobre a mobilidade dos íons no interior destes compostos, utilizou-se o modelo BPP como descrito no capítulo 2.

No entanto, os dados a serem apresentados neste item não permitem, a princípio, uma discussão muito detalhada devido à simplicidade do modelo BPP, frente à complexidade destes sistemas, os quais, inclusive, apresentam movimentos de dimensionalidade mais restrita. Portanto, este item está apresentado apenas para mostrar o tipo de informação que se pode obter através de RMN, em particular o coeficiente de difusão. Para poder-se discutir e utilizar com segurança os resultados apresentados a seguir deveria-se utilizar outros modelos mais acurados que o BPP, o que foge do escopo desta dissertação.

Através dos valores obtidos para $\Delta\nu(T)$, ν_{RR} e ν_r calculou-se o inverso do tempo de correlação, $1/\tau$, para as temperaturas próximas de T_i das transições mais intensas, utilizando-se as equações (2.7), (2.8) e (2.9), que apresentaram resultados muito próximos. Sendo satisfeita a condição $\Delta\nu(T)\tau(T) \leq 1$, a flutuação dos campos locais permite que o processo de estreitamento da linha, ou "motional narrowing", ocorra. A partir deste ponto, baseando-se na hipótese de que o mecanismo que governa o movimento dos núcleos relativamente à sua vizinhança é ativado termicamente da forma descrita na equação (2.5), construiu-se três gráficos monolog

$1/\tau$ versus $1/T$, não apresentados neste texto. Através do coeficiente angular destes gráficos pode-se obter o valor da energia de ativação, E_A , necessária para que ocorra o processo de estreitamento de linha. Em particular, foi destacado o tempo de correlação na temperatura de transição, $\tau(T_i)$, para cada amostra, de modo a permitir o cálculo do coeficiente de difusão na temperatura de transição, $D(T_i)$, proveniente da equação (2.10) com $d = 2$, tabela 5.2.

Estes cálculos foram realizados apenas para as principais transições, devido ao reduzido número de medidas de largura de linha para caracterizar as transições secundárias.

Tabela 5.2: Energia de ativação, E_A , tempo de correlação, τ , e coeficiente de difusão, D .

x	0,90	0,99	0,96	0,94	0,92	0,90	0,88
E_A (eV)	0,30	0,39	0,57	0,44	0,43	0,50	0,64
τ_0 (10^{-10} s)	32,70	1,42	$1,04 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$8,05 \times 10^{-6}$	$1,56 \times 10^{-8}$	$5,34 \times 10^{-13}$
$\tau(T_i)$ (10^{-5} s)	26,53	34,11	4,15	6,68	7,10	3,95	7,06
$D(T_i)$ (10^{-12} cm ² /s)	0,94	0,73	6,01	3,74	3,51	6,32	3,54

As energias de ativação encontradas apresentam valores usualmente obtidos para condutores iônicos através de RMN. Em particular, pode-se notar que as amostras com $x = 0.90$ e 0.96 apresentam as menores energias de ativação mas, no entanto, possuem tempos de correlação, τ_0 , muito longos quando comparados com as outras amostras. Com isso justifica-se porque as amostras com altas concentrações de lítio apresentam transições em temperaturas superiores.

Os coeficientes de difusão encontrados para os diferentes valores de x são similares entre si e aproximadamente uma ou duas ordens de grandeza maiores do que aqueles obtidos através de relaxação galvanostática à temperatura ambiente^[5].

Estas diferenças surgem da abrangência de cada técnica utilizada. Coeficientes de difusão obtidos através de RMN surgem da análise de movimentos microscópicos com frequências na faixa de megahertz. Já a relaxação galvanostática é uma medida macroscópica que envolve movimentos com frequências muito inferiores. Além disso, deve ser considerada a diferença nas temperaturas onde cada coeficiente de difusão foi calculado.

A tabela 5.3 foi confeccionada para demonstrar que a condição de estreitamento da linha de ressonância devido ao movimento, “motional narrowing”, $\Delta\nu(T_i)\tau(T_i) \leq 1$, é satisfeita na temperatura onde ocorre a transição principal para todas as amostras.

Tabela 5.3: Condição de estreitamento da linha devido ao movimento.

	0,90	0,90	0,66	0,40	0,22	0,20	0,10
$\tau(T_i)$ (10^{-5} s)	26,53	34,11	4,15	6,68	7,10	3,95	7,06
$\tau^{-1}(T_i)$ (Hz)	3.770	2.930	24.100	14.970	14.080	25.320	14.160
$\Delta\nu(T_i)$ (Hz)	900	900	5.000	5.000	4.500	3.500	4.500
$\Delta\nu(T_i).\tau(T_i)$	0,24	0,31	0,21	0,33	0,32	0,14	0,32

Análise do segundo momento

Supondo-se uma amostra com uma configuração atômica regular, onde os sítios possíveis de serem ocupados pelos núcleos analisados, ^7Li , formam uma rede hexagonal em um plano, tem-se uma estrutura como a mostrada na figura 5.3, onde os íons Li^+ podem ocupar os vértices dos polígonos. Neste caso, a é o parâmetro de rede da amostra que define as distâncias entre os núcleos nessa configuração regular.

Figura 5.3: Distâncias entre um determinado ${}^7\text{Li}$ (centro) e seus 30 vizinhos mais próximos (vértices dos polígonos) numa distribuição hexagonal.

A figura 5.3 representa as distâncias entre um núcleo posicionado no centro dos polígonos, e os trinta sítios mais próximos da sua vizinhança para esse tipo de configuração. Para todos os sítios ocupados, tem-se que cada lítio fica sujeito a influências, através da interação dipolar magnética homonuclear, de seis núcleos a uma distância a , seis a uma distância $b = \sqrt{3}a$, mais seis distantes de uma quantidade $c = 2a$ e outros doze a uma distância $d = \sqrt{7}a$. Assim, o segundo momento total teórico calculado para este sistema através do desenvolvimento de Van Vleck, levando-se em consideração somente a interação dipolar homonuclear Li-Li, fica composto de quatro termos dados pela equação (2.22), onde deve-se considerar apenas as diferenças nos valores de n , número de núcleos para uma mesma distância, e r_{jk} , entre cada um destes termos. A contribuição para núcleos mais distantes torna-se desprezível devido à dependência do segundo momento com o inverso da sexta potência de r .

Como, além disso, nas amostras Li_xMoS_2 tem-se uma probabilidade igual a x de que os sítios estejam ocupados, deve-se multiplicar a equação (2.22) por x , para um cálculo mais acurado do segundo momento da sua linha de ressonância.

Os núcleos magnéticos ${}^{33}\text{S}$ são pouquíssimo abundantes (0.76%) e o molibdênio, apesar de apresentar duas espécies com momento magnético diferente de zero, também tem uma abundância natural relativamente baixa (15.72% ${}^{95}\text{Mo}$ e

9,46% ⁹⁷Mo) com o agravante de estar relativamente afastado dos lítios devido a configuração de camadas do composto.

Portanto, para efeito da contribuição dipolar ao alargamento de linha, cada íon Li⁺ tem como vizinhos mais importantes os outros lítios, que considera-se estarem distribuídos com uma simetria hexagonal em um plano.

Na tabela 5.4 estão apresentados os resultados de segundo momento obtidos experimental, $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{ex}}$, e teoricamente, $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{te}}$, através das equações (2.22) e (2.25) respectivamente. Estão apresentados também os valores de largura de linha em rede rígida determinados experimental, $\nu_{\text{RR,ex}}$, e teoricamente, $\nu_{\text{RR,te}}$. Sendo este último determinado a partir do respectivo valor do segundo momento teórico, através da equação (2.25).

Tabela 5.4: Segundo momento experimental. $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{ex}}$, e teórico.. $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{te}}$.							
x	0,90	0,90	0,60	0,40	0,20	0,20	0,10
$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{te}}$ (gauss ²)	1,52	1,42	1,04	0,63	0,35	0,32	0,28
$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{ex}}$ (gauss ²)	0,48	0,37	6,71	6,41	3,41	2,91	4,37
$\nu_{\text{RR,te}}$ (Hz)	4798	4646	3979	3097	2297	2190	2078
$\nu_{\text{RR,ex}}$ (Hz)	2710	2360	10100	9875	7200	6670	8150

O fato do valor do segundo momento experimental ter sido bem maior que o valor teórico para as amostras com $x < 0,90$ pode ser justificado se lembrarmos que outras interações, além da dipolar magnética considerada no segundo momento, são responsáveis para o alargamento da linha. Assim, o ν_{RR} considerado no cálculo de $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{ex}}$ não é devido apenas a interação dipolar magnética do Li⁺ com os seus vizinhos e, portanto, resulta num valor para o segundo momento maior que o previsto teoricamente. A interação de deslocamento químico anisotrópico é muito pequena

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

para explicar a grande diferença entre os valores teóricos e experimentais apresentados na tabela 5.4. No entanto, como esquematizado na figura 2.7, a distribuição de gradientes de campo elétrico pode introduzir um alargamento de linha de primeira ordem apreciável quando os acoplamentos quadrupolares apresentam valores por volta de alguns KHz. Para obter-se uma estimativa grosseira da contribuição quadrupolar de primeira ordem para a largura de linha, pode-se supor que esta contribuição corresponde à diferença entre a largura de linha teórica e experimental, $\nu_{RR,ex} - \nu_{RR,te}$, que, de um modo geral equivale a um valor médio de 5 KHz, para todas as amostras com $x < 0,90$. Supondo-se então, que este alargamento médio de linha seja proveniente de uma distribuição aleatória de acoplamentos quadrupolares, o valor médio do acoplamento quadrupolar será aproximadamente da ordem desta diferença, 5 KHz. Fato que pode ser plenamente confirmado com os valores obtidos para acoplamentos quadrupolares em compostos similares, Li_xTiS_2 , onde as linhas satélite podem ser observadas^[6].

Ademais, deve-se ressaltar que não foi considerado no cálculo teórico que a rede hexagonal, formada pelos íons lítio no plano não se estende indefinidamente mantendo a sua simetria, visto que devemos ter a presença simultânea da fase α e da fase β no composto.

Por outro lado, as amostras com altas concentrações de lítio, $x = 0,90$ e $0,96$, apresentaram um valor para o segundo momento experimental menor que aquele calculado teoricamente, indicando que a distância lítio-lítio é, ao contrário do que se esperava, maior que $3,16\text{\AA}$. Porém, o aumento das distâncias entre os íons nas amostras com alta concentração de Li^+ diminui a intensidade do acoplamento dipolar magnético entre estes núcleos. Ou seja, a largura de linha obtida experimentalmente é menor do que a esperada, considerando-se apenas a interação dipolar homonuclear para $a = 3,16\text{\AA}$.

Podemos acrescentar também que, para altas concentrações de lítio, ocorre uma organização quase total do composto na fase β que, além de aumentar o parâmetro a da rede, deve diminuir os gradientes de campo elétrico responsáveis pelo alargamento quadrupolar da linha de ressonância.

Portanto, supondo que apenas a interação dipolar magnética homonuclear Li-Li seja responsável pela largura de linha observada, pode-se estimar o possível valor do parâmetro de rede a para satisfazer o resultado observado experimentalmente. Para tanto, utiliza-se a equação para o segundo momento teórico, eq. (2.22), considerando-se o segundo momento igual ao obtido experimentalmente através da eq. (2.25). A partir deste cálculo, obtém-se $a = 3.83 \text{ \AA}$ para $x = 0.96$ e $a = 3.95 \text{ \AA}$ para $x = 0.90$. Em média, estes dois resultados representam um aumento de 23% no parâmetro de rede com relação ao composto original.

5.1.2. Compostos Intercalados do Tipo $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$

O mesmo procedimento adotado para as amostras inorgânicas foi seguido para duas amostras $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_y\text{MoS}_2$, com $y = 0.5$ e $y = 1$, indicando a razão $[\text{O}]/[\text{MoS}_2]$. Para obter-se uma idéia da influência da intercalação do polímero na estrutura e mobilidade dos íons lítio, também foram incluídos, para efeito de comparação, os resultados obtidos para a amostra $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$, que constitui-se de um condutor iônico que não está envolvido pela estrutura em camadas do MoS_2 . Os resultados obtidos para as larguras de linha do ^1H e do ^7Li , com e sem desacoplamento do ^1H , estão apresentados na figura 5.4.

Os gráficos apresentados na figura 5.4 mostram que todas as contribuições para a largura de linha do ^7Li colapsam em uma temperatura particular para cada amostra, da mesma forma que para os compostos Li_xMoS_2 . Acima desta temperatura T_i a largura da linha de ressonância é uma gaussiana e abaixo desta temperatura é uma lorentziana para todas as amostras. Na tabela 5.5 apresenta-se T_i e as larguras de linha em regime de rede rígida e para altas temperaturas, larguras de linha residuais, tanto para o ^7Li como para o ^1H para estas três amostras poliméricas. No caso do $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$, a largura de linha residual é praticamente definida pela inhomogeneidade do campo magnético estático.

Figura 5.4: Larguras de linha em função da temperatura para os núcleos ^7Li . (a) e (b). e ^1H . (c). das amostras com POE. Os dados das amostras $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$ e $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ foram obtidos inicialmente por Nilson Camargo Mello e posteriormente refinadas por Fábio Becker Guedes.

Tabela 5.5: Larguras de linha em rede rígida, ν_{RR} , e em altas temperaturas, ν_r , para o ^7Li e o ^1H e temperaturas aonde ocorre a transição, T_t , para as amostras com POE.

	$\text{Li}_6(\text{POE})_{10}\text{MoS}_2$	$\text{Li}_{10}(\text{POE})\text{MoS}_2$	$(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$
$\nu_{RR} \text{ } ^7\text{Li}$ (Hz)	8040 ^a	5420	7240
	870 (DEC) ^b	460 (DEC)	724 (DEC)
	(-130°C) ^c	(-80 °C)	(-100 °C)
$\nu_r \text{ } ^7\text{Li}$ (Hz)	185	180	13
	185 (DEC)	150 (DEC)	13 (DEC)
	(50°C)	(80°C)	(125°C)
$T_t \text{ } ^7\text{Li}$ (°C)	-100	-25	-25
	-75 (DEC)	0 (DEC)	-25 (DEC)
$\nu_{RR} \text{ } ^1\text{H}$ (Hz)	6230	2190	7650
	(-50°C)	(-50°C)	(-80°C)
$\nu_r \text{ } ^1\text{H}$ (Hz)	710	525	31
	(50°C)	(117°C)	(125°C)
$T_t \text{ } ^1\text{H}$ (°C)	-25	10	-15

^a Largura de linha do ^7Li sem desacoplamento de ^1H
^b Largura de linha do ^7Li com desacoplamento de ^1H
^c Temperatura em que foram obtidos esse valores

As medidas das largura de linha do ^7Li em função da temperatura, no $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$, com e sem desacoplamento de ^1H , mostram que ocorre uma transição em uma temperatura próxima da transição vítrea do composto, $T_g = -40\text{ }^\circ\text{C}$, determinada através de calorimetria diferencial (DSC)^[7]. A diferença entre a T_g observada por DSC e o valor da temperatura onde ocorre a transição da largura de linha, T_t , surge devido aos diferentes critérios usados em suas definições. No entanto, o processo de transição vítrea corresponde à passagem gradual de um estado rígido da cadeia polimérica para um de maior mobilidade. Portanto, o fenômeno de “motional narrowing” deverá também começar a ocorrer gradualmente, já no início do processo de transição vítrea, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, e não no valor definido como T_t , ou: $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Desde que os valores encontrados para T_i são similares para as curvas de largura de linha do ^7Li , obtidas com e sem desacoplamento de ^1H , e que os processos ocorrem paralelamente à transição vítrea do polímero, podemos concluir que o movimento do íon Li^+ é controlado pelo movimento segmentar da cadeia polimérica.

O comportamento das larguras de linha do ^7Li em função da temperatura para o composto intercalado $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$, obtidas com e sem desacoplamento de ^1H , é similar ao observado para o $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$. Este resultado indica que o íon Li^+ no composto $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$ também está complexado com o heteroátomo (oxigênio) do POE e não aos sítios octaédricos do MoS_2 , implicando em interpretações, para a mobilidade do íon Li^+ , similares às aquelas discutidas acima para o íon Li^+ complexado no composto $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$.

No entanto, apesar dessa similaridade com relação às temperaturas de transição, a largura de linha após T_i da amostra $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$ não atinge os pequenos valores encontrados para o $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$. Isso pode ser devido à restrição do movimento polimérico imposta pelo processo de intercalação. Como já discutido no capítulo 3, o processo de intercalação do polímero implica em um aumento na separação das camadas de MoS_2 , partindo de um valor igual a $6.2 \text{ \AA}$ para aproximadamente $14.3 \text{ \AA}$. Já a estrutura em hélice do POE apresenta um diâmetro da ordem de $3 \text{ \AA}$. Conseqüentemente, caso o POE continue apresentando a configuração helicoidal, as cadeias poliméricas existentes no espaço de Van der Waals de fato estarão mais compactadas, principalmente para altas concentrações do material orgânico, $\nu \approx 1$.

Além disso, acima da transição vítrea, a largura de linha do ^7Li do $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$ é praticamente independente do desacoplamento de ^1H , 180 Hz. Isso significa que a contribuição total das interações dipolares Li-H é levada a um valor quase nulo pelo movimento polimérico restrito acima de T_i , e indica que a largura de linha residual é devida às interações restantes: anisotropia de deslocamento químico, interações dipolares magnéticas Li-Li e interações quadrupolares elétricas.

O $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_{0.5}\text{MoS}_2$ apresentou um comportamento diferente da amostra anterior. As temperaturas de transição, com e sem desacoplamento de ^1H , ficaram em torno de 75°C abaixo daquelas observadas no $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$, $T_i \approx -100^\circ\text{C}$.

Os valores baixos para T_i no composto com menor quantidade de POE são muito próximos daqueles obtidos para as amostras inorgânicas do grupo (I), cujas temperaturas para as transições são - 75 °C, - 85 °C e - 95 °C para x igual a 0,22; 0,20 e 0,18, respectivamente. Além disso, para as três amostras com POE os resultados de ^1H indicam que ocorre um estreitamento da linha de ressonância por volta da mesma temperatura que ocorre o estreitamento da linha para o ^7Li na amostra com $y=1$ e para aquela que não está sob intercalação. Tudo isso indica que quando existe pouca quantidade de POE, $y \leq 0,5$, o íon Li^+ tende a fixar-se nos sítios octaédricos localizados no espaço de Van der Waals, e não próximo aos heteroátomos da cadeia polimérica, oxigênios, tal como para o composto intercalado com POE na proporção $y = 1$ e para o $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$.

Análise do segundo momento

Como já discutido no item anterior, muitos parâmetros podem ser retirados dos gráficos de largura de linha versus temperatura. Os dados de largura de linha do ^7Li obtidos para as temperaturas mais baixas alcançadas para cada amostra permitem retirar informações sobre a estrutura da rede rígida. Desde que as linhas de ressonância do ^7Li nestas temperaturas não se afastam muito de gaussianas, pode-se estimar o segundo momento para a transição central do ^7Li , $\langle \Delta\omega^2 \rangle$, para todas as amostras, utilizando-se a expressão: $\langle \Delta\omega^2 \rangle = (8\ln 2)^{-1} \cdot (\nu_{\text{RR}}/\gamma_{\text{Li}})^2$. Este segundo momento compreende as interações dipolares ^7Li - ^7Li , ^7Li - ^6Li , ^7Li - ^1H (para as amostras com POE), além das interações ^7Li - ^{95}Mo , ^7Li - ^{97}Mo e ^7Li - ^{33}S , a interação quadrupolar elétrica e a anisotropia de deslocamento químico. Como os núcleos ^6Li , ^{95}Mo , ^{97}Mo , e ^{33}S possuem baixas abundâncias naturais e pequenos momentos magnéticos, as suas contribuições para o segundo momento da linha central do ^7Li podem ser negligenciadas. Analisando-se as três amostras que contêm POE, a largura de linha em rede rígida do ^7Li , com e sem desacoplamento de ^1H , pode-se perceber que a interação dipolar Li-H é a interação mais importante para o metal alcalino nestes compostos, sendo responsável por aproximadamente 90% de todas as interações do ^7Li com a sua vizinhança. Logo, como a interação dipolar ^7Li - ^1H , para as amostras com POE, pode ser quase totalmente eliminada pelo desacoplamento de ^1H , pode-se calcular as contribuições para o segundo momento com e sem esta interação.

O segundo momento experimental do ^7Li calculado, com e sem desacoplamento do ^1H , a partir das larguras de linha em rede rígida, para os compostos $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_{0,5}\text{MoS}_2$, $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$ e $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$, estão mostrados na tabela 5.6. Neste caso, tendo as medidas de largura de linha do ^7Li , com e sem desacoplamento do ^1H , pode-se determinar o segundo momento total, $\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,tot}}$, devido à todas as interações, principalmente interação dipolar magnética Li-H (90%); e o segundo momento calculado a partir da largura de linha com desacoplamento, a qual surge devido às interações restantes; neste caso, principalmente a interação dipolar magnética homonuclear Li-Li, $\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,Li-Li}}$. Conhecidos estes dois valores de segundo momento, pode-se calcular, através da diferença entre eles, o valor do segundo momento devido à interação dipolar heteronuclear Li-H, $\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,Li-H}}$.

Tabela 5.6: Valores para o segundo momento heteronuclear e homonuclear nas amostras com POE.

	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_{0,5}\text{MoS}_2$	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$	$(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$
$\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,tot}}$ s/DEC (gauss ²)	4,25	1,94	3,45
$\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,Li-Li}}$ c/DEC (gauss ²)	0,050	0,014	0,035
$\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,Li-H}}$ (gauss ²)	4,20	1,93	3,42

Conhecidos os valores de $\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,Li-Li}}$ e $\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ex,Li-H}}$, e assumindo-se que estes são originários exclusivamente de interações dipolares magnéticas, pode-se utilizar as equações (2.22), $\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{ho}}$, e (2.23), $\langle\Delta\omega^2\rangle_{\text{he}}$, para estimar tanto as distâncias internucleares Li-Li e Li-H, quanto o número de núcleos vizinhos em torno do núcleo estudado.

Para efetuar estas estimativas propõe-se o seguinte modelo para a configuração das diferentes cadeias poliméricas de POE. Uma cadeia isolada de POE, incluindo um íon Li^+ , apresenta a configuração e dimensões mostradas na figura 5.5 compatível com razões oxigênio/lítio da ordem de 8.

Figura 5.5: Configuração helicoidal típica do POE incluindo suas dimensões[8].

Para efetuar os cálculos da distância entre os núcleos de ${}^7\text{Li}$ e ${}^1\text{H}$, $d_{\text{Li-H}}$, supõe-se que existam da ordem de 8 átomos de hidrogênio para cada átomo de lítio na primeira esfera de vizinhança. Desta forma, encontra-se os valores para $d_{\text{Li-H}}$ apresentados na tabela 5.7 para as três amostras. É importante ressaltar que o valor de $d_{\text{Li-H}}$ para a amostra $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_{0,5}\text{MoS}_2$ apresenta um valor menor. Este resultado pode ser explicado baseando-se no fato já observado acima, onde o íon Li^+ aparentemente não se encontra complexado com o POE, ou seja, no interior de sua hélice, podendo então encontrar-se mais próximo dos átomos de hidrogênio que estão voltados para .

Tabela 5.7: Distância Li-H nos compostos poliméricos.

	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_{0,5}\text{MoS}_2$	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$	$(\text{POL})_1(\text{LiKTO})_1$
$d_{\text{Li-H}} (\text{\AA})$	2,59	2,95	2,68
8 vizinhos			

Para estimar a distância média entre núcleos de ${}^7\text{Li}$, $d_{\text{Li-Li}}$, e o número médio de átomos de lítio, n , que contribuem para o valor do segundo momento experimental, $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex.Li-Li}}$, para cada núcleo em análise nas amostras onde o íon se comporta como se estivesse complexado à cadeia polimérica, utilizou-se a imagem pictórica das cadeias poliméricas esquematizada na figura 5.6. Neste modelo a cadeia polimérica é vista como um cilindro longo, com íons Li^+ posicionados em seu eixo, cujo diâmetro é igual a 3,0 Å, e de comprimento infinitamente maior que o passo da hélice, 19,3 Å. Cada cadeia polimérica pode ter no máximo 6 tubos vizinhos à uma distância, de centro a centro, da ordem de 4 a 5 Å.

Figura 5.6: Visão pictórica frontal e lateral das cadeias poliméricas ou tubos.

Sendo a razão oxigênio/lítio da ordem de 8, a distância entre dois íons Li^+ , em uma mesma cadeia, é em média igual ao passo da hélice, $19,3 \text{ \AA}$. Como as distâncias entre as cadeias são da ordem de $4,0 \text{ \AA}$, a distância entre os lítios intercadeias é sempre menor que a distância entre os lítios pertencentes à mesma cadeia. Portanto, torna-se importante para a determinação do segundo momento o número de cadeias poliméricas, n , que envolvem aquela que contém o núcleo ^7Li em referência para os cálculos. Os valores razoáveis para n variam de 3 a 6 e, portanto, o número de vizinhos mais próximos para cada íon varia, respectivamente, de 6 até 12.

Para realizar uma simulação baseada neste modelo, considera-se que o POE possui uma fase cristalina muito grande em rede rígida (abaixo da T_g). A partir disso define-se as distâncias entre os lítios, p e q , e a distância entre os eixos das cadeias adjacentes, ℓ , como esquematizado na figura 5.7. Deste modo, utilizando-se a equação (2.22) e variando-se os parâmetros, ℓ , n , p e q , obtém-se o conjunto de curvas para o segundo momento médio para cada configuração simulada, figura 5.8.

Figura 5.7: Definição dos parâmetros p e q .

Comparando-se os valores de segundo momento apresentados na figura 5.8 com os obtidos experimentalmente, tabela 5.6, conclui-se que os valores mais adequados para os parâmetros ℓ e n estão ao longo das linhas horizontais tracejadas no gráfico e mostrados na tabela 5.8. Em média, o composto intercalado apresenta distâncias ℓ maiores. Este resultado pode indicar duas conclusões: ou as cadeias estão realmente mais afastadas, ou o número de cadeias vizinhas, n , é, em média, menor para o composto $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$. Esta última conclusão é compatível com o restrição espacial imposta pela intercalação. Supondo-se que a distância média entre as cadeias poliméricas é da ordem de 5 Å, e considerando-se que a distância entre as camadas de MoS_2 é igual a 14.5 Å, o número n deve ser da ordem de 3 ou 4, visto que ao longo do eixo perpendicular às camadas de MoS_2 existe uma possibilidade menor de encontrar 3 tubos paralelos.

Tabela 5.8: Número de cadeias poliméricas adjacentes, n , e a distância que as separa, ℓ , no $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ e $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$ obtidos a partir do segundo momento experimental e utilizando-se o modelo descrito acima.

n	3	4	5	6
ℓ (Å)				
$\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$	5,1	5,4	5,7	5,9
ℓ (Å)				
$(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$	4,3	4,5	4,7	4,9

Figura 5.8: Simulação para os valores médios do segundo momento em função da distância entre as cadeias do modelo proposto. Os valores obtidos experimentalmente para as amostras $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ (0.035 gauss^2) e $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$ (0.014 gauss^2) estão evidenciados.

Esse modelo é muito simplificado, posto que as cadeias não se encontram na forma discutida, podendo estar entrelaçadas e orientadas ao acaso no contorno do sítio onde encontra-se o íon Li^+ estudado. No entanto, ele serve para estimar o número médio de vizinhos, n , e, conseqüentemente, estimar a distância entre os núcleos Li-Li e Li-H.

Com informações mais detalhadas sobre a estrutura conformacional em zig-zag seria possível discutir, através de modelo similar, as larguras de linha, segundo momentos e distâncias típicas entre os núcleos. Desta forma, poder-se-ia supor qual seria a conformação mais provável das cadeias de POE no interior do MoS_2 .

Como o íon Li^+ contido na amostra $\text{Li}_{0.1}(\text{POE})_{0.5}\text{MoS}_2$ apresenta um comportamento similar ao íon presente nas amostras Li_xMoS_2 , utilizou-se o modelo

bidimensional de sítios de Van der Waals para determinar a distância entre os núcleos de ^7Li , que resultou em $3,80 \text{ \AA}$.

Energias de ativação, tempos de correlação e coeficientes de difusão

Como discutido anteriormente para as outras amostras, a modificação da largura de linha com a temperatura também traz informações sobre parâmetros dinâmicos, como o tempo de correlação, τ_c , e a energia de ativação, E_a . Ainda que a interação dipolar não seja a única interação de spin nuclear a contribuir para a largura de linha do ^7Li , estes parâmetros podem ser estimados utilizando-se a expressão BPP modificada, equações (2.7-9), onde $\Delta\nu_{\text{RR}}$ é a largura de linha em rede rígida e $\Delta\nu_r$ é a largura de linha residual no limite de altas temperaturas e $\Delta\nu(t)$ é a largura de linha medida em função da temperatura. Aplicando-se este procedimento aos dados sobre a largura de linha do ^7Li , sem desacoplamento de ^1H , para todas as amostras, em torno da temperatura de transição, encontramos uma relação exponencial entre o tempo de correlação e o inverso da temperatura, que podemos considerar como sendo um comportamento do tipo Arrhenius: $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, que permite estimar-se os valores da energia de ativação no intervalo de temperatura em torno da transição.

As energias de ativação encontradas apresentam valores usualmente encontrados para polímeros condutores iônicos através de RMN. Em particular, pode-se notar que a amostra com $y = 0,5$ apresenta a menores energia de ativação mas, no entanto, possui um tempo de correlação, τ_0 , muito longo quando comparado com as outras duas amostras. Isso ocorre porque as amostras com $y = 1$ e a não intercalada apresentam transições em temperaturas bem superiores à primeira.

Além disso, com um dado valor para a distância média entre saltos do ^7Li , d , o coeficiente de difusão pode ser estimado através da expressão $D = d^2/2n\tau$, onde n é um fator que diz qual é a dimensão do processo, sendo 2 ou 3 para processos que podem ocorrer em duas ou três dimensões, e τ é escolhido na temperatura de transição. A tabela 5.9 mostra os resultados da aplicação desta última equação, assumindo-se as distâncias médias e dimensionalidades, respectivamente, $5 \text{ \AA}$ e 3, para as amostras $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ e $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$; e $3,8 \text{ \AA}$ e 2 para o $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_{0,5}\text{MoS}_2$.

Tabela 5.9: Coeficiente de difusão para o lítio nas amostras orgânicas.

	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_{0,5}\text{MoS}_2$	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$	$(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$
E_A (eV)	0,21	0,36	0,34
τ_0 (10^{-10} s)	0,50	0,082	0,094
$\tau(T_i)$ (10^{-5} s)	6,56	17,05	7,60
D ($10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$)	5,50	2,44	5,48

Novamente, os valores dos coeficientes de difusão encontrados são similares entre si e àqueles obtidos para as amostras sem POE. Mas, no entanto, são aproximadamente uma ou duas ordens de grandeza maiores do que aqueles obtidos por relaxação galvanostática^[5] pelos mesmos motivos discutidos anteriormente.

5.2. Tempos de Relaxação Spin-rede

Utilizou-se a sequência de pulsos inversão-recuperação, descrita no capítulo 2, com ou sem desacoplamento, para realizar as medidas do tempo de relaxação longitudinal para os núcleos de ¹H e ⁷Li.

Na figura 5.9 tem-se a taxa de relaxação para o ⁷Li, 1/T₁, em função da temperatura da amostra, onde estão mostrados comparativamente os dados obtidos para todas as amostras: o polímero (POE)₈LiClO₄, os polímeros intercalados Li_{0,1}(POE)₁MoS₂ e Li_{0,1}(POE)_{0,5}MoS₂ e os seis compostos intercalados inorgânicos Li_xMoS₂ com as concentrações de lítio dadas por: x = 0,20; x = 0,22; x = 0,40; x = 0,66; x = 0,90 e x = 0,96.

Figura 5.9: Taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, para o 7Li em função da temperatura nas amostras Li_xMoS_2 (a) e (b), e nas amostras $Li_{0.1}(POE)_3MoS_2$ e $(POE)_8LiClO_4$ (c). Os dados das amostras Li_xMoS_2 com $x = 0.96, 0.66$ e 0.22 ; da amostra $Li_{0.1}(POE)_1MoS_2$ e da amostra $(POE)_8LiClO_4$ foram obtidos pelo aluno Nilson Camargo Mello.

O efeito de introduzir a cadeia polimérica na estrutura inorgânica MoS₂ é evidente a partir dos dados mostrados na figura 5.9(c), que mostra um deslocamento considerável no máximo de 1/T₁ para altas temperaturas, relativamente ao (PEO)₈LiClO₄. Sendo que o máximo de 1/T₁ ocorre para uma temperatura maior para a amostra com y = 0,5. A segunda tendência de crescimento da taxa de relaxação para a amostra Li_{0,1}(POE)_{0,5}MoS₂ está associada com a degeneração da amostra decorrente da alta temperatura atingida.

Pode-se observar também que os íons Li⁺ diretamente localizados na estrutura do dissulfeto de molibdênio apresentam máximos de 1/T₁ para temperaturas ainda mais altas, 5.4(a) e 5.4(b). Estes resultados podem indicar a existência de um movimento restrito para o íon Li⁺ na estrutura inorgânica MoS₂ mesmo na presença do POE.

As temperaturas onde ocorrem os máximos valores das taxas de relaxação, T, bem como as energias de ativação para temperaturas T < T e os tempos de correlação, τ₀, para as amostras sem POE estão apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10: Temperatura de máximo valor para 1/T₁, energia de ativação e τ₀ para as amostras inorgânicas.

x	0,96	0,90	0,66	0,40	0,22	0,20
T (°C)	117	132	140	124	>130	>125
E _A (eV)	0,21	0,21	0,17	0,16	0,38	0,67
τ ₀ (10 ⁻¹¹ s)	5,85	7,37	2,5x10 ¹	2,8x10 ¹	5,35x10 ⁻²	1,26x10 ⁻⁵

Novamente, as energias de ativação apresentam valores similares entre si para as diversas concentrações de lítio. É importante ressaltar, no entanto, que alguns fatores como a baixa concentração de lítio para algumas amostras e a faixa de temperatura alcançada, dificultaram uma perfeita caracterização da curva de 1/T₁ em função da temperatura para algumas amostras, contribuindo para resultados não muito confiáveis. Por causa deste mesmo tipo de dificuldade não foi possível obter resultados do tempo de relaxação longitudinal para a amostra com x = 0,18.

Na figura 5.10 tem-se a taxa de relaxação, $1/T_1$, para o ^1H em função da temperatura nas amostras $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ e $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$. Para a amostra com $y = 0,5$ não foi possível a realização das medidas devido à dificuldades experimentais relacionados com o equipamento e a integridade da amostra após ser aquecida a mais de 60°C . Esses dados, apresentados em conjunto com aqueles obtidos para o ^7Li , mostram que as taxas de relaxação spin-rede para ambos os núcleos atingem um máximo em temperaturas próximas para as duas amostras. Sempre ocorre, no entanto, que esse máximo para $1/T_1$ aparece em temperaturas maiores para o núcleos ^1H . Segundo o modelo BPP, a temperatura onde ocorre o mínimo do tempo de relaxação spin-rede é dada por $T^* = -E_A/[k \cdot \ln(\omega_0 \tau_0)]$. Supondo-se que as energias de ativação e os tempos de correlação são similares para os dois núcleos, e levando-se em conta que a frequência de ressonância do ^1H é cerca de 2,6 vezes maior que a do ^7Li , este resultado é esperado.

Figura 5.10: Comparação das taxas de relaxação para os núcleos ^7Li e ^1H para as amostras $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ e $\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_1\text{MoS}_2$. Estes dados foram obtidos pelo aluno Nilson Camargo Mello.

As temperaturas para os valores dos máximos das taxas de relaxação, T^* , estão apresentadas na tabela 5.11. onde também são mostrados os valores obtidos para a energia de ativação para temperaturas $T < T^*$ e $T > T^*$ além dos tempos de correlação, τ_0 , para as amostras que contêm POE.

Os valores obtidos para a energia de ativação apresentam-se na faixa esperada também nestes compostos, tanto para o ^7Li quanto para o ^1H . Devido aos baixos valores para T' as curvas puderam ser melhor caracterizadas, permitindo cálculos para a energia de ativação tanto em temperaturas altas (acima de T') como em temperaturas baixas (abaixo de T').

Tabela 5.11: Temperatura de máximo valor para $1/T_1$, energia de ativação e τ_0 para as amostras com POE.

	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_{0,9}\text{MoS}_2$	$\text{Li}_{0,1}(\text{POE})_x\text{MoS}_2$		$(\text{POE})\text{LiCrO}_4$	
	(^7Li)	(^7Li)	(^1H)	(^7Li)	(^1H)
T (°C)	92	67	72	29	34
E_A (eV)	0,26 b [#]	0,22 b	0,16 b	0,23 b	0,30 b
	—	—	0,17 a	0,25 a	0,27 a
τ_0 (10^{-12}s)	7,8	$1,7 \times 10^1$	$1,2 \times 10^2$	3,0	0,6

[#] os subíndices b e a referem-se à baixas, $T < T'$, e à altas temperaturas, $T > T'$, respectivamente.

Coefficientes de difusão

Em princípio, o coeficiente de difusão dado pela equação (2.10) pode ser calculado em qualquer temperatura que esteja ligada a um processo de ativação dos movimentos flutuantes dos núcleos, posto que τ depende da temperatura. Desta forma, utilizando-se as temperaturas onde foram encontradas as energias de ativação da tabela 5.6, denominadas de T' , pode-se a partir da equação de Arrhenius chegar aos valores de $\tau(T')$. Contando-se ainda com o parâmetro de dimensionalidade do movimento, d , pode-se chegar aos valores para o coeficiente de difusão dos núcleos ^7Li e ^1H nestas amostras.

Estes resultados, incluindo todos os parâmetros utilizados para esse cálculo, estão na tabela 5.12. Para todas as amostras desta tabela utilizou-se uma distância entre sítios igual a $3,16\text{\AA}$ e um coeficiente de dimensionalidade igual a 2.

Estes resultados mostram que os coeficientes de difusão são da mesma ordem de grandeza para qualquer concentração de lítio no MoS_2 .

Tabela 5.12: Coeficiente de difusão para as amostras inorgânicas.

x	0,96	0,90	0,66	0,40	0,22	0,20
T' (°C)	72	87	97	107	107	112
$\tau(T')$ (10 ⁻⁸ s)	10,88	13,56	7,18	5,93	9,74	18,93
D (10 ⁻⁹ cm ² /s)	3,6	3,9	4,8	6,7	4,3	3,4

Através do mesmo raciocínio pode-se obter coeficientes de difusão para os compostos com POE. Neste caso existe a possibilidade de fazê-lo para temperaturas antes e depois do máximo da taxa de relaxação. Além disso deve-se utilizar os valores da distância entre os sítios, que o ⁷Li ou o ¹H podem ocupar, como iguais aqueles obtidos nos modelos discutidos anteriormente; tabela 5.13.

Tabela 5.13: Coeficiente de difusão para o ⁷Li para as amostras com POE.

	Li _{0,9} (POE) _{0,1} MoS ₂	Li _{0,4} (POE) _{0,6} MoS ₂	(POE) _{0,5} LiClO ₄
T' (°C)	58 b [#] —	42 b —	0 b 63 a
$\tau(T')$ (10 ⁻⁸ s)	7,1 b —	5,6 b —	5,3 b 1,7 a
d (Å)	3,8 (2d)	5,0 (3d)	5,0 (3d)
D (10 ⁻⁹ cm ² /s)	5,1 b —	7,4 b —	7,9 b 24,7 a

[#] os subíndices b e a referem-se à baixas e à altas temperaturas, respectivamente.

Os coeficientes de difusão encontrados para o ⁷Li nas tabelas 5.12 e 5.13 apresentam-se com magnitudes semelhantes entre si. No entanto, estão três ordens de grandeza acima daqueles obtidos por relaxação galvanostática^[5]. Portanto, novamente faz-se evidente a diferença entre as técnicas utilizadas para se obter D .

Para amostra $\text{Li}_{0,90}\text{MoS}_2$, pode-se adquirir os valores para a taxa de relaxação longitudinal até uma temperatura igual a 400°C apresentando um conjunto de dados que estão mostrados na figura 5.11.

Figura 5.11: Taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, para o ^7Li , em função da temperatura na amostra $\text{Li}_{0,90}\text{MoS}_2$.

O comportamento da taxa de relaxação transversal em função da temperatura assemelha-se àquele descrito pelo modelo BPP para o caso bidimensional. Como visto no capítulo 2 para movimentos restritos a um plano o modelo teórico prevê inclinações distintas para altas e baixas temperaturas. Essa mudança de comportamento fica evidente quando compara-se a figura 5.11 com a simetria observada na curva do composto $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ que não está sob intercalação.

Como este tipo de material não tem razão para se deteriorar nas altas temperaturas atingidas, presume-se que esse seja mais um indício da bidimensionalidade do composto intercalado. Medidas similares para os outros materiais não foram efetuadas porque a sonda de altas temperaturas perdeu sua sensibilidade devido à oxidação da bobina de recepção e excitação, como discutido no capítulo 4.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mello, N. C.: Estudo de Polímeros e Compostos Híbridos Orgânico-Inorgânicos condutores iônicos utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN; **tese de doutorado, FFI-IFSC-USP (1998).**
- [2] Souza, P. H.: A Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN aplicada ao Estudo de Compostos Híbridos Sílica-Polipropilenoglicol-LiClO₄ Condutores Iônicos e do Polímero Condutor Eletrônico Poliparafenileno dopado com FeCl₃; **tese de doutorado, FFI-IFSC-USP (1998).**
- [3] Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.: Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach; **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Massachusetts (1981).**
- [4] Julien, C.; Sekine, T.; Balkanski, M.: Lattice dynamics of Lithium intercalated MoS₂; **Solid State Ionics 48 (1991) 225-229.**
- [5] Gonzáles, G.; Santa Ana, M. A.; Benavente, E.; Donoso, J. P.; Bonagamba, T.J.; Mello, N.C.; Panepucci, H.: Electrical Conductivity and lithium diffusion in molybdenum disulfide intercalated with poly(ethylene oxide); **Solid State Ionics 85 (1996) 225-230.**
- [6] Prigge, C.; Müller-Warmuth, W.: NMR Studies of Lithium Intercalated in the Host Compounds 1T-TiS₂, c-TiS₂ and VSe₂; **Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 189, S. (1995) 153-168.**
- [7] Gorecki, W.; Jeannin, M.; Belorizky, E.; Roux, C.; Armand, M.: Physical Properties of Solid Polymer Electrolyte PEO(LiTFSI) complexes; **J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995) 6823-6832.**
- [8] Gray, F. M.: Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications; **VCH Publishers, INC; New York (1991).**

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho conseguiu-se realizar um estudo detalhado dos compostos intercalados de molibdênio por RMN com a proposição de alguns modelos para explicar as linhas de ressonância observadas. Portanto o objetivo inicial foi plenamente alcançado.

De uma maneira geral todos os resultados obtidos estão de acordo com aqueles adquiridos para compostos similares largamente estudados por RMN, tal como o Li_xTiS_2 .

Um aspecto interessante deste trabalho foi que ele envolveu o desenvolvimento de uma nova sonda e de um novo sistema de controle de temperatura para aumentar o intervalo de temperaturas permitido para realizar-se as medidas. Apesar disso, não foi possível fazer um estudo completo da dimensionalidade do movimento do Li^+ nestes compostos devido a deterioração da bobina de excitação e detecção.

Pode-se ressaltar que devido ao baixo campo magnético estático utilizado, 2T, não foi possível fazer uma análise mais profunda sobre a contribuição do deslocamento químico, isotrópico e anisotrópico, em função da concentração de lítio no MoS_2 . Uma complementação interessante para este trabalho é realizar o estudo do Li_xMoS_2 em campos magnéticos diferentes para identificar a contribuição do deslocamento químico já que este é proporcional ao campo magnético estático. Além disso, com este tipo de análise será possível descobrir a contribuição da interação quadrupolar para a largura da linha de ressonância, posto que esta é inversamente proporcional a $\vec{B}_0$.

Também como uma perspectiva para enriquecer os resultados obtidos está a utilização da técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico por volta de 10kHz em um campo magnético estático mais alto para se observar o comportamento do deslocamento químico isotrópico em função de x .