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

**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.**

PAULO HENRIQUE DE SOUZA

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos - USP para a obtenção do título
de Doutor em Ciências "Física Aplicada".

ORIENTADOR: TITO JOSÉ BONAGAMBA

USP/IFSC/SBI

8-2-001281

São Carlos - SP

1998

IFSC-USP

SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Souza, Paulo Henrique de

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./Paulo Henrique de Souza - São Carlos, 1998.

163p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN). 2. Relaxação Magnética. 3. Polímeros Condutores. 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 TESE DE DOUTORADO DE PAULO
HENRIQUE DE SOUZA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27 DE FEVEREIRO DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba/IFSC-USP

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior/IFSC-USP

Prof. Dr. Claudio José Magon/IFSC-USP

Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli/UNESP-ARARAQUARA

Prof. Dr. Karim Dahmouche/UNESP-ARARAQUARA

"Nunca achei que Deus deixasse de me responder. Mais perto de mim o tenho encontrado quanto mais escuro parecia o horizonte, nos tormentos dos meus cárceres, quando a jornada da minha vida não era nada bonançosa. Não me recordo de um só momento da minha vida em que me sentisse abandonado por Deus."

Mahatma Gandhi

Dedico este trabalho à
Marta, ao Gabriel e ao Felipe.

AGRADECIMENTOS

Sempre a Deus...

Ao meu orientador Tito José Bonagamba pelo exemplo de dedicação durante todos os dias de nossa convivência, e por todas as discussões que fizeram de mim alguém melhor.

Aos professores do Grupo de Ressonância: Panepucci, Cláudio Magon, Cristina Terrile, Donoso, Goiano e Renê pelo apoio durante todos estes anos.

Aos integrantes do grupo: Odir, Edson, Joãozinho, Leila, Carlinhos, Mateus por aquela “mãozinha” nos momentos de apuros e pela amizade.

Aos colegas (e ex-colegas) de grupo: Giotto, Nilson, Ednalva, Eduardo, Jair, Alberto Wolfenson, Ana Carolina, Maria do Rosário, Fábio, Marquinho, Alessandro por todas as discussões e o ambiente amigo durante todo o trabalho.

Ao José Fernando(síntese-PPP), Mauro(IV), Héber(Abs. Atômica), Dahmouche(condutividade-PPP e ormolitas), Maurício(síntese-ormolitas), Geraldo (DSC) pelas discussões e o suporte nos experimentos para análise das amostras.

À Profª. Ana Plepis por sua disposição nas medidas e discussões sobre DSC.

Ao Rodrigo e ao Prof. Roberto Faria pelas discussões e as medidas de condutividade nas ormolitas.

Ao Ruberley e ao Prof. Cláudio Magon pelas discussões e as medidas de susceptibilidade no PPP.

Aos técnicos desta instituição das diversas áreas: Biblioteca(Ana, Sibely, Mara, Neusa...), Criogênia(Celso e Aldimar), Seção de alunos(Wladeres...), Gráfica (Ítalo...) entre outras, por todo apoio e dedicação recebido durante estes anos.

Aos professores desta instituição pela dedicação ao trabalho contribuindo para minha formação.

Aos amigos goianos (ou quase goianos): Salviano, Ruberley, Sérgio, Márcio, João Vitor, Jesiel, Roberto, companheiros de caminhada (e amigos nas horas incertas) que dentre as coisas mais debatidas e ensinadas a menos intensa foi a Física.

À Escola Técnica Federal de Goiás pelo carinho recebido nestes últimos anos.

Aos professores da UFG e a turma de 1986-1989 responsáveis pelos meus primeiros passos e aos quais sempre lembro com carinho. E em especial ao Prof.

Antônio Newton e a amiga Sandra pelo incentivo e confiança, o que foi fundamental para minha carreira.

À família Bonagamba: Jane, Vitória, Júlia e Tito pela convivência, a amizade e o carinho.

À minha nova família Parmilon, Silvia, Rose, Fábio, Fernando, pelo apoio e carinho.

Ao primo Díbio que compartilhando seus ideais me fez sonhar buscando meu caminho e, assim, ir mais longe.

Ao meu tio e família: Valdivino, Francisca, Juliana, Marco Aurélio e Murilo pelo apoio e carinho.

Aos meus irmãos e suas famílias pelo apoio, carinho e a torcida que sem dúvida me trouxeram força durante todos estes anos.

À minha avó Dade e aos meus pais Geraldo e Lina pela confiança ilimitada que têm em mim, fazendo-me sentir um vencedor, o que é fundamental num mundo onde não há lugar para “fracassos”.

À minha esposa e filhos: Marta, Gabriel e Felipe, extensão de mim que viveram e sentiram todos as aflições e alegrias durante este trabalho, sempre me apoiando e acreditando.

Esta é uma das páginas mais gratificantes e ao mesmo tempo ingratas de um trabalho, pois quem é citado talvez não entenda que a gratidão se estenda por muito mais do que algumas palavras. Mas há também pessoas que não foram citadas, e no entanto deixaram ensinamentos que fazem parte de mim e serão estendidos, mas que nesse período tumultuado ficaram adormecidos na mente, por um motivo ou outro. Por isso, quero deixar uma mensagem a todos, pois a tenho percebido constantemente em minha vida:

“As pessoas que passam por nossa vida não vão só nem nos deixam só, sempre levam um pouco de nós e deixam um pouco de si mesmas.”

Autor desconhecido

SUMÁRIO

Introdução.....	1
Capítulo I - Ressonância Magnética Nuclear e Interações de Spin Nuclear.....	6
1.1 - Introdução	6
1.2 - RMN - Princípios Básicos	6
1.3 - Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN.....	12
1.3.1- Interação de Deslocamento químico	13
1.3.2- Interação Dipolar Magnética	16
1.3.3- Interação Quadrupolar Elétrica.....	20
1.4 - Hamiltoniana Generalizada.....	22
Referências Bibliográficas do Capítulo I	28
 Capítulo II - Técnicas de Alta Resolução em Sólidos.....	 29
2.1 - Técnicas de Alta Resolução em Sólidos	30
2.1.1 - Desacoplamento Heteronuclear	30
2.1.2 - Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico ..	31
Referências Bibliográficas do Capítulo II.....	36
 Capítulo III - Relaxação de Spin Nuclear	 37
3.1 - Relaxação de Spin.....	37
3.2 - Absorção de Energia do Campo Magnético Oscilante	38
3.3 - Relaxação Spin-Rede	40
3.4 - Origem da Relaxação Magnética Nuclear	42
3.5 - Função Densidade Espectral	43
3.6 - Mecanismos de Relaxação Nuclear	47
3.6.1 - Relaxação Dipolo-Dipolo	47
3.6.2 - Relaxação por Anisotropia de Deslocamento Químico .	50
3.6.3 - Relaxação Quadrupolar.....	51
3.6.4 - Relaxação em Sistemas Paramagnéticos	52
3.6.5 - Tempo de Correlação e Energia de Ativação	53
Referências Bibliográficas do Capítulo III	55

Capítulo IV - Polímeros Condutores	56
4.1 - Introdução	56
4.2 - ORMOLITAS	57
4.2.1 - Polímeros Condutores Iônicos.....	57
4.2.2 - Materiais Híbridos Organicos-Inorgânicos.....	59
4.2.3 - Condutividade Iônica.....	60
4.3 - Polímeros Condutores Eletrônicos.....	62
4.3.1 - Polímeros Conjugados	62
4.3.2 - Condutividade em Poliacetileno	64
4.3.3 - Condutividade em Poliparafenileno	67
Referências Bibliográficas do Capítulo IV	70
 Capítulo V - Procedimento Experimental	 72
5.1 - Síntese das ORMOLITAS (Sílica-PPG-LiClO ₄)	72
5.2 - Síntese do POLIPARAFENILENO dopado com FeCl ₃	73
5.3 - O Espectrômetro de RMN	76
5.3.1 - Magneto	77
5.3.2 - A Sonda de RMN.....	77
5.3.3 - Sintetizadores.....	80
5.3.4 - Gerador de Eventos, Digitalizador e “Averager”	80
5.3.5 - Transmissores	80
5.3.6 - Receptor	81
5.4 - Controlador de Temperatura	82
5.5 - O Experimento de RMN	84
5.5.1 - RMN de ⁷ Li - ORMOLITAS	84
5.5.2 - RMN de ¹³ C - ORMOLITAS.....	87
5.5.3 - RMN de ¹³ C - POLIPARAFENILENO	87
Referências Bibliográficas do Capítulo V.....	90

Capítulo VI - Resultados e Discussões - ORMOLITAS	91
6.1 - Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)	91
6.2 - Condutividade Elétrica	93
6.3 - Ressonância Magnética Nuclear	98
6.3.1 - Os Espectros de RMN em Função da Temperatura.....	98
6.3.1.1 - Espectro Quadrupolar Elétrico	99
6.3.1.2 - Largura de Linha para o Núcleo ^7Li	103
6.3.1.3 - Largura de Linha para o Núcleo ^{13}C	111
6.3.1.4 - Energia de Ativação e Tempos de Correlação	116
6.3.2 - Relaxação Spin-Rede.....	118
6.3.3 - Correlação entre os Resultados de RMN, DSC e Condutividade DC.....	121
Referências Bibliográficas do Capítulo VI	124
 Capítulo VII - Resultados e Discussões - POLIPARAFENILENO	125
7.1 - Quantificação de Ferro por Absorção Atômica	125
7.2 - Espectroscopia no Infravermelho	127
7.3 - Susceptibilidade Magnética	130
7.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	134
7.5 - Condutividade Elétrica	139
7.6 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	142
7.6.1 - Efeito da Concentração de Ferro sobre os Espectros...	145
7.6.2 - Efeito da Temperatura sobre os Espectros do ^{13}C	149
7.6.3 - Tempo de Relaxação Spin-Rede em Função da Concentração de Ferro.....	152
7.7 - Comparação entre as medidas de Condutividade Elétrica, Susceptibilidade Magnética, RPE e RMN.....	155
Referências Bibliográficas do Capítulo VII.....	158
Conclusões e Perspectivas	160

RESUMO

Neste trabalho estudamos duas classes diferentes de materiais condutores através de várias técnicas: o polímero condutor eletrônico Poliparafenileno (PPP) dopado com FeCl_3 , e os compostos condutores iônicos orgânico-inorgânico complexados com LiClO_4 , chamados ormolitas.

Um estudo comparativo de PPP dopado com FeCl_3 por RMN de Alta Resolução em Sólidos de ^{13}C , Ressonância Paramagnética Eletrônica, Susceptibilidade Magnética e Condutividade Elétrica foi realizado em função da concentração de Fe e da temperatura. Observou-se uma forte influência do íon paramagnético Fe^{3+} na largura de linha e nos tempos de relaxação spin-rede medidos por RMN de alta resolução através do ^{13}C . Os resultados obtidos pelos diferentes métodos estão correlacionados e podem ser explicados pelo modelo polaron-bipolaron.

Duas famílias de ormolitas, foram preparadas pelo processo sol-gel. Um estudo comparativo destes compostos por RMN de alta resolução multinuclear, Calorimetria Diferencial (DSC) e Condutividade Elétrica foi feito em função da concentração de lítio, do comprimento da cadeia polimérica, da razão polímero-sílica e da temperatura. Através das medidas de largura de linha dos espectros de RMN em função da temperatura, para os núcleos de ^7Li e ^{13}C , podemos observar uma forte correlação entre RMN, DSC e Condutividade Elétrica. Estes resultados confirmam que a condutividade iônica do lítio é governada pela mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica, sendo esta responsável pela modulação das barreiras eletrostáticas nos sítios do íon Li^+ .

ABSTRACT

In this work we investigated two different classes of conducting materials using several techniques: the electronic conducting polymer FeCl_3 -doped Polyparaphenylene (PPP) and the ionic conducting LiClO_4 -complexed organic-inorganic nanocomposites called ormolytes.

A comparative study of the FeCl_3 doped polyparaphenylene (PPP) by the ^{13}C High-Resolution Solid-State NMR, Electron Paramagnetic Resonance (ESR), Magnetic Susceptibility, and electrical conductivity was made as a function of the iron concentration and the temperature. It is observed that a clear correlation among the results obtained from different methods takes place as a function of iron doping and temperature, which can be explained by polaron-bipolaron model and the presence of the paramagnetic ion Fe^{3+} .

Two families of hybrid organic-inorganic composites exhibiting ionic conduction properties, so called ORMOLYTES, have been prepared by the sol-gel process. A comparative study of these composites by the multinuclear High-Resolution Solid-State NMR, Differential Scanning Calorimetry (DSC), and electrical conductivity was made as a function of the lithium concentration, polymer chain length, polymer to silica ratio and the temperature. It was observe a strong correlation between NMR, DSC and electrical conductivity and this result corroborate the fact that the Li^+ ionic conductivity is governed by the polymer chain mobility.

INTRODUÇÃO

Polímeros, cada vez mais, têm um papel fundamental na vida moderna, tanto que a produção mundial de polímeros sintéticos, como plásticos, borracha, etc., chega a exceder a produção conjunta de todos os outros materiais manufaturados, empregando milhões de pessoas e envolvendo bilhões de dólares.

O primeiro estudo de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em um polímero sintético foi publicado em 1958, discutindo o espectro de ^1H para o poliestireno. Posteriormente, com o avanço da técnica de RMN foi possível investigar vários outros núcleos (como por exemplo ^{13}C), além da aplicação das técnicas de alta resolução em sólidos, melhorando a qualidade da informação obtida, e fazendo de RMN uma técnica bastante adequada e utilizada no estudo destes materiais.

No Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) podemos realizar experimentos utilizando as técnicas de alta resolução em sólidos tais como: transferência de polarização nuclear, desacoplamento heteronuclear e rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Podemos também efetuar experimentos convencionais de RMN, tais como: estudos de forma de linha e medidas dos tempos de relaxação T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$. Todos estes experimentos podem ser realizados em função da temperatura para, praticamente, qualquer núcleo atômico com momento angular não nulo. Estes estudos nos permitem investigar tanto aspectos estruturais como dinâmicos para os núcleos em questão.

Polímeros sempre foram bons exemplos de materiais isolantes, somente nas últimas décadas este panorama vem sendo alterado. Isto se deve a descoberta de que algumas matrizes poliméricas complexadas com sais, de metais alcalinos, apresentam condutividade iônica, ou a polímeros conjugados que após um processo de dopagem adquirem condutividade eletrônica. Atualmente, polímeros condutores tanto eletrônicos como iônicos, têm despertado bastante interesse por seu potencial em aplicações tecnológicas, podendo combinar as propriedades mecânicas de polímeros com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos, figura 1.

Os polímeros condutores eletrônicos são, em potencial, os polímeros conjugados, os quais possuem ligações simples e duplas alternadas. Estes materiais possuem a facilidade em serem oxidados ou reduzidos, por meio de agentes dopantes que doam ou aceitam elétrons apresentando um aumento na condutividade elétrica podendo atingir até mesmo níveis metálicos. O aumento da condutividade nestes polímeros é explicado por defeitos na cadeia polimérica chamados polarons ou bipolarons.

Já os polímeros condutores iônicos 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 dissocia-se na presença do polímero, ou ambos podem ser misturados na presença de um solvente adequado (acetonitrila, acetona, tetrahydrofurano, 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 a uma condutividade iônica.

As características elétricas e mecânicas destes compostos dependem de vários parâmetros, sendo importante destacar que sua condutividade está vinculada ao domínio amorfo nestes polímeros, que em geral, possuem fases amorfas e cristalinas. Como as propriedades mecânicas também estão correlacionadas com as fases amorfas e cristalinas, vários polímeros condutores apresentam características mecânicas que limitam sua aplicação prática. Várias soluções estão sendo propostas para esta limitação, dentre elas a confecção de materiais híbridos orgânico-inorgânico denominados *ORMOLYTES* (“Organically Modified Electrolytes”) os quais trataremos no nosso texto como ORMOLITAS.

Na figura 1 podemos observar os valores típicos para as condutividades, onde estão esquematizados os valores típicos para o PPP e o PPG.

Figura 1 - Condutividades aproximadas de vários materiais orgânicos PPP (poliparafenileno), PA (poliacetileno) dopado com AsF_5 , PPG (polipropileno glicol) dopado LiClO_4 , Nylon e Teflon, além dos materiais inorgânicos cobre, germânio dopado e silício.

Este trabalho foi iniciado com o estudo do polímero condutor eletrônico “PolyParaPhenylene” (PPP), sintetizado no IQSC-USP pelo químico José Fernando. O PPP foi utilizado pelo Prof. Dr. Tito José Bonagamba, na sua tese de doutorado, no projeto de construção do equipamento de RMN, em uma aplicação da técnica de “Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear”, onde fundamentalmente é observado um grande aumento na largura de linha do sinal de RMN. Suas medidas também serviram de suporte na dissertação de mestrado de Braz Bello Junior “Síntese, Dopagem, Propriedades Elétricas e Caracterização do Poli(parafenileno) (PPP)”, onde é discutido a síntese, as propriedades elétricas DC em função da temperatura, além da caracterização através das técnicas de: Infravermelho, difração de Raios-X, Espalhamento à baixo ângulo, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Espectroscopia de alta resolução de ^{13}C por RMN.

Já com o domínio da técnica de síntese e dopagem do PPP, obtido pelo aluno Braz Bello Jr. e o Prof. Milton S. de Campos, o aluno Marcus V. Giotto e o Prof. Tito J. Bonagamba desenvolveram a dissertação “Caracterização do PPP dopado com FeCl_3 , utilizando Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear”, nesta dissertação além da síntese e dopagem de novas amostras foram utilizadas as técnicas de: RPE, Efeito Mössbauer, Infravermelho, Absorção Atômica, Condutividade DC e RMN. Através de seus resultados, concluiu-se que

acima de 2,5% de Fe^{3+} (na massa total $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$) os defeitos induzidos pelo dopante, chamados bipolarons, estão superpostos e grandes alterações nas nuvens eletrônicas em torno dos núcleos de ^{13}C ocorrem, produzindo mudanças nas larguras de linha devido a uma dispersão nos valores dos deslocamentos químicos isotrópicos.

No nosso trabalho, além de novas sínteses, procuramos comparar as amostras obtidas com outras (já citadas ou da literatura) utilizando as técnicas de Infravermelho, Absorção Atômica, Susceptibilidade AC, RPE, Condutividade AC e RMN. No estudo do PPP através da técnica de Alta Resolução em Sólidos por RMN procuramos enfatizar nosso estudo na medida do tempo de relaxação Spin-Rede (T_1) e verificar sua influência sobre o alargamento de linha provocado pelo dopante FeCl_3 .

É importante ressaltar que a baixa intensidade do sinal de ^{13}C e os longos tempos de relaxação no PPP, principalmente para amostras pouco dopadas, deixam as medidas de largura de linha e do tempo de relaxação spin-rede por RMN longas e dispendiosas, sendo necessários um grande número de médias (15000 para medida da largura de linha) e o longo tempo de espera, $5 \cdot T_1$, entre os pulsos de radiofrequência, com 3000 médias para cada ponto de uma tabela de 18 pontos medidos pela técnica de excitação do sistema de spins chamada inversão-recuperação.

Com o interesse do nosso laboratório em materiais híbridos orgânico-inorgânico iniciamos também o estudo dos híbridos “*PolyPropyleneGlycol*(PPG)- Sílica” complexados com o sal LiClO_4 , a qual denominaremos Ormolitas, em cooperação com o Dr. Karim Dahmouche e o pesquisador Dr. Patrick Judeinstein da Universidade de Paris no convênio Brasil-França (COFECUB).

Nestes materiais foram exploradas a versatilidade do nosso equipamento, na investigação dos distintos núcleos ^7Li e ^{13}C , com e sem desacoplamento com os núcleos ^1H , em função da temperatura. Nas ormolitas as técnicas de Condutividade Elétrica e Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) também foram empregadas e um estudo comparativo foi realizado entre estas e as medidas de largura de linha obtidas por RMN tanto para o núcleo ^7Li como para ^{13}C .

Assim, neste trabalho descrevemos no capítulo 1, de forma geral e introdutória, os conceitos básicos de RMN e as principais interações de spin nuclear,

em um contexto de espectroscopia de alta resolução em sólidos para RMN. No capítulo 2 abordamos as técnicas de alta resolução em sólidos por RMN. No capítulo 3 procuramos dar um maior rigor no tratamento do processo de relaxação spin-rede, discutindo a importância de cada interação no processo, além da influência de íons paramagnéticos. No capítulo 4 apresentamos os sistemas poliméricos investigados. No capítulo 5 apresentamos o espectrômetro utilizado bem como a metodologia empregada no estudo das amostras. No capítulo 6 discutimos todos os resultados experimentais obtidos para as ormolitas, silica-polipropilenoglycol-LiClO₄, comparando as informações obtidas pelas diferentes técnicas. No capítulo 7 discutiremos o condutor eletrônico Poliparafenileno analisando os resultados obtidos por todas as técnicas empregadas.

Finalmente, é bom lembrar que devido à aplicação de várias técnicas empregadas no estudo dos polímeros condutores, tanto iônicos como eletrônicos, foi necessária a colaboração de outros pesquisadores e técnicos como: o químico José Fernando do Nascimento na síntese do PPP, o químico Mauro Roberto Fernandes nas medidas de Infravermelho do PPP, o mestrando Héber Garcia Ferreira nas medidas de Absorção Atômica do PPP, o doutorando Ruberley Rodrigues de Souza e o Prof. Dr. Cláudio José Magon nas medidas de Susceptibilidade Magnética do PPP, o Dr. Karim Dahmouche nas medidas de Condutividade Elétrica do PPP, o doutorando Maurício L. Simões e o Dr. Karim Dahmouche na síntese das ormolitas, o técnico Geraldo M. Frigo nas medidas de DSC das ormolitas, o mestrando Rodrigo F. Bianchi e o Prof. Dr. Roberto M. Faria nas medidas de Condutividade Elétrica das ormolitas.

CAPÍTULO I

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

E AS INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR.

1.1 - INTRODUÇÃO

O fenômeno de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), observado pela primeira vez em 1946^[1,2], tem se tornado uma ferramenta de grande importância não só no universo da Física, mas também em outras áreas científicas, como por exemplo, na Química, Medicina e Biologia.

A grande vantagem de RMN é permitir, dentro de uma variedade de espécies nucleares que contribuem para a susceptibilidade magnética total na amostra, a observação daqueles núcleos de interesse particular, mesmo que este possua um pequeno valor para sua susceptibilidade em relação a susceptibilidade magnética total. Além disso, as informações obtidas por RMN pode nos revelar tanto aspectos estruturais (fase, orientação, conformação, etc.) como dinâmicos (mecanismos de relaxação, frequências de correlação, etc.).

Iniciaremos este capítulo obtendo informações básicas sobre a técnica de Ressonância Magnética Nuclear, sendo que a preocupação aqui não é ser completo (para este fim recomendamos as referências^[3,4,5]), mas sim transmitir as idéias fundamentais para o entendimento da técnica de RMN aplicada à polímeros.

1.2 - RMN - PRINCÍPIOS BÁSICOS

Para se obter espectros de RMN precisamos de uma amostra que possua núcleos com momento angular total (I), veja tabela I.1. Qualquer experimento de RMN requer também um campo magnético forte, uniforme e estável, bem como um equipamento eletrônico para gerar a radiofrequência (RF) apropriada que estimulará o núcleo e pré-amplificadores de baixa figura de ruído para medir a resposta nuclear.

Na tabela I.1 temos os valores de spin e a abundância natural para alguns núcleos, onde o sobrescrito à esquerda do núcleo indica o seu número de massa (A), que é expresso pela soma entre o número de prótons (Z) e o número de nêutrons (N) do átomo: $A = Z + N$.

Tabela I.1 - Alguns núcleos em RMN e seus respectivos spins e abundância natural.

Núcleo	spin (I)	Abundância Natural (%)
¹ H	½	99,98
¹² C	0	~98,8
¹³ C	½	1,108
⁷ Li	3/2	92,58
¹⁶ O	0	~99,9
¹⁷ O	5/2	0,037

Na presença de um campo magnético, os vários estados de spin nuclear adquirem energias diferentes. Se considerarmos um campo magnético homogêneo e estático aplicado a um núcleo de $I=1/2$, tem-se para a energia E, ou a equivalente Hamiltoniana do sistema, correspondente à interação entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_o$:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o$$

(1.1)

onde o eixo z é escolhido como sendo a direção do campo magnético estático aplicado, sistema de eixos do laboratório, SLAB, e a componente $\vec{\mu}_z = \gamma \vec{I}_z$ representa o operador quântico correspondente, figura 1.1.

Figura 1.1 - Autovalores da energia de um núcleo ($\gamma>0$) com momento magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético $\vec{B}$.

Para ocorrer transições entre os níveis de energia devemos satisfazer a condição:

$$\hbar\omega_o = \Delta E, \text{ onde } \omega_o = \gamma B_o \quad (1.2)$$

Esta é a relação entre o campo de indução magnética B_o e a frequência das radiações eletromagnéticas capazes de estimular as transições entre os estados de spin consecutivos para os núcleos de relação giromagnética γ , onde γB_o é chamado frequência de Larmor.

Após a aplicação do campo externo na amostra, que contém um grande número de núcleos distribuídos nos diferentes estados de spin e considerando um sistema cujos núcleos possuem spin $1/2$, podemos determinar a população desses estados de spin através da lei de distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(\Delta E / kT) \quad (1.3)$$

onde N_+ e N_- são as populações dos níveis com spins $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $\Delta E = E_- - E_+$. Através da expressão acima observamos que haverá um pequeno excesso de núcleos com spins no estado inferior, o que permite a absorção de energia quando $\omega_o = \gamma B_o$, figura 1.2.

Figura 1.2 - Magnetização resultante ao longo do campo magnético $\vec{B}$ (a) momento magnético, $\vec{\mu}_i$; (b) magnetização resultante, $\vec{M}_0$.

Na realização de um experimento de RMN torna-se necessário retirar a magnetização de seu estado de equilíbrio $\vec{M}_o$. Com isto, devemos aplicar uma perturbação ao sistema de spins que satisfaça a Regra de Ouro de Fermi, a qual define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia:

$$P_{mm} \propto \left| \langle m | \mathbf{H}_{RF}(t) | n \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_o). \quad (1.4)$$

Para que a probabilidade de transição seja diferente de zero, a perturbação deve obedecer duas condições. A primeira é que devemos aplicar um segundo campo magnético, $\vec{B}_1$, perpendicular ao campo magnético estático já aplicado, garantindo que o elemento de matriz do operador $\mathbf{H}_{RF}(t) = -\gamma \mathbf{I}_x (2B_1 \cos \omega t)$ seja diferente de zero, $\Delta m = \pm 1$. A segunda é que sua atuação forneça ao sistema uma energia igual a $\Delta E = \hbar \gamma B_o$, ou que este segundo campo magnético oscile no plano transversal com uma frequência igual a frequência de Larmor, $\omega_o = \gamma B_o$.

Teremos então que, na presença de um campo rotativo $\vec{B}_1$ com velocidade angular $\vec{\omega}_o$, a interação entre $\vec{B}_1$ e os momentos magnéticos $\vec{\mu}$ altera a distribuição nos estados de spin, o que significa deslocar a magnetização em relação a direção z de um ângulo θ num plano perpendicular a $\vec{B}_1$. Este desvio da $\vec{M}$ e sua precessão em torno da direção z determina o aparecimento de uma magnetização no plano xy, com componentes M_x e M_y .

Em um experimento pulsado de RMN aplicamos um pulso de radiofrequência durante um intervalo de tempo t_p . Após este pulso a magnetização $\vec{M}$ terá uma inclinação θ em relação a direção de $\vec{M}_o$, dizemos então que foi aplicado um pulso θ de RF. Assim, um experimento típico de RMN pulsado consiste na aplicação de um pulso $\pi/2$ de RF a um sistema de núcleos colocado num campo magnético estático $\vec{B}_o$ e a detecção do sinal, resposta dos spins nucleares, é feita através da mesma bobina que produz $\vec{B}_1$. O sinal produzido é induzido pelas componentes transversais da magnetização, as quais oscilam com frequência ω_o devido a precessão do vetor $\vec{M}$ em torno da direção z e, como este sinal diminui com o tempo, é chamado FID (Free Induction Decay). O espectro de RMN é usualmente representado através da Transformada de Fourier (TF) do FID, que consiste em graficar a intensidade do sinal, proporcional a magnetização líquida, em função da frequência.

A figura 1.3 mostra que após um pulso $\pi/2$ temos a magnetização no plano transversal, a componente longitudinal z é nula e a componente transversal é

igual à magnetização de equilíbrio. Se não houvesse mecanismos para o sistema de spins retornar ao equilíbrio a magnetização permaneceria precessionando em torno de $\vec{B}_0$, e o sinal induzido na bobina teria uma forma senoidal. Para o sistema de spins retornar ao equilíbrio deve ocorrer dois processos distintos e simultâneos de relaxação.

Figura 1.3 - (a) A precessão da magnetização nuclear induz uma voltagem oscilatória em uma bobina ao redor da amostra, (b) voltagem oscilatória e (c) Transformada de Fourier.^[7]

Para uma amostra real, como por exemplo uma gota de água que contém em torno de 10^{21} núcleos atômicos, não existe somente uma frequência de Larmor para spins da mesma espécie. Isto ocorre devido à variação de campo magnético ao longo da amostra, decorrente ou dos campos magnéticos produzidos pelos próprios momentos magnéticos dos núcleos atômicos ou porque o campo magnético estático aplicado não é homogêneo. Deste modo o campo magnético na direção z varia ao longo da amostra induzindo variações nas frequências de Larmor. Portanto, a magnetização transversal produzida imediatamente após um pulso de RF será constituída por várias magnetizações que irão precessionar com frequências de Larmor diferentes no plano transversal. Conseqüentemente, a magnetização total tenderá a desaparecer ao longo do tempo devido ao espalhamento total dos spins no plano transversal, figura 1.4a, e, com isto, o sinal de RMN deverá tender à zero depois de um intervalo de tempo denominado Tempo de Relaxação Transversal, T_2 , figura 1.4b.

Figura 1.4 - (a)Relaxação transversal e Sinal de RMN sob efeito da relaxação transversal; (b)FID, (c)Transformada de Fourier.^[7]

Os campos magnéticos gerados pelos magnetos não são perfeitamente homogêneos, uma amostra dentro deste campo sentirá uma diferença de campo $\delta\vec{B}$ e, portanto, ela terá uma dispersão na frequência de Larmor $\delta\omega = \gamma\delta B$ sobre o domínio da amostra. Para distinguir este efeito do verdadeiro tempo de relaxação T_2 , define-se o tempo T_2^* o qual inclui contribuições da largura de linha natural, T_2 , e da não-homogeneidade do campo magnético, figura 1.4b e c.

O processo de relaxação longitudinal de um núcleo atômico está associado à recuperação da distribuição de população Boltzmann de equilíbrio após um pulso de RF, e ocorre exclusivamente devido aos campos magnéticos locais flutuantes produzidos pela sua vizinhança, denominada rede. A rede produz campos magnéticos locais flutuantes, transversais ao campo externo aplicado, nos sítios dos núcleos atômicos. Estes, por sua vez, seguindo a definição da regra de Ouro de Fermi, produzirão uma maior probabilidade de transição entre os níveis de energia, dependendo da frequência de flutuação do campo local e da intensidade do mesmo. A frequência de flutuação do campo local dependerá novamente da mobilidade dos spins e do estado físico da amostra. Para que a probabilidade de transição seja máxima, a frequência de flutuação do campo local deve ser da ordem da frequência de Larmor. Sendo maior ou menor, a probabilidade diminuirá. A intensidade do

campo local dependerá da fonte de campo magnético e da geometria do sistema de spins. Por esta razão a relaxação longitudinal também é denominada relaxação spin-rede e possui um tempo associado chamado Tempo de Relaxação Longitudinal, T_1 , figura 1.5^[6, 7, 8].

Figura 1.5 - Relaxação longitudinal e variação temporal de M_z após um pulso de π (a) vetor magnetização ao longo da direção z ; (b) evolução temporal da magnetização^[7].

1.3 - ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO EM SÓLIDOS POR RMN.

Os sinais obtidos por RMN através de um pulso comum de $\pi/2$ em sólidos são muito largos devido às interações do núcleo com a vizinhança. As interações anisotrópicas, aquelas que dependem da orientação dos eixos cristalográficos relativamente ao campo exterior, são eliminadas nos líquidos através de movimentos das moléculas, os quais levam a uma média nula dos campos locais produzidos sobre os núcleos investigados, deixando os espectros de RMN nas amostras líquidas bem resolvidos.

Para que tenhamos espectros resolvidos em sólidos devemos eliminar estas interações que alargam os sinais obtidos, assim podemos obter linhas onde identificamos os diferentes deslocamentos químicos isotrópicos associados a cada espécie nuclear presente na amostra. Antes de falarmos sobre as técnicas de alta resolução em sólidos é importante identificar quais são as principais interações que

os núcleos investigados experimentam com sua vizinhança, pois estas interações são responsáveis pela estrutura final do espectro obtido.

A Hamiltoniana de spin nuclear total pode ser decomposta em uma soma de várias componentes correspondendo às diferentes interações^[9]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_{RF} + \mathbf{H}_{DQ} + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_Q \quad (1.5)$$

onde $\mathbf{H}_Z$ e $\mathbf{H}_{RF}$ corresponde às interações Zeeman e de Radiofrequência, respectivamente, dependem de fatores externos e já foram expressas anteriormente. As demais hamiltonianas, de deslocamento químico, dipolar magnética e quadrupolar elétrica, são chamadas de hamiltonianas internas e serão expressas nas próximas seções.

1.3.1 - INTERAÇÃO DE DESLOCAMENTO QUÍMICO

A determinação dos diferentes deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos atômicos situados em grupos químicos distintos é o que caracteriza a espectroscopia de alta resolução em RMN. A ocorrência de sinais a diferentes valores de frequência, embora sendo γ o mesmo, é uma indicação de que o campo magnético experimentado por cada núcleo depende da situação desse núcleo na molécula.

Os deslocamentos químicos são variações locais na frequência do sinal de RMN causadas pelas interações das nuvens eletrônicas com o campo magnético externo aplicado e foi identificado, pela primeira vez, por Arnold et al^[10] no etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), figura 1.6.

Figura 1.6 -. Registro da experiência de Arnold et al.^[10], a qual mostra os sinais de ressonância magnética dos núcleos ^1H do álcool etílico.^[5]

As nuvens eletrônicas dos núcleos quando submetidas ao campo externo se magnetizam modificando o campo sentido pelos núcleos. Se a molécula possui elétrons com spins desemparelhados, a magnetização resulta principalmente da polarização dos respectivos momentos magnéticos. Desta forma, o campo no interior da amostra é maior que o aplicado e o fenômeno é chamado de paramagnetismo. Caso contrário, se não há spins desemparelhados, a magnetização explica-se em termos de correntes eletrônicas induzidas nas moléculas pelo campo aplicado. Neste caso, o campo magnético no interior da amostra é inferior ao campo aplicado e o fenômeno é chamado de diamagnetismo. Assim, o sinal de RMN dependerá da nuvem eletrônica ao redor daquele núcleo, figura 1.7. De modo geral, se considerarmos apenas amostras diamagnéticas, o campo local sentido pelo núcleo, de um átomo com simetria esférica, fica dado por:

$$\vec{B} = \vec{B}_o + \vec{B}_{ind} \text{ onde } \vec{B}_{ind} = -\sigma \vec{B}_o \text{ então } \vec{B} = (1 - \sigma) \vec{B}_o \quad (1.6)$$

onde σ é a constante de blindagem magnética. Numa molécula a existência de várias ligações torna, em geral, a direção de $\vec{B}_{ind}$ diferente de $\vec{B}_o$ e neste caso σ é uma quantidade tensorial. No caso dos líquidos os diferentes campos locais, promediados a zero, produzidos pela variação temporal na orientação das nuvens eletrônicas produz uma blindagem magnética constante, originando um deslocamento químico isotrópico.

Figura 1.7 - Representação esquemática das correntes induzidas em torno do núcleo, na nuvem eletrônica, devido à aplicação de $\vec{B}_o$.

Se observarmos a nova frequência de ressonância para o campo $B = B_o + B_{ind}$ teremos $\nu = \nu_o(1 - \sigma)$ e podemos concluir que uma maior constante de proteção magnética σ corresponde a uma menor frequência ν e vice-versa. A medida do deslocamento químico de um núcleo é a distância, em ppm ou Hz, que sua linha de ressonância está da linha de ressonância da substância padrão assumida ser zero.

A substância padrão mais utilizada como referência para o ^{13}C ou ^1H é o tetrametilsilano (TMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, sendo que este possui uma linha intensa com deslocamento químico superior a maioria das substâncias orgânicas. A forma mais comum de expressar o deslocamento químico é então $\delta = (\nu - \nu_{\text{TMS}}) / \nu_o$ em que o valor de δ é independente de B_o . Como δ é da ordem de 10^{-6} é, em geral, expresso em partes por milhão, ppm.^[2]

Para determinarmos o efeito da interação de deslocamento químico, consideremos a hamiltoniana:

$$\mathbf{H}_{DQ} = \hbar \sum_i \gamma_i \vec{I}_i \cdot \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B}_o \quad (1.7)$$

onde γ_i é o fator giromagnético, $\vec{I}_i$ é o vetor de spin nuclear, $\vec{B}_o$ é o vetor campo magnético aplicado, $\vec{\sigma}_i$ é um tensor de segunda ordem simétrico característico de cada sítio nuclear i e a soma se estende sobre todos os núcleos presentes na amostra.

No sistema de laboratório (x,y,z) o tensor $\vec{\sigma}$ é um tensor cartesiano com nove componentes. Este tensor pode ser diagonalizado se for expresso em relação aos eixos moleculares (x',y',z') chamados também de sistema de eixos principais (SEP). As propriedades do tensor $\vec{\sigma}$ podem ser descritas pelos elementos principais σ_{jj} definidos de forma que $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$, e pelos três ângulos que especificam a orientação do sistema de eixos principais em relação ao sistema de laboratório. Tomando $\vec{B}_o = B_o \hat{z}$ é possível demonstrar que o elemento de $\vec{\sigma}$ que determina a frequência do sinal é σ_{zz} , e podemos escrever:

$$\mathbf{H}_{DQ} = \hbar \gamma B_o \sigma_{zz} \hat{I}_z \quad (1.8)$$

Escrevendo σ_{zz} em função das componentes σ_{jj} , onde $j = 1, 2$ e 3 , teremos:

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 (3 \cos^2 \theta_j - 1) \sigma_{jj} \quad (1.9)$$

onde os ângulos θ_j definem a orientação relativa de σ_{jj} e $\vec{B}_o$, $\bar{\sigma} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3$ é o traço de $\vec{\sigma}$ ^[2]. Além de $\bar{\sigma}$ outros dois fatores importantes são $\delta^{DQ} = \sigma_{33} - \bar{\sigma}$, denominado fator de anisotropia, e $\eta^{DQ} = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) / \delta^{DQ}$, denominado parâmetro de simetria.

Nos líquidos os movimentos brownianos rápidos e isotrópicos fazem $\overline{(\cos^2 \theta)} = 1/3$ e teremos então $\sigma_{zz} = \bar{\sigma}$. O sinal observado define a constante de proteção magnética $\bar{\sigma}$. Em amostras policristalinas verificam-se todas as orientações possíveis dos eixos principais de $\vec{\sigma}$ em relação a $\vec{B}_0$. A forma das linhas obtidas, que corresponde às intensidades relativas a cada frequência, $I(\nu)$, pode ser calculada a partir da probabilidade de ocorrência de cada orientação de $\vec{\sigma}$, correspondente a ν . Esta forma designa-se por espectro de pó da anisotropia do deslocamento químico. Algumas destas formas $I(\nu)$ estão ilustradas na figura 1.8 para várias simetrias de $\vec{\sigma}$. Nos espectros reais as descontinuidades desaparecem devido à largura natural da ressonância para cada orientação.

Figura 1.8 - Esquema de vários tipos de espectros de pó devido à anisotropia do deslocamento químico de um local com simetria: a) cúbica; b) axial ($\sigma_{\perp} < \sigma_{\parallel}$); c) rômica ($\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$).

1.3.2 - INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA

Na interação dipolar magnética temos o acoplamento entre os núcleos vizinhos com momento magnético $\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}$ diferente de zero. O campo magnético local produzido por um núcleo no outro terá uma componente estática e uma componente girante quando $\vec{\mu}$ se encontra em precessão, figura 1.9, na presença do campo magnético externo $\vec{B}_0$ aplicado ao longo da direção z em relação ao sistema de eixos do laboratório(SLAB).

Figura 1.9 - Interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares μ_1 e μ_2 .

A intensidade do campo magnético dipolar (B_{dip}), ao longo de z, pode ser escrita como:

$$B_{dip} = \mu_1 \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \quad (1.10)$$

onde μ_1 é o momento magnético do núcleo I, r é a distância internuclear e θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético externo.

Há núcleos que possuem uma abundância natural $\sim 100\%$ e altos valores para seus fatores giromagnéticos (γ), como por exemplo, ^1H e ^{19}F . Há também os núcleos que apresentam diversas abundâncias naturais e baixos fatores giromagnéticos. Como a interação dipolar magnética depende da vizinhança e do fator giromagnético temos que as situações dependem fortemente das interações com os núcleos abundantes e alto γ , sendo, por exemplo, as interações homonucleares ^{13}C - ^{13}C muito fracas, e assim as interações heteronucleares ^1H - ^{13}C dominantes.

O campo local criado por um dos núcleos no outro interage com o respectivo momento magnético acoplando os dois núcleos. Podemos escrever a hamiltoniana da interação dipolar magnética na forma:

$$\mathbf{H}_D = \sum (\gamma_i \gamma_k \hbar^2) \vec{I}_i \cdot \vec{D} \cdot \vec{I}_k \quad (1.11)$$

onde γ é fator giromagnético do respectivo núcleo, $\vec{I}$ é o vetor de spin nuclear, $\vec{D}$ é o tensor de acoplamento dipolar e a soma se estende sobre todos os pares de núcleos presentes na amostra. O tensor $\vec{D}$ será diagonal num sistema de coordenadas cujo eixo z' coincida com o vetor internuclear, SEP. Assim, as componentes principais do vetor internuclear são $D_{xx} = D_{yy} = 1/r^3$ e $D_{zz} = -2/r^3$ e podemos fazer definições similares aquelas feitas para a interação de deslocamento químico, sendo o fator de anisotropia dado por $\delta^D = -2/r^3$ e o parâmetro de simetria, η^D , igual a zero.

Se tomarmos dois núcleos com momentos magnéticos μ_1 e μ_2 , sendo $\gamma_1 \neq \gamma_2$, interação dipolar heteronuclear, podemos escrever a hamiltoniana do sistema dos dois núcleos considerados:

$$\mathbf{H}_D = \left(-\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \right) \left[3(\vec{I}_1 \cdot \hat{r})(\vec{I}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \right] \quad (1.12)$$

e escrevendo em termos dos operadores $\vec{I}_z$ e $\vec{I}_\pm$ utilizando coordenadas esféricas r , θ e φ , teremos:

$$\mathbf{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (1.13)$$

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 1.10 - Dois núcleos e as coordenadas polares r , θ e φ .

A equação (1.13) é conhecida como alfabeto dipolar e sua utilidade está no fato de separar os tipos de operadores que entram na expressão de $\mathbf{H}_D$, cada um dos quais atua de uma forma particular sobre os auto-estados do sistema de spins I_1 e I_2 . Observando que os termos da expressão do alfabeto dipolar contém um fator de spin e um fator geométrico, temos que o movimento das moléculas em um líquido anula a parte geométrica, sendo assim a interação dipolar possui um efeito nulo sobre espectros em líquido, como observado para a parte anisotrópica da interação de deslocamento químico.

Consideraremos agora apenas: I) a parte secular de $\mathbf{H}_D$, que em sólidos, ao contrário de líquidos, tem efeito médio não nulo sobre a ressonância e II) um par de núcleos distintos. Teremos então a hamiltoniana dipolar somada com a hamiltoniana Zeeman:

$$\mathbf{H} = -\hbar B_o (\gamma_1 I_{1z} + \gamma_2 I_{2z}) - \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 (3 \cos^2 \theta - 1) I_{1z} I_{2z}. \quad (1.14)$$

No caso de um cristal simples, com um só valor para o vetor internuclear, r_{12} , a ressonância do núcleo 1 apresenta-se desdobrada em duas linhas simétricas em relação a $\nu_{o1} = \gamma_1 B_o / 2\pi$ cujas frequências são:

$$\nu = \nu_{o1} \pm R(3 \cos^2 \theta - 1) / 2 \quad (1.15)$$

onde $R = (\mu_o / 4\pi) \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 / r^3$ é a constante de acoplamento dipolar entre os spins 1 e 2. Existem também duas linhas para o núcleo 2. A separação dos dubletos é $R(3 \cos^2 \theta - 1)$, cuja variação com a orientação no campo magnético permite obter R e a relação de θ com a estrutura do cristal. No caso de uma amostra policristalina, todos os valores de θ existem ao acaso e o espectro de 1 resulta num espectro de pó dipolar, com uma situação semelhante para 2, figura 1.11.

Figura 1.11 - Esquema de um espectro de pó, proveniente do acoplamento dipolar, são indicados os valores de θ para um dos subespectros^[5].

No caso de uma amostra líquida a contribuição da interação dipolar magnética promedia-se à zero devido ao movimento rápido e aleatório dos vetores internucleares, resultando em um espectro com uma única linha, estreita e bem resolvida.

1.3.3 - INTERAÇÃO QUADROPOLAR ELÉTRICA

As interações quadrupolares elétricas surgem quando se estuda núcleos com spins $I \geq 1$, que possuem uma distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presentes internamente na amostra. A interação elétrica entre o quadrupolo e o ambiente eletrônico ao seu redor, em geral, diminui o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear implicando, assim, numa maior incerteza nos valores de energia daqueles estados, o que determina a ocorrência de bandas largas nos espectros de RMN.

No caso de um só spin podemos escrever a hamiltoniana do sistema como:

$$\mathbf{H}_Q = \sum_i \frac{eQ_i}{I_i(2I_i - 1)\hbar} \vec{I}_i \cdot \vec{V}_i \cdot \vec{I}_i \quad (1.16)$$

onde eQ é o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e $\vec{V}$ é o tensor de segunda ordem do gradiente de campo elétrico, simétrico e de traço nulo, e representa a derivada segunda do potencial elétrico no sítio do núcleo. Se tomarmos o sistema de eixos principais (x' , y' , z') deste tensor, onde ele é reduzido a sua forma diagonal, $V'_{ij} = 0$ para $i \neq j$ e $|V'_{zz}| \geq |V'_{yy}| \geq |V'_{xx}|$, teremos:

$$\mathbf{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3\hat{I}_{z'}^2 - \hat{I}^2 + \eta (\hat{I}_{x'}^2 - \hat{I}_{y'}^2) \right] \quad (1.17)$$

onde apenas dois parâmetros são necessários para especificar o gradiente de campo elétrico:

$$eq = V'_{zz} \quad \text{e} \quad \eta = \frac{V'_{xx} - V'_{yy}}{V'_{zz}}$$

sendo eq a constante de acoplamento quadrupolar e η o parâmetro de assimetria do tensor.

Tratando a interação quadrupolar como uma perturbação na energia Zeeman obtemos correções para energia total do spin nuclear. A correção de primeira ordem é dada por:

$$E_{m_I}^1 = \frac{e^2 q Q}{8I(2I - 1)} \left[3m_I^2 - I(I + 1) \right] \left[3\cos^2 \theta - 1 - \eta \cos^2 \theta (1 - \cos^2 \theta) \right] \quad (1.18)$$

onde $m_I \hbar$ é a componente do momento angular de spin segundo o eixo z e θ e φ são os ângulos entre o sistema de eixos principais (x' , y' , z') e o sistema de eixos do laboratório (x , y , z).

Para simetria axial, $\eta=0$, teremos para equação (1.18)

$$E_{m_I}^1 = \frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (3\cos^2 \theta - 1) \quad (1.19)$$

que no caso de $I = 3/2$, por exemplo ^7Li , nos dá:

$$\nu_{-3/2 \rightarrow -1/2}^1 = -\frac{e^2 q Q}{4h} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (1.20a)$$

$$\nu_{-1/2 \rightarrow 1/2}^1 = 0 \quad (1.20b)$$

$$\nu_{1/2 \rightarrow 3/2}^1 = \frac{e^2 q Q}{4h} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (1.20c)$$

Como representado na figura 1.12 para um espectro de pó obtido num sólido policristalino, podemos observar as linhas satélites provenientes das transições ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) e a linha central ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$). Na linha central não há contribuição quadrupolar de primeira ordem.

Figura 1.12 - Espectro de pó quadrupolar de primeira ordem para $I=3/2$, com simetria axial, mostrando a transição central ($-1/2 \rightarrow 1/2$) sobreposta ao espectro das transições satélites ($\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$)^[5].

Para a correção de segunda ordem dada por

$$E_m^2 = \sum_{m' \neq m} \frac{|\langle m' | \mathbf{H}_Q | m \rangle|^2}{E_m^0 - E_{m'}^0} \quad (1.21)$$

as correções das energias serão dadas por

$$E_m^2 = -\left(\frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)\omega_o}\right) m_I \left[\frac{3 \cos^2 \theta}{2} (1 - \cos^2 \theta) (8m_I^2 - 4I(I+1) + 1) + \frac{3}{8} (1 - \cos^2 \theta) (-2m_I^2 + 2I(I+1) - 1) \right] \quad (1.22)$$

A linha central não é afetada em primeira ordem pela interação quadrupolar elétrica, porém, sofre uma alteração com a correção de segunda ordem que depende do inverso do valor do campo magnético externo, $\omega_o = \gamma B_o$. Assim, quanto mais alto o campo, menor a importância desta correção. O efeito da correção em segunda ordem é deslocar a frequência da transição central em relação a ω_o . As linhas satélites também são deslocadas pela correção de segunda ordem, mas este efeito é muito menor que o de primeira ordem.

1.4 - HAMILTONIANA GENERALIZADA

É interessante observar que podemos expressar as hamiltonianas internas, descritas acima, de uma forma bastante geral:

$$\mathbf{H}_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \tilde{I}_\alpha^\lambda \cdot \tilde{R}_{\alpha\beta}^\lambda \cdot \tilde{A}_\beta^\lambda \quad (1.23)$$

onde λ representa uma das interações, ou seja, $\lambda = \text{DQ}$ (para a interação de deslocamento químico), $\lambda = \text{D}$ (para a interação dipolar magnética) e $\lambda = \text{Q}$ (para a interação quadrupolar elétrica); C^λ depende das interações em questão, veja tabela I.2; $\tilde{I}_\alpha^\lambda$ é um vetor de spin nuclear; $\tilde{A}_\beta^\lambda$ é um vetor de spin nuclear, para $\lambda = \text{D}$ ou Q , ou o campo magnético externo, para $\lambda = \text{DQ}$; o termo $R_{\alpha\beta}^\lambda$ é um tensor cartesiano de segunda ordem que depende da configuração eletrônica e nuclear no sítio que está sendo estudado. Podemos também representar a equação (1.23) como:

$$\mathbf{H}_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha, \beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot T_{\beta\alpha}^\lambda \quad (1.24)$$

onde o termo $T_{\beta\alpha}^\lambda$ é um produto diático construído a partir dos vetores $\tilde{I}_\alpha^\lambda$ e $\tilde{A}_\beta^\lambda$. Desta maneira temos dois tensores de segunda ordem um representando o fator geométrico e o outro o sistema de spins das interações.

Tabela I.2 - Constantes características das interações de spin.

Interação	C^λ
DQ	$\gamma_i \hbar$
D	$\gamma_i \gamma_k \hbar$
Q	$\frac{e^2 q Q_i}{4I(2I - 1)}$

Devemos representar os tensores de segunda ordem, os quais possuem nove componentes, em um sistema de coordenadas em que esses tensores são diagonais. No novo sistema de coordenadas, denominado de Sistema de Eixos Principais, SEP, os elementos diagonais de $R^\lambda_{\alpha\beta}$ são definidos como R^λ_{xx} , R^λ_{yy} e R^λ_{zz} , sendo comum utilizar os parâmetros:

$$\kappa^\lambda = \frac{1}{3} \left(R^\lambda_{xx} + R^\lambda_{yy} + R^\lambda_{zz} \right) \tag{1.25a}$$

$$\delta^\lambda = R^\lambda_{zz} - \kappa^\lambda \tag{1.25b}$$

$$\eta^\lambda = \frac{R^\lambda_{yy} - R^\lambda_{xx}}{\delta^\lambda} \tag{1.25c}$$

onde κ^λ é o traço do tensor, δ^λ representa o fator de anisotropia e η^λ representa o parâmetro de assimetria do tensor.

Fazendo uma análise geral dos termos da equação (1.25) no SEP, temos que o traço do tensor, κ^λ , é nulo para as interações Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica. Contudo para a interação de Deslocamento Químico ele não se anula e é denominado deslocamento químico isotrópico (σ). Este é o termo mais importante dos espectros de alta resolução em sólidos. Para o fator de anisotropia da interação dipolar temos que $\delta^D = r_{ik}^{-3}$, onde r_{ik} é a distância entre os núcleos; para a interação quadrupolar, $\delta^Q = eq$, onde eq é o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo e para a interação de deslocamento químico, o termo δ^{DQ} não dispõe de uma denominação específica. Analisando o parâmetro de simetria, η^λ , vemos que, como a interação Dipolar Magnética entre dois núcleos é axialmente simétrica em torno do vetor internuclear, temos sempre $\eta^D = 0$. Já para as interações de Deslocamento

Químico e Quadrupolar Elétrica, η^λ dependerá da simetria do sítio onde se encontra o núcleo em estudo.

As técnicas utilizadas para a promediação seletiva de alguma interação em RMN envolvem rotações das hamiltonianas internas. Torna-se então interessante expressar estas hamiltonianas em um sistema que possua propriedades que apresentem uma forma simplificada quando sob rotações. Isto é feito representando os operadores das interações na forma dos Operadores Tensoriais Esféricos Irredutíveis (OTEI's), sendo que os OTEI's se comportam da mesma forma que os harmônicos esféricos.

A forma equivalente para a expressão (1.24) em termos dos OTEI's é:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{l,m}^\lambda \quad (1.26)$$

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

Neste trabalho os tensores cartesianos utilizados são simétricos e de segunda ordem, portanto somente os componentes do tensor $R_{l,-m}^\lambda$ com $l = 0, 2$ serão diferentes de zero. Considerando os tensores $R_{\alpha\beta}^\lambda$ em seus respectivos SEP's, teremos componentes diferentes de zero somente para $m = 0, \pm 2$, já que os termos cruzados se anulam neste referencial. Os componentes de $R_{l,m}^\lambda$ em seus respectivos SEP's, serão denotados por $\rho_{l,m}^\lambda$, onde as relações entre $\rho_{l,m}^\lambda$ e os termos R^λ , δ^λ e η^λ são:

$$\rho_{0,0}^\lambda = -\sqrt{3} \cdot \tau^\lambda \quad (1.27a)$$

$$\rho_{2,0}^\lambda = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \delta^\lambda \quad (1.27b)$$

$$\rho_{2,\pm 2}^\lambda = \frac{1}{2} \cdot \eta^\lambda \delta^\lambda \quad (1.27c)$$

Expressaremos os tensores $T_{l,m}^\lambda$ no referencial de laboratório e, já que os tensores $\tilde{I}_\alpha^\lambda$ e $\tilde{A}_\beta^\lambda$ estão diretamente ligados a este sistema de referência, deveremos também expressar os $R_{l,-m}^\lambda$ neste referencial. Os OTEI's podem ser expressos no referencial de laboratório em termos dos $\rho_{l,m}^\lambda$ e das matrizes de rotação de Wigner, mostradas na $\wp_{m',m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$:

$$R_{l,m}^\lambda = \sum_{m'=-l}^l \wp_{m',m}^l(\alpha,\beta,\gamma) \rho_{l,m}^\lambda \tag{1.28}$$

onde α , β e γ são os ângulos de Euler pelos quais o referencial de laboratório, SLAB, é colocado em coincidência com o SEP. A única matriz de Wigner realmente necessária para o nosso contexto será a $\wp_{m',m}^2(\alpha,\beta,\gamma)$, tabela I.3, já que somente nos interessa os termos seculares ($m = 0$) das hamiltonianas e $\wp_{m',m}^0(\alpha,\beta,\gamma) = 1$.

Os elementos do produto diádico $T_{\beta\alpha}^\lambda = \bar{I}_\alpha^\lambda * \bar{A}_\beta^\lambda$ formam uma base de dimensão 9, que pode ser reduzida à desejada base irreduzível $T_{l,m}^\lambda$, tabela 1.4. Este formalismo nos permite expressar todas as hamiltonianas internas em termos dos invariantes rotacionais C^λ , dos OTEI's $\rho_{l,m}^\lambda$ e $T_{l,m}^\lambda$ e dos elementos de matriz de Wigner $\wp_{m',m}^2(\alpha,\beta,\gamma)$.

Tabela I.3 - Matriz de Rotação de Wigner $\wp_{m',m}^2(\alpha,\beta,\gamma)$

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

Tabela I.4 - Bases irreduzíveis $T_{l,0}^\lambda$

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

Vamos avaliar o efeito destas interações de spin sobre o espectro de RMN, considerando as interações como perturbação à interação Zeeman. Em primeira ordem, apenas contribuirão os termos diagonais em m , o que nos leva a reter

somente os termos seculares das hamiltonianas internas (com $m = 0$). Desta forma, a expressão genérica da hamiltoniana de spin nuclear interna secular será dada por:

$$\mathbf{H}_\lambda^{\text{sec}} = C^\lambda \left(T_{0,0}^\lambda R_{0,0}^\lambda + T_{2,0}^\lambda R_{2,0}^\lambda \right) \quad (1.29)$$

e utilizando os valores das tabelas I.2, I.3 e I.4, teremos:

$$\mathbf{H}_\lambda^{\text{sec}} = -\sqrt{3} C^\lambda \kappa^\lambda T_{0,0}^\lambda + \sqrt{\frac{3}{2}} C^\lambda \delta^\lambda T_{2,0}^\lambda \left[\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta^\lambda \sin^2 \beta \cos 2\gamma}{2} \right] \quad (1.30)$$

onde os ângulos β e γ são os ângulos de Euler utilizados para passar do SEP para o sistema de laboratório, figura 1.13.

Figura 1.13 - Passagem do sistema de laboratório (x, y, z) para o sistema de eixos principais (x', y', z') .^[9]

Note que a expressão para $\mathbf{H}_\lambda^{\text{sec}}$ é independente do ângulo α , associado com rotações em torno do campo magnético externo, pois as hamiltonianas internas são invariantes sob rotações em torno do eixo principal do SLAB. O ângulo β é definido entre o eixo principal do SEP da interação de spin nuclear e o campo magnético externo e γ é o ângulo de rotação em torno do eixo principal do SEP da interação de spin nuclear. Este ângulo está associado com os termos transversais ao eixo z' do SEP e aparece somente no segundo termo da expressão entre colchetes. Caso $\eta^\lambda = 0$ (simetria axial), a hamiltoniana interna dependerá apenas do ângulo de Euler β .

O primeiro termo da equação (1.30) é independente da orientação do SEP em relação ao SLAB, denominado termo isotrópico da interação. Já o segundo termo depende de β e γ , e é denominado termo anisotrópico da interação.

As interações de spins é que determinam a forma do espectro em RMN, como já descrevemos nas seções anteriores. Desta maneira, através dos espectros, podemos determinar os parâmetros tensoriais destas interações, κ^λ , δ^λ e η^λ , que é o objetivo principal da espectroscopia de RMN. A hamiltoniana generalizada e o seu tratamento na forma de OTEI's é uma forma mais elegante e rigorosa para o tratamento destas interações de spins.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO I

- [1] Bloch, F.; Hansen, W.W.; Packard, M.E.; *Phys. Rev.*, **69** (1946) 127.
- [2] Purcell, E.M.; Torrey, H.C.; Pound, R.V.; *Phys. Rev.*, **69** (1946) 37.
- [3] Abragam, A.; *Principles of Nuclear Magnetism*, **Oxford University Press** (1986).
- [4] Slichter, C.P.; *Principles of Magnetic Resonance*, **Ed. Springer-Verlag** (1989) 3ª edição.
- [5] Gil, V.M.S.; Geraldles, C.F.G.C.; *Ressonância Magnética Nuclear (Fundamentos, Métodos e Aplicações)*, **Ed. Fundação Calouste Gulbenkian** (1987).
- [6] Bonagamba, T.J.; Notas de Aulas.
- [7] Zucchi, M.R.; *Implementação da Técnica de Espectroscopia "in Vivo" por RMN e sua aplicação na Fisiologia do Exercício*, Dissertação de Mestrado, IFSC - USP (1997)
- [8] Freitas, J.C.C.; *Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas*, Dissertação de Mestrado, IFSC - USP (1994)
- [9] 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 (1997).
- [10] Arnold, J.T.; Dharmatti, S.S.; Packard, M.E.; *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 507.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE ALTA RESOLUÇÃO EM SÓLIDOS

Como vimos no capítulo anterior, as interações do spin nuclear com os campos magnéticos e/ou elétricos, produzidos na amostra provocam grandes alargamentos de linha nos espectros de RMN. Esses alargamentos trazem importantes informações sobre o sistema, como por exemplo parâmetros das interações anisotrópicas. No entanto, essa baixa resolução dos espectros de sólidos impede a observação da estrutura fina dos mesmos, figura 2.1, bem como outras interações de menor intensidade.

Figura 2.1 - Espectros de ^{13}C do acetato de cálcio hemihidratado sólido, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 22,6 MHz: a) Estático, sem desacoplamento de prótons; b) estático, com desacoplamento de prótons; c) com desacoplamento de prótons, MAS e polarização cruzada^[1].

A principal dificuldade para as análises dos espectros obtidos para sólidos reside na obtenção de linhas bastante alargadas pelas interações dipolares magnéticas, quadrupolar elétrica e de deslocamento químico, levando a larguras de linha na faixa de unidades de kHz até MHz^[2]. Este alargamento de linha provoca o desaparecimento, parcial ou completo, das informações contidas num espectro de RMN.

A técnica de alta resolução em sólidos deve então eliminar a parte anisotrópica das interações, a fim de permitir a observação da estrutura fina dos espectros. Espectroscopia de alta resolução em RMN está, geralmente, associada à determinação dos diferentes deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos atômicos situados em diferentes grupos químicos.

A Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN foi proposta em 1976^[3] com a combinação das técnicas de: Desacoplamento Heteronuclear^[4] (Decoupling-DEC), Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico^[5,6] (Magic Angle Spining-MAS) e Polarização Cruzada^[7] (Cross Polarization-CP). Estas técnicas tem por objetivo “eliminar” as interações anisotrópicas que alargam as linhas nos sólidos e que nos líquidos são eliminadas pelo rápido movimento browniano das moléculas. Em nosso trabalho utilizamos duas dessas técnicas: a de desacoplamento heteronuclear (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS), as quais descreveremos nas próximas seções.

2.1 - TÉCNICAS DE ALTA RESOLUÇÃO EM SÓLIDOS

Para discutirmos as técnicas de alta resolução em sólidos é bom separarmos os núcleos atômicos em dois grupos: no primeiro colocamos os núcleos de alta abundância natural e altos fatores giromagnéticos, como ^1H e ^{19}F ; no segundo estão os núcleos com momento magnético não nulo que apresentam pequenos fatores giromagnéticos e abundância natural variada. Em nossas amostras o primeiro grupo é representado pelo ^1H e o segundo por ^{13}C ou ^7Li .

2.1.1 - Desacoplamento Heteronuclear em Alta Potência

O objetivo do desacoplamento heteronuclear em alta potência é eliminar o alargamento de linha provocado pela interação dipolar heteronuclear. A redução do campo magnético efetivo produzido pelo momento magnético do ^1H , ao longo da direção do campo magnético externo, sobre o núcleo do segundo grupo é

feita a partir da aplicação de um campo de radiofrequência que mantém o dipolo magnético do ^1H em alta rotação, figura 2.2. Desta forma, esse experimento de dupla ressonância, excitação do núcleo de ^{13}C e ^1H , faz com que o valor médio do campo criado pelo hidrogênio seja nulo, não afetando o sinal de RMN do carbono.

Figura 2.2 - Representação esquemática da interação dipolar heteronuclear. Devido a rápida rotação do momento magnético do ^1H , o seu campo dipolar sobre o ^{13}C é em média reduzido a zero^[2].

Esta técnica é fundamental em sistemas que possuem como maior fonte de alargamento a interação dipolar heteronuclear ^{13}C - ^1H , pois a abundância do ^{13}C é de $\sim 1\%$ enquanto a do ^1H é de $\sim 100\%$. O desacoplamento é realizado durante a aquisição do sinal com a aplicação de um campo oscilante intenso na frequência de Larmor para o hidrogênio. Como as frequências de ressonâncias são bastante distintas, $\nu(^{13}\text{C}) = 21,4 \text{ MHz}$ e $\nu(^1\text{H}) = 85 \text{ MHz}$, a aplicação de uma segunda radiofrequência não produz grandes problemas experimentais, veja capítulo V.

2.1.2 - Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico

No capítulo anterior observamos que as interações: dipolar magnética, quadrupolar elétrica e de deslocamento químico, possuem uma dependência geométrica com um fator comum de $(3\cos^2\theta - 1)$. Para cada uma delas, θ é o ângulo entre $\vec{B}_0$ e o eixo principal do SEP que representa cada uma das interações.

O fator geométrico $(3\cos^2\theta - 1)$ pode ser anulado se $\theta = 54,74^\circ$, denominado *ângulo mágico*. Dessa forma, se pudéssemos alinhar todos os vetores

internucleares, r , segundo o ângulo mágico, a interação dipolar se anularia. Porém, num sólido típico não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares. Devemos então procurar uma maneira de levar todos esses vetores a uma configuração que, em média, estejam em ângulo mágico.

O efeito de girar a amostra em torno do ângulo mágico leva os diferentes vetores internucleares, com distintos ângulos, θ_{ij} , em relação ao campo magnético externo, girar sobre cones diversos, figura 2.3. Se a rotação da amostra, em torno do eixo do cone, for suficientemente rápida, a orientação dos vetores internucleares, em média, coincidirá com o eixo dos cones, os quais possuem um ângulo de $54,74^\circ$ com o campo externo, condição de ângulo mágico. Assim obtemos que $\langle \theta_{ij} \rangle = 54,74^\circ$, a interação dipolar se anula e a resolução espectral será muito superior, sendo que o alargamento dipolar heteronuclear é eliminado. Este mesmo raciocínio pode ser aplicado também as interações de deslocamento químico anisotrópico e quadrupolar elétrica de primeira ordem.

Figura 2.3 - Rotação da amostra em torno do ângulo mágico, sendo que o valor médio de todos os ângulos torna-se igual a $54,74^\circ$ [2].

Uma limitação da técnica MAS é que, para eliminação das interações de spin, a frequência de rotação da amostra, ν_r , deve ser comparável à largura de linha do espectro estático, sem MAS. Esta condição pode ser satisfeita para a anisotropia de deslocamento químico, sendo que esta provoca alargamentos de linha da ordem de 3 a 4 kHz. Já para o acoplamento dipolar heteronuclear não é tão fácil, pois as larguras de linha são da ordem de 9 a 10 kHz. Para as interações dipolar

homonuclear e quadrupolar elétrica as larguras de linha podem ir desde dezenas de kHz até MHz e a condição para eliminação destas interações não pode ser aplicada.

Quando a frequência de rotação da amostra é inferior à largura de linha espectral para a amostra estática, o sinal isotrópico aparece juntamente com bandas laterais separadas de ν_r , figura 2.4. Para ν_r baixa, o contorno das intensidades das bandas laterais descreve o espectro estático, mas aumentando ν_r as bandas laterais se afastam da linha central e as intensidades destas diminuem, figura 2.4.

Figura 2.4 - Espectro de ^{31}P do óxido de trietilfosfina sólido em 34 MHz; a) amostra estática; b) MAS, $\nu_r=1,5\text{kHz}$; c) MAS, $\nu_r=3,0\text{kHz}^{[1]}$.

A rotação da amostra vai modular as interações de spin, onde as bandas laterais são as manifestações desta modulação. A frequência de ressonância do núcleo percorre todo o intervalo de frequências do espectro durante a rotação da amostra. Em um ciclo da rotação, os vetores da magnetização constituídos pelos momentos magnéticos dos vários núcleos, defasam-se e a magnetização total decai a zero. No entanto, ao fim de uma volta completa, os vetores individuais voltam às suas fases originais, refocalizando a magnetização, o que constitui um chamado eco rotacional, figura 2.5.

Figura 2.5 - Defasagem da magnetização transversal total M_{xy} do núcleo devido a rotação da amostra em torno do ângulo mágico^[8].

Como a rotação da amostra continua, a magnetização decai e é refocalizada ao fim de cada período, produzindo uma série de ecos rotacionais, figura 2.6. A transformada de Fourier transforma a modulação no domínio temporal, igual ao período do rotor ν_r^{-1} , em bandas laterais no domínio das frequências, com espaçamentos de ν_r . O decaimento dos máximos dos ecos permite obter o espectro de frequências sem bandas laterais, incluindo as larguras dos sinais. As intensidades das bandas laterais dependem da rapidez do decaimento de cada eco rotacional em cada período ν_r^{-1} , que depende também do valor relativo do deslocamento químico e ν_r . No caso de núcleos com anisotropias de deslocamento químico elevadas em relação a ν_r , o decaimento dos ecos individuais é muito pronunciado, obtendo-se uma grande quantidade de bandas laterais.

Figura 2.6 - Série de ecos rotacionais que surgem periodicamente no tempo com $2\pi/\omega_r$ e a transformada de Fourier dos ecos rotacionais resultando nas bandas laterais espaçadas de ν_r ^[9].

Na figura 2.7 é mostrado o efeito das técnicas de alta resolução em sólidos, DECMAS, aplicadas em diversas combinações sobre o espectro de ^{13}C do adamantano.

Figura 2.7 - Efeito de diferentes condições experimentais sobre o espectro de ^{13}C do adamantano: a) sem DEC e MAS, b) apenas com DEC, c) apenas com MAS e d) com DEC e MAS^[10].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO II

- [1] Gil, V.M.S.; Geraldles, C.F.G.C.; *Ressonância Magnética Nuclear (Fundamentos, Métodos e Aplicações)*, Ed. **Fundação Calouste Gulbenkian** (1987).
- [2] Bonagamba, T.J.; *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, Tese de Doutorado, IFQSC - USP (1991)
- [3] Schaefer, J.; Stejskal, E.O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1031.
- [4] Sarles, L.R.; Cotts, R.M.; *Phys. Rev.*, **111** (1958) 853.
- [5] Andrew, E.R.; Bradbury, A.; Eades, R.G.; *Nature*, **183** (1959) 1802.
- [6] Lowe, I.J.; *Phys. Rev. Lett.*, **2** (1959) 285.
- [7] Pines, A.; Gibbs, M.G.; Waugh, J.S.; *J. Chem. Phys.*, **59** (1973) 569.
- [8] 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 (1997).
- [9] Vidoto, E.A.; *Supressão de Bandas Laterais através da Técnica de Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico com frequência variável*, Dissertação de Mestrado, IFSC - USP (1995)
- [10] *CXP Application Note: High Resolution NMR in Solids by Magic Angle Spinning*, Germany, **Bruker Instruments**.

CAPÍTULO III

RELAXAÇÃO DE SPIN NUCLEAR

No capítulo I introduzimos os conceitos de relaxação longitudinal e relaxação transversal e seus tempos associados T_1 e T_2 , respectivamente. Neste capítulo trataremos relaxação com mais rigor e daremos ênfase aos mecanismos de relaxação.

3.1 - RELAXAÇÃO DE SPIN

De forma geral, relaxação pode ser definida como o retorno ao equilíbrio de um sistema que tenha experimentado uma perturbação de suas variáveis de estado por ação exterior^[1]. Numa experiência de RMN, quando colocamos a amostra no campo magnético estático, este desaparece com a degenerescência energética dos níveis Zeeman nucleares. No instante $t = 0$ em que o conjunto de spins é colocado no campo externo, os níveis estão ainda igualmente populados; o sistema não se encontra em equilíbrio. Para que atinja o equilíbrio, correspondente à distribuição de Boltzmann dos núcleos, o sistema de spins nucleares terá que perder energia, transmitindo o seu excesso ao ambiente, denominado, de um modo geral, por rede. Esta troca de energia requer uma interação entre o sistema de spins e a rede.

O processo de troca de energia entre o sistema de spins e a rede é o mesmo que não permite a saturação do sistema de spins, ou seja, não deixa que as populações dos níveis Zeeman se igualem, causadas por absorções da energia de radiofrequência, RF. O processo de relaxação envolve troca de energia e uma evolução temporal de M_z , chamado de relaxação longitudinal ou spin-rede.

O fenômeno de RMN implica não só em variações de M_z , mas também das componentes transversais M_x e M_y . Após a condição de ressonância, o sistema, inicialmente no estado estacionário, caracterizado por $M_x \neq 0$, $M_y \neq 0$ e $M_z < M_0$, evolui para a situação de equilíbrio caracterizada por $M_x = M_y = 0$ e $M_z = M_0$. A evolução temporal de M_x ou M_y é descrita como relaxação transversal. É

fundamentalmente diferente da relaxação longitudinal, pois corresponde a uma perda total de coerência de fase entre os momentos magnéticos individuais na sua precessão e, portanto, a um aumento da entropia. Este processo de relaxação é também chamado relaxação spin-spin, pois em muitos casos de amostras sólidas a perda de coerência de fase é devido à interações entre os spins individuais, sem qualquer participação da rede^[1,2].

Figura 3.1 - Processo relaxação spin-rede após saturação dos níveis Zeeman através da excitação dos spins por RF.^[1]

3.2- ABSORÇÃO DE ENERGIA DO CAMPO MAGNÉTICO OSCILANTE

Como discutido anteriormente, a aplicação de um campo externo $\vec{B}_0$ produz uma quebra de degenerescência dos níveis de energia de spin, provocando uma relação entre a população dos níveis dada pela equação de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right) \quad (3.1)$$

De acordo com a teoria das perturbações dependente do tempo as probabilidades de transições entre os níveis de energia são dadas pelas expressões:

$$P_{+-} = (2\pi / \hbar) |\langle + | \mathbf{H}_1(t) | - \rangle|^2 \delta(E_- - E_+ - h\nu) \quad (3.2a)$$

$$P_{-+} = (2\pi / \hbar) |\langle - | \mathbf{H}_1(t) | + \rangle|^2 \delta(E_+ - E_- + h\nu) \quad (3.2b)$$

onde $\mathbf{H}_1(t)$ é a perturbação dependente do tempo que corresponde à interação do campo magnético de RF, e δ é a função delta de Dirac, impondo que P_{+-} e P_{-+} sejam nulos, exceto no caso de ressonância. Como veremos mais adiante, as equações (3.2a e b) deverão ser modificadas para corresponderem às larguras de linhas não nulas, como são observadas em espectroscopia de RMN.

Calculando a variação das populações com o tempo e considerando que $P_{+-} = P_{-+} = P$, temos:

$$\frac{dN_-}{dt} = N_+ P_{+-} - N_- P_{-+} \quad (3.3a)$$

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- P_{-+} - N_+ P_{+-} \quad (3.3b)$$

então:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dN_+}{dt} - \frac{dN_-}{dt} = -2Pn \quad (3.4)$$

onde n é a diferença de população dos níveis de energia, cuja solução é

$$n(t) = n(0) \exp(-2Pt) \quad (3.5)$$

sendo $n(0)$ o valor de n com $t = 0$. A variação, em função do tempo, da energia absorvida do sistema de spins devido ao campo magnético oscilante, $\vec{B}_1$, é dada pela equação:

$$\frac{dE}{dt} = N_- P_{-+} (E_+ - E_-) + N_+ P_{+-} (E_- - E_+) = nPh\nu_0 \quad (3.6)$$

onde o primeiro termo corresponde ao aumento de energia associado com as transições ascendentes, $+\rightarrow-$, o segundo termo corresponde à diminuição de energia relacionada às transições descendentes, $-\rightarrow+$, e $h\nu_0 = E_- - E_+$. Podemos observar que, assim como n , a variação de energia também tende a zero exponencialmente com o tempo.

Se a equação (3.6) estivesse completamente correta, ou seja, descrevesse totalmente a variação de E com t do sistema, então a absorção de energia durante a ressonância se extinguiria depois de um certo tempo, desaparecendo o sinal de RMN. Isto não corresponde à realidade, pois transições independentes de $\vec{B}_1$ ocorrem entre os dois estados de spin em processos de relaxação, apesar das equações (3.3a e b) não admitirem alterações das populações dos níveis Zeeman na ausência de $\vec{B}_1$.

3.3 - RELAXAÇÃO SPIN-REDE

Devemos agora considerar transições entre os estados de spins com transferência de energia do sistema de spins para outros graus de liberdade na amostra. Assim, a contribuição dos processos de relaxação para a variação da população do estado de menor energia é:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- w_{-+} - N_+ w_{+-} \quad (3.7)$$

No equilíbrio térmico

$$\frac{dN_+}{dt} = N_-^0 w_{-+} - N_+^0 w_{+-} = 0 \quad (3.8)$$

sendo

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{w_{+-}}{w_{-+}} = \exp(-\hbar B_0 / kT) \quad (3.9)$$

logo podemos ver que $w_{-+} \neq w_{+-}$, ao contrário das transições induzidas pela radiação de RF.

Escrevendo as equações em termos de $n = N_+ - N_-$ e $N = N_+ + N_-$, obtemos

$$\frac{dn}{dt} = -n(w_{-+} + w_{+-}) + N(w_{-+} - w_{+-}) \quad (3.10)$$

que podemos escrever como:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{(n - n_0)}{T_1} \quad (3.11)$$

onde

$$n_0 = \frac{N(w_{-+} - w_{+-})}{(w_{-+} + w_{+-})} \quad \text{e} \quad T_1 = \frac{1}{(w_{-+} + w_{+-})} \quad (3.12)$$

e assim n_0 é a diferença de populações no equilíbrio térmico e o parâmetro com dimensões de tempo, T_1 é o tempo de relaxação spin-rede. O T_1 é uma medida do tempo necessário para transferir energia para a rede, ou seja, para que o sistema de spins atinja o estado de equilíbrio térmico.

Combinando agora o efeito do campo de RF com o efeito da relaxação, obtemos

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn - \frac{(n - n_o)}{T_1} \tag{3.13}$$

No equilíbrio a variação temporal de n , é dada por:

$$n = \frac{n_o}{(1 + 2PT_1)} \tag{3.14}$$

então, a expressão final para a variação temporal da energia absorvida de RF é

$$\frac{dE}{dt} = nPh\nu_o = \frac{n_o\nu_oP}{(1 + 2PT_1)} \tag{3.15}$$

A equação (3.15) indica que a saturação ($dE/dt = 0$) pode ser evitada desde que $2PT_1 \ll 1$. Uma vez que P é tanto maior quanto maior for a potência do campo $\vec{B}_1$, esta deve ser suficientemente baixa de modo a permitir o efeito de relaxação dos spins. Existe um terceiro tipo de processo físico que poderia originar transições entre os estados de spin, mesmo na ausência do campo magnético $\vec{B}_1$, são as transições espontâneas. A emissão espontânea depende da terceira potência da frequência. Na espectroscopia de RMN estas transições não tem um papel significativo.^[3]

Para as probabilidades de transições, como vimos acima, enquanto $P_{+-} = P_{-+}$ o mesmo não acontece com $w_{-+} \neq w_{+-}$. A razão desta diferença está no fato que uma transição térmica requer não só um mecanismo de interação spin-rede, mas também que a rede esteja num estado energético que permita aquela transição.

A figura 3.2 ilustra as possíveis situações para um caso hipotético da rede ter apenas dois níveis cuja separação é igual a do sistema de spins de $I=1/2$.

Figura 3.2 - (a) Transição de spin permitida e (b) Transição de spin proibida.^[1,2]

Se o núcleo e a rede se encontram inicialmente nos estados indicados na figura 3.2a, as transições simultâneas definidas pelas setas satisfazem a condição de conservação de energia, e o núcleo pode então ceder energia à rede. Se ambos os sistemas ocuparem o nível de energia superior, figura 3.2b, as transições simultâneas não podem ocorrer, uma vez que não haveria conservação da energia. A transição de um núcleo com troca de energia com a rede depende não só dele próprio, como também da probabilidade da rede estar num estado que permita essa transição.

3.4 - ORIGEM DA RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR

Os tempos de relaxação T_1 e T_2 são causados por campos elétricos ou magnéticos dependentes do tempo, sobre os núcleos, sendo que estes são gerados por movimentos térmicos aleatórios presentes em qualquer substância. Um spin nuclear $1/2$, por exemplo, pode experimentar campos magnéticos locais dos spins de outros núcleos, ou de elétrons desemparelhados, ou ainda de interações rotacionais, em que a rotação molecular em si gera campos magnéticos no núcleo. Pode, também, ocorrer mudanças na blindagem química do núcleo devido ao movimento rotacional de uma molécula, modulando o campo efetivo total sentido pelo spin nuclear. Os núcleos com momentos de quadrupolo são afetados por mudanças no gradiente de campo eletrostático local quando as moléculas giram ou vibram.

Em geral, duas condições são necessárias para um mecanismo de relaxação ter sucesso. Primeiramente, deve existir alguma interação que atua diretamente nos spins; segundo, deve ser dependente do tempo. Qualquer interação estática pode simplesmente ser contada como parte da hamiltoniana de spin normal.

Para que haja relaxação é essencial que o movimento molecular tenha uma escala temporal adequada. Interações que mudam em uma razão muito mais rápida do que a frequência de ressonância magnética, a qual é da ordem de dezenas de MHz, têm pouco efeito. Por outro lado, qualquer interação que causa transições entre estados de spins e oscila fortemente na frequência de ressonância produz eficiente relaxação spin-rede. Outras classes de interações contribuem para a largura

de linha T_2 , mas não para T_1 , as quais são interações aleatórias que modulam os níveis de energia em baixa frequência sem causar transições entre elas^[4].

Movimentos de difusão e rotação são importantes fontes de relaxação em líquidos, como as vibrações em sólidos, e colisão em gases. No caso dos polímeros, estes movimentos estão associados ao movimento da própria cadeia polimérica ou ao processo de difusão dos portadores de carga. É difícil listar todos os efeitos importantes, porque todas as interações nucleares acopladas com todos os tipos de movimentos dão uma quantidade muito grande de mecanismos de relaxação. Para relaxação em líquidos, vários efeitos são provocados por movimentos Brownianos aleatórios das moléculas porque elas giram e difundem-se através do fluido. A teoria é simples e satisfatória, e os resultados dão uma boa precisão, além de uma imagem detalhada sobre as variações dos movimentos moleculares.

3.5 - FUNÇÃO DENSIDADE ESPECTRAL

Os processos de relaxação nuclear dependem da existência de movimentos moleculares que geram campos magnéticos aleatórios, os quais promovem transições de spins, proporcionando a relaxação spin-rede. Os campos promediados também alteram as interações responsáveis pela largura de linha dos espectros de RMN. Sendo assim, é importante obter relações quantitativas entre os tempos de relaxação T_1 e T_2 , além de parâmetros característicos dos movimentos moleculares.

Considerando um sistema de spins isolados de um só tipo, sujeito a um campo magnético local isotrópico e dependente aleatoriamente do tempo, podemos calcular as probabilidades de transições neste sistema utilizando o modelo^[5] BPP*.

A hamiltoniana de spin para um núcleo isolado, na presença de um campo local que gera um potencial perturbador aleatório, $V(t)$, é representado pela matriz:

* Em 1948, Bloembergen, Pound e Purcell, estabeleceram um modelo de relaxação para líquidos viscosos.

$$\begin{bmatrix} V_{++}(t) & V_{+-}(t) \\ V_{-+}(t) & V_{--}(t) \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

teremos, então, a hamiltoniana total

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + V(t) \quad (3.17)$$

Pode-se escrever $V(t) = V^0 f(t)$, onde $f(t)$ mede a dependência temporal de $V(t)$, tem média nula e raiz média quadrada unitária, figura 3.4, V^0 é a amplitude raiz média quadrada do potencial. Estas perturbações produzem flutuações dependentes do tempo nas energias dos estados de spins, figura 3.3, e induzem transições entre eles.

Figura 3.3 - Sistema de dois níveis E_+ , E_- alargado pelas perturbações V_{++} e V_{--} com as transições introduzidas por V_{+-} e V_{-+} indicados no diagrama.^[1]

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

$$G(\tau) = \overline{f(t'+\tau)f(t')} \quad (3.18)$$

tem um valor definido $G(\tau)$ chamado função de autocorrelação que, para tempos longos, é independente do tempo. Embora $f(t'+\tau)f(t')$ seja diferente para cada molécula e cada valor de t' , em média o valor de $G(\tau)$ é o mesmo para todas as moléculas e é independente do tempo, figura 3.4.

Figura 3.4 - Construção de uma figura de auto-correlação de uma função aleatória.^[4]

Podemos definir então, um parâmetro denominado densidade espectral $J(\omega)$, para $t \rightarrow \infty$, como a transformada de Fourier de $G(\tau)$,

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (3.19)$$

e teremos, então, para a probabilidade de transição, que é constante ($P_{+ \rightarrow -} = P_{- \rightarrow +}$), a expressão:

$$P_{+-} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\overline{V_{+-}}(t)|^2 J(\omega_o) \quad (3.20)$$

sendo P_{+-} proporcional ao valor de $J(\omega)$ na frequência de ressonância ω_o .

A função de autocorrelação é considerada uma função de memória, pois mede durante quanto tempo uma dada propriedade de um sistema persiste até ser anulada pelo movimento microscópico das moléculas no sistema. Esta função tem valor alto para tempos curtos e decai a zero à medida que o tempo de correlação aumenta. Se for possível definir um tempo de correlação τ_c para o movimento molecular, $G(\tau)$ decai exponencialmente para zero:

$$G(\tau) = G(0) e^{-|\tau|/\tau_c} \quad (3.21)$$

Uma vez que $G(0) = \overline{f^2(t)} = 1$ e usando a equação (3.19), teremos

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (3.22)$$

isto é, a densidade espectral de uma função de autocorrelação exponencial é uma lorentziana. Assim, teremos para a probabilidade de transição entre os níveis de spin:

$$P_{+-} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\overline{V_{+-}}(t)|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2}. \quad (3.23)$$

A função densidade espectral lorentziana tem um valor máximo em $\omega = 0$ igual a $2\tau_c$. Se $\omega\tau_c \ll 1$, $J(\omega)$ é constante e igual a $2\tau_c$. Na figura 3.5 podemos observar a função densidade espectral versus a frequência dos núcleos. Ainda para a figura 3.5, podemos considerar também a dependência da frequência de $J(\omega)$ para vários valores de τ_c curtos, $\omega_o\tau_c \ll 1$, intermediários, $\omega_o\tau_c \cong 1$, e longos, $\omega_o\tau_c \gg 1$.

Figura 3.5 - Variação da função densidade espectral lorentziana, $J(\omega)$, em função de ω , para vários valores do tempo de correlação, τ_c : longo ($\omega_0\tau_c \gg 1$), e τ_c intermediário ($\omega_0\tau_c \approx 1$) e τ_c curto ($\omega_0\tau_c \ll 1$); b) variação de T_1 com τ_c .^[1]

O fato da área sob as curvas ser constante nos diz que a variação de τ_c não altera a energia total dos movimentos moleculares, apenas varia sua distribuição no intervalo de frequências ($0 - \tau_c^{-1}$ Hz). Nos casos de τ_c curto ou longo, as componentes de Fourier à frequência ω_0 serão pequenas e T_1 será longo. É na zona intermediária, onde $\omega_0\tau_c = 1$, que $J(\omega)$ é máximo, logo T_1 é mínimo (ver figura 3.5).

Os tempos de relaxação estão relacionados com a matriz da perturbação e, no caso do potencial $V(t)$ derivar de movimentos Brownianos é possível demonstrar, que^[1,2,3,4]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2}{h^2} |\overline{V_{+-}}|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad (3.24)$$

A expressão acima relaciona a taxa de relaxação com o tempo de correlação, o qual está associado ao período das flutuações dos campos locais produzidos pela rede. 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 vizinhança. As diferentes interações de spin nuclear são as responsáveis pelos acoplamentos entre esses dois sistemas.

3.6 - MECANISMOS DE RELAXAÇÃO NUCLEAR

Vários tipos diferentes de interação são capazes de acoplar os núcleos com a rede, ou os núcleos entre si, gerando campos locais e permitindo troca de energia entre estas espécies, logo ocorre relaxação T_1 e T_2 . Apresentaremos quatro processos de interação: a) interação magnética dipolo-dipolo, D, b) interação da anisotropia do deslocamento químico, DQ, c) interação quadrupolar elétrica, Q e d) interação com íons paramagnéticos, P. Como as taxas de relaxação provenientes de cada mecanismo são aditivas podemos escrever então:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(D)} + \frac{1}{T_1(DQ)} + \frac{1}{T_1(Q)} + \frac{1}{T_1(P)} \quad (3.25)$$

Discutiremos agora com mais detalhes cada um destes mecanismos.

3.6.1 - Relaxação dipolo-dipolo

Consideremos dois núcleos, 1 e 2, de spins 1/2, com momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, respectivamente, em um campo magnético uniforme $\vec{B}_0$. Além deste campo, cada núcleo está sujeito ao campo dipolar local de seu vizinho, como discutido no capítulo I.

A hamiltoniana da interação dipolar entre os spins 1 e 2, descrita pela equação 1.13, nos dá o acoplamento entre estes níveis, que é uma das principais fontes de alargamento do espectro de RMN em sólidos.

Os estados de spins possíveis para um conjunto de spins acoplados 1 e 2 são modificados pelos termos dipolares, $\hat{A}$ a $\hat{F}$, onde o operador de cada termo liga os respectivos estados de spin, figura 3.6.

Figura 3.6 Diagrama de níveis de energia para dois núcleos distintos com spin $\frac{1}{2}$ e possibilidades de transição para a relaxação entre esses níveis. Os termos do alfabeto dipolar responsáveis pelas transições são indicados e os níveis com $I=1/2$ e $I=-1/2$ são representados por + e -, respectivamente.

Os termos $\hat{A}$ e $\hat{B}$ são aqueles que apresentam $\Delta m = 0$, os termos $\hat{C}$ e $\hat{D}$ são os responsáveis pelas transições que envolvem $\Delta m = \pm 1$ e os termos $\hat{E}$ e $\hat{F}$ por aquelas com $\Delta m = \pm 2$, figura 3.6.

A forma dos operadores de spin permite transições para $\Delta m = 0, \pm 1$ e ± 2 , enquanto a regra de seleção limita a $\Delta m = \pm 1$ para as transições induzidas pela RF. Assim, se tomarmos o núcleo 1, além da frequência ω_{o1} , existem mais duas que são importantes para o processo de relaxação longitudinal via interação dipolar heteronuclear: a frequência diferença ($\omega_{o2} - \omega_{o1}$) relacionada com a transição $\hat{B}$ e a frequência soma ($\omega_{o2} + \omega_{o1}$), relacionada com as transições $\hat{E}$ e $\hat{F}$. Assim a taxa de relaxação dada pela equação 3.24 deverá ser modificada para conter os termos proporcionais a $J(\omega_{o2} - \omega_{o1})$, $J(\omega_{o2} + \omega_{o1})$ e $J(\omega_{o1})$.

Teremos então a seguinte expressão para T_1^{-1} , no caso de uma função de correlação monoexponencial com tempo de correlação τ_c :

$$\frac{1}{T_1(D)} = \frac{1}{10} (2\pi R)^2 \tau_c \left[\frac{1}{1 + (\omega_2 - \omega_1)^2 \tau_c^2} + \frac{3}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_2 + \omega_1)^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.26)$$

onde $R = \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{r_{12}^3} \right)$ é a constante de acoplamento dipolar.

A relaxação spin-rede leva a uma incerteza nas intensidades de transição, causando um alargamento dos sinais de RMN, o que produz uma contribuição para T_2^{-1} igual a $T_1^{-1}/2$. Além disso, o termo dipolar $\hat{A}$ modula

diretamente os níveis de energia, levando a uma contribuição secular para T_2^{-1} que depende da densidade espectral $J(0)$. A equação total para T_2^{-1} , também para o caso de uma função de correlação monoexponencial é:

$$\frac{1}{T_2(D)} = \frac{1}{20} (2\pi R)^2 \tau_c \left[4 + \frac{1}{1 + (\omega_2 - \omega_1)^2 \tau_c^2} + \frac{3}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + \omega_2^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_2 + \omega_1)^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.27)$$

que sobre a condição de $\omega_o \tau_c \ll 1$, nos dá

$$\frac{1}{T_1(D)}(hetero) = \frac{1}{T_2(D)}(hetero) = \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{\gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^2 \tau_c}{r_{12}^6} \right) \quad (3.28)$$

No caso de interação homonuclear, o termo $\hat{B}$ é secular, e teremos

$$\frac{1}{T_1(D)}(hom o) = \frac{3}{10} (2\pi R)^2 \tau_c \left[\frac{1}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{T_2(D)}(hom o) = \frac{3}{20} (2\pi R)^2 \tau_c \left[3 + \frac{5}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{2}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.30)$$

Em condições de $\omega_o \tau_c \ll 1$, temos:

$$\frac{1}{T_1(D)}(hom o) = \frac{1}{T_2(D)}(hom o) = \frac{3}{2} \frac{1}{T_1(D)}(hetero) = \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{3}{2} \frac{\gamma_1^4 \hbar^2 \tau_c}{r^6} \right) \quad (3.31)$$

Como vimos acima em condições de alta temperatura, ou baixíssima viscosidade, $\omega_o \tau_c \ll 1$, $T_1 = T_2$. À medida em que a temperatura abaixa ou o líquido se torna mais viscoso, o tempo de correlação aumenta e as flutuações do campo local nas componentes da frequência de ressonância diminuem tendendo a zero quando $\omega_o \tau_c \gg 1$. A figura 3.7 mostra o comportamento dos tempos de relaxação T_1 e T_2 em função de τ_c .

Figura 3.7 - Comportamento teórico de T_1 e T_2 como uma função do tempo de correlação.^[4]

Como discutido na seção 3.5, quando o tempo de correlação é curto, $\omega_0 \tau_c \ll 1$, ou longo, $\omega_0 \tau_c \gg 1$, as componentes de Fourier na frequência de Larmor serão pequenas e T_1 será longo. Para valores intermediários do tempo de correlação, $\omega_0 \tau_c \approx 1$, T_1 possui um valor mínimo. Isto ocorre quando há um máximo acoplamento entre o sistema de spins e a rede.

3.6.2 - Relaxação por Anisotropia de Deslocamento Químico

Na presença de um campo magnético aplicado $\vec{B}_0$, um núcleo experimenta um campo local $\vec{B}$, diferente de $\vec{B}_0$ devido ao efeito da proteção magnética do núcleo pela nuvem eletrônica. E a hamiltoniana desta interação pode ser escrita como^[1,4]:

$$\mathbf{H}_\sigma = -\gamma \hbar B_0 (1 - \sigma_o) \hat{I}_z + \gamma \hbar \vec{B}_o \vec{\sigma}' \vec{I} \quad (3.32)$$

onde $\sigma_o = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) / 3$ é a parte isotrópica e $\sigma'_i = \sigma_i - \sigma_o$ ($i = xx, yy, zz$) é a parte anisotrópica do tensor de proteção magnética. Numa escala temporal curta, o segundo termo da equação (3.32) origina flutuações do campo nuclear local. Uma vez que esta interação é dependente de $\vec{B}_o$, o respectivo mecanismo de relaxação

também o será. Calculando-se o valor médio quadrático deste campo local, pode mostrar-se, no caso de simetria axial, que:

$$\frac{1}{T_1(DQ)} = \frac{1}{15} \gamma^2 B_o^2 (\sigma_{//} - \sigma_{\perp})^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} \quad (3.33a)$$

$$\frac{1}{T_2(DQ)} = \frac{1}{90} \gamma^2 B_o^2 (\sigma_{//} - \sigma_{\perp})^2 \left[8\tau_c + \frac{6\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.33b)$$

onde $\sigma_{//} = \sigma_{zz}$ e $\sigma_{\perp} = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ são as componentes de $\tilde{\sigma}$ paralelas e perpendiculares ao respectivo eixo de simetria. Note que neste caso, quando $\omega_o \tau_c \ll 1$, T_1^{-1} não é igual a T_2^{-1} . Estas contribuições são geralmente desprezíveis em campos, B_o , baixos e/ou baixa anisotropia $\Delta\sigma = \sigma_{//} - \sigma_{\perp}$.

3.6.3 - Relaxação Quadrupolar

Em vez de considerarmos a largura de linha do sinal de RMN de núcleos quadrupolares como proveniente de uma média incompleta das interações quadrupolares, é mais útil supor que estas causam relaxação entre dois níveis Zeeman. A interação quadrupolar é modificada pela direção do gradiente do campo elétrico, a qual é fixa na estrutura molecular, quando a molécula se reorienta a energia quadrupolar é modulada com o mesmo tempo rotacional τ_c que caracteriza a interação dipolar. Este processo constitui um mecanismo eficiente de relaxação do spin nuclear.

No limite $\omega\tau_c \ll 1$ é possível demonstrar que:

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{1}{T_2(Q)} = \frac{3\pi^2}{10} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 Q q_{zz}}{h} \right)^2 \tau_c \quad (3.34)$$

onde $\chi = \left(\frac{e^2 Q q_{zz}}{h} \right)$ é a constante de acoplamento quadrupolar, τ_c é o tempo de correlação e $\eta = \left(\frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right)$ é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico.

Como se pode ver pela equação (3.34), os tempos de relaxação quadrupolares dependem de dois fatores: τ_c e χ . Uma vez que τ_c aumenta com a viscosidade, ou temperatura, $T_1(Q)$ também aumenta. Nos líquidos não viscosos, ou alta temperatura, a taxa de relaxação é fundamentalmente controlada por χ , pelo momento quadrupolar Q e pelo gradiente de campo q_{zz} .

Em geral, o mecanismo quadrupolar domina a relaxação de núcleos com spin $I > 1/2$. Quando a largura de linha central é maior que 10 kHz, a maior parte do sinal decai durante o tempo morto de $\sim 30 \mu s$, com perda de sensibilidade e dificuldades de ajuste de fase.

3.6.4 - Relaxação em Sistemas Paramagnéticos

Íons paramagnéticos em solução possuem um forte efeito sobre o tempo de relaxação, mesmo em baixas concentrações, porque o campo magnético quadrático médio nos sítios dos núcleos é proporcional ao quadrado do momento magnético do elétron, os quais são cerca de 1000 vezes maiores que os momentos magnéticos dos núcleos. Os campos locais por eles gerados na posição dos núcleos são muito elevados, podendo atingir 1 Tesla. Estes campos locais fortes flutuam rapidamente no tempo causando relaxação nuclear eficiente. Essa flutuação resulta de vários fatores, como, por exemplo, a rápida relaxação do spin eletrônico de muitos íons paramagnéticos. Na ausência de movimento, os centros magnéticos pouca influência teriam sobre os espectros de RMN, pois só afetariam as moléculas vizinhas, não afetando a grande maioria delas.

3.6.5 - Tempo de Correlação e Energia de Ativação

Neste trabalho consideraremos que o período das flutuações dos campos locais produzidos pela rede é do tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/kT} \quad (3.35)$$

Assim, podemos associar uma energia de ativação ao processo de acoplamento entre os spins e a rede para determinados núcleos. Essa energia de ativação traz informações sobre a mobilidade dos núcleos relativa a sua vizinhança.

Analisando a função espectral para o caso tridimensional, equação (3.22), podemos encontrar o comportamento de $J(\omega)$ em altas temperaturas ($\omega\tau \ll 1$) e baixas temperaturas ($\omega\tau \gg 1$), juntamente com a equação (3.35) teremos:

$$(\omega\tau \ll 1) \quad \rightarrow \quad J(\omega) \propto \tau \propto \exp(E_a / kT)$$

$$(\omega\tau \gg 1) \quad \rightarrow \quad J(\omega) \propto 1 / \tau \propto \exp(-E_a / kT)$$

Como $J(\omega) \propto 1 / T_1$ podemos determinar a energia de ativação para um comportamento tipo Arrhenius da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura (figura 3.8).

Figura 3.8 - Logaritmo natural da taxa de relaxação spin-rede em função do inverso da temperatura.

A flutuação do campo local, no sítio do núcleo investigado, pode provocar também um estreitamento na largura de linha do espectro. Este processo de estreitamento da linha de ressonância quando aumentamos a temperatura é conhecido como “motional narrowing”, caso em que $\omega_0 \tau_c \leq 1$. Através do modelo BPP,

pode-se encontrar expressões^[6,7,8] que relacionam o tempo de correlação τ_c com o processo de estreitamento da linha de ressonância para cada temperatura em torno da temperatura de transição:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\nu(T) - \nu_r}{tg \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\nu(T) - \nu_r}{\nu_{RR} - \nu_r} \right) \right]} \quad (3.36a)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\nu(T)}{tg \left[\frac{\pi}{2} \frac{\nu(T)^2 - \nu_r^2}{\nu_{RR}^2 - \nu_r^2} \right]} \quad (3.36b)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\nu(T)}{tg \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\nu(T)}{\nu_{RR}} \right)^2 \right]} \quad (3.36c)$$

onde ν_{RR} corresponde a largura de linha em rede rígida (em baixa temperatura) e ν_r corresponde a largura de linha residual (em alta temperatura), após o processo de estreitamento da linha. Podemos obter, 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA DO CAPÍTULO III

- [1] Gil, V.M.S.; Geraldès, C.F.G.C.; *Ressonância Magnética Nuclear (Fundamentos, Métodos e Aplicações)*, Ed. **Fundação Calouste Gulbenkian** (1987).
- [2] Slichter, C.P.; *Principles of Magnetic Resonance*, **Springer-Verlag** (1989).
- [3] Abragam, A.; *The principles of Nuclear Magnetism*, **Clarendon Press** (1986)
- [4] Carrington, A.; McLachlan, A.D.; *Introduction to Magnetic Resonance*, **Harper&Row publishers**
- [5] Bloembergen, N.; Purcell, E.M.; Pound, R.V.; *Physical Review*, **73** (1948) 679.
- [6] Wang, G.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Pasquali, M.; Pistoia, G.; *J. Phys. Chem. Solids*, **54** (1993) 851.
- [7] Berger, S.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Chowdari, B.; *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 475.
- [8] Cocciantelli, J.; Suh, K.; Sénégas, J.; Doumerc, J.; Pouchard, M.; *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (1992) 857.

CAPÍTULO IV - POLÍMEROS CONDUTORES

4.1 - INTRODUÇÃO

O objeto deste trabalho é o estudo de polímeros condutores, em particular o híbrido Sílica - Polipropilenoglicol (PPG), condutor iônico, e o Poliparafenileno (PPP), condutor eletrônico. Entretanto, antes de falarmos sobre eles, comentaremos um pouco sobre polímeros em geral.

No início do século XX surgiu um fato importante na história da humanidade, verificou-se que alguns materiais produzidos no final do século XIX e que até então eram considerados como colóides (uma categoria intermediária entre mistura heterogênea e homogênea), consistiam, na verdade, de moléculas gigantescas, que podiam resultar do encadeamento de grande quantidade de átomos de carbono (10.000 ou mais). Esses produtos de síntese apresentavam repetições de pequenas unidades estruturais em sua longa cadeia principal, e assim foram denominados polímeros, que em grego significa "muitas partes"^[1].

Em resumo, um polímero é uma molécula muito grande que pode ser constituída de muitas moléculas pequenas e idênticas, chamadas de monômeros, ligadas entre si por meio de ligações covalentes. Como existem muitos tipos de monômeros estes materiais possuem uma grande diversidade de propriedades físico-químicas, que torna possível a sua aplicação em um grande número de sistemas. Assim, o uso de materiais poliméricos está aumentando a cada ano e, em muitas aplicações, eles vêm substituindo materiais convencionais. Atualmente grandes quantidades de materiais poliméricos sintéticos são indispensáveis em nossa vida, como plásticos, borrachas, fibras e adesivos, entre outros.

As vantagens dos polímeros orgânicos como por exemplo, custo e processabilidade, estavam limitadas quando o assunto era condutividade. O surgimento de polímeros condutores como uma nova classe de materiais tem atraído muita atenção. Consequentemente, o estudo destes sistemas tem gerado conceitos científicos novos e perspectivas para novas tecnologias^[2]. Nas próximas seções apresentaremos dois destes sistemas poliméricos: o híbrido Sílica-PPG e o PPP.

4.2 - ORMOLITAS

4.2.1 - POLÍMEROS CONDUTORES IÔNICOS

No início da década de 70 um importante fenômeno sobre movimento iônico em matrizes poliméricas, na ausência de solvente, foi observado^[3]. Estas matrizes, ou polímeros eletrolíticos, são definidos como complexos sólidos formados pela dissolução de sais de metais alcalinos em um polímero, do tipo poliéteres, com determinado peso molecular, figura 4.1. Neles a macromolécula atua como um solvente para o sal, desta forma os cátions do sal possuem um grau de liberdade maior como em um líquido, levando à condutividade iônica.

Figura 4.1 - Representação dos polímeros eletrolíticos: a) Polioxidoetileno ("PolyEthileneOxide" - PEO), b) Poliloxidopropileno ("PolyPropyleneOxide" - PPO) e c) Polipropilenoglicol ("PolyPropyleneGlycol" - PPG).

Complexos iônicos formados por PEO e sais de metais alcalinos possuem uma estrutura semicristalina, contendo fases cristalinas e amorfas. Estes polímeros foram inicialmente bastante investigados, demonstrando boas propriedades mecânicas, porém baixa condutividade iônica a temperatura ambiente^[4,5,6].

Estudos em vários polímeros eletrolíticos têm mostrado que diferentes fases estruturais devem ser consideradas quando os mecanismos de condução iônica

são discutidos, e que a condutividade está associada ao movimento da cadeia polimérica na fase amorfa para estes materiais^[4,7,8]. A flexibilidade da cadeia a temperatura ambiente relaciona-se com a temperatura de transição vítrea, T_g , do polímero, que é característica da região amorfa, sendo assim, materiais de baixa T_g possuem características elásticas favoráveis^[9].

Vários métodos^[5] têm sido desenvolvidos para reduzir a ordem cristalina e criar sistemas amorfos que tenham propriedades condutoras próximas à temperatura ambiente, além da procura por uma melhoria das propriedades mecânicas, figura 4.2.

Figura 4.2 - Representação esquemática dos três principais tipos de matrizes poliméricas.

Outro método é a introdução de grãos de cerâmica na matriz polimérica. Weston e Steele^[10] já tinham observado um pequeno aumento na condutividade com adição de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no complexo PEO- LiClO_4 , sendo que para altas quantidades de cerâmica uma queda rápida na condução foi relacionada com a formação de regiões cerâmicas na matriz polimérica. Uma outra importante característica investigada^[5], utilizando o mesmo método, foi que a condutividade aumenta com a diminuição do tamanho do grão de cerâmica, mostrando uma forte dependência entre a condutividade e o tamanho dos grãos das partículas de cerâmicas.

4.2.2 - MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS - INORGÂNICOS

O conceito de materiais híbridos orgânico-inorgânicos surgiu recentemente quando iniciou-se a pesquisa de materiais mais sofisticados, baseados em redes de nanocompostos. Estes novos materiais, que combinam propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material, prometem novas aplicações em muitos campos, devido à grande versatilidade do processo de síntese e das várias possibilidades de combinações compreendendo uma grande faixa de materiais de interesse tecnológico.

Geralmente, para preparar materiais com novas propriedades é necessário desenvolver compostos de estruturas comuns, a fim de produzir um material final que combine as propriedades desejáveis de cada componente. Estas propriedades não são produzidas somente devido às contribuições individuais das duas fases, orgânica-inorgânica, mas dependem fortemente das interfaces internas das fases. A natureza dessas interfaces têm sido um dos critérios usados para classificar esses materiais em duas classes distintas, figura 4.3: na CLASSE I, o que possibilita a coesão da estrutura entre as fases orgânicas e inorgânicas são forças fracas (pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals e ligações iônicas); na CLASSE II as fases estão unidas por ligações químicas fortes (ligações covalentes), sendo esperado para classe II também ligações da classe I^[11].

Figura 4.3 - Estruturas idealizadas para as famílias: a) para a classe I as cadeias poliméricas estão apenas envolvidas pela sílica e b) para a classe II as cadeias do polímero estão interligadas por aglomerados de sílica.^[11]

Altas temperaturas são proibidas no processo de formação destes híbridos, já que a fase orgânica, em geral, possui estabilidade térmica limitada. Desta forma, o processo sol-gel^[11,12] parece ser ideal na sua produção, pois uma das maiores vantagens desta técnica é a formação de uma rede inorgânica em solução a baixa temperatura.

4.2.3 - CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade nos híbridos polímero-sílica tem características semelhantes àsquelas dos eletrólitos poliméricos^[13,14,15], a qual é explicada pelo mecanismo de saltos (“hopping”) entre os sítios coordenados de um heteroátomo, geralmente oxigênio ou nitrogênio, como ilustrado na figura 4.4. Os movimentos dos segmentos da cadeia polimérica são essenciais na condutividade iônica dos eletrólitos, pois estes movimentos modulam as barreiras de potencial eletrostático sentida pelo portador.

Figura 4.4 - Representação esquemática das interações entre a cadeia polimérica de PEO e os íons de lítio^[16].

A condutividade de um eletrólito polimérico depende não só do número de portadores no material como também da mobilidade e pode ser expressa por:

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i$$

onde n_i é o número de portadores de carga do tipo i , q_i é a carga e μ_i a sua mobilidade^[17]. A variação da condutividade em função da concentração de portadores pode ser observada na figura 4.5 para o polímero (PPO) LiCF_3SO_3 . Este comportamento é típico para eletrólitos poliméricos: há um rápido aumento da condutividade com a introdução do sal na matriz polimérica, contudo, com o contínuo aumento da concentração de sal, a condutividade passa por um máximo e posteriormente diminui. Desta forma, em baixas concentrações de Li^+ a mobilidade dos portadores é alta, mas com o aumento do número de portadores há formação de pares íon-contraíon e aglomerados de sais que diminuem a mobilidade do portador, o que se reflete nos valores da condutividade. Além disso, o aumento dos íons Li^+ também aumenta as ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, provocando uma diminuição do movimento dos segmentos da cadeia, o que pode ser observado através do aumento da temperatura de transição vítrea do material.

Figura 4.5 - Condutividade em função da concentração de sal no polímero eletrolítico (PPO) LiCF_3SO_3 ^[16].

Vários sólidos cristalinos apresentam condutividade, devido a defeitos pontuais na rede cristalina, cujo comportamento pode ser descrito perfeitamente pela lei clássica de Arrhenius

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$$

onde E_a representa a energia de ativação do processo e k é a constante de Boltzmann. Nos condutores poliméricos em geral, figura 4.6, a dependência da condutividade com a temperatura é ajustada pela equação de Vogel-Tamman-Fulcher

(VTF), desenvolvida inicialmente para descrever a viscosidade de materiais fundidos, dada por^[4,6,7,14]

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} e^{(E_a'/k(T-T_o))}$$

onde A é a medida do número de portadores de carga, E_a' é uma pseudo-energia de ativação e T_o é uma temperatura de referência que pode ser identificada com a temperatura de transição vítrea ideal. A fórmula empírica VTF pode ser derivada da Teoria do Volume Livre^[18] que tem sido utilizada na discussão da condutividade iônica de eletrólitos poliméricos sólidos.

Figura 4.6 - Condutividade em função do inverso da temperatura para alguns polímeros eletrolíticos a) PEO-LiClO₄ (O/Li=12), b) PPhz-LiCF₃SO₃ (O/Li=4), c) PEO-LiClO₄ (O/Li=8) “cross-linked”, d) PPO-LiCF₃SO₃ (O/Li=9), e) PEA-LiCF₃SO₃ (O/Li=4), f) PES-LiClO₄ (O/Li=6), g) PmAZ-LiClO₄ (O/Li=8).^[13]

4.3 - POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS

4.3.1 - POLÍMEROS CONJUGADOS

Por muito tempo os compostos orgânicos foram considerados exemplos típicos de materiais isolantes, embora isto seja verdade para compostos saturados, ou seja, aqueles em que todos os quatro elétrons de valência do átomo de carbono estão participando nas ligações covalentes. Nos compostos orgânicos ditos não saturados, os elétrons de maior energia de cada átomo formam um tipo especial

de ligação, chamada ligação π . Esta ligação ocorre quando a maior densidade eletrônica ocupa duas regiões em lados opostos ao eixo da ligação, veja figura 4.7B. A nuvem eletrônica correspondente distribui-se paralelamente ao plano que une átomos consecutivos e pode ser compartilhada por grupos de átomos^[19].

Figura 4.7 - Representação A) da ligação sigma (σ), B) da ligação pi (π) e C) do orbital hibridizado sp^2p_z para o átomo de carbono.

Em polímeros conjugados, a hibridização sp^2p_z , figura 4.7C, leva formalmente a um elétron desemparelhado por carbono. Dessa forma a estrutura eletrônica é determinada pela simetria da cadeia, o que resulta na possibilidade de tais polímeros exibirem propriedades semicondutoras ou ainda metálicas^[20,21].

A condutividade elétrica de polímeros condutores é resultado de portadores de carga móveis introduzidos através do processo de dopagem. A dopagem de polímeros conjugados implica, contudo, em (1) transferência de carga (por oxidação ou redução), (2) inserção associada de um íon compensador (para total neutralidade de carga) e (3) o controle simultâneo do nível de Fermi ou potencial químico^[22]. A descoberta que poliacetileno pode ser dopado após síntese, em temperatura ambiente, e com uma grande variedade de dopantes, iniciou o campo de polímeros condutores.

O poliacetileno (PA) $[-CH-]_n$ é o mais simples entre os polímeros conjugados e o primeiro a ser estudado. Para se ter uma idéia, durante a década

passada mais de dois mil trabalhos foram publicados sobre PA^[22]. Por isso antes de falarmos sobre o PPP vamos entender melhor o PA e seu mecanismo de condução.

4.3 2 - CONDUTIVIDADE EM POLIACETILENO

O grupo de Hideki Shirakawa, do Instituto de Tecnologia de Tóquio, foi o primeiro a realizar a síntese do poliacetileno $(CH)_x$. Esse polímero, que consiste numa longa cadeia de átomos de carbono, cada um ligado lateralmente a um hidrogênio, tinha a forma de um filme plástico que se degradava rapidamente pela combinação com o oxigênio do ar. Resultados experimentais logo indicaram a existência de dois isômeros para o PA, figura 4.8, sendo a forma *trans* mais estável sob o ponto de vista termodinâmico.^[20]

Figura 4.8 - Diagramas das estruturas de a) *trans*-PA e b) *cis*-PA

Se todos os comprimentos das ligações fossem iguais no *trans*-PA este seria um metal quase unidimensional com uma banda semi-preenchida, figura 4.9a. Tal sistema é instável, sujeito a transformações estruturais, como enunciou Peierls, 1955, assim grupos CH se movem formando, alternadamente, ligações simples e duplas.

Figura 4.9 - Representação esquemática da cadeia de polyacetylene e a estrutura de bandas correspondente. O caso a) ilustra um material condutor, o caso b) ilustra a distorção de Peierls, levando a formação de um gap de energia.

A energia necessária para dimerização, isto é, a formação de uma estrutura de ligações simples e duplas que se repetem, é mais do que compensada pela redistribuição eletrônica dos níveis: a banda de condução fica vazia, enquanto a banda de valência fica totalmente cheia, figura 4.9B. Podemos observar, também, que trocando as ligações simples e duplas não alteramos a energia do sistema. Portanto, como existem dois estados de mais baixa energia, tendo duas estruturas ligantes distintas, dizemos que a estrutura trans-PA é duplamente degenerada^[23].

Um modelo proposto por Su, Schrieffer e Heeger, levando em consideração a dupla degenerescência do estado fundamental, sugere a presença de deformações topológicas ou o chamado defeito soliton^[22]. No isômero cis, o defeito separaria duas cadeias de estrutura e energia ligeiramente diferentes, portanto seria localizado. Essa restrição não ocorre no caso do isômero trans, onde uma simples reorganização da distribuição dos elétrons- π permitiria o seu deslocamento para uma nova configuração equivalente à original. Cálculos teóricos indicaram que a energia requerida para essa reorganização eletrônica é inferior à energia térmica de vibração dos átomos a temperatura ambiente^[23]. Dessa forma, no isômero trans o defeito seria móvel ao longo da cadeia, recebendo por isso o nome de soliton. O defeito soliton, figura 4.10, é não-localizado estendendo-se sobre várias ligações, tem spin $\frac{1}{2}$ quando

estado eletrônico localizado no meio da banda proibida (ou “gap”) no esquema de níveis de energia.^[23]

Consideremos agora que a cadeia possa acomodar cargas criadas no processo de dopagem. Os portadores gerados pelo processo de dopagem resultam de transferência de carga. A transferência de carga ocorre do polímero para o aceitador (A), com a cadeia polimérica atuando como um poli(cátion) na presença de uma espécie A^- , e do polímero para o doador (D), com a cadeia polimérica atuando como um poly(anion) na presença de espécies D^+ . Os íons compensadores A^- e D^+ residem entre as cadeias poliméricas. O processo de dopagem é estruturalmente muito exigido, envolvendo a difusão das espécies dopantes na estrutura com rearranjo associado da cadeia polimérica.^[20]

Figura 4.10 - Representação esquemática dos defeitos da cadeia polimérica para o poliacetileno e suas respectivas estrutura de bandas.

Como já dito anteriormente, a concentração de portadores, bem como a sua mobilidade, são fatores limitantes para a condutividade elétrica. Espera-se no mínimo três elementos contribuindo para a mobilidade: transporte intracadeia, transporte intercadeia e o transporte por contato interpartículas, figura 4.11. Esses elementos compreendem uma complicada rede resistiva, que determina a mobilidade efetiva dos portadores.^[24]

Figura 4.11 - Condutividade de um polímero condutor com A indicando transporte de carga intracadeia, B indicando transporte intercadeia e C indicando transporte interpartícula. As setas mostram o caminho de uma carga migrando através do material.^[20]

No poliparafenileno os defeitos estão sempre correlacionados em pares, não ocorrendo o defeito soliton, devido a ausência de um estado fundamental degenerado, contudo o comportamento experimental de PPP e PA é muito similar, como veremos a seguir.

4.3.3 - CONDUTIVIDADE EM POLIPARAFENILENO

A mobilidade do soliton em trans-PA decorre da alta simetria do sistema, na qual o defeito estrutural une porções absolutamente idênticas do polímero. Era esperado então poucos polímeros possuírem condutividade, porém

diversos outros polímeros orgânicos condutores, com estrutura mais complexa, foram sintetizados; como por exemplo: poliparafenileno, polipirrol e politiofeno.

O PPP consiste de uma sequência de anéis benzeno ligados na posição **p** (para), com comprimento de ligações carbono-carbono dentro dos anéis de 1,4 Å e entre os anéis de 1,5 Å^[25]. Uma forma ressonante pode ser derivada do anel benzóide, figura 4.12A, que corresponde a uma estrutura quinóide. Contudo, as formas benzóides e quinóides não são energeticamente equivalentes, sendo que a estrutura quinóide possui maior energia. Outra importante característica deste material é que, devido a não degenerescência do estado fundamental, este não permite a acomodação de solitons, assim os defeitos no PPP estão interagindo fortemente e correlacionados em pares. A literatura traz um tamanho médio para estes defeitos da ordem de 5 anéis, enquanto a cadeia polimérica tem em média o tamanho de 20 anéis benzenos, figura 4.12B.^[23]

O defeito polarônico é formado a partir da interação entre um defeito carregado com um defeito neutro, como mostra a figura 4.12B. A extensão do polaron é sobre 5 anéis e produz uma deformação na cadeia polimérica de aproximadamente 13 anéis. Na representação de estrutura de bandas a presença do polaron induz dois estados, ligante e antiligante, no “gap” da banda, figura 4.12C.

No PPP a formação de um defeito, chamado bipolaron, formado pela interação de dois defeitos carregados também é prevista, figura 4.12B. Sua extensão é da ordem de 5 anéis, como no polaron, mas sua deformação é aproximadamente duas vezes a do polaron e possui energia de formação favorecida em relação a dois polarons. Os bipolarons não carregam spin e também induzem estados ligante e antiligante no gap entre as bandas de valência e condução. Em alta dopagem há interações entre os defeitos bipolarônicos, levando à formação de bandas no gap.^[23]

Figura 4.12 - Cadeia polimérica do polyparaphenylene (~ 20 anéis) e os defeitos produzidos devido a introdução do dopante no polímero (~5 anéis).

É importante ressaltar que nem solitons carregados, nem bipolarons, carregam spins, o que é consistente com observações experimentais, como ausência de significativa suscetibilidade de Pauli, descritos na literatura para ambos sistemas, PA e PPP, em níveis dopantes acima da transição de alta condutividade^[26,27].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO IV

- [1] Mano, E.B.; *Polímeros como Materiais de Engenharia*; Editora Edgard Blücher Ltda.
- [2] Skotheim, T.A.; *Handbook of Conducting Polymers, Volume 2*, Marcel Dekker, INC. (1986)
- [3] Fenton, D.E.; Parker, J.M.; Wright, P.V.; *Polymer*, **14** (1973) 589. Wright, P.V.; *Br. Polym. J.*, **7** (1975) 319.
- [4] Armand, M.; *Solid State Ionics*, **69** (1994) 309.
- [5] Przyluski, J.; Wieczorek, W.; *Solid State Ionics*, **36** (1989) 165.
- [6] Greenbaum, S.G.; Pak, Y.S.; Wintersgill, M.C.; Fontanella, J.J.; *Solid State Ionics*, **31** (1988) 241.
- [7] Gupta, S.; Shahi, K.; Binesh, N.; Bhat, S.V.; *Solid State Ionics*, **67** (1993) 97.
- [8] Johansson, A.; Tegenfeldt, J.; *Solid State Ionics*, **67** (1993) 115.
- [9] Adamic, K.J.; Greenbaum, S.G.; Wintersgill, M.C.; Fontanella, J.J.; *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 1342.
- [10] Weston, J.E.; Steele, B.C.H.; *Solid State Ionics*, **7** (1982) 75.
- [11] Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 511.
- [12] Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Química Nova*, **18** (1995) 171.
- [13] Judeinstein, P.; Titman, J.; Stamm, M.; Schmidt H.; *Chem. Mater.*, **6** (1994) 127.
- [14] Charbouillot, Y.; Ravaine, D.; Armand, M.; Poinsignon, C.; *J. Non-Crist. Sol.*, **103** (1988) 325.
- [15] Spindler, R.; Shriver, D.F.; *Macromolecules*, **21** (1988) 648.
- [16] Julien, C.; Nazri, G.; *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*. Ed. Kluwer Academic Publishers, (1994).
- [17] Giotto, M.V.; *Estudo de Polímeros Condutores Iônicos e Eletrônicos Dopados com Metais Alcalinos Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Multinuclear*, Tese de Doutorado - IFSC - USP (1997).

-
- [18] Cohen, M.H.; Turnbull, D.; *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 1164.
- [19] Melo, C.P.; *Ciência Hoje*, **6** (1987) 39.
- [20] Frommer, J.E.; Chance, R.R.; *Electrically Conductive Polymers*; Encyclopedia of polymer science and engineering, **5** (1986) 462.
- [21] Bello, B.Jr.; *Síntese, dopagem, propriedades elétricas e caracterização do Poli-(para-fenileno)*, Dissertação de Mestrado - IFQSC-USP (1991).
- [22] Heeger, A.J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J.R.; Su, W.P.; *Review of Modern Physics*, **60** (1988) 781.
- [23] Bredas, J.L.; Chance, R.R.; and Silbey, R.; *Phys. Rev. B*, **26** (1982) 5843.
- [24] Giotto, M.V.; *Caracterização do PolyParaphenylene (PPP) dopado com FeCl₃, Utilizando Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear*, Dissertação de Mestrado -IFQSC-USP (1993)
- [25] Champagne, B; Mosley, D.H.; Fripiat, J.G.; and André, J.; *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 2381.
- [26] Kuivalainen, P.; Stubb, H.; Isotalo H.; Yli-Lathi, P.; Holmström, C.; *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 7900
- [27] Bonagamba, T.J.; Bello, B.Jr.; Giotto, M.V.; Panepucci, H.; Magon, C.J.; Campos, M.S.; *Synthetic Metals*, **68** (1995) 103.

CAPÍTULO V

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos os processos de síntese dos polímeros condutores iônicos, PPG-Sílica, e eletrônicos, PPP-FeCl₃. Faremos também uma apresentação sucinta do equipamento utilizado nas medidas de RMN, sendo que uma descrição mais detalhada pode ser encontrada nas referências^[1,2]. Finalmente, serão apresentados os métodos empregados para obtenção dos espectros de alta resolução e dos tempos de relaxação spin-rede para os núcleos de ¹³C e ⁷Li.

5.1 - SÍNTESE DAS ORMOLITAS (SÍLICA-PPG-LiClO₄)

Como discutimos no capítulo anterior os materiais híbridos são divididos em duas classes, de acordo com suas estruturas, as quais estão mostradas na figura 4.3. Estas classes de ormolitas foram preparadas pelo processo sol-gel, onde todos os reagentes utilizados no processo de síntese são encontrados comercialmente.

A primeira classe corresponde a sistemas híbridos sílica-polímero com ligações fracas entre as duas fases. Primeiramente, preparou-se híbridos por hidrólise e condensação, através do método sol-gel ultrasônico, utilizando-se 12,5 ml de tetraetoxisilano (TEOS) e 4 ml de água. Em seguida foi adicionada uma quantidade de polipropilenoglicol com peso molecular, em condições de pH neutro. O sal de lítio, LiClO₄, foi então introduzido e dissolvido utilizando ultrasom para a obtenção de um líquido transparente monofásico. A gelatinização ocorreu em poucos minutos e as amostras foram secas lentamente.

A segunda classe corresponde aos híbridos com ligações químicas covalentes entre as duas fases. Inicialmente preparou-se um gel híbrido por hidrólise e condensação de um precursor também híbrido. Esse precursor é obtido por uma mistura de isoTrEOS (3-isocianatopropiltriethoxisilano) e um polímero modificado O, O'Bis(2-aminopropil)polipropilenoglicol (NH₂ - PPG_n - NH₂). Esta mistura é colocada em refluxo com tetrahidrofurano (THF) por 6 horas, onde o THF é evaporado obtendo-se um precursor híbrido puro. Posteriormente, 0,5 g deste

precursor foi misturado com 1 ml etanol contendo NH_4F , onde adicionou-se sal de lítio (LiClO_4). Por fim, uma pequena quantidade de água, 0,2 g, foi colocada sob agitação obtendo-se um gel transparente, que foi colocado na estufa a 90 °C para secagem, com eliminação da água e do etanol.^[3]

Várias amostras foram preparadas em função dos parâmetros: razão molar oxigênio-lítio $[\text{O}]/[\text{Li}]$ (y), comprimento da cadeia polimérica (n), razão entre a massa de PPG e a massa de total do híbrido $\{m(\text{PPG})/[m(\text{PPG})+m(\text{SiO}_2)]\}$ (x) e classe a que pertence a amostra, sendo que N representa a classe I e L a classe II. Para a identificação das amostras foi utilizada a seguinte nomenclatura: $[\text{x}]_n[\text{y}]\text{L}$, ou N. Na tabela V.1 estão os valores de x, n, y e a classe para todas as amostras medidas com os respectivos valores para o peso molecular da cadeia polimérica.

TABELA V.I - Valores dos pesos moleculares e parâmetros de identificação das amostras estudadas.

Classe	Peso Molecular	x	n	y
L	4000	97%	69	4
L	4000	97%	69	8
L	4000	97%	69	15
L	2000	95%	34	4
L	2000	95%	34	8
L	2000	95%	34	15
L	300	74%	5	4
N	425	67%	7	8

5.2 - SÍNTESE DO POLIPARAFENILENO DOPADO COM FeCl_3

O processo de síntese utilizado neste trabalho para polimerização do benzeno foi aquele descrito por Kovacic *et al.* ^[4]. Este método envolve uma polimerização catiônica oxidativa do benzeno, figura 5.1, na presença dos agentes catalíticos CuCl_2 (cloreto de cobre) e AlCl_3 (cloreto de alumínio). Alguns aspectos importantes devem ser destacados: (1) a máxima eficiência na reação ocorre quando

a relação molar entre AlCl_3 e CuCl_2 é 2:1 e (2) a presença de água e/ou oxigênio durante o processo de polimerização influi na quantidade de produto obtida na proporção inversa.^[4] Assim, além dos cuidados especiais com os reagentes como: utilização do benzeno puro, secagem do CuCl_2 numa estufa a vácuo a 120 °C e aquisição de AlCl_3 anidro, as amostras foram preparadas em uma atmosfera inerte, N_2 , para evitar a presença de oxigênio durante a síntese do material.

A reação de polimerização do benzeno pode ser escrita na seguinte forma:

O mecanismo de polimerização favorece a retirada de um elétron do benzeno produzindo um radical catiônico aromático que se propaga^[5] como mostrado abaixo:

Figura 5.1 - Esquema da polimerização catiônica oxidativa do Benzeno.

Neste processo de polimerização são observados radicais que poderiam estar associados com defeitos estruturais devido às imperfeições no processo de polimerização, chamados macrociclos, figura 5.2.

Figura 5.2 - Defeito paramagnético produzido na síntese do PPP puro.^[8]

O macrociclo possui um elétron desemparelhado^[6], que pode ser observado nos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

O processo de dopagem utilizando o cloreto de ferro (FeCl_3) foi descrito por Prón *et al.*^[7] e pode ser expresso através da seguinte reação:

A reação acima requer a remoção de um elétron π do sistema polimérico para cada espécie inserida a fim de transformar todos FeCl_3 em um ânion monovalente.

O processo de dopagem é realizado através de uma solução saturada de FeCl_3 em nitrometano misturado com o PPP. Também o processo de dopagem foi realizado em uma atmosfera inerte de N_2 . Posteriormente, o excesso de cloreto de ferro é retirado através de um processo chamado de lavagem com nitrometano e o produto final é seco em um forno a vácuo. Uma importante característica da dopagem com FeCl_3 é a obtenção de produto final com maior estabilidade, como descrito na literatura^[8].

Para a dopagem do PPP estabelecemos diferentes relações molares PPP: FeCl_3 . Estas relações nos permitem calcular as massas iniciais de dopante e PPP puro que serão reagidos. A concentração nominal molar PPP: FeCl_3 foi escolhida no intervalo de 1:0,0 até 1:1,8. Após o processo de dopagem, estas amostras, em forma de pó e pastilha, foram armazenadas em um dessecador na ausência de umidade.

5.3 - O ESPECTRÔMETRO DE RMN

Para realização de experimentos em RMN de alta resolução em sólidos utilizamos um equipamento de RMN desenvolvido em nosso laboratório, o qual permite a utilização das técnicas de desacoplamento heteronuclear, rotação da amostra em torno do ângulo mágico e polarização cruzada.

Os experimentos podem ser realizados dentro de um intervalo de temperatura que vai de -120 °C a 160 °C, limites dados pela sonda da Doty, através de um sistema também construído em nosso laboratório.

Na figura 5.3 está apresentado o diagrama de blocos, onde são mostrados os principais componentes do equipamento de RMN.

Figura 5.3 - Diagrama de blocos simplificado do espectrômetro de alta resolução^[1].

O funcionamento do espectrômetro é controlado por um “software” denominado *MacNMR*, executado por um computador *Macintosh Ilci*. Os pulsos de radiofrequência, RF, são gerados pelos transmissores, controlados pelo gerador de eventos *LIBRA*, em seguida amplificados por amplificadores de potência, e então

enviados a sonda *DOTY*. O sinal FID emitido pelo sistema de spins da amostra em análise será amplificado e enviado ao receptor heterodino, o qual fornece ao digitalizador as componentes em fase e quadratura do sinal FID. Estes sinais digitalizados são enviados ao computador para processamento.

5.3.1 - Magneto

O magneto supercondutor da *Oxford Instruments* produz um campo magnético de 20.000 Gauss, ou 2 Teslas, o que 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 . Neste trabalho denominaremos o valor de 85 MHz por HF, ou “high frequency”, e as frequências de 21,4 e 33 MHz por LF, ou “low frequency”.

5.3.2 - A Sonda de RMN

A sonda de RMN da *Doty* possibilita a aplicação em dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico. O sistema de rotação da amostra permite frequências de até 5 kHz e as seqüências de múltiplos pulsos e dupla ressonância podem ser aplicadas a praticamente quaisquer pares de núcleos atômicos, 16,7 - 34,4 MHz para LF e 76,0 - 86,0 MHz para HF.

Um experimento de dupla ressonância permite a aquisição do sinal de ^{13}C e ao mesmo tempo desacoplamento com o núcleo de ^1H . O circuito de RF utilizado na sonda de dupla ressonância deve então permitir a excitação simultânea de ambos os núcleos. De forma simplificada podemos encarar um sistema de dupla ressonância, figura 5.4, como a associação de dois circuitos de RF simples.

Figura 5.4 - Circuito de RF de uma sonda de dupla ressonância.^[1]

Uma sonda de RMN constitui-se basicamente num circuito de excitação e recepção do sinal de RMN. Este circuito possui uma bobina, geralmente do tipo senoidal, onde aplicamos uma corrente alternada na frequência de Larmor. Na bobina é colocada uma amostra que provoca mudanças na impedância da sonda, a qual deve possuir um valor de 50Ω , típica dos equipamentos de RF acoplados a sonda. Para a sintonia na frequência de Larmor e impedância de 50Ω , são utilizados dois capacitores, responsáveis pelo casamento entre as impedâncias da sonda e o amplificador de potência de RF. Desse modo evitamos a potência refletida e maximizamos a absorção de potência pela sonda.

No circuito ressonante representado na figura 5.4, os capacitores indicados por C_{SL} ou C_{SH} , e C_{PL} ou C_{PH} , têm a função de controlar a impedância e a ressonância do circuito. Os capacitores tipo C_p , para LF e HF, estão dispostos paralelamente à bobina, a fim de estabelecerem uma condição de impedância nula, o que corresponde estarem em perfeita ressonância com a bobina, e são chamados capacitores de sintonia. Já os capacitores C_s estão em série com a bobina para estabelecerem uma impedância de 50Ω perante o amplificador de potência de RF, e são chamados de capacitores de casamento de impedâncias.

Em um experimento de dupla ressonância os ramos de LF e HF devem ser independentes de modo a permitir a excitação da amostra em duas frequências diferentes, sem que haja reflexão de RF e sem permitir a passagem de RF de um ramo para outro. Além disso, deve permitir a sintonia dos ramos

independentemente. Para que isto ocorra deve-se isolar, razoavelmente bem, os ramos de HF e LF. Utiliza-se, então, um circuito composto de uma associação de dois circuitos ressonantes LC sintonizados, chamados de filtros de rejeição, um para LF e outro para HF, como indicado na figura 5.4.

A utilização desse elementos de filtragem para RF é necessária quando se trabalha com dupla ressonância em alta potência, como é o caso do desacoplamento heteronuclear, DEC, pois o não isolamento dos ramos LF e HF permite a passagem de HF de alta potência pelo ramo de detecção e, conseqüentemente, saturação e danificação do receptor.

A sonda *Doty* possui também um sistema de rotação da amostra utilizado em nossos experimentos na obtenção dos espectros de alta resolução. Na figura 5.5 representamos o esquema do princípio de propulsão do rotor, onde as aletas são impulsionadas pela obstrução do jato de ar comprimido. A sustentação do rotor também é feita por jatos de ar, que formam um colchão de ar entre o rotor e a estrutura que contém os bocais, o “*stator*”. Este colchão de ar serve para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior.

Figura 5.5 - Princípio de propulsão do rotor^[1]

O ar comprimido utilizado em nosso sistema é produzido por compressores de ar, que não usam óleo, e uma linha com componentes capazes de filtrar as partículas de água contidas no ar, podendo ser utilizado também nitrogênio sob pressão. Um regulador de pressão permite o controle da velocidade desejada para a rotação da amostra, em torno de 3 kHz para nossas medidas. A leitura da frequência de rotação é feita por meio de um freqüencímetro conectado a um sistema de medida triboelétrica ou óptica.

O sistema de rotação é rigidamente fixado à sonda de RMN e existe uma engrenagem que possibilita o ajuste da orientação do eixo de rotação do rotor com relação ao campo externo aplicado, para o ajuste do ângulo mágico.

5.3.3 - 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 e ^{13}C , e um *PTS 300*, para altas frequências, responsável pela excitação de núcleos abundantes, ^1H , para a execução de experimentos de dupla ressonância, por exemplo, desacoplamento heteronuclear.

5.3.4 - Gerador de Eventos, Digitalizador e “Averager” - LIBRA

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 seqüência de pulsos, inclusive o controle da duração e fase de tais pulsos além de intervalos de tempo envolvidos nos experimentos, e de uma unidade denominada *Sakit*, digitalizadora e “*averager*”, que é responsável pela amostragem, digitalização e soma de sinais provenientes do sistema de recepção^[1,2].

5.3.5 - Transmissores

O transmissor utilizado para HF foi desenvolvido no nosso laboratório, *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*. 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.

Na etapa de transmissão são utilizados amplificadores de potência posicionados imediatamente antes da sonda de RMN. Inicialmente, foi utilizado para o canal de LF um amplificador de potência *ENI, modelo 3100L*, com ganho de 50 dB e potência de saída máxima igual a 50 W. Após o *ENI* apresentar problemas, utilizamos 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.

5.3.6 - Receptor

O receptor também faz parte do *NMRKit, da TecMag* e tem seu funcionamento controlado pelo “*gate control*” do transmissor, o qual sempre o mantém desligado durante a aplicação dos pulsos de alta potência, com um tempo de espera anterior ao pulso de alta potência em 10 μ s e um posterior que é escolhido pelo experimentador conforme a conveniência, 50 μ s. Estes intervalos têm por objetivo proteger o sistema de recepção contra saturação e eventuais danos causados pela alta potência da transmissão. 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. 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.

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 ramos: 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.

Na recepção é utilizado um pré-amplificador *DOTY*, colocado imediatamente após a sonda, que possui uma baixa figura de ruído (1dB) e um ganho nominal de 31dB.

5.4 - CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Medidas com variação de temperatura foram realizadas no intervalo de -120°C a 130°C , respeitando o limite de temperatura da sonda *DOTY*. Para o controle da temperatura foi utilizado um controlador PID^[9] feito no nosso laboratório.

Para variação da temperatura da amostra no interior da sonda de RMN, utilizamos um fluxo de gás N_2 , ou ar seco, que através de uma linha de transmissão foi aquecido por uma resistência elétrica para temperaturas acima da temperatura ambiente. Para temperaturas abaixo da temperatura ambiente o fluxo era resfriado, ao passar por uma linha de transmissão, tipo serpentina, submersa em nitrogênio líquido, e novamente aquecido até a temperatura desejada.

O diagrama de blocos do sistema de controle da temperatura da amostra por fluxo de nitrogênio está esquematizado na figura 5.6. Ele consiste de um circuito que força a passagem do nitrogênio gasoso por uma serpentina de cobre submersa em nitrogênio líquido por um aquecedor elétrico, para variações de temperatura abaixo da temperatura ambiente, pela sonda de RMN, e finalmente é liberado para o exterior do ímã supercondutor.

O controlador de temperatura opera com uma referência fixa, que corresponde a temperatura desejada para a amostra. Além disso, o termopar envia ao controlador três tipos distintos e complementares de informação: *a*) a diferença entre a temperatura desejada e a 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 é capaz de estabilizar a temperatura no valor previamente escolhido, com um erro médio de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Isto acontece devido a 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*. O controlador de temperatura dispõe também de um sensor de fluxo de nitrogênio, utilizado para evitar a danificação do aquecedor elétrico e, provavelmente, componentes da sonda, caso seja acidentalmente interrompido o fornecimento de gás.

Figura 5.6: Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura.[10]

Assim, nosso equipamento permite analisar amostras sólidas através de espectroscopia de alta e baixa resolução, e os espectros podem ser obtidos na forma uni ou bidimensional. Além disso, ele possibilita a utilização de todas as técnicas convencionais utilizadas para medidas de tempos de relaxação. Todos os experimentos podem ser realizados com variação de temperatura no intervalo de -120 °C a 130 °C.

5.5 - O EXPERIMENTO DE RMN

Os processos de obtenção dos sinais de RMN são distintos tanto para os diferentes núcleos, ^7Li e ^{13}C , como para as diferentes amostras. Isto ocorre, principalmente, devido à própria sensibilidade e abundância natural de cada núcleo, e também às características de cada amostra.

As medidas das ormolitas foram realizadas colocando-as em tubos de pirex que, posteriormente, foram selados a fim de evitar contato com o ar. As amostras de PPP foram colocadas em rotores próprios para realização de rotação das mesmas em torno do ângulo mágico.

Nas seções seguintes descreveremos as seqüências de pulsos utilizadas para obtenção das larguras de linha e dos tempos de relaxação para os distintos núcleos e amostras.

5.5.1 - RMN de ^7Li -ORMOLITAS

Para a obtenção das larguras de linha dos espectros de RMN, das ormolitas, realizamos experimentos utilizando seqüências de pulsos simples $\pi/2$, figura 5.7, e $\pi/2$ com desacoplamento de ^1H , figura 5.8. Para as medidas do tempo de relaxação spin-rede usamos uma seqüência de pulsos denominada inversão-recuperação, π - T_{aq} - T_{e} - $\pi/2$, figura 5.9. Todas as amostras foram medidas em função da temperatura.

Os sinais de ^7Li observados, em geral, apresentaram-se intensos para temperaturas maiores que à ambiente. As amostras foram submetidas a temperaturas variando de -100 a $130\text{ }^\circ\text{C}$ em passos de $10\text{ }^\circ\text{C}$. Um ajuste do pulso $\pi/2$ foi feito a cada $20\text{ }^\circ\text{C}$ para a região acima da temperatura ambiente, onde o FID apresentou-se mais intenso.

As seqüências de pulsos $\pi/2$ e $\pi/2$ com desacoplamento de ^1H estão apresentadas na figura 5.7e 5.8, respectivamente, juntamente com alguns de seus parâmetros: T_r é o tempo de repetição do experimento, T_p é o tempo do pulso de $\pi/2$, T_{aq} é o tempo de aquisição do sinal de RMN e T_{dec} é o tempo de duração do pulso para ^1H .

Figura 5.7 - Seqüência de pulso simples, $\pi/2$.

Figura 5.8 - Seqüência de pulso $\pi/2$ com desacoplamento de ^1H , DEC.

No nosso laboratório, onde o campo magnético é de 2 T, a frequência de ressonância para o núcleo de ^7Li é 33,058 MHz e para o núcleo de ^1H é 85,057 MHz. Os parâmetros espectrais variam com a temperatura e quantidade de Li na amostra.

Considerando a amostra [97]₆₉[4] à temperatura ambiente, por exemplo, temos: a) para sequência $\pi/2$, $T_p = 20 \mu\text{s}$, $T_{aq} = 3,2 \text{ ms}$ e $T_r \cong 1\text{s}$; b) para a sequência DEC, $T_p = 20 \mu\text{s}$, $T_{aq} = 12,8 \text{ ms}$, $T_r \cong 1\text{s}$ e $T_{dec} = T_{aq}$. Além disso utilizamos o número de médias igual a 100 e um filtro de áudio com largura de faixa igual a 20 kHz.

Para as medidas dos tempos de relaxação spin-rede, T_1 , a sequência escolhida foi a de Inversão-Recuperação, que como o próprio nome diz, produz uma inversão da magnetização através de um pulso π , deixando a magnetização se recuperar por um tempo τ . O grau de recuperação de M_z , de $-M_o$ a $+M_o$, depende do tempo de relaxação longitudinal, T_1 , e de τ , como indicado pela equação:

$$M_z(\tau) - M_o = -2M_o \exp(-\tau / T_1) \quad (5.1)$$

onde $M_o = M_z(0)$ é a magnetização de equilíbrio. O valor da magnetização $M_z(\tau)$ é observado aplicando um pulso $\pi/2$. Na figura 5.9 representamos a sequência de pulsos para o método de Inversão-Recuperação.

Figura 5.9 - Sequência de pulsos Inversão-Recuperação para medidas de T_1 .

A sequência da figura 5.9 exige uma tabela de valores para τ . Através da amplitude $I(\tau)$ de cada FID, ou sua transformada de Fourier, um ajuste de $I(\tau)$, utilizando a equação 5.1, nos dá o valor experimental para T_1 .

Valores típicos dos parâmetros para a amostra [97]₆₉[4] à temperatura de 30 °C são: $T_p(\pi) = 20 \mu\text{s}$, $T_{aq} = 17,1 \text{ ms}$, $\tau = 13,7$ a $1420,0 \text{ ms}$ e $T_r = (1,42 + T_{aq} + \tau) \text{ s}$, o número de médias é igual a 20 e o filtro de áudio em 8 kHz. Medidas de T_1 combinadas com desacoplamento foram utilizadas para as medidas em baixa temperatura.

A vantagem deste método é que a inversão da magnetização aumenta a sensibilidade por um fator 2 em relação a outros métodos, além das imperfeições do ajuste da largura dos impulsos serem menos críticas. O único inconveniente é que este método é mais longo que outros, como saturação progressiva, sendo que requer um intervalo relativamente longo entre cada pulso, $T_r - \tau \geq 5T_1$ [11].

5.5.2 - RMN de ^{13}C - ORMOLITAS

Nas medidas de ^{13}C foi utilizada a sequência DEC, figura 5.8, e todas as amostras foram medidas em função da temperatura. A frequência de ressonância para o núcleo de ^{13}C é 21,40 MHz.

Os parâmetros variaram entre as amostras e temperaturas, sendo que para a amostra [97]₆₉[4] à temperatura de 30 °C, temos: $T_p = 8 \mu\text{s}$, $T_{aq} = 51,2 \text{ ms}$, $T_{dec} = T_{aq}$ e $T_r \cong 1 \text{ s}$. O número de médias foi igual a 3600.

5.5.3 - RMN de ^{13}C - POLIPARAFENILENO

As medidas de largura de linha das amostras de $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$ foram feitas através da sequência DECMAS, figura 5.10. Neste caso, os parâmetros espectrais variam com a concentração de ferro provocando mudanças no espectro de RMN. Os parâmetros utilizados nos experimentos para a maioria das amostras foram:

$T_p = 8 \mu s$, $T_{aq} = 17,1 ms$, $T_r = 2s$, $T_{dec} = T_{aq}$ e frequência de rotação da amostra igual a 2,5 kHz. O número de médias foi igual a 15000.

Figura 5.10 - Sequência de pulsos em um experimento com desacoplamento heteronuclear, 1H , e rotação da amostra em torno do ângulo mágico, DECMAS, para o Poliparafenileno.

O tempo de relaxação spin-rede foi medido através da sequência de Inversão-Recuperação em combinação com a sequência DECMAS, figura 5.11. Uma sensível mudança nos tempos de relaxação em função da concentração de ferro na amostra foi observado. Os Valores dos parâmetros encontrados para a amostra com $y = 0,06$ são: $T_p(\pi) = 16,5 \mu s$, $T_{aq} = 17,1 ms$, $\tau = 13,7$ a $1420,0 ms$ e $T_r = (1,42 + T_{aq} + \tau) s$, o número de médias é igual a 3000 e o filtro de áudio foi usado em 10 kHz.

Figura 5.9 - Sequência de pulsos Inversão-Recuperação para medidas de T_1 , combinadas com as técnicas de alta resolução DECMAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO V

- [1] Bonagamba, T.J.; *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, Tese de Doutorado - IFQSC - USP (1991).
- [2] Silva, E. G.; *Desenvolvimento da Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por RMN*, Dissertação de Mestrado - IFQSC - USP (1994).
- [3] Dahmouche, K.; Souza, P.H.; Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Judeinstein, P.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, aceito para publicação.
- [4] Kovacic, P.; Oziomek, J; *Macromol. Synth.*, **2** (1966) 23.
- [5] Jones, B.M.; Kovacic, P.; Howe, R.F.; *Journal Polymer Science*, **19** (1981) 235.
- [6] Froyer, G.; Maurice, F.; Bernier, P.; McAndrew, P.; *Polymer*, **23** (1982) 1103.
- [7] Prón, A.; Fatseas, G.A.; Krichène, S.; Lefrant, S.; Maurice, F.; Froyer, G.; *Phys. Rev. B*, **32** (1985) 1839.
- [8] Kuivalainen, P.; Stubb, H.; Isotalo, H.; Yli-Lahti, P.; Holmström, C.; *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 7900.
- [9] 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)**.
- [10] Guedes, F.B.; *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*, Dissertação de Mestrado - IFSC-USP (1997).
- [11] Gil, V.M.S.; Geraldès, C.F.G.C.; *Ressonância Magnética Nuclear (Fundamentos, Métodos e Aplicações)*, Ed. **Fundação Calouste Gulbenkian** (1987).

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÕES - ORMOLITAS

Neste trabalho investigamos as Ormolitas através das técnicas de Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear, comparando os dados obtidos com medidas de Calorimetria Diferencial (DSC) e Condutividade Elétrica DC.

Inicialmente apresentaremos todas as informações encontradas sobre estes compostos, obtidas pelas técnicas complementares à RMN. Elas serão apresentadas separadamente em itens diferentes, no entanto, para facilitar as discussões posteriores, alguns resultados serão mostrados de forma repetitiva, superpostos com novas informações. As conclusões mais importantes relativas à mobilidade da cadeia polimérica e do íon Li^+ serão apresentadas no último item deste capítulo, onde faremos uma discussão geral correlacionando os resultados obtidos por todas as técnicas empregadas.

6.1 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA (DSC)

A Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) consiste na medida contínua da diferença de calor absorvida ou liberada por um composto quando aquecido a uma taxa temporal constante, relativamente a uma amostra padrão utilizada como referência. A referência não sofre nenhuma transição de fase (por exemplo, fusão) ou qualquer outro tipo de transformação (por exemplo, transição vítrea) dentro do intervalo de temperatura utilizado, recebendo uma quantidade de calor $Q = mc\Delta T$ por unidade de tempo. Desta forma, quando o composto analisado sofre uma transição de fase, com calor latente positivo ou negativo, ou uma transição vítrea, onde ocorre apenas uma mudança de calor específico, a diferença integrada de calor absorvido ou liberado pelas duas amostras deverá apresentar curvas similares à apresentada na figura 6.1. As temperaturas de transição vítrea (*glass transition*), T_g , e

mudanças de fase endo ou exotérmicas, tal como fusão (*melting*) ou cristalização do material, T_m e T_c , respectivamente, são definidas como esquematizado na figura 6.1.

Figura 6.1 - Curva típicas para o experimento de DSC.

As medidas de DSC foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do DFCM-IFSC-USP, utilizando-se o equipamento *TA instruments* - modelo 2910, no intervalo de temperatura de -100 °C a +50 °C, numa taxa de 10 °C/minuto.

Na figura 6.2 podemos observar as medidas de DSC em quatro amostras previamente escolhidas: $[97]_{69}[4]L$, $[97]_{69}[8]L$, $[67]_7[8]N$ e o polímero puro $[100]_{69}[\infty]$.

Figura 6.2 - Curvas de DSC para as amostras: a) $[100]_{69}[\infty]$, b) $[97]_{69}[4]L$, c) $[97]_{69}[8]L$ e d) $[67]_7[8]N$.

Nas curvas obtidas podemos observar que todas apresentam duas alterações distintas para cada amostra, uma associada à transição vítrea do material, T_g , e outra relacionada com a fusão do polímero PPG, T_m . Um pequeno pico pode ser observado nas medidas de DSC em torno de 0°C. Esta alteração foi associada a fusão do gelo, tendo em vista a sua não reprodução em medida posterior.

Medidas de DSC dos mesmos compostos foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos - USP utilizando-se um equipamento similar ao anterior, onde os resultados obtidos inicialmente foram confirmados. A tabela VI.1 apresenta o valor médio dos dois parâmetros para todas as amostras analisadas por DSC.

Tabela VI.1 - Valores obtidos para as temperaturas de transição vítrea e fusão dos compostos.

	[97] ₆₉ [4]L	[97] ₆₉ [8]L	[67] ₇ [8]N	[100] ₆₉ [∞] ^a	[100] ₆₉ [∞] ^b
T_g (°C)	- 30	- 35	- 51	- 72	- 70
T_m (°C)	15	15	15	11	---

^a Resultado obtido somente com o primeiro equipamento de DSC.
^b Resultados obtidos de Chung et al.^[1], onde o sal utilizado foi LiCF₃SO₃.

6.2 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A medida de condutividade elétrica é de grande importância na determinação de parâmetros para a caracterização elétrica dos materiais, incluindo a mobilidade do íon Li⁺. Neste trabalho as medidas de condutividade elétrica DC foram realizadas no Grupo de Polímeros do DFCM-IFSC-USP, utilizando uma fonte de tensão constante *Keithley 237* e um porta-amostras com os contatos elétricos adequados para as medidas elétricas ^[2], figura 6.3. As amostras possuíam a forma de discos circulares e planos, com espessuras variando de 110 a 250 μm e diâmetros superiores a 10 mm. Para variação da temperatura foi utilizado um criostato de Fluxo de Calor *Janis - modelo SVT*.

A tensão aplicada na amostra, V , pode ser variada e com os valores de corrente elétrica obtidos, I , é feito um gráfico da tensão versus corrente elétrica,

observando-se um caráter ôhmico, onde através do ajuste da curva obtém-se o valor para a resistência do material, $R = V/I$. Com o valor para resistência elétrica da amostra podemos obter a condutividade do material utilizando a expressão $\sigma = l/R.A$, onde l é a espessura da amostra e A é a área de seção transversal da amostra em contato com os eletrodos.

Figura 6.3 - Porta amostra e contatos elétricos utilizados para as medidas elétricas^[2].

Na figura 6.4 apresentamos os resultados obtidos de condutividade DC em função da temperatura para as amostras [97]₆₉[4]L, [97]₆₉[8]L e [67]₇[8]N. Nestes gráficos podemos observar um aumento abrupto no valor da condutividade elétrica em temperaturas específicas, as quais foram denominadas T_{σ} e definidas no ponto médio da transição em DSC, figura 6.4. Na tabela VI.2 apresentamos os valores das temperaturas T_{σ} e os valores da condutividade elétrica de cada amostra à temperatura ambiente, σ_o . Foram também determinadas as energias de ativação associadas a estes aumentos intensos de condutividade, utilizando o modelo Arrhenius, $\sigma = \sigma' e^{E_a/kT}$, e tomando a região de temperatura em torno do ponto T_{σ} .

Figura 6.4 - Medida da condutividade DC em função da temperatura para as amostras [97]₆₉[4]L, [97]₆₉[8]L e [67]₇[8]N.

Tabela VI.2 - Dados obtidos através da condutividade elétrica DC em função da temperatura.

	[97] ₆₉ [4]L	[97] ₆₉ [8]L	[67] ₇ [8]N
T_{σ} (°C)	18	4	2
σ_o (S/cm)	$8,5 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$8,1 \times 10^{-9}$
E_a (eV)	$0,70 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,03$

Medidas de condutividade AC, realizadas através do método de impedanciometria complexa, foram realizadas no Laboratório Multi-usuários do DFCM-IFSC-USP para as amostras [95]₃₄[Y]L em função da concentração de lítio, [Y]. Elas foram medidas a temperatura de 27 °C e estão apresentadas na tabela VI.3 e figura 6.5.

Tabela VI.3 - Medida da condutividade AC em temperatura ambiente para diferentes razões [O]/[Li]^[3].

	[95] ₃₄ [4]	[95] ₃₄ [8]	[95] ₃₄ [10]	[95] ₃₄ [15]	[95] ₃₄ [20]	[95] ₃₄ [30]	[95] ₃₄ [80]
σ (S/cm)	2,0x10 ⁻⁸	5,0x10 ⁻⁸	2,0x10 ⁻⁷	1,0x10 ⁻⁶	3,0x10 ⁻⁷	8,0x10 ⁻⁸	3,0x10 ⁻⁹

Figura 6.5 - Gráfico da Condutividade AC para a amostra [95]₃₄[Y], para diferentes valores de concentração de lítio^[3].

O resultado apresentado na figura 6.5 normalmente ocorre para este tipo de material: a condutividade cresce rapidamente com a introdução de um sal dopante na matriz polimérica, contudo este valor passa por um máximo em torno de uma concentração de lítio particular, posteriormente há uma queda na condutividade com o aumento da concentração de sal, o que é observado para vários polímeros condutores iônicos ^[4,5,6,7,8], inclusive para as Ormolitas com Poli-etileno-glicol, também estudadas no LEAR^[9].

O comportamento descrito acima está associado ao fato de que a condutividade cresce com o aumento da concentração de portadores Li⁺, porém diminui com a mobilidade do íon Li⁺, que depende da mobilidade da cadeia polimérica, e esta decresce com a concentração de Li, tendo em vista que sua *T_g* aumenta continuamente. Estes parâmetros, que se alteram simultaneamente, fazem com que a condutividade atinja um máximo em um dado valor, que para polímeros condutores iônicos está em torno de [O]/[Li] ~ 8, em geral^[8]. No caso das Ormolitas confeccionadas com PEG^[9], e essas são não-ligadas, o máximo ocorre em torno de

$n = 8$, já nas amostras ligadas o máximo ocorre por volta de $n = 15$, como observado para as Ormolitas com PPG, figura 6.5.

Outro fator adicional que contribui para este comportamento é que em baixas concentrações de sal, os íons estão separados dos contra-íons e o número de sítios livres para a ocupação do cátion Li^+ na matriz polimérica é alto. Com isto eles podem se mover entre os vários sítios sem se reassociar aos contra-íons. Em altas concentrações de sal, contudo, existe apenas um número limitado de sítios vazios possíveis para os cátions e a probabilidade de formação de pares iônicos (interação entre o íon Li^+ e seu contra-íon ClO_4^-) é alta. Isto reduz a mobilidade e a quantidade dos cátions Li^+ , livres de seus contra-íons, e por este motivo a condutividade diminui, figura 6.6^[8].

Figura 6.6 - Gráfico da condutividade do complexo PEO- LiClO_4 para várias concentrações de LiClO_4 ($2 \leq [\text{O}]/[\text{Li}] \leq 64$), comparado com a formação de íons livres, pares de íons e aglomerados de sal^[8].

6.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

6.3.1 - OS ESPECTROS DE RMN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Os espectros de ^7Li foram obtidos a partir da transformada de Fourier dos sinais FID obtidos utilizando-se a seqüência de pulsos $\pi/2$ - T_{aq} - T_e - $\pi/2$. Os espectros adquiridos para cada amostra foram obtidos sempre em duas condições distintas, com e sem desacoplamento do núcleo ^1H , durante o intervalo de aquisição, T_{aq} . Os espectros de ^{13}C também foram obtidos utilizando-se a mesma seqüência de pulsos, porém, sempre empregando desacoplamento do próton.

Na figura 6.7, estão apresentados dois exemplos de espectros de ^7Li , obtidos com e sem desacoplamento de ^1H e adquiridos em duas temperaturas distintas: acima do ponto de fusão e abaixo da transição vítrea, para a amostra $[95]_{34}[8]\text{L}$.

Figura 6.7 - Espectros típicos encontrados para o ^7Li da amostra $[95]_{34}[8]\text{L}$ em temperaturas
A) acima de T_m com desacoplamento de ^1H , B) acima de T_m sem desacoplamento de ^1H ,
C) abaixo de T_g com desacoplamento de ^1H e D) abaixo de T_g sem desacoplamento ^1H .

A partir dos espectros adquiridos na temperatura abaixo da transição vítrea, em regime de rede rígida, mostrados nas figuras 6.7 e obtidos com e sem desacoplamento de ^1H , podemos observar que a interação dipolar magnética heteronuclear Li-H corresponde a aproximadamente 90% da largura de linha. A largura de linha restante pode estar associada à interação quadrupolar elétrica ou deslocamento químico. Já acima da fusão do material, o efeito do desacoplamento é nulo, indicando que a interação dipolar magnética heteronuclear é desprezível. Ainda nesta faixa de temperatura, podemos observar que o espectro é composto por duas linhas: uma estreita e intensa e outra larga e de menor intensidade (vide detalhe contido na figura 6.7B). Como o efeito do desacoplamento neste intervalo de temperatura é nulo, a contribuição da inhomogeneidade do campo magnético estático pode ser importante para a largura da linha estreita. Já para a linha larga, a maior contribuição deve ser proveniente da interação quadrupolar elétrica, visto que a anisotropia de deslocamento químico para o ^7Li é relativamente pequena para estes compostos em um campo magnético de 2 T (~ 100 Hz).

Acima da temperatura de transição vítrea do material, a forma da linha mais estreita foi tipicamente lorentziana e a da linha mais larga gaussiana. Abaixo desta temperatura, as linhas apresentaram uma forma mista entre gaussiana e lorentziana.

6.3.1.1 - Espectro Quadrupolar Elétrico

A princípio, supondo que o material é policristalino ou amorfo, 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 6.8^[10].

Figura 6.8 - Espectro de pó quadrupolar elétrico típico do ^7Li da amostra Poli-etileno-glicol diesterato complexada com LiClO_4 com razão $[\text{O}]/[\text{Li}]=5^{[10]}$.

A análise dos efeitos da interação quadrupolar elétrica fundamentou-se, principalmente, nos espectros da figura 6.7, obtidos com desacoplamento do próton. Nestes casos, podemos explicar a observação de apenas uma ou duas linhas de ressonância, uma larga e outra estreita, baseando-se em várias possibilidades, algumas de caráter operacional do espectrômetro e outras que dependem da magnitude do acoplamento quadrupolar elétrico ou dipolar magnético do ^7Li no interior da amostra.

Se considerarmos um acoplamento quadrupolar elétrico intenso para o ^7Li , da ordem de 100 kHz, muito maior que o acoplamento dipolar magnético Li-H, da ordem de kHz, as linhas satélites podem desaparecer pelos seguintes motivos:

- 1- Quanto mais distantes estão os picos das linhas satélites, ou seja quanto maior o acoplamento quadrupolar, menor são as intensidades destas linhas. Conseqüentemente, torna-se mais difícil observar estas componentes do espectro devido à sua baixíssima relação sinal/ruído, visto que a quantidade de spins se mantém constante e o número de frequências de Larmor aumenta demasiadamente;
- 2- Outro parâmetro associado com a interação quadrupolar elétrica, que pode impedir a observação das linhas satélites, 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 maior diminuição da relação sinal/ruído de cada linha espectral;

- 3- A interação dipolar magnética entre os núcleos vizinhos também produz um efeito similar ao acima citado sobre cada linha individual do espectro de pó quadrupolar;
- 4- Quando o acoplamento quadrupolar é muito intenso, sua manifestação ocorre no início do FID, em um intervalo de tempo muito curto, da ordem de 10 μ s. No entanto, este intervalo corresponde normalmente ao tempo-morto do receptor, fato que pode simplesmente eliminar esta informação. O mesmo pode ocorrer devido a uma escolha inadequada da frequência de corte do filtro de áudio;
- 5- Sendo a duração típica do pulso de RF de $\pi/2$ da ordem de 10 μ s, a largura da banda espectral de excitação à meia-altura limita-se aproximadamente à 70 kHz. Desta forma, pulsos com esta duração típica podem não estar sendo eficientes para excitar as extremidades do espectro de frequências de Larmor, ocorrendo uma filtragem do mesmo.

Portanto, como todos estes efeitos discutidos acima podem ocorrer simultaneamente, a probabilidade de observar-se as linhas satélites associadas a acoplamentos quadrupolares muito intensos torna-se muito pequena.

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^[11].

Se considerarmos uma condição mais razoável, acoplamento quadrupolar elétrico fraco, da ordem de kHz, tal como apresentado na figura 6.8, as linhas satélite podem se manifestar ou 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, conseqüentemente, torna-se mais fácil observarmos estas componentes do espectro devido a sua boa relação sinal/ruído. No entanto, a possível falta de homogeneidade do gradiente de campo elétrico em cada sítio ocupado pelos

núcleos de ^7Li ao longo do material orgânico amorfo, pode produzir vários espectros quadrupolares de primeira ordem com acoplamentos ligeiramente distintos, dentro do intervalo de alguns kHz. Estes se somam, formando uma linha larga com formato gaussiano superposta à linha central, figura 6.9, fato que pode explicar a linha larga observada em temperaturas acima da fusão. Quando a temperatura da amostra decresce para valores onde a rigidez do material aumenta, o movimento restrito da cadeia polimérica vai produzir uma promediação menos eficiente desta interação, introduzindo um alargamento ainda maior para o espectro de pó, implicando em uma queda de intensidade suficiente para o seu desaparecimento no espectro. Já no caso de altas temperaturas, acima de 80°C , esta linha acaba se superpondo à linha central que normalmente é alargada pela interação dipolar magnética Li-H e Li-Li.

Figura 6.9 - Contribuição da distribuição de acoplamentos quadrupolares para a forma de linha resultante somada a transição central.

Logo, os espectros de RMN para o ^7Li são compostos por uma ou duas linhas cujas larguras podem depender das interações dipolar magnética, quadrupolar elétrica e deslocamento químico anisotrópico, como discutido anteriormente.

A largura de linha dipolar magnética típica para o ^7Li , em sistemas similares aos que estão sendo apresentados nesta tese, é da ordem de $1\text{-}10\text{ kHz}^{[9]}$. Já a interação quadrupolar elétrica de primeira ordem, a princípio não afeta a largura de

linha central, a não ser no caso discutido acima, para acoplamentos quadrupolares pequenos, onde ocorre a superposição das linhas satélite com a linha central. A correção de segunda ordem associada à interação quadrupolar elétrica produz um alargamento na linha central da ordem de $\Delta\nu \approx \nu_Q^2 / 2\nu_L$, considerando o parâmetro de simetria muito pequeno, $\eta \approx 0$. 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 ordem ou menores. 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.

6.3.1.2 - Largura de Linha Central e Satélite para o núcleo ^7Li

A largura de linha da curva observada, $\Delta\nu$, é definida como sendo a sua largura à meia altura, dada em Hertz. Medimos $\Delta\nu(T)$ para o ^7Li com temperaturas variando de -120°C até 130°C para praticamente todos os compostos.

O gráfico típico para as larguras de linhas do núcleo ^7Li , central e satélite, obtidas em função da temperatura, está apresentado na figura 6.10, com e sem desacoplamento heteronuclear, para a amostra $[\text{97}]_{69}[4]\text{L}$. Nesta figura apresentamos o mesmo gráfico em duas formas distintas, uma com escala vertical linear e outra logarítmica, visando evidenciar os efeitos na largura de linha em diferentes intervalos de temperatura, visto que $\Delta\nu$ apresenta variações desde dezenas de Hz até alguns kHz.

Figura 6.10 - Gráfico das larguras de linha para a amostra $[97]_{69}[4]L$ com escala vertical: a) linear e b) logarítmica.

Para a ormolita $[97]_{69}[4]L$, podemos observar um comportamento geral onde a largura de linha central, sem desacoplamento heteronuclear, encontra-se em um patamar da ordem de 6,0 kHz em temperaturas abaixo de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aumentando a temperatura podemos observar um suave estreitamento de linha, dentro de um intervalo aproximado de temperatura $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, atingindo um segundo patamar com valor aproximado de 5,2 kHz. Mantendo o aumento de temperatura, observamos que ocorre novamente um segundo e intenso estreitamento de linha, a partir de uma temperatura da ordem de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, atingindo novamente um patamar da ordem de 70 Hz, que por sua vez se mantém praticamente constante até a temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analisando mais cuidadosamente a figura 6.10b podemos observar um ligeiro alargamento de linha no contorno da temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este alargamento é devido à maximização da taxa de relaxação spin-rede, T_1^{-1} , que alcança valores próximos aos da largura de linha em altas temperaturas, da ordem de dezenas de Hertz. Este resultado será apresentado posteriormente, no item relacionado com as medidas de relaxação spin-rede.

Um resultado similar é encontrado para as medidas de largura de linha central do ^7Li com desacoplamento heteronuclear, mas, neste caso, as interações restantes, em rede rígida com desacoplamento $^7\text{Li}-^1\text{H}$, não apresentam sensibilidade

suficiente para alterar $\Delta\nu(T)$ em torno de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, visto que a interação mais forte do ^7Li com a cadeia polimérica ocorre através da interação dipolar magnética com o ^1H .

As temperaturas, onde estes dois processos de alteração na largura de linha ocorrem, são específicas para cada amostra. Elas foram denominadas genericamente por T_i^a e T_i^b , sendo sempre $T_i^a < T_i^b$, e definidas através do mesmo método empregado para determinar as temperaturas de transição nas curvas de DSC, figura 6.11.

As medidas das largura de linha central do ^7Li , em função da temperatura, na amostra $[97]_{69}[4]$, principalmente sem desacoplamento com ^1H , mostram que as transições observadas ocorrem em temperaturas próximas da transição vítrea do composto, $T_g = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e do ponto de fusão do material, $T_m = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, determinadas através de DSC, figura 6.2.

Figura 6.11 - Definição dos parâmetros de RMN T_i^a e T_i^b em comparação com as temperaturas de transição T_g e T_m obtidas por DSC.

A diferença entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão do material, T_g e T_m , observadas por DSC, e os valores das temperatura onde ocorrem as respectivas transições da largura de linha, T_i^a e T_i^b , observadas por RMN, surgem devido aos diferentes processos de medida. No entanto, os processos de transição vítrea e fusão correspondem à passagem gradual de um estado de menor mobilidade

da cadeia polimérica para um de maior mobilidade. Portanto, o fenômeno de “motional narrowing” da largura de linha central deverá também começar a ocorrer gradualmente, nos mesmos intervalos de temperatura.

Desde que os valores encontrados para T_g são similares para as curvas de largura de linha do ^7Li e que os processos ocorrem paralelamente à transição vítrea e fusão do polímero, podemos concluir que o movimento do íon Li^+ é controlado pelo movimento segmentar da cadeia polimérica. Na realidade, a função do movimento dos segmentos da cadeia polimérica é, além de introduzir uma flutuação no campo local visto pelo núcleo ^7Li ligado à cadeia, fazer com que o potencial eletrostático existente entre o excesso de carga negativa próxima ao átomo de oxigênio e o íon Li^+ seja modulado em função do tempo, possibilitando eventualmente os saltos do íon para outros sítios adjacentes, permitindo o estreitamento das linhas.

Para a execução de cálculos adicionais, tais como tempos de correlação e energia de ativação, foram definidas três larguras de linha para a transição central nos gráficos de $\Delta\nu(t)$, figura 6.12. Definimos duas larguras de linha médias observadas nos patamares que precedem as transições na largura de linha. Uma delas, ν_{RR} , é obtida nas temperaturas mais baixas alcançadas para cada amostra, onde supõe-se que o íon Li^+ tenha a menor mobilidade possível, muito próximo do regime de rede rígida. A segunda, ν_I , foi definida através do valor médio da largura de linha observada no patamar intermediário. A última, denominada largura de linha residual, ν_R , foi determinada através do valor médio de $\Delta\nu(T)$ dentro do patamar de temperaturas mais altas. Todas estas larguras de linha estão indicadas na figura 6.12.

Figura 6.12 - Definição das larguras de linha em rede rígida, v_{RR} , intermediária, v_I , e residual, v_R .

Ainda para a ormolita [97]₆₉[4]L, podemos observar o comportamento adicional da linha larga em altas temperaturas, a qual associamos à interação quadrupolar elétrica de primeira ordem com distribuição aleatória de gradientes de campo elétrico, figura 6.13. A largura desta linha, $\Delta\nu_{Quad}$, não depende da ação do desacoplamento heteronuclear, indicando que este alargamento de linha independe da interação dipolar do núcleo ^7Li com o próton. Na figura 6.13, ainda podemos ver que ocorre um estreitamento da linha larga associada à interação quadrupolar elétrica de primeira ordem, em uma temperatura superior ao estreitamento da linha central estreita, relacionada, predominantemente, à interação dipolar magnética. A diferença de temperatura entre os dois processos de estreitamento de linha é da ordem de 50 °C. O processo de redução na largura de linha por “motional narrowing” é suposto ser termicamente ativado, seguindo uma dependência térmica do tipo Arrhenius, $\tau = \tau_0 e^{E_a/KT}$, com energia de ativação E_a e tempo de correlação à temperatura infinita τ_0 .

Figura 6.13 - Larguras de linha $\Delta\nu$ e $\Delta\nu_{Quad}$ em função da temperatura para a amostra [97]₆₉[4]

Suponhamos que o estreitamento de linha, tanto dipolar quanto quadrupolar, sejam provenientes do mesmo processo termicamente ativado, ou seja, com E_a e τ_0 idênticos. A largura de linha em rede rígida associada com a interação dipolar magnética é em média da ordem de 6 kHz, e, por extrapolação da curva apresentada na figura 6.13, em rede rígida para a interação quadrupolar é da ordem de 100 kHz. Para que ocorra o processo de “motional narrowing” a condição $\Delta\nu(t) \cdot \tau(t) \leq 1$ deve ser satisfeita. Utilizando os valores de $E_a = 0,77$ eV e $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-17}$ s, obtidos através dos dados de largura de linha medidos em função da temperatura para a amostra [97]₆₉[4]L (veja seção 6.3.1.4) podemos construir a curva do tempo de correlação versus a temperatura dentro do intervalo onde observamos os dois processos de estreitamento de linha, figura 6.14.

Na figura 6.14 podemos observar três intervalos distintos de temperatura: o primeiro, abaixo de aproximadamente 20 °C, todas as linhas estão em regime de rede rígida; o segundo, entre 20 °C e 55 °C, onde a linha dipolar já se encontra em um processo de “motional narrowing” e a linha quadrupolar ainda está em regime de rede rígida; acima de aproximadamente 55 °C, a linha quadrupolar também começa a apresentar o processo de estreitamento devido à modificação nos gradientes de campo elétrico sentido pelos núcleos, levando ao promediar-se da interação. Portanto, a descrição do estreitamento das linhas através de um único

processo termicamente ativado explica satisfatoriamente a grande diferença de temperatura, da ordem de dezenas de °C, apresentada pelas linhas associadas à interação dipolar magnética e quadrupolar elétrica.

Figura 6.14 - Gráfico do Tempo de Correlação em função da temperatura construído a partir da expressão de Arrhenius e os parâmetros $E_a = 0,77 \text{ eV}$ e $\tau_o = 1,3 \times 10^{-17} \text{ s}$ obtidos da tabela VI.6.

Nas figuras 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18 apresentamos os resultados obtidos da largura de linha de ^7Li em função da temperatura, com e sem desacoplamento heteronuclear, para todas as ormolitas estudadas, tanto ligadas quanto não-ligadas.

Figura 6.15 - Gráfico das larguras de linha, ^7Li , em função da temperatura adquiridos com e sem desacoplamento heteronuclear para as componentes dipolar e quadrupolar do espectro de RMN, nas amostras: a) $[97]_{69}[4]\text{L}$ e b) $[97]_{69}[8]\text{L}$.

Figura 6.16 - Gráfico das larguras de linha, ⁷Li, em função da temperatura adquiridos com e sem desacoplamento heteronuclear para as componentes dipolar e quadrupolar do espectro de RMN, nas amostras: a) [97]₆₉[15]L e b) [95]₃₄[4]L.

Figura 6.17 - Gráfico das larguras de linha, ⁷Li, em função da temperatura adquiridos com e sem desacoplamento heteronuclear para as componentes dipolar e quadrupolar do espectro de RMN, nas amostras: a) [95]₃₄[8]L e b) [95]₃₄[15]L.

Figura 6.18 - Gráfico das larguras de linha, ^7Li , em função da temperatura adquiridos com e sem desacoplamento heteronuclear para as componentes dipolar e quadrupolar do espectro de RMN, nas amostras: a) [74]₅[4]L e b) [67]₇[8]N.

6.3.1.3 - Largura de Linha para o núcleo ^{13}C

A figura 6.19 mostra o resultado das medidas dos espectros de ^{13}C em função da temperatura, com desacoplamento heteronuclear, para a amostra [95]₃₄[8]L. Basicamente, os espectros de ^{13}C consistem de 3 linhas associadas aos distintos grupos químicos da cadeia polimérica: CH_3 , CH_2 e CH , posicionados respectivamente em 17,4, 73,4 e 75,6 ppm relativamente ao tetrametilsilano (TMS).

Figura 6.19 - Espectros típicos encontrados para as medidas de ^{13}C da amostra $[95]_{34}[8]\text{L}$ obtidas em diferentes temperaturas.

As medidas de largura de linha de ^{13}C em função da temperatura mostraram comportamentos térmicos similares aos obtidos para a linha central do ^7Li , figura 6.20 e 21. Como o ^{13}C tem $\text{spin} = 1/2$, sua largura de linha com desacoplamento está associada predominantemente ao deslocamento químico, já que estas medidas são realizadas com desacoplamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. Desta forma, as curvas de largura de linha do ^{13}C em função da temperatura, também são pouco sensíveis à primeira transição, tal como para as medidas de ^7Li com desacoplamento heteronuclear.

A largura de linha de ^{13}C para o grupo CH_3 , medida em função da temperatura, está apresentada na figura 6.20 para todas as amostras estudadas.

Figura 6.20 - Gráfico das larguras de linha medidas em função da temperatura para o ^{13}C do grupo CH_3 , adquiridos respectivamente com desacoplamento heteronuclear para as ormolitas $[97]_{69}[4]\text{L}$, $[97]_{69}[8]\text{L}$ e $[67]_7[4]\text{N}$.

Na figura 6.21 são apresentadas simultaneamente as curvas obtidas para o ^7Li e ^{13}C , respectivamente sem e com desacoplamento de ^1H , medidas em função da temperatura, onde podemos observar uma grande correlação entre os processos de estreitamento de linha provocados pelo movimento relativo dos núcleos frente à diferentes fontes de interação dos spins nucleares. Este fato corrobora a afirmação já formulada anteriormente sobre a função dos movimentos dos segmentos da cadeia polimérica sobre a mobilidade do íon Li^+ .

Figura 6.21 - Curvas obtidas para o ^7Li e ^{13}C pertencente ao grupo CH_3 , respectivamente sem e com desacoplamento de ^1H , medidas em função da temperatura para a ormolita $[97]_{69}[4]\text{L}$.

Para todas estas amostras e núcleos, ^7Li e ^{13}C , foram determinadas as temperaturas de transição, T_i^a e T_i^b , bem como as larguras de linha ν_{RR} , ν_I , e ν_R . Estes dados estão apresentados na tabela VI.4 e VI.5, para ^7Li e ^{13}C , em conjunto com os valores de T_g e T_m , já tabelados anteriormente, para facilidade de comparação.

Tabela VI.4 - Parâmetros obtidos para o núcleo ^7Li por RMN e DSC em função da temperatura.

	T_i^a (°C)	T_i^b (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	ν_{RR} (Hz)	ν_I (Hz)	ν_R (Hz)
[97] ₆₉ [4]L	-36	0	-30	15	6000	5300	70
[97] ₆₉ [8]L	-41	-21	-35	15	6500	4900	60
[97] ₆₉ [15]L	-42	-25	---	---	6400	4500	65
[95] ₃₄ [4]L	-56	-10	---	---	6300	5600	60
[95] ₃₄ [8]L	-60	-20	---	---	5900	5500	70
[95] ₃₄ [15]L	-50	-30	---	---	6100	5400	80
[74] ₅ [4]L	---	+50	---	---	---	5100	---
[67] ₇ [8]N	-52	-30	-51	15	6000	5100	65

No caso do ^7Li , as larguras de linha em rede rígida, obtidas sem desacoplamento do próton, são tipicamente da ordem de 6 kHz. Com a aplicação do desacoplamento, as larguras de linha em rede rígida do ^7Li são da ordem de 400 Hz. Deste modo, podemos concluir que, em média, 93 % do alargamento de linha central do ^7Li provém da interação dipolar magnética heteronuclear ^7Li - ^1H . As larguras de linhas intermediárias, obtidas sem desacoplamento heteronuclear, são quase da mesma ordem das larguras de linha em rede rígida, ~5 kHz. Já as residuais são da ordem de 60 Hz. Estas larguras de linhas típicas indicam que a fusão do material é mais eficiente para promover o processo de "motional narrowing" que a transição vítrea.

Como o estreitamento de linha promovido por "motional narrowing" devido à fusão do material não é 100 % eficiente, as larguras de linha residuais estão associadas com as interações de spin nuclear resultantes deste processo e também à

inomogeneidade de campo magnético estático, que é normalmente pequena, ~ 30 Hz, e sempre presente nos espectros, independente da temperatura da amostra.

Tabela VI.5 - Parâmetros obtidos para o núcleo ¹³C por RMN e DSC em função da temperatura.

	<i>T_i^a</i> (°C)*	<i>T_i^b</i> (°C)	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_m</i> (°C)	<i>ν_{RR}</i> (Hz)	<i>ν_R</i> (Hz)
[97] ₆₉ [4]L	-25	10	-30	15	750	55
[97] ₆₉ [8]L	-40	0	-35	15	550	45
[67] ₇ [8]N	-45	-10	-51	15	650	80

**Apesar de ser sutil a diferença entre as larguras de linha antes e depois do processo de transição vítrea, procuramos estimar sua temperatura.*

No caso do ¹³C, as larguras de linha em rede rígida, obtidas com desacoplamento do próton, são tipicamente da ordem de 600 Hz e estão predominantemente associadas às interações dipolares ¹³C-⁷Li e aos deslocamentos químicos. As larguras de linha residuais para este núcleo têm a mesma interpretação das obtidas para o ⁷Li.

Nas ormolitas ligadas confeccionadas com polietilenoglicol (PEG)^[9], onde a transição vítrea é suficiente para induzir o estreitamento de linha por “motional narrowing”, o efeito da fusão não interfere na forma de linha do espectro medido em função da temperatura. Neste caso, o efeito da concentração de lítio e do comprimento da cadeia é bem evidente sobre a transição vítrea, indicando que a *T_g* diminui tanto com o aumento da razão [O]/[Li] quanto com o aumento do comprimento da cadeia, n^[12]. No entanto, no caso das ormolitas ligadas produzidas com PPG, estes efeitos não são tão evidentes, pois ocorre uma grande superposição dos efeitos de “motional narrowing” produzidos pelos processos de transição vítrea e fusão do material. A única amostra por nós estudada, onde é evidente o enrijecimento da cadeia polimérica em função do seu comprimento, é a que apresenta um n muito pequeno, igual a 5. Tal como ocorre para as ormolitas confeccionadas com PEG^[9], as ormolitas sílica-PPG apresentam um aumento considerável na temperatura de transição vítrea quando são confeccionadas com a cadeia polimérica ligada quimicamente à estrutura de sílica.

6.3.1.4 - Energias de Ativação e Tempos de Correlação.

Conhecidos os valores de largura de linha $\Delta\nu(T)$, ν_I , e ν_R , e utilizando as equações 3.36, podemos calcular os tempos de correlação τ_o e $\tau(T_i)$, respectivamente à temperatura infinita e na transição, e a energia de ativação do processo de transição para todas as amostras. A partir dos valores de largura de linha e tempos de correlação na temperatura T_i , podemos verificar também a condição de “motional narrowing”, $\Delta\nu(T_i) \cdot \tau(T_i) \leq 1$ para todas as amostras. Estes dados estão apresentados na tabela VI.6 para o núcleo ^7Li .

Tabela VI.6 - Valores de E_a , τ_o e a verificação da condição de “motional narrowing”: $\Delta\nu(T_i)\tau(T_i) \leq 1$.

	E_a (eV)	τ_o (10^{-10} s)	$\tau(T_i)$ (s)	$\Delta\nu(T_i)$ (Hz)	$\Delta\nu(T_i) \cdot \tau(T_i)$
[97] ₆₉ [4]L	0.77±0.07	1.3x10 ⁻⁷	1.8x10 ⁻⁴	3000	0.54
[97] ₆₉ [8]L	0.54±0.02	7.9x10 ⁻⁵	2.1x10 ⁻⁴	2500	0.52
[97] ₆₉ [15]L	0.41±0.02	2.3x10 ⁻²	1.8x10 ⁻⁴	2000	0.36
[95] ₃₄ [4]L	0.60±0.02	2.5x10 ⁻⁵	1.4x10 ⁻⁴	2400	0.34
[95] ₃₄ [8]L	0.53±0.02	2.6x10 ⁻⁴	1.5x10 ⁻⁴	2700	0.41
[95] ₃₄ [15]L	0.42±0.02	1.2x10 ⁻²	1.4x10 ⁻⁴	2700	0.38
[74] ₅ [4]L	0.47±0.03	2.5x10 ⁻¹	1.7x10 ⁻⁴	2500	0.43
[67] ₇ [8]N	0.86±0.03	9.2x10 ⁻⁹	1.7x10 ⁻⁴	2600	0.44

As medidas de condutividade elétrica para as ormolitas dopadas com lítio do tipo ligadas Sílica-PPG apresentam um máximo em torno de $n = 15$. As medidas de energia de ativação apresentadas na tabela acima apresentam uma grande correlação com estes resultados, visto que todas as ormolitas ligadas apresentam um mínimo de energia de ativação para $n = 15$. Os valores de energia de ativação obtidos

por relaxação transversal são quase o dobro daqueles encontrados para polímeros condutores iônicos similares sem sílica (PPG-LiCF₃SO₃)^[1]. Isto pode indicar que a introdução de sílica implica em uma maior dificuldade para os segmentos da cadeia polimérica atingirem frequências de flutuação da ordem da largura de linha em rede rígida. Em conjunto com o aumento da energia de ativação, ocorre uma diminuição dos tempos de correlação à temperatura infinita, τ_0 , assim sendo os processos de estreitamento de linha surgem em temperaturas próximas, comparando-se as amostras com e sem sílica.

A ormolita não-ligada [67]₇[8]N, além de apresentar um processo de “motional narrowing” em temperaturas menores que as ligadas, de comprimento de cadeia similar, apresenta a energia de ativação mais alta de todas as amostras. Apesar de ser denominada ormolita não-ligada, a interação do polímero com a estrutura de sílica através de pontes de Van der Waals e de Hidrogênio são muito intensas^[9]. Nas amostras ligadas o polímero se liga a sílica principalmente através das extremidades, enquanto que as não-ligadas possuem ligações ao longo da cadeia polimérica com os aglomerados de sílica, veja figura 6.22. Assim, pode-se explicar a grande energia de ativação necessária para induzir o processo de “motional narrowing”.

Figura 6.22 - Esquema idealizado para as famílias I) não-ligada e II) ligada.^[9]

6.3.2 - RELAXAÇÃO SPIN-REDE

Para a medida do tempo de relaxação spin-rede do ⁷Li utilizamos a seqüência de pulsos inversão-recuperação π -T_i- $\pi/2$ -T_{aq}-T_e- $\pi/2$. De forma opcional, realizamos a aquisição do sinal FID durante T_{aq} com ou sem desacoplamento de ¹H, de modo a melhorar a sensibilidade do sinal em situações de baixas temperaturas e/ou pequenas concentrações de lítio.

Na figura 6.23 apresentamos os resultados obtidos para a taxa de relaxação do ⁷Li, 1/T₁, em função da temperatura, para todas as ormolitas estudadas. A partir destes resultados, determinaremos as temperaturas onde ocorrem as máximas taxas de relaxação, T_{max}, e utilizaremos o modelo BPP para determinar as energias de ativação dos processos, bem como os respectivos tempos de correlação τ_0 . Todos estes parâmetros estão apresentados na tabela VI.7.

Tabela VI.7 - Valores de E_a , τ_0 e T_{max} obtidos a partir dos gráficos da taxa de relaxação em função da temperatura.

	E_a (eV)	τ_0 (10 ⁻¹⁰ s)	T_{max} (°C)
[97] ₆₉ [4]L	0.29±0.01	7.4x10 ⁻³	110
[97] ₆₉ [8]L	0.31±0.01	1.4x10 ⁻³	74
[97] ₆₉ [15]L	0.26±0.02	8.6x10 ⁻³	78
[95] ₃₄ [4]L	0.26±0.01	1.1x10 ⁻²	85
[95] ₃₄ [8]L	0.31±0.02	2.6x10 ⁻³	87
[95] ₃₄ [15]L	0.31±0.02	2.4x10 ⁻³	90
[74] ₅ [4]L	0.26±0.02	--	>130
[67] ₇ [8]N	0.34±0.01	2.9x10 ⁻⁴	55

Figura 6.23 - Medidas da taxa de relaxação ($1/T_1$) em função da temperatura.

Os valores de energia de ativação obtidos por T_1 são diferentes daqueles determinados através do comportamento térmico da largura de linha central do ^7Li . Isto indica que podem existir movimentos dos segmentos das cadeias com distintas frequências de flutuação ativados termicamente com diferentes E_a . Os valores de energia de ativação obtidos por relaxação spin-rede são ligeiramente maiores do que aqueles obtidos para polímeros condutores iônicos similares sem sílica (PPG-LiCF₃SO₃)^[1]. Isto indica que para altas frequências de flutuação de segmentos da cadeia polimérica, a presença da estrutura inorgânica pouco afeta a energia de ativação de movimentos em alta frequência (~ 33 MHz)

A ormolita não-ligada [67]₇[8]N, além de apresentar um processo de minimização de T_1 em temperaturas bem menores que as ligadas com comprimento de cadeia similar, apresenta novamente a energia de ativação mais alta de todas as amostras. Apesar de ser denominada ormolita não-ligada, a interação do polímero com a estrutura de sílica através de pontes de Van der Waals e de Hidrogênio são muito intensas^[13], fato que pode explicar a grande energia de ativação necessária para induzir o processo de minimização de T_1 .

Podemos observar também o efeito da concentração de lítio, para as ormolitas ligadas com cadeias poliméricas mais longas, onde a temperatura T_{max} diminui com o aumento da razão [O]/[Li]. Este fenômeno, comum a quase todos os polímeros condutores iônicos, está associado com o enrijecimento da cadeia polimérica devido à interação do íon Li⁺ com o excesso de carga negativas no contorno do átomo de oxigênio. Já para as ormolitas com cadeias mais curtas este efeito não foi observado, talvez devido ao comportamento integrado do composto, onde o efeito de ligação covalente do polímero com a sílica já é muito mais forte que nas mais longas.

Na figura 6.24 graficamos superpostas as curvas de $\Delta\nu(T)$ e $1/\pi T_1(T)$ para a amostra [97]₆₄[4] de modo a evidenciar o efeito de alargamento de linha central do ^7Li devido à minimização da relaxação spin-rede.

Figura 6.24 - Comparação entre a largura de linha com e sem desacoplamento de ^1H com o inverso de πT_1 para a amostra [97]₆₉[4].

6.3.3 - CORRELAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE RMN, DSC E CONDUTIVIDADE DC.

Entre os resultados mais importantes obtidos no estudo das ormolitas, podemos destacar a grande correlação entre as medidas de largura de linha de RMN, tanto do núcleo pertencente à cadeia polimérica, ^{13}C , quanto do íon Li^+ , as curvas de DSC e as medidas de condutividade DC para as amostras [97]₆₉[4]L, [97]₆₉[8]L e [67]₇[8]N, apresentados na figura 6.25.

Figura 6.25: Comparação entre as medidas de largura de linha por RMN, DSC e condutividade DC para as ormolitas a) [97]₆₉[4], b) [97]₆₉[8] e c) [67]₇[8].

Como já discutido por Gorecki *et al*^[14], o processo de condução elétrica nos polímeros condutores iônicos ocorre somente na fase amorfa do material. Observando os três gráficos na figura 6.25, percebemos que a condutividade elétrica sofre um aumento abrupto em torno da temperatura de fusão do material, onde ocorre também um grande aumento na mobilidade da cadeia polimérica. Portanto, dois processos ocorrem simultaneamente para que ocorra este aumento de condutividade elétrica: 1) *a fusão do material*, que corresponde à destruição total da fase cristalina do polímero; 2) *o aumento da mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica*, que modula em função do tempo o potencial eletrostático existente entre o excesso de carga negativa próxima ao átomo de oxigênio e o íon Li^+ , permitindo eventualmente os saltos do íon para outros sítios adjacentes. Conseqüentemente, a condutividade elétrica deve realmente sofrer um aumento intenso, em torno de duas ordens de grandeza, devido a estes dois processos físicos simultâneos.

É importante notar também o fato de que o aumento da concentração de lítio nas ormolitas ligadas induz a um aumento na temperatura de fusão do material, visto apenas por RMN, o que implica no respectivo aumento na temperatura onde ocorre a intensificação da condutividade elétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO VI

- [1] Chung, S.H.; Jeffrey, K.R.; Stevens, J.R.; *J.Chem. Phys.*, **94** (1991) 1803.
- [2] Bianchi, R.F.; *Aplicações do Modelo de Energia Livre de Distribuições de Barreiras Aleatórias em Mecanismos de Condução Iônico ou Eletrônico em Sistemas Desordenados: Polianilinas, Ormolytes e Perovskitas Tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$* , Dissertação de Mestrado, IFSC - USP (1997).
- [3] Dahmouche, K.; Souza, P.H.; Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.; Judeinstein, P.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V.; aceito para publicação no *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.
- [4] Spindler, R.; Shriver; *Macromolecules*, **21** (1988) 648.
- [5] Weston, J.E.; Steele, B.C.H.; *Solid State Ionics*, **7** (1982) 81.
- [6] Fan, J.; Marzke, R.F.; Sanchez, E.; Angell, C.A.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172-174** (1994) 1178.
- [7] Panero, S.; Scrosati, B.; Greenbaum, S. G.; *Electrochimica Acta*, **37** (1992) 1533.
- [8] Julien, C.; Nazri, G.; *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*. Ed. **Kluwer Academic Publishers**, (1994).
- [9] 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, IFSC - USP (1998).
- [10] Giotto, M.V.; *Estudo de Polímeros Condutores Iônicos e Eletrônicos Dopados com Metais Alcalinos Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Multinuclear*, Tese de Doutorado, IFSC - USP (1997).
- [11] Fukushima, E.; Roeder, S.B.W.; *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*; **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Massachusetts** (1981).
- [12] Brik, M.E.; Titman, J.J.; Bayle, J.P.; Judeinstein, P.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **34** (1996) 2533.
- [13] Judeinstein, P.; Titman, J.; Stamm, M.; Schmidt, H.; *Chem. Mater.*, **6** (1994) 127. Judeinstein, P.; Brik, M.; Bayle, J.P.; Courtieu, J.; Roult, J.; *MRS Symposium Proceeding 346, San Francisco* (1994) 937.
- [14] Gorecki, W.; Donoso, P.; Armand, M.B.; *Braz. Journal of Physics*, **22** (1992) 194.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS E DISCUSSÕES - POLIPARAFENILENO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e as principais discussões para as amostras de polímero condutor eletrônico PPP dopado com FeCl_3 analisadas, utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, além da comparação com os resultados obtidos através de outras técnicas complementares: absorção atômica, espectroscopia infravermelho, susceptibilidade magnética, ressonância paramagnética eletrônica e condutividade elétrica AC.

Inicialmente mostraremos os resultados obtidos através de todas as técnicas complementares empregadas e, em seguida, aqueles obtidos por RMN. Em seguida, apresentaremos as discussões para comparação entre as técnicas utilizadas e a interpretação dos efeitos da dopagem do PPP com ferro.

7.1 - QUANTIFICAÇÃO DE FERRO POR ABSORÇÃO ATÔMICA

As medidas de absorção atômica foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos - USP utilizando-se o equipamento *Z8100 - Polarized Zeeman - Varian*, com o objetivo de identificar a quantidade de ferro presente nas amostras.

O procedimento para a obtenção da quantidade de ferro na amostra envolveu uma degradação de determinada massa do polímero dopado a 800°C e posterior dissolução em uma solução de HCl (0,1 N). Utilizando-se um conjunto de soluções padrão com concentrações de ferro conhecidas, formadas a partir de cloreto de ferro (FeCl_3) e uma solução de HCl , construiu-se uma curva de calibração para o espectrômetro de absorção atômica, permitindo a identificação da quantidade de ferro em partes por milhão (ppm) para o complexo $\text{PPP}_x\text{FeCl}_3$.

Esta quantificação é muito importante, já que não temos o controle da quantidade de ferro que permanece no polímero após a lavagem do mesmo com nitrometano, durante o processo de dopagem das amostras. Além disso, de agora em diante, todas as amostras serão denominadas utilizando-se um novo parâmetro N, que

representa a quantidade real de dopante presente na amostra. Este parâmetro, N , corresponde à porcentagem de ferro presente na amostra, e é calculado através da concentração de ferro obtida por absorção atômica, $[Fe]$ (dada em $\mu\text{g/ml}$), do volume inicial da solução de $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$ em uma solução de HCl , $V = 25\text{ ml}$, e da massa total inicial de $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$, antes da degradação a $800\text{ }^\circ\text{C}$, M (dada em μg):

$$N = \frac{[Fe]*V}{M} * 100. \tag{7.1}$$

Todos os resultados obtidos por absorção atômica para as amostras de PPP com diferentes concentrações molares nominais de Fe, y , estão apresentados na Tabela VII.1. Na figura 7.1 está a curva da concentração percentual absoluta de Fe presente na amostra, N , versus sua concentração nominal molar, y . É importante ressaltar que no processo final de dopagem, com a retirada do excesso de FeCl_3 através da lavagem das amostras com nitrometano, não se sabe quão eficiente é o processo, o que fica evidente com a produção de duas amostras com a mesma quantidade nominal de dopante, porém que apresentaram diferentes concentrações percentuais de ferro quando medidas por absorção atômica.

Figura 7.1 - Concentração medida por absorção atômica, N , em função da concentração nominal molar, y . Os pontos evidenciados no gráfico correspondem às amostras com a mesma concentração nominal, porém obtidas por sínteses distintas.

Tabela VII.1 - Valores da concentração de Fe obtidos por Espectroscopia de Absorção Atômica.

y	[Fe] (µg/ml)	M (g)	N (% Fe)
0,0	0,0	0,011	0,0
0,0005	1,17	0,0107	0,27
0,001	1,15	0,0251	0,11
0,002	1,78	0,0106	0,42
0,005	2,12	0,0114	0,46
0,02	5,18	0,0115	1,13
0,06	7,39	0,0124	1,49
0,06a	4,93	0,0124	0,99
0,1	8,15	0,0115	1,77
0,3	10,9	0,0107	2,05
0,5	11,09	0,0112	2,48
0,8	10,2	0,011	2,32
1,1	13,84	0,012	2,88
1,2	18,33	0,0115	3,98
1,4	14,93	0,0112	3,33
1,5	32,53	0,0198	4,11
1,8	32,77	0,0135	6,07

*a - amostra com mesma concentração molar nominal obtidas em diferentes sínteses.

7.2. - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de transmissão no Infravermelho (IV), para o PPP puro e aqueles dopados com FeCl₃, foram obtidos no Instituto de Química de São Carlos - USP, através do equipamento *MB-102 FTIR (BOMEM)*, com o objetivo de identificar, entre outras linhas, aquelas relacionadas com a estrutura quinóide, que está associada aos defeitos tipo polaron e bipolaron e que surgem após o processo de dopagem.

A técnica de infravermelho é muito usada em análises químicas, principalmente na identificação de grupos funcionais e na determinação de parâmetros moleculares. Isto se deve ao fato de que os espectros no IV das moléculas

são quase sempre únicos e a comparação dos espectros com compostos conhecidos proporciona a melhor maneira de identificação.

Os resultados estão mostrados na figura 7.2 para algumas amostras investigadas. Na amostra pura, figura 7.2a, podemos observar os principais picos em 1479, 1392, 999, 806, 763 e 696 cm^{-1} , os quais estão próximos respectivamente àqueles descritos na literatura ^[1,2,3,4], como: modos de vibrações por estiramento das ligações C-C dos anéis aromáticos em 1479 e 1392 cm^{-1} , modo de vibração por estiramento das ligações C-C dos anéis parasubstituídos em 999 cm^{-1} , modo de vibração por flexão nas ligações C-H fora do plano dos anéis parasubstituídos em 806 cm^{-1} , e modos de vibrações por flexões das ligações C-H fora do plano dos anéis monosubstituídos em 763 e 696 cm^{-1} .

Figura 7.2 - Espectros de Infravermelho para o a) PPP puro e b) dopado com $N = 6,07$.

Além disso, um pico de pequena intensidade em 1915 cm^{-1} pode ser associado a átomos de cloro ligados aos anéis aromáticos da cadeia do PPP, como mostrado na figura 7.3a^[2]. Outro tipo de ligação que aparece nas cadeias, em pouca quantidade, são estruturas polinucleares, como esquematizado na figura 7.3b^[2], e que no espectro de infravermelho correspondem ao pico 1596 cm^{-1} .

Figura 7.3 - a) Cadeia do PPP ligadas a átomos de Cloro e b) Estruturas polinucleares presentes na estrutura do PPP^[2].

Um cálculo para estimar o tamanho médio das cadeias, $\bar{n}$, pode ser feito utilizando-se a relação entre as intensidades dos picos 806 cm^{-1} , que corresponde às ligações com os quatro hidrogênios de cada anel, e 763 cm^{-1} , que está associada às ligações com os dois hidrogênios das extremidades da cadeia. Para o PPP puro encontramos aproximadamente $\bar{n}$ da ordem de 14 anéis. Kuivalainen *et al*^[1] descreve valores típicos para $\bar{n}$ contidos dentro do intervalo de 14 a 16 anéis.

Picos adicionais podem ser observados para as amostras dopadas, figura 7.2b. Estes novos picos, posicionados em 1548 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} e os de menores intensidades 1274 cm^{-1} e 989 cm^{-1} , também possuem valores próximos encontrados na literatura^[1,2,3], e estão associados à estrutura quinóide (polarons ou bipolarons), respectivamente, indicados por flechas na figura 7.2b e 7.4.

Na figura 7.4 são mostrados os espectros vibracionais no infravermelho para um número maior de amostras, onde podemos observar uma queda na intensidade dos espectros com o aumento da dopagem, sendo todas as amostras de mesma massa, esta queda na intensidade pode ser causada por portadores de cargas livres ou fracamente ligados^[1].

Figura 7.4 - Espectro Infravermelho para o PPP: I) puro e dopado com as seguintes concentrações de ferro II) $N = 0,46$, III) $N = 1,49$, IV) $N = 1,77$, V) $N = 2,48$ e VI) $N = 6,07$.

7.3. - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

As medidas de Susceptibilidade Magnética AC foram realizadas no Grupo de Ressonância Magnética - Departamento de Física de São Carlos - USP, através de um *Susceptômetro AC* - feito no próprio grupo, aplicando um campo magnético de 10 Gauss de intensidade e frequência de 100 Hz em função da temperatura variando de 4,2 K a 120 K, com a finalidade de observarmos o comportamento da susceptibilidade total do PPP em função da temperatura e também quantificar a concentração de ferro na amostra. As amostras foram preparadas em pastilhas aplicando pressão mecânica de aproximadamente 4 ton/cm².

Para um campo magnético AC, $H = H_o \cos \omega t$, aplicado a uma amostra obtemos, de forma geral, um momento magnético resultante dado por $m = m_o \cos(\omega t - \theta)$, onde θ é a diferença de fase entre o campo aplicado e o momento magnético da amostra. Este pode ser escrito na forma:

$$m = \chi_T' H_o \cos \omega t + \chi_T'' H_o \sin \omega t \quad (7.2)$$

onde $\chi_T' = \chi_o \cos \theta$ é a componente real e $\chi_T'' = \chi_o \sin \theta$ a imaginária da susceptibilidade magnética total, as quais são escritas na forma complexa como:

$$\chi_T = \chi_T' - j\chi_T'' \quad (7.3)$$

sendo que χ_T' representa uma medida da fração do momento magnético induzido que consegue acompanhar, ou seja, está em fase com o campo magnético oscilante aplicado, e χ_T'' representa as perdas dissipativas ocorridas no sistema magnético, ou seja, é uma medida da energia do campo magnético absorvida pela amostra^[5]. A magnetização total da amostra, $\bar{M}$, é definida por $\bar{M} = \bar{m} / V$, onde $\bar{m}$ é o momento magnético total e V é o volume da amostra.

As amostras medidas não apresentaram o sinal da componente imaginária da susceptibilidade, χ'' , desta forma podemos nos referir à susceptibilidade total, χ , como a componente real da susceptibilidade magnética, χ' .

Na figura 7.5 estão apresentados os gráficos típicos de χ em função da temperatura obtidos para algumas amostras. Observamos que há um aumento nos valores da susceptibilidade magnética com um aumento na concentração de ferro, sendo que para o PPP puro o valor da susceptibilidade magnética é praticamente nulo.

Figura 7.5 - Medida da Susceptibilidade Magnética AC em função da temperatura para diferentes concentrações de dopante^[5].

Em geral, para estes materiais, considera-se que a susceptibilidade magnética pode ser escrita como uma contribuição independente da temperatura e outra dependente da temperatura, de tal forma a obedecer a seguinte equação:

$$\chi = \chi_o + \frac{C}{T}$$

(7.4)

onde $\chi_o = \chi_{dia} + \chi_{Pauli}$ representa os valores do paramagnetismo de Pauli e contribuições diamagnéticas, e C é chamada de constante de Curie^[5, 6].

Na tabela VII.2 apresentamos os valores obtidos para a constante de Curie e χ_o medidos através dos ajustes das curvas de susceptibilidade em função da temperatura utilizando a equação 7.4.

Tabela VII.2 - Valores dos parâmetros C, χ_o e n_s obtidos por susceptibilidade magnética.

y	N (% Fe)	$\chi_o(x10^{-7})$ (emu/g)	C(x10 ⁻⁵) (emu.K/g)	n_s (spins/g)
0,0	0,0	---	---	---
0,0005	0,27	-36±2	12±2,5	1,66x10 ¹⁹
0,001	0,11	-49±6	9±1	6,65x10 ¹⁸
0,002	0,42	-18±6	12±1	1,83x10 ¹⁹
0,005	0,46	-22±3	14±1	2,33x10 ¹⁹
0,02	1,13	-31±3	28±1	4,49x10 ¹⁹
0,06	1,49	-13±2	44±1	6,98x10 ¹⁹
0,06a	0,99	-20±5	14±1	2,33x10 ¹⁹
0,1	1,77	15±2	81±1	1,25x10 ²⁰
0,3	2,05	27±2	97±3	1,4x10 ²⁰
0,8	2,32	147±9	213±8	3,47x10 ²⁰
1,2	3,98	261±10	243±2	4,04x10 ²⁰
1,4	3,33	313±10	129±2	2,14x10 ²⁰
1,5	4,11	331±10	199±7	3,31x10 ²⁰
1,8	6,07	598±20	335±5	5,57x10 ²⁰

Através da constante de Curie, obtida experimentalmente, podemos calcular o número de spins eletrônicos por grama contido nas amostras pela expressão:

$$n_s = \frac{3K_B C}{(g\mu_B)^2 J(J+1)}$$

(7.5)

onde $K_B = 1,38 \times 10^{-16}$ erg/K é a constante de Boltzman, $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21}$ erg/G é o magneton de Bohr, $J = 5/2$ é o momento magnético total do Fe^{3+} , $g = 2$ é o fator giromagnético para o Fe^{3+} e n_s é o número de spins por unidade de volume.

Sabendo-se o número de spins na amostra, n_s , e o peso molecular do ferro, 55,85 mol/g, podemos calcular a concentração percentual de ferro, N_{susc} , através da seguinte expressão:

$$N_{susc} = \frac{n_s \cdot 55,85}{6,022 \times 10^{23}} \times 100$$

(7.6)

cujos valores estão listados na tabela VII.2.

Na figura 7.6 comparamos as concentrações percentuais de ferro obtidas por absorção atômica e susceptibilidade magnética.

Figura 7.6 - Comparação entre os valores obtidos para as concentrações de ferro no PPP, medidos pelas técnicas de absorção atômica e susceptibilidade magnética. Os pontos evidenciados no gráfico correspondem às amostras com a mesma concentração nominal molar, porém obtidas por sínteses distintas.

7.4 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

As medidas de RPE das amostras em pastilhas e em pó foram realizadas no espectrômetro do grupo de Ressonância Magnética do Departamento de Física e Informática - IFSC - USP, a temperatura ambiente, usando a frequência de 9 GHz (banda-X) e campo de modulação de 100 kHz.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica na qual um campo oscilante, na faixa de 10 GHz (microondas), induz transições entre os níveis de energia de um sistema eletrônico paramagnético. A grande vantagem em RPE é que, como em RMN para núcleos, podemos distinguir os distintos ambientes eletrônicos dos átomos que contribuem para a magnetização total da amostra. Assim, como mostrado na figura 7.7, podemos observar o sinal do íon Fe^{3+} , do defeito polarônico que possui spin 1/2 e da amostra padrão rubi, Cr^{3+} , em posições diferentes de campos magnéticos aplicados, H , tendo a seguinte expressão:

$$h\nu = g\beta H \quad (7.7)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de campo magnético aplicada ao sistema responsável pelas transições entre os estados de spins eletrônicos, g é o fator giromagnético do sistema eletrônico, β é o magneton de Bohr eletrônico e H é o campo magnético estático aplicado na amostra.

A finalidade da aplicação desta técnica no PPP foi acompanhar a concentração de dopante, através do íon paramagnético Fe^{3+} , e a concentração do defeito polarônico induzido na dopagem, que possui spin 1/2.

Na figura 7.7 observamos alguns espectros de RPE obtidos para as diferentes concentrações percentuais de ferro, N, podendo distinguir os sinais dos defeitos polarônicos, do dopante Fe^{3+} e da amostra padrão. Como é esperado, o sinal de ferro aumenta com a concentração do dopante, FeCl_3 .

Figura 7.7 - Espetros de RPE, medidos nas pastilhas, para diferentes níveis dopantes, onde observamos o sinal do polaron em $g = 2,0$, o sinal do íon Fe^{3+} em $g = 2,17$ e os sinais de rubi em $g = 3,51$ e $1,23$.

Para a análise dos sinais de RPE calculamos o número de spins/g, em valores absolutos, tanto para o polaron como para o íon Fe^{3+} . Nesta quantificação por RPE devemos comparar as amostras com número de spins desconhecidos com uma amostra padrão cuja concentração de spins é conhecida. O processo escolhido para a quantificação foi o Método do Padrão Secundário^[7]. Este método utiliza uma amostra com concentração de spins conhecida, em nosso caso o “*Diphenyl-picrylhydrazyl*” (DPPH), que é usado para quantificar número de spins de uma segunda amostra padrão, o rubi. O rubi foi utilizado como referência para o $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$ e permaneceu numa posição fixa na cavidade ressonante. Desta maneira destacamos duas vantagens:

- Correção da sensibilidade do sistema devido às mudanças no fator Q da cavidade;
- O sinal do padrão secundário, rubi, não interfere nos sinais das amostras de $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$, pois essas possuem um fator giromagnético $g \sim 2,0$ enquanto o rubi apresenta fatores giromagnéticos $g = 3,51$ e $1,23$.

Para o cálculo do número de spins das amostras, primeiramente, devemos calcular a área sob as curvas correspondentes às distintas espécies

magnéticas. Alguns autores^[8] recomendam a integral dupla do sinal de RPE. Este método não foi o escolhido por nós, tendo em vista o grande erro promovido pela linha de base não nula dos espectros. Deste modo, preferimos obter os valores para as áreas sob as curvas através de ajustes com curvas lorentzianas e/ou gaussianas dos sinais obtidos por RPE. Assim podemos determinar, com bons ajustes dos espectros, os valores para suas áreas.

A equação utilizada para determinação das concentrações de spins foi:

$$N_{spins} = \left(\frac{A_{rubi}}{A_{DPPH}} \right) \cdot \left(\frac{H_{mod}}{Sens} \right) \cdot \left(\frac{A_{PPP}}{A_{rubi}} \right) \cdot N_{spins}(DPPH) \tag{7.8}$$

onde: A_{PPP} , A_{rubi} , A_{DPPH} são, respectivamente, as áreas dos espectros de RPE do Fe^{3+} , do rubi e do DPPH, N_{spins} é o número de spins da amostra padrão, $Sens$ é a relação entre os ganhos no equipamento para as medidas do PPP e do padrão, H_{mod} é a relação entre os campos magnéticos de modulação aplicados para as medidas do PPP_yFeCl_3 e do padrão. O número de spins é posteriormente dividido pela massa total para uma normalização.

As medidas foram feitas em amostras pulverizadas e em pastilhas, como já descrito no item 7.3. Na figura 7.8 podemos comparar o número de spins obtidos em função da concentração percentual de ferro tanto para as amostras em pó como para as pastilhas, mostrando uma boa concordância entre as medidas.

Figura 7.8 - Comparação entre as medidas de RPE obtidas, em função da concentração de ferro, para amostras em pó e pastilhas em função da concentração nominal molar de Fe.

Os valores obtidos para o número de spins por RPE podem ser convertidos em concentração utilizando a expressão (7.6), assim podemos compará-los com os obtidos pelas outras técnicas: absorção atômica e susceptibilidade magnética, figura 7.9.

Figura 7.9 - Comparação da concentração percentual de ferro medida por absorção atômica, susceptibilidade magnética AC e Ressonância Paramagnética eletrônica.

Apesar da diferença entre os resultados obtidos por RPE, susceptibilidade magnética e absorção atômica, o comportamento das curvas é bastante similar com um intenso aumento próximo a $y = 0,3$. Os valores obtidos para o número de spins, Fe^{3+} , por RPE estão em ordem de grandeza compatível com Kuivalainen *et al.*^[1].

Na figura 7.10 apresentamos os espectros com $g \cong 2,0$ associado ao defeito polarônico com spin $1/2$, para a amostra dopada, em função da concentração percentual de ferro. Para a amostra não dopada, $N = 0$, o sinal de RPE corresponde aos elétrons desemparelhados nas estruturas de macrociclos, veja figura 5.2.

Figura 7.10 - Espectro de RPE observando a linha com $g = 2,0$ em função da concentração de ferro.

Para os sinais com $g = 2,0$ também obtivemos o número de spins tanto para as amostras em pó como para as pastilhas, as curvas podem ser observadas na figura 7.11. Nossos valores estão compatíveis com os valores encontrados na literatura^[1,9].

Figura 7.11 - Número de spins por grama para o polaron para amostras em pó e pastilha.

Na figura 7.12 podemos observar a variação do número de spins para o polaron e para o Fe^{3+} em função da concentração percentual de ferro, N. A diminuição na intensidade do sinal de RPE com $g \cong 2,0$, devido ao aumento da concentração de ferro, ocorre por dois motivos: a) inicialmente uma compensação dos elétrons desemparelhados formados nas estruturas dos macrociclos e b) em maiores concentrações de ferro, a formação de defeitos bipolarônicos que não possuem spin.^[10]

Figura 7.12 - Comparação entre o número de spins obtidos para o polaron e o Fe^{3+} em função da concentração percentual de ferro, N, obtida por absorção atômica.

7.5 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica AC foram realizadas no Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFSC - USP, junto ao Laboratório de Multiusuários, através do equipamento *Impedance/Gain-Phase Analyser* (Solartron Instruments, mod. 1260um), no intervalo de frequência de 1 Hz a 10 MHz, com uma intensidade de voltagem de 100 mV. As amostras, com 1cm de diâmetro e espessura de 1,9 mm, foram transformadas em pastilhas com 3 ton/cm² e depois foi depositado cobre em sua superfície, por evaporação a vácuo, para um melhor contato com os eletrodos do equipamento.

Em um experimento AC, uma voltagem senoidal é aplicada entre duas faces planas paralelas de uma amostra, e a corrente senoidal resultante dessa perturbação, que passa através dela, é determinada. Em uma medida DC, em potenciais moderados, a corrente fluindo, I , está relacionada ao potencial, V , por um parâmetro R , chamado resistência elétrica, onde é este parâmetro que se relaciona com as propriedades elétricas da amostra. Contudo, no caso de uma perturbação AC, dois parâmetros são necessários para relacionar o fluxo de corrente com o potencial aplicado. Um representa a oposição do fluxo de cargas, é igual a razão da voltagem e corrente máximas, $V_{\max}/I_{\max}$, e análogo à resistência em medidas DC. O outro parâmetro, θ , é a diferença de fase entre a voltagem e corrente. A combinação destes parâmetros representa a impedância, Z , da célula. Geralmente, para uma célula eletroquímica, a magnitude da impedância $Z = V_{\max} / I_{\max}$ e seu ângulo de fase θ são funções da frequência aplicada. O método utilizado AC envolve medidas da impedância em função da frequência do sinal aplicado sobre um largo intervalo de frequências. ^[11]

Pode-se representar a impedância para cada frequência como um ponto sobre um diagrama vetorial usando $x = |Z| \cos \theta$ e $y = |Z| \sin \theta$, o que é análogo a uma representação de um número no plano complexo, assim a impedância complexa é representada por $Z^* = Z' - jZ''$. Há várias formas de se expressar as medidas AC, escolheremos aqui aquela em que se representa diretamente a condutividade em função da frequência do campo elétrico aplicado dados pelas expressões:

$$Y^*(\omega) = Y'(\omega) - jY''(\omega) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} - j \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (7.9)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) = \frac{l}{A} Y'(\omega) - j \frac{l}{A} Y''(\omega) \quad (7.10)$$

onde $Y^*(\omega)$ é a admitância complexa, Z' é a componente real da impedância complexa, Z'' é a componente imaginária da impedância complexa e $\sigma^*(\omega)$ é a condutividade complexa. ^[12]

Os valores da condutividade elétrica foram calculados através das equações 7.9 e 7.10 para os valores medidos experimentalmente, Z' e Z'' . Assim

obtemos os valores para a parte real da condutividade, σ , o qual tomamos $\omega \cong 0$, sendo todas as amostras medidas em temperatura ambiente. Na tabela VII.3 estão os valores para a condutividade σ .

TABELA VII.3 - Valores de σ obtidos através dos valores experimentais Z' e Z'' .

Dopagem Nominal	Dopagem absoluta	σ
y	N	(S/cm)
0,0	0,0	$<1 \times 10^{-10}$
0,0005	0,27	$<1 \times 10^{-10}$
0,001	0,11	$<1 \times 10^{-10}$
0,002	0,42	$<9 \times 10^{-10}$
0,005	0,46	$<9 \times 10^{-10}$
0,02	1,13	5.6×10^{-9}
0,06	1,49	3.0×10^{-8}
0,06a	0,99	$<9 \times 10^{-10}$
0,1	1,77	1.8×10^{-7}
0,3	2,05	7.5×10^{-7}
0,5	2,48	1.1×10^{-5}
0,8	2,32	3.3×10^{-6}
1,1	2,88	3.0×10^{-5}

Na figura 7.13 apresentamos os valores obtidos para a condutividade do $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$ para as diferentes concentrações de ferro, comparados com os da literatura^[3]. Podemos observar um aumento da condutividade com o aumento da concentração de ferro. Na região de baixas concentrações de Fe, $N < 2$, a condutividade é pequena devido à baixa mobilidade dos polarons. Para valores de $N \geq 2$, é verificado um aumento abrupto para a condutividade, o que evidencia um mecanismo de condução mais eficiente para estas concentrações de Fe. Como já discutido no capítulo IV, concentrações percentuais de ferro da ordem de $N = 2$ já implicam na existência de um bipolaron por cadeia de PPP. Como este defeito pode se deslocar mais eficientemente inter ou intracadeias, figura 4.11, é de se esperar este aumento na condutividade. Para valores de $N > 2$ já começa a existir a superposição de bipolarons em apenas uma cadeia polimérica, resultando em uma intensa

deformação das nuvens eletrônicas. Esta situação pode ser vista como o passo inicial de uma deformação mais drástica na estrutura eletrônica do polímero, que poderia eventualmente induzir a formação de bandas de impurezas e um comportamento metálico do material.

Num esquema de estrutura de bandas inicialmente temos o PPP puro, possuindo um "gap" de 3,5 eV. Em baixa concentração de dopante temos a presença de polarons e a formação de estados entre as bandas de valência e condução. Com o aumento do nível dopante temos o surgimento dos defeitos bipolarônicos e a interação entre estes defeitos formando bandas dentro do "gap", com um aumento nos valores da condutividade elétrica¹³.

Figura 7.13 - Medida da condutividade elétrica em função da porcentagem de ferro no $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$. Para efeito de comparação inserimos neste gráfico os resultados apresentados na referência [3].

7.6 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN dos núcleos de ^{13}C para o $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$ foram obtidos utilizando duas técnicas de espectroscopia de alta resolução em sólidos: desacoplamento heteronuclear do ^1H , DEC, e rotação da amostra em torno do ângulo mágico, MAS. Na figura 7.14 apresentamos a seqüência de pulsos utilizada em um experimento de DECMAS com tempo de espera, T_e . Temos que: T_p é a largura do pulso de RF de $\pi/2$, da ordem de 10 μs ; T_r é o tempo de repetição, da ordem de $5T_1$

(~0,7-10 s); T_{aq} é o tempo de aquisição do sinal de RMN, da ordem de 20 ms; T_{dec} é a duração do pulso de RF para o desacoplamento heteronuclear, o qual é igual a T_{aq} ; T_e é o intervalo de tempo entre o fim do pulso $\pi/2$ e o início da aquisição do sinal de RMN do ^{13}C . Em nossas medidas, T_e foi sempre nulo.

Figura 7.14 - Seqüência de pulsos DECMAS com tempo de espera T_e .

A espectroscopia de alta resolução em sólidos permite distinguir núcleos de ^{13}C pertencentes a grupos químicos diferentes, devido aos distintos deslocamentos químicos isotrópicos dos mesmos. O PPP contém dois grupos de ^{13}C com deslocamentos químicos diferentes, como podemos observar na figura 7.15.

Um espectro típico de ^{13}C para o $\text{PPP}_y\text{FeCl}_3$ está apresentado na figura 7.15 para $N = 0$. Para a definição do posicionamento das linhas espectrais utilizamos o padrão secundário denominado Delrin, cuja única linha de RMN está posicionada em 89,11 ppm^[14], relativamente ao TMS. Desta forma, os deslocamentos químicos isotrópicos das duas linhas foram identificados, respectivamente, nas posições 137,7±0,7 ppm e 127,2±0,7 ppm, relativamente ao TMS.

Figura 7.15 - Espectro típico obtido por RMN para o núcleo ^{13}C para o PPP com $N = 0$.

O tempo de espera, T_e , é útil na verificação de qual das linhas do espectro corresponde aos carbonos protonados, sendo que este permite a relaxação dipolar com os hidrogênios antes do desacoplamento heteronuclear com ^1H . Assim, os carbonos protonados devem relaxar mais rapidamente do que os não protonados, e um alargamento na linha correspondente aos carbonos protonados é observado, o que identificou a linha C_2 , correspondente aos carbonos do grupo CH, como sendo aquela em 126,7 ppm^[3]. Os valores dos deslocamentos químicos determinados são muito próximos são encontrados na literatura^[3,15,16].

É importante destacar que, em um experimento de RMN de ^{13}C , com abundância natural muito baixa, é comum um alto número de médias. Se tomarmos o número de médias dos espectros obtidos na figura 7.16, $n = 15.000$, e um tempo de relaxação, T_1 , da ordem de 1 s, como veremos na seção 7.6.3, podemos obter o tempo de cada experimento para a medida da largura de linha, o qual chamaremos de T . Este é a soma de todos os tempos especificados na sequência $T = n \cdot (T_p + T_r + T_{aq} + T_e) \cong 75.015$ segundos, ou seja, aproximadamente 21 horas para uma amostra nesta condições. Este valor deve ser ainda multiplicado pelo número de amostras, $n_a = 17$, além do número de vezes que as medidas são repetidas, devido às condições adversas da mesma. Vemos então que as medidas de RMN para essas amostras, em um campo de 2T, levam um tempo considerável.

Nos espectros de RMN é importante conhecermos o tempo de relaxação spin-rede para que possamos escolher um tempo de repetição adequado às nossas amostras, $T_r \geq 5T_1$, tempo necessário para recuperação de 99% do valor inicial da magnetização, o que evita uma saturação do sinal de RMN. Esta saturação provoca uma atenuação nas amplitudes das linhas inviabilizando uma comparação entre as intensidades das mesmas. Esta correlação só não é perdida se a saturação ocorrer identicamente para os carbonos C_1 e C_2 . Outro fator a se destacar é a otimização do experimento, que, como visto acima, possui um longo tempo de duração. Sendo assim, um tempo de repetição demasiadamente longo inviabilizaria o estudo de um grande número de amostras. Como será visto posteriormente, os carbonos C_1 e C_2 apresentam tempos de relaxação spin-rede similares entre si para

todos os valores de N, fato que permitiu uma escolha mais adequada dos tempos de repetição do experimento, sem afetar gravemente a relação de amplitude das duas linhas.

A introdução de FeCl₃ no PPP modifica tanto as larguras de linha dos espectros como os tempos de relaxação spin-rede T₁. Nosso interesse é discutir as causas dessas alterações.

7.6.1 - Efeito da Concentração de Ferro sobre os Espectros de RMN.

A figura 7.16 mostra o efeito da dopagem do PPP com ferro sobre os espectros de RMN de ¹³C.

Figura 7.16 - Espectros de RMN para o PPP com diferentes concentrações de ferro.

As medidas de largura de linha, à meia altura, foram obtidas para todas as amostras utilizando a seqüência DECMAS, e estão apresentadas na tabela VII.4 e figura 7.17.

Podemos observar que para baixas concentrações de Fe, $N < 0,42$, ocorre uma pequena diminuição na largura de linha. Para concentrações de Fe, $N > 0,42$, é observado um aumento na largura de linha, sendo que a partir de $N \geq 2$ este aumento se acentua.

Tabela VII.4 - Valores de Largura de Linha, Δv , para o PPP.

y	N (% Fe)	$\Delta v (C_1)$ (Hz)	$\Delta v (C_2)$ (Hz)	$\Delta v (C_1)$ (ppm)	$\Delta v (C_2)$ (ppm)	$A(C_1)/A(C_2)$
0,0	0,0	108±3	148±3	5,1±0,1	6,9±0,1	2,0
0,0005	0,27	96±3	146±3	4,5±0,1	6,8±0,1	1,9
0,001	0,11	93±3	152±3	4,4±0,1	7,1±0,1	2,0
0,002	0,42	93±3	145±3	4,4±0,1	6,8±0,1	1,9
0,005	0,46	102±3	152±3	4,8±0,1	7,1±0,1	2,0
0,02	1,13	92±3	157±3	4,3±0,1	7,4±0,1	1,8
0,06	1,49	94±3	158±3	4,4±0,1	7,4±0,1	1,7
0,06a	0,99	98±3	150±3	4,6±0,1	7,0±0,1	2,0
0,1	1,77	98±3	172±4	4,6±0,1	8,1±0,2	1,5
0,3	2,05	98±3	175±4	4,6±0,1	8,2±0,2	1,5
0,5	2,48	106±3	260±7	5,0±0,1	12,2±0,3	1,5
0,8	2,32	110±3	195±5	5,2±0,1	9,1±0,2	1,3
1,1	2,88	134±3	256±8	6,3±0,1	12,0±0,4	1,1
1,2	3,98	113±3	269±8	5,3±0,1	12,6±0,4	1,5
1,4	3,33	98±2	221±5	4,6±0,1	10,4±0,2	1,6
1,5	4,11	104±2	228±5	4,9±0,1	10,7±0,2	1,5
1,8	6,07	150±5	320±10	7,0±0,2	15,0±0,5	1,1

Na figura 7.17 observamos as alterações nas larguras de linha, Δv , para os carbonos C_1 e C_2 em função da quantidade de ferro na amostra. Nota-se que há um aumento similar na largura de linha com o aumento de dopante para ambos grupos de carbonos, C_1 e C_2 . No entanto, a largura de linha C_2 possui valores de Δv superiores a C_1 e as variações que $\Delta v(C_2)$ sofre são bem maiores do que $\Delta v(C_1)$.

Figura 7.17 - Largura de linha para os carbonos C₁ e C₂ em função da concentração percentual de ferro.

As possíveis fontes de alargamento das linhas de ¹³C no espectro do PPP_yFeCl₃ são:

- No PPP puro ocorre^[1] a formação de imperfeições na cadeia polimérica durante o processo de síntese, os *macrociclos*, que possuem elétrons desemparelhados, como observado por RPE, figura 7.10. Neste caso, o alargamento pode ser produzido por dois motivos: a interação dipolar elétron-núcleo, ou a susceptibilidade magnética total dos elétrons desemparelhados. No entanto, a concentração destes defeitos é pequena o suficiente para não produzir um alargamento ou deslocamento considerável nas linhas observadas;
- Com o início do processo de dopagem, em baixas concentrações de Fe, ocorre a formação dos *polarons*,^[1] que são defeitos que se estendem ao longo da cadeia polimérica, por volta de 5 anéis, e possuem spin 1/2, como observado por RPE, figura 7.10 e discutido no capítulo 4. Como o processo de dopagem do PPP envolve a alteração das nuvens eletrônicas na vizinhança dos

núcleos de ^{13}C , é de se esperar também uma alteração nos valores dos deslocamentos químicos destes. Os polarons podem introduzir efeitos de alargamento de linha similares aos discutidos para os macrociclos. No entanto, como também se encontram em baixa concentração, os efeitos de alargamento ou deslocamento das linhas não devem ser observados. Além disso, ocorre um adicional emparelhamento dos elétrons dos macrociclos com os íons Fe^{3+} , podendo explicar o pequeno estreitamento de linha observado;

- Com o aumento da concentração de Fe, várias alterações ocorrem na amostra: os elétrons dos macrociclos já se encontram totalmente emparelhados; começa a ocorrer a superposição de defeitos polarônicos, resultando nos bipolarons, que são defeitos sem spin eletrônico e que produzem uma maior alteração das nuvens eletrônicas na vizinhança dos núcleos de ^{13}C ; a própria concentração da impureza paramagnética Fe^{3+} , produz uma maior interação dipolar elétron-núcleo e uma intensa susceptibilidade magnética;
- Para as amostras com as maiores concentrações de Fe, $N \cong 2$, já começa a aparecer a superposição de bipolarons em uma única cadeia polimérica, resultando em uma intensa alteração nas nuvens eletrônicas. Como estes defeitos não são localizados, ou seja, se estendem ao longo da cadeia polimérica, deverá haver o surgimento de distintos valores de deslocamento químico isotrópico, resultando em alargamentos de linha devidos a esta interação, mesmo na presença de MAS;
- Finalmente, a interação dipolar elétron-núcleo, associada com os polarons ou íons Fe^{3+} , torna a relaxação spin-rede muito eficiente, a tal ponto que os tempos de relaxação T_1 podem ficar tão curtos que acabam induzindo um alargamento adicional nas linhas de ^{13}C .

Para avaliar a contribuição de cada uma destas fontes de alargamento de linha, analisaremos nos próximos itens as larguras de linha e os tempos de relaxação spin-rede em função da concentração de Fe e da temperatura.

A relação entre as áreas do espectro de RMN, associadas às ressonâncias dos carbonos C_1 e C_2 , deve ser da ordem de 1:2, proporcional ao número de carbonos pertencentes aos dois grupos químicos distintos. Esta relação foi encontrada para todas as amostras com $N < 1,49$. Acima deste valor observamos que a relação entre as áreas é menor que 2, Tabela VII.4, resultado que pode estar associado ao alargamento mais intenso da linha C_2 , que promove uma acentuada superposição das duas linhas, dificultando a avaliação deste parâmetro. Além deste problema operacional, o espectro é definido pela parcela dominante dos núcleos. No entanto, podem existir regiões da amostra onde o processo de dopagem promove um alargamento de linha tão intenso, cuja amplitude não pode ser observada frente ao espectro adquirido. Outro fator que poderia alterar este parâmetro é o fator de saturação, F_s , da amplitude da linha espectral, decorrente da escolha do tempo de repetição do experimento frente ao distintos valores de T_1 das duas linhas. No entanto, como será apresentado posteriormente, tabela VII.5, a escolha dos tempos de repetição não influi no valor final da razão entre as amplitudes das linhas, visto que os fatores de saturação apresentaram valores sempre muito próximos de 1, resultando em uma relação $2F_s(C_2)/F_s(C_1) \approx 2$.

7.6.2 - Efeito da Temperatura sobre os espectros de RMN do ^{13}C

Na literatura^[3] encontramos que, para o PPP puro, a alteração da temperatura praticamente não afeta a largura de linha. Já para a amostra de PPP dopada com $N = 3,1$, uma variação em torno de 70 Hz para largura de linha foi observada em um intervalo de temperatura da ordem de 85 °C, de 25 a 130 °C. Fato também notado em nossas amostras. Como este efeito é mais evidente para amostras com altas concentrações de Fe, decidimos estudar a amostra com o maior grau de dopagem, $N = 6,07$.

Na figura 7.18 apresentamos o comportamento da largura de linha para o carbono C_1 do PPP dopado com $N = 6,07$, em função da temperatura. A largura de linha C_2 não foi analisada devido à grande dificuldade encontrada para avaliar este parâmetro.

A figura 7.18 mostra o comportamento da largura de linha do carbono C_1 para três amostras distintas, apresentando apenas dois pontos para as amostras pura e dopada com $N = 3,1^{[3]}$, e vários pontos para a amostra com alto grau de dopagem, $N = 6,07$.

Através dos dois valores de largura de linha medidos para a amostra pura, em temperaturas bem distintas, $-94\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, podemos observar que $\Delta\nu$ praticamente não se altera. Já para as amostras dopadas ocorre um acentuado estreitamento de linha com o aumento de temperatura. Como as amostras de PPP puras ou dopadas não apresentam processos de transição vítrea e fusão no intervalo de temperatura utilizado, o estreitamento de linha não deve estar associado a processos de “motional narrowing”. De fato, o alargamento de linha para as amostras com alto grau de dopagem está acompanhado da presença do íon paramagnético Fe^{3+} . A fim de verificar a contribuição deste íon para a largura de linha de ^{13}C , apresentamos também na figura 7.18, a curva da susceptibilidade magnética simulada, obtida utilizando os parâmetros da curva medida no intervalo de temperatura de $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. A superposição destas duas curvas, para $N = 6,07$, mostra uma grande correlação entre $\Delta\nu$ e a presença de Fe^{3+} , indicando que deve haver um acoplamento entre os núcleos de ^{13}C e os íons paramagnéticos de Fe. Deste modo, os núcleos de ^{13}C devem sentir o campo local médio ao longo do campo estático produzido pelos Fe^{3+} mais próximos, o qual deve apresentar um comportamento térmico semelhante ao da susceptibilidade magnética da amostra.

Figura 7.18 - Largura de linha para o carbono C₁ em função da temperatura para a amostra com N = 6,07, em comparação com os valores calculados para a suscetibilidade magnética e os valores apresentados na referência [3].

O efeito do acoplamento dipolar magnético entre os núcleos de ^{13}C e os íons Fe^{3+} é mais intenso em baixas temperaturas, fato que foi observado para a amostra dopada com $N = 6,07$ na temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, figura 7.19, onde os valores de $\Delta\nu$ para as duas linhas superam a frequência de rotação da amostra, induzindo a formação de bandas laterais. Efeitos similares foram observados em espectros de ^1H para a amostra $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde o próton interage através da interação dipolar magnética com o valor médio do spin eletrônico do cobre^[17].

Figura 7.19 - Espectro de ^{13}C em -100 °C com o surgimento de bandas laterais (*).

O efeito da susceptibilidade magnética produzida pelas impurezas paramagnéticas, os íons Fe^{+3} , além de promover o alargamento da linha espectral, *efeito localizado*, poderia também produzir um deslocamento na linha devido ao grande campo magnético produzido pela mesma e paralelo ao campo estático ao longo de toda a amostra, *efeito de volume*. Porém, este efeito não foi observado em nossos resultados, dentro de um erro experimental médio de 0,7 ppm.

Já em altas temperaturas, deve também existir uma considerável contribuição da intensa alteração das nuvens eletrônicas, proveniente da superposição de bipolarons em apenas uma cadeia polimérica, que induz o aparecimento de distintos valores de deslocamento químico isotrópico para carbonos situados em posições quimicamente semelhantes e que não podem ser eliminados por rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

7.6.3 - Tempo de Relaxação Spin-Rede, T_1 , em função da Dopagem

As medidas dos tempos de relaxação spin-rede foram feitas utilizando o método de Inversão-Recuperação para todas as amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela VII.5 e figura 7.20.

Tabela VII.5 - Valores dos tempos de relaxação spin-rede no PPP.

Y	N (% Fe)	T ₁ (C ₁) (ms)	T _r (C ₁) (ms)	F _s (C ₁)	T ₁ (C ₂) (ms)	T _r (C ₂) (ms)	F _s (C ₂)	2.F _s (C ₂)/F _s (C ₁)
0,002	0,42	3405	5017	0,77	1832	5017	0,94	2,43
0,005	0,46	1342	3017	0,89	685	3017	0,99	2,21
0,02	1,13	1223	3017	0,92	627	3017	0,99	2,17
0,06	1,49	303	2017	1,00	200,5	2017	1,00	2,00
0,06a	0,99	---	2017	--	---	2017	--	--
0,1	1,77	221	2017	1,00	173,5	2017	1,00	2,00
0,3	2,05	265	1417	1,00	196,3	1417	1,00	2,01
0,5	2,48	146	1417	1,00	120,7	1417	1,00	2,00
0,8	2,32	121,5	1017	1,00	105	1017	1,00	2,00
1,1	2,88	104,8	1017	1,00	80,9	1017	1,00	2,00
1,2	3,98	112,6	1017	1,00	81	1017	1,00	2,00
1,4	3,33	96,9	1017	1,00	78,1	1017	1,00	2,00
1,5	4,11	98,2	717	1,00	86	717	1,00	2,00
1,8	6,07	66,4	717	1,00	65,5	717	1,00	2,00

Podemos observar através da figura 7.20 que o valor do tempo de relaxação longitudinal decai apreciavelmente como o aumento da concentração de ferro, variando da ordem de quase duas ordens de grandeza entre as amostras com os mínimos e máximos graus de dopagem, respectivamente, de alguns segundos para algumas dezenas de milisegundos. Considerando que o íon Fe³⁺ é o agente responsável pela relaxação longitudinal do núcleo ¹³C, principalmente para altos graus de dopagem, espera-se que T₁⁻¹ seja proporcional à flutuação da amplitude do campo local em torno da frequência de Larmor do núcleo atômico em questão, ω_L. De um modo simplificado, podemos então tomar

$$T_1^{-1} \approx |\gamma_L B_{loc}|^2 J(\omega_L)$$

Supondo que a flutuação do campo local neste intervalo de altas frequências seja proveniente da relaxação longitudinal eletrônica do íon Fe³⁺, T₁^{Fe} ≈ τ_c ≈ 10⁻¹⁰ s, teremos ω_iτ_c << 1 e J(ω_i) ≈ τ_c. Já a amplitude média do campo magnético local pode ser estimada como sendo aquela produzida pelo momento

magnético médio do íon Fe^{3+} , $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$, a uma distância média da ordem de $a = 10 \text{ Angstroms}$ dos núcleos de ^{13}C . Tomando $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ da ordem de 5 magnetons de Bohr, teremos $B_{\text{loc}} = (\mu_B/a^3) \cdot \mu_o \approx 0.6 \text{ kGauss}$. Portanto, $\gamma_L B_{\text{loc}} \approx 1,2 \times 10^6 \text{ Hz}$ e, finalmente, obtemos o valor estimado de $T_1 \approx 26 \text{ ms}$, resultado que está de acordo com aqueles obtidos experimentalmente em amostras com altas concentrações de Fe^{3+} .

Figura 7.20 - Medida do tempo de relaxação spin-rede em função da concentração de ferro no PPP.

A figura 7.21 mostra as curvas de largura de linha dos carbonos C_1 e C_2 superpostas à curva de $1/\pi T_1$ em função da concentração de Fe. Podemos observar que a contribuição da relaxação longitudinal para o alargamento das linhas espectrais é muito pequena, da ordem de 5%.

Figura 7.21 - Comparação entre as larguras de linha e $1/\pi T_1$ para os carbonos C_1 e C_2 .

7.7 - COMPARAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA, RPE E RMN

Alguns resultados já foram comparados anteriormente, como por exemplo, Absorção Atômica, Susceptibilidade Magnética e RPE para o ferro, figura 7.5, e apresentaram uma boa concordância entre si. Outro resultado importante, também já discutido, é a concordância entre a largura de linha dos espectros de RMN e a Susceptibilidade Magnética em função da temperatura, mostrados na figura 7.18. Além disso, na figura 7.21 podemos analisar a contribuição do tempo de relaxação spin-rede para a largura de linha dos espectros de RMN.

As medidas de RPE do polaron e as de Condutividade Elétrica em função da concentração percentual de Fe podem ser observadas na figura 7.22. Nela vemos que, à medida em que aumentamos a concentração de dopante, a condutividade também aumenta, porém o número de spins do polaron diminui, sendo que, próximo a 2% há um aumento mais pronunciado na condutividade. Isto evidencia que, com o início da dopagem há uma produção de polarons, embora este não contribua significativamente para a condutividade. Entretanto, ao aumentarmos a

dopagem os polarons se combinam formando os bipolarons, confirmando a eficiência da condução eletrônica via bipolarons^[10].

Figura 7.22 - Comparação entre a condutividade elétrica e a concentração de defeitos com spin 1/2, polaron.

Podemos observar nas figuras 7.23 e 24 o comportamento da largura de linha dos espectros de ¹³C em função da concentração de Fe, em comparação ao número de spins do polaron e à condutividade elétrica, respectivamente.

Figura 7.23 - Comparação entre a concentração de polarons e a largura de linha (C₂)

Figura 7.24 - Comparação entre susceptibilidade magnética e largura de linha C2.

Nas figuras acima vemos que, em torno da concentração de 2% de ferro, uma variação mais acentuada nos comportamentos da largura de linha, condutividade e no número de polarons pode ser observada. Isto poderia ser provocado por deformações nas cadeias poliméricas, geradas pelos bipolarons, levando a uma distribuição de deslocamentos químicos isotrópicos e um conseqüente alargamento da linha de RMN^[18]. Um outro motivo seriam os campos magnéticos dos íons paramagnéticos gerados nas posições do núcleo de ^{13}C , como evidenciado pelo aumento da susceptibilidade mostrado na figura 7.24. Estes dois fatores podem explicar as mudanças que ocorrem nas larguras de linha dos espectros de RMN..

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO VII

- [1] Kuivalainen, P.; Stubb, H.; Isotalo, H.; Yli-Lahti, P.; Holmström, C.; *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 7900.
- [2] Bello Jr., B.; *Síntese, dopagem, propriedades elétricas e caracterização do PPP*, Dissertação de Mestrado - IFQSC - USP, (1991).
- [3] Giotto, M. V.; *Caracterização do PolyParaphenylene (PPP) dopado com FeCl₃, Utilizando Espectroscopia de Alta resolução por Ressonância Magnética Nuclear*, Dissertação de Mestrado - IFQSC - USP, (1993).
- [4] Simitizis, J.; Stamboulis, A.; Hinrichsen, G.; *New Polymeric Mater.*, **5** (1996) 81.
- [5] Souza, R.R.; *Construção de um Susceptômetro AC AutoBalanceado e Estudo de Polímeros Condutores Eletrônicos por Susceptibilidade Magnética e Ressonância Magnética*, Tese de Doutorado - IFSC - USP, (1998).
- [6] Peo, M.; Roth, S.; Dransfeld, K.; Tieke, B.; *Solid State Communications*, **35** (1980) 119.
- [7] L.S. Singer, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 1463.
- [8] Weil, J.A.; Bolton, J.R.; Wertz, J.E.; *Electron Paramagnetic Resonance-Elementary Theory and Practical Applications*, **John Wiley & Sons, INC** (1994).
- [9] Qing, C.; Wang, L.K.; Liu, Y.A.; *Synthetic Metals*, **49-50** (1992) 261.
- [10] Brédas, J.L.; Chance, R.R.; Silbey, R.; *Physical Review B*, **26** (1982) 5843.
- [11] MacCallum, J.R.; Vincent, C.A.; *Polimer Electrolyte Reviews*, **Elsevier Applied Science Publishers LTD** (1987).
- [12] Bianchi, R.F.; *Aplicações do Modelo de Energia Livre de Distribuições de Barreiras Aleatórias em Mecanismos de Condução Iônico ou Eletrônico em Sistemas Desordenados: Polianilinas, Ormolytes e Perovskitas tipo SrTi_(1-x)Ru_xO₃*, Dissertação de Mestrado - IFSC - USP, (1997).
- [13] Brédas, J.; *Handbook of Conducting Polymers*, **Marcel Dekker, INC.** (1986) 860.

-
- [14] Murray, D.P.; Dechter, J.J.; Kispert, L.D.; *Journal of Polymer Science*, **22** (1984) 519.
- [15] Brow, C.E.; Jones, M.B.; *Journal Polymer Science*, **18** (1980) 653.
- [16] Kume, K.; Mizuno, K.; Mizoguchi, K.; Nomura, K.; Maniwa, Y.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83** (1982) 285.
- [17] Nayeem, A.; Yesinowski, J.P.; *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 4600.
- [18] Bonagamba, T.J.; Bello, B.Jr.; Giotto, M.V.; Panepucci, H.; Magon C.J.; Campos, M.S.; *Synthetic Metals*, **68** (1995) 103.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como característica principal e inovadora, em nosso laboratório, a utilização de diversas técnicas experimentais, além da Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), para o estudo de polímeros condutores iônicos e eletrônicos. Foram utilizadas duas classes de técnicas experimentais: as de caracterização geral dos materiais, *espectroscopia infravermelho, absorção atômica e calorimetria diferencial*, e as empregadas no estudo mais detalhado dos compostos, *condutividade elétrica, ressonância paramagnética eletrônica, susceptibilidade magnética*. O emprego destes diferentes métodos, resultado da intensa colaboração com outros grupos do IFSC, permitiu o estudo mais detalhado do polímero observando seu comportamento magnético nuclear e eletrônico, térmico e elétrico. A partir dos resultados obtidos, pudemos encontrar grandes correlações entre a estrutura da cadeia polimérica, os defeitos induzidos pelos distintos processos de dopagem e os mecanismos de condução, corroborando e valorizando ainda mais os resultados obtidos pela mescla de métodos modernos e convencionais de RMN empregados. Na realidade, este trabalho finaliza uma longa etapa de consolidação do Laboratório de Espectroscopia de Alta resolução - LEAR do IFSC, após o término da construção do espectrômetro em meados de 1992.

Assim, dentre os resultados mais importantes deste trabalho, destacamos:

Para as ormolitas condutoras iônicas:

- * Determinação das temperaturas de transição vítrea e fusão da cadeia polimérica, através da técnica de DSC;

- * Estudo do comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura, onde observa-se um grande aumento nos valores de σ , em torno de duas ordens de grandeza, em um intervalo de 25°C;

* Estudo do comportamento do ^7Li em função da temperatura, através da técnica de RMN, onde observamos grandes variações na largura de linha, em determinadas faixas de temperaturas, resultante de alterações na mobilidade do ^7Li ;

* Forte correlação entre as temperaturas de transição vítrea e fusão, determinadas por DSC, com aquelas transições observadas por RMN e conseqüente aumento da condutividade, com início em T_g e com um máximo na temperatura de fusão do polímero. Este resultado é um forte indicativo de que a condutividade está associada a cadeia polimérica;

* Os espectros de RMN do ^7Li , com $I=3/2$, são compostos por duas linhas, sendo uma estreita, devido às transições $-1/2 \rightarrow +1/2$, e outra larga, devidos as transições $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$;

* Com a técnica de desacoplamento de ^1H a largura de linha central foi reduzida em 93%, em baixas temperaturas (região de rede rígida). Isto mostra que a interação dipolar magnética $^7\text{Li} - ^1\text{H}$ é a principal componente para o alargamento de linha. A linha larga não foi afetada pelo desacoplamento com o núcleo de ^1H indicando que sua origem é quadrupolar elétrica;

* O comportamento das ormolitas em função da temperatura foram similares aos de polímeros condutores iônicos, onde, em geral, há um aumento na temperatura de transição vítrea com a diminuição da cadeia polimérica, ou com o aumento da concentração de lítio. Este comportamento foi observado tanto para a técnica de DSC com para a de RMN;

* Entre as famílias de ormolitas ligadas e não-ligadas com similar comprimento da cadeia polimérica e concentração de lítio os valores de T_g foram encontrados ser bem maiores para a amostra ligada;

* Os tempos de relaxação spin-rede em função da temperatura foram ajustados utilizando a expressão de Arrhenius, com isto pudemos determinar as energias de ativação para este processo, as quais estão em bom acordo com aquelas encontradas na literatura, para materiais e polímeros similares;

* A condição de "motional narrowing" $\Delta\nu(T)\tau(T) \leq 1$ foi satisfeita para todas temperaturas superiores ao início da transição mais acentuada;

* Através da largura de linha em função da temperatura, e baseados no modelo BPP e um comportamento tipo Arrhenius, pudemos calcular a energia de ativação para este processo, o que foi encontrado ser um pouco diferente dos valores encontrados para T_1 , evidenciando processos distintos;

* Medidas de largura de linha ^{13}C em função da temperatura, em comparação com aqueles obtidos para ^7Li , comprova que os movimentos do íon Li^+ são governados pelos movimentos da cadeia polimérica;

Para o Poliparafenileno condutores eletrônicos:

* Os espectros de transmissão no IV mostra o surgimento de estruturas quinóides no PPP dopado com FeCl_3 ;

* Através dos sinais de RPE podemos acompanhar o dopante (Fe) e o defeito com spin 1/2 (polaron) induzido pela dopagem. Com isto foi observado que: enquanto o sinal de Fe aumenta, o sinal do polaron diminui;

* Se aumentarmos a concentração de dopante observamos um aumento na condutividade, evidenciando que o responsável pela condutividade nestes materiais são defeitos que não possuem spin (bipolarons);

* Quando diminuimos a temperatura foi observado, para amostras dopadas, um aumento na largura de linha nos espectros de RMN, o que evidencia a influência das interações entre os ^{13}C e os íons paramagnéticos, já que a susceptibilidade magnética aumenta com a diminuição da temperatura;

* Em -100°C , para a amostra com $N = 6,07$, observamos o aparecimento de bandas laterais indicando um forte acoplamento entre os núcleos de ^{13}C e os íons paramagnéticos;

* Para os tempos de relaxação spin-rede, em temperatura ambiente, uma forte dependência com a concentração de ferro foi encontrada, mas esta não foi suficiente para provocar o alargamento de linha observado nesta temperatura;

* Um aumento na largura de linha dos espectros de ^{13}C foi observado com o aumento da concentração de ferro, em temperatura ambiente, este se torna mais pronunciado acima de 2,5% de Fe, fato que pode ser explicado pelo grande número de bipolarons no sistema, chegando a possuir mais de um bipolaron por

cadeia, o que provocaria uma grande deformação nas nuvens eletrônicas e, consequentemente, um grande número de deslocamentos químicos isotrópicos alargando a linha de RMN em temperatura ambiente. Essa interação bipolaron-bipolaron poderia explicar também um grande aumento na condutividade, maior do que cinco ordens de grandeza. Este aumento é esperado surgir de uma distribuição de estados entre as bandas de valência e condução.

Como resultado deste trabalho, um trabalho já foi aceito para publicação na Revista *Journal of Sol-Gel Science and Technology* e outros dois já se encontram em fase avançada de preparação. Além disso, já foi apresentado um trabalho em congresso internacional e vários em congressos nacionais.

Como perspectiva resultante deste trabalho, em função dos resultados obtidos, a metodologia geral nele empregada deverá servir de roteiro para os futuros estudos de novos materiais já em andamento ou a serem desenvolvidos em nosso laboratório. Com a aquisição do novo espectrômetro de RMN para sólidos de 9.7 T, a utilização desta metodologia será substancialmente simplificada pela grande sensibilidade do equipamento, permitindo a obtenção de um maior número de resultados, em um menor intervalo de tempo. Devido à grande sensibilidade do novo espectrômetro, iniciaremos também a implementação de uma nova etapa do LEAR com o emprego de técnicas espectroscópicas multidimensionais, para o estudo de polímeros, principalmente as ormolitas.