*UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS*

**“ESTUDO DE POLÍMEROS E COMPOSTOS HÍBRIDOS ORGÂNICO-
INORGÂNICOS CONDUTORES IÔNICOS UTILIZANDO-SE
ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO E RELAXAÇÃO EM SÓLIDOS
POR RMN”**

OK

NILSON CAMARGO MELLO

Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC IFSC e IQSC, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos – São Paulo
1998

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE NILSON CAMARGO MELLO APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27/01/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba (FFI/IFSC/USP)

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (FCM/IFSC/USP)

Prof. Dr. Claudio José Magon (FFI/IFSC/USP)

Prof. Dr. Said R Rabbani (IF/USP)

Prof. Dr. Celso Santilli (UNESP-ARARAQUARA)

*Dedico esta tese à minha esposa
Virginia e a meus filhos Felipe e Bruna.*

*Dedico também esta tese "in Memoriam" a pessoa de meu sogro
Antonio Anhaia Ferraz, que foi uma criatura fantástica, e no pouco tempo
que convivi com ele muito me ajudou e me entendeu, contudo resolveu
partir na véspera da defesa deste trabalho.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador e mestre, **Prof. Dr. Tito José Bonagamba**, pela sua maneira amiga, compreensiva, moderada e sobretudo humana ao me acolher inicialmente em seu laboratório; e principalmente por tido muita paciência comigo durante todos estes anos, durante os quais me ensinou coisas que estão muito além dos limites racionais e frio do mundo científico.

Ao **Prof. Dr. Horacio C. Panepucci**, pelas discussões dos resultados desta tese e pela maneira sempre cordial como me recebeu em seu grupo de pesquisa.

Ao **Prof. Dr. Michel Aegerter** que nos forneceu as primeiras amostras de ormolitas.

Ao Pesquisador **Patrick Judeinstein e seus colaboradores** do “Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Université Paris-sud, Orsay (France)”, pelas discussões das amostras, interpretações dos resultados e pela suas palavras de estímulo quando estive no Brasil.

Ao aluno de pós doutoramento, **Karim Dahmouche**, pela produção das amostras de ormolitas e pelas discussões, do ponto de vista de síntese, dos resultados desta tese .

Ao **Prof. Dr. Guillermo Gonzales e seus colaboradores**, da Universidade Nacional do Chile, pela produção das amostras de Lítio Intercalado e pelas sua ajuda na interpretação e discussões dos resultados.

Ao Pesquisador **Luis H.C. Mattoso** da Embrapa, pela confecção dos primeiros complexos poliméricos a base de PPO, pela sua atenção e sugestões na síntese e interpretação dos resultados.

Ao **Prof. Dr. José Pedro Donoso**, pela cordialidade e atenção quando eu o procurava e pelas discussões sempre frutíferas que muito me ajudaram no entendimentos dos resultados desta tese.

Ao técnico e engenheiro do grupo **Edson G. Vidoto**, pela discussões sempre cordiais sobre instrumentação, sobre RMN e pela sua ajuda e socorro durante os experimentos no laboratório.

Aos técnicos **Odir Canevarollo, João da Silva, Carlos Gaziro e Matheus** pela constante ajuda sempre cordial e pela manutenção dos laboratórios.

Às funcionárias da biblioteca do IFSC e IQSC, pela atenção e disposição quando eu necessitava de seus serviços.

À secretária do grupo **Leila Lamon** pela ajuda nos serviços buracráticos.

À **Wladerez e Ivani**, funcionárias da seção de pós graduação, pela simpatia, atenção e maneira sempre cordial e gentil como sempre me trataram.

Aos meus colegas de Laboratório de RMN, **Marcus Vinicius Giotto, Paulo Henrique Souza, Maria do Rosário, Ana Carolina e Marco Antonio da Silva** pelo companheirismo, amizade e ajuda nos momentos difíceis e em especial ao mestrando **Fabio Becker Guedes**, que muito me ajudou na confecção final desta tese.

Aos meus colegas do IQSC, **Carlos Henrique Bocanegra e Carlos Alberto da Silva Bento** pelo apoio e amizade durante este trabalho.

Às instituições **CAPES, CNPq, FINEP E FAPESP**, pelo apoio financeiro ao trabalho.

Ao meu estimado professor **Antonio Carlos Moreira**, da Escola Estadual Bento de Abreu, em Araraquara, pela motivação, amizade, pelo estímulo e pelos melhores momentos que passei na época do colégio.

Aos meus pais **Balduino Camargo Mello e Alira Eunice Botelho Camargo** por ter me colocado no mundo e ter me dado uma chance para evoluir.

À minha irmã **Vera Lúcia** pelo seu apoio e confiança, dos quais serei sempre grato.

À minha sogra **Maria Erica Ruf**, pelo seu apoio, ajuda e confiança nos últimos anos.

... e principalmente à **Deus**, Criador de todas as coisas do Universo, que nos deu a missão de evoluir e um dia chegar até **Ele**.

... e também agradeço a todos aqueles que me ajudaram e eu esqueci de mencionar aqui, mas que porém, estarão sempre na minha lembrança.

...muito obrigado a todos !!!

SUMÁRIO

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Sumário.....	iv
Resumo	viii
Abstract.....	ix

Introdução	1
-------------------------	----------

Capítulo 1

Princípios de Ressonância Magnética Nuclear.....	10
1.1. Hamiltonianas de Spin Nuclear	10
1.1.1. Introdução	10
1.1.2. Interação Zeeman	10
1.1.3. Hamiltoniana de RF.....	12
1.1.4. Hamiltoniana Dipolar	15
1.1.5. Hamiltoniana de Deslocamento Químico.....	20
1.1.6. Hamiltoniana Quadripolar	23
1.2. Técnicas de Alta Resolução em Sólidos	28
1.2.1. Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS).....	28
1.2.2. Desacoplamento (DEC)	31
1.3. Forma de Linha e Segundo Momento M_2	33
1.3.1 Informações Estruturais	35
Apêndice AI: Tensores Irredutíveis.....	36
Referências	40

Capítulo 2

Processos de Relaxação de Spins Nucleares	42
2.1. Introdução.....	42
2.2. Relaxação Longitudinal do Sistema de Spins	42
2.2.1. Medida de T_1 : Inversão-Recuperação	47

2.3. Relaxação Transversal ou Spin-Spin	48
2.4. Informações Dinâmicas	50
2.5. Referências	57

Capítulo 3

Materiais	59
3.1. Introdução	59
3.2. Síntese dos Eletrólitos Poliméricos.....	70
3.3. Pesquisas de novos materiais	70
3.3.1. Copolímeros	71
3.3.2. Plasticizante (“Filler”)	72
3.3.3. Soluto.....	73
3.3.4. Ormolitas	74
3.3.4.1. Síntese.....	77
Referências	79

Capítulo 4

O Espectrômetro de RMN	88
4.1. Introdução	88
4.2. Principais Componentes	88
4.3. A Sonda de RMN de Dupla Ressonância.....	92
4.3.1. O circuito de RF de dupla ressonância	92
4.3.2. O sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico.....	93
4.4. A sonda de RMN de dupla ressonância e MAS da Doty.....	95
4.5. Instalação da sonda no espectrômetro de RMN	95
4.5.1. Ramo de excitação em HF	97
4.5.2. Ramo de excitação em LF	98
4.5.3. Ramo de recepção do sinal (LF).....	98
4.6. Sintonia da Sonda de RMN de dupla ressonância	99
4.7. Controlador de Temperatura da Amostra	100
Referências	102

Capítulo 5

Resultados e Discussões - $\text{PPO}_n(\text{LiClO}_4)$ e $\text{PPO}_n(\text{LiBF}_4)$	103
5.1. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)	104
5.2. Ressonância Magnética Nuclear.....	106
5.2.1. Estudo dos Espectros de Lítio em Função da Temperatura.....	106
5.2.2. Análise do Segundo Momento	119
5.2.3. Relaxação Spin-Rede do Lítio.....	125
5.2.4. Carbono	128
Referências	129

Capítulo 6

Resultados e Discussões - Ormolitas.....	132
6.1. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)	132
6.2. Ressonância Magnética Nuclear.....	135
6.2.1. Silício	135
6.2.2. Lítio.....	138
6.2.2.1. Ormolitas não ligadas	141
6.2.2.1.1. Grupo 1: Variável [X].....	141
6.2.2.1.2. Grupo 2: Variável n	145
6.2.2.1.3. Grupo 3: Variável [Y].....	149
6.2.2.2. Ormolitas ligadas.....	153
6.2.2.2.1. Grupo 4: Variável n	153
6.2.2.2.2. Grupo 5: variável [Y]	158
6.2.2.3. Ormolitas Mistas	162
6.2.2.3.1. Grupo 6: variável X'	162
6.2.3. Comparação entre as não-ligadas e ligadas	166
6.2.4. Comparação entre as medidas de RMN do Lítio, Carbono e Hidrogênio	167
6.3. Condutividade.....	169
6.4. Discussões	172
6.4.1. Aspectos Gerais	172

6.4.2. Ormolitas não ligadas	174
6.4.3. Ormolitas ligadas.....	175
6.4.4. Correlação entre Ormolitas ligadas e não ligadas.....	176
Referências.....	176
Conclusões e Perspectivas.....	178

Resumo

Duas famílias de híbridos orgânico-inorgânicos que exibem propriedades de condução iônica, chamados “ORMOLYTES (organically modified electrolytes)”, foram preparadas pelo processo de Sol-Gel. A Família I foi preparada de uma mistura de uma mistura de 3-Isocianatopropiltriethoxisilano (IsoTrEOS), O,O' Bis (2-aminopropil)polietilenoglicol e sais de lítio. Estes materiais apresentam ligações químicas entre as fases orgânica (polímero) e inorgânica (sílica). A Família II foi preparada pelo método de ultra-som de uma mistura de tetraetoxisilano (TEOS), polietilenoglicol e sais de lítio. As fase orgânica e inorgânica não estão quimicamente ligadas nestas amostras. Também foram preparados os polímeros iônicos convencionais poli(óxido propileno) (PPO) complexados com dois sais diferentes: LiClO_4 and LiBF_4 .

A condutividade iônica σ do Li^+ nestes materiais foram estudadas pela espectroscopia de impedância AC. Valores acima de $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ foram encontrados à temperatura ambiente. Suas propriedades dinâmicas e estruturais foram estudadas utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução Multinuclear em Sólidos por RMN de ^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{29}Si em função da temperatura, -100°C e 90°C . Um estudo sistemático de RMN foi feito mudando-se a concentração de lítio, o tamanho da cadeia polimérica e a razão em massa polímero/sílica. A estrutura e as propriedades de condução iônicas de ambas famílias foram comparadas com ênfase sobre a natureza das ligações entre as componentes orgânica e inorgânica. Estudos similares de RMN, mudando-se a concentração de lítio e de sal foram feitas para o PPO.

Abstract

Two families of hybrid organic-inorganic composites exhibiting ionic conduction properties, called ORMOLYTES (organically modified electrolytes), have been prepared by the sol-gel process. The family I has been prepared from mixture of 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (IsoTrEOS), O,O' Bis (2-aminopropyl)polyethyleneglycol and lithium salt. These materials present chemical bonds between the organic (polymer) and the inorganic (silica) phases. The family II has been prepared by ultrasonic method from a mixture of tetraethoxysilane (TEOS), polyethyleneglycol and lithium salt. The organic and inorganic phases are not chemically bonded in these samples. It has been also prepared the conventional ionic conducting polymers poly(propylene-oxide) (PPO) complexed with two different salts: LiClO_4 and LiBF_4 .

The Li^+ ionic conductivity σ of these materials has been studied by AC impedance spectroscopy. Values of σ up to $10^{-4} \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ have been found at room temperature. Their dynamic and structural properties have been studied using solid-state high-resolution NMR measurements of ^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{29}Si nuclei as a function of the temperature, between -100°C and 90°C . A systematic NMR study has been done changing the lithium concentration, the polymer chain length and the polymer to silica weight ratio. The structures and the ionic conduction properties of both families were compared with emphasis on the nature of the bonds between the organic and inorganic components. Similar NMR study, changing the lithium concentration and the salt has been done for PPO.

Introdução

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das ferramentas mais úteis quando se deseja fazer estudos estruturais e dinâmicos de materiais, seja no estado líquido ou sólido. Esta técnica divide, com outros ramos da espectroscopia, o perpétuo desejo de aumentar a resolução de seus espectros. Espectros com alta resolução usualmente implicam em maiores informações sobre a amostra sob investigação.

A espectroscopia por RMN permite medidas de pequenas diferenças de energia (deslocamento químicos e acoplamentos J isotrópicos) as quais refletem pequenas diferenças na estrutura molecular. Até recentemente, estas medidas estavam restritas a amostras líquidas e as substâncias sólidas deviam ser investigadas em solventes apropriados. Esta restrição está baseada em algumas razões de cunho prático, que impedem a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos por técnicas de transformada de Fourier. A primeira razão é que, normalmente, as linhas de RMN são extremamente alargadas pelas interações dipolares magnéticas (homo e heteronucleares) e quadrupolares elétricas levando, a larguras de linha na faixa de dezenas de KHz até alguns MHz. A segunda razão é o deslocamento químico anisotrópico, o qual leva a um complexo alargamento de linha ($\sim$ KHz) mesmo quando os alargamentos dipolar magnética ou quadrupolar elétrica estão ausentes ou eliminados. Estas três interações anisotrópicas estão também presentes nos líquidos mas, felizmente, são eliminadas pelo rápido movimento isotrópico browniano das moléculas.

A técnica de se eliminar estes problemas por meio da solubilização dos sólidos provê uma séria limitação para um grande número de problemas físicos e químicos. Existem importantes substâncias que são pouco solúveis ou mesmo insolúveis. Geralmente, amostras que existem somente na fase sólida, são dramaticamente modificada em sua estrutura molecular durante complicados processos de dissolução. Mesmo que seja fácil dissolver a amostra, existe a possibilidade de que as interações soluto-solvente venham alterar a estrutura molecular modificando o espectro de RMN. Um outro fator é que físicos e químicos estão freqüentemente interessados nas propriedades típicas dos sólidos, como por exemplo estrutura e mobilidade em polímeros. Portanto, o desenvolvimento de

métodos para eliminar os problemas que limitam a observação de espectros de alta resolução em sólidos por RMN sempre foi de vital importância.

Nos últimos anos muitos esforços foram feitos para superar estes obstáculos. O intuito deste longo trabalho foi de obter métodos que permitissem uma “manipulação experimental” dos problemas relacionados com às anisotropias de modo a resolver os espectros de sólidos. A combinação de diferentes métodos, Desacoplamento (DEC) e Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (MAS), produziu um grande impacto nesta área. E realmente, somente depois do desenvolvimento destes métodos e com a combinação simultânea dos mesmos em apenas um experimento, é que se tornou possível a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos por RMN. Hoje, especialmente para os núcleos com fatores giromagnéticos menores que o do ^{19}F , podem-se obter espectros de alta resolução comparáveis aos espectros de líquidos. Esta nova possibilidade estendeu extraordinariamente as aplicações de um espectrômetro de RMN permitindo que cientistas de várias áreas de pesquisa utilizem esta técnica em pesquisa de amostra no estado sólido.

Entre as várias áreas de pesquisas hoje existentes, temos os polímeros sintéticos, que se espalham em diferentes ramos da atividade tecnológica, destacando-se os dispositivos eletroacústicos, optoeletrônicos, piroeletrônicos, os polímeros que são utilizados em células eletrocrômicas, baterias de alta energia, e outros. Entre os vários tipos de polímeros sintéticos hoje existentes, podemos destacar os *Eletrólitos Poliméricos (Polieletrólitos)* e os *compostos Orgânico-Inorgânicos (Ormólitos)*.

Os *Eletrólitos Poliméricos* apresentam um esqueleto que contém cargas de um determinado sinal, que são balanceadas por íons, de cargas de sinais opostos. Esta classe de materiais têm encontrado muitas aplicações em química analítica, purificação de água e processamentos químicos. Por outro lado, podemos também encontrar polieletrólitos na forma de complexos poliméricos, que foram sintetizados inicialmente por P.W. Wrigth^[1], que mostrou claramente que o poli(óxido etileno), POE, além de ser um excelente hospedeiro para vários tipos de sais, também são potencialmente bons condutores elétricos. Michel Armand^[2] estendeu as investigações sobre as propriedades elétricas destes polímeros eletrólitos e mostrou que estes materiais poderiam ser muito úteis em dispositivos eletroquímicos, especialmente em baterias de alta energia.

Os polímeros eletrólitos representam uma classe nova de sólidos iônicos, apresentando um comportamento distinto dos materiais baseados em cerâmicas e cristais inorgânicos ^[3]. As diferenças mais importantes envolvem, primeiro, os valores das condutividades iônicas, tabela 1, onde podemos observar que os polímeros eletrólitos possuem condutividades menores do que a dos melhores eletrólitos cristalinos e das cerâmicas; enquanto que a segunda diferença, situa-se na natureza dos mecanismos de transporte.

Tabela 1: Condutividade para certos Materiais Característicos ^[4]

Substância	(S.cm) ^(a)
P(EO) ₁₂ LiClO ₄ ^(b)	5.6 x 10 ⁻⁶
P(PO) ₉ LiCF ₃ SO ₃ ^(b)	2.2 x 10 ⁻⁵
MEEP) ₄ LiCF ₃ SO ₃ ^(b)	1.0 x 10 ⁻⁴
RbAg ₄ I ₅	6.0 x 10 ⁻¹
Ge ^(d)	5.0 x 10 ⁻²
Na _{1.2} Al ₁₁ O _{17.1} ^(c)	3.0 x 10 ⁻²
Cu ^(d)	3.0 x 10 ⁶
0.1 M NaCl (aquoso)	1.0 x 10 ⁻²

(a) Em 312K

(b) EO: -CH₂CH₂O, PO: CHCH₃CH₂-O,

(c) "Na-β-alumina"

(d) Condutividade Eletrônica

No caso dos eletrólitos poliméricos, o transporte de cargas ocorre somente acima da temperatura de transição vítrea e esta ligado à fase amorfa do material. Um grande número de experimentos ^[5] demonstram que os íons se movem nos líquidos locais, num processo de saltos entre sítios. Contudo, em muitos experimentos, demonstra-se que os saltos simples que ocorrem nessas conformações helicoidais, podem não ser verdadeiros ^[6]. Neste sentido, o transporte iônico nestes materiais ocorrem em um micro-ambiente quasi-líquido; o que o torna muito mais similar aos eletrólitos líquidos do que aos eletrólitos cerâmicos. Vários estudos têm indicado claramente que, os movimentos iônicos nesses materiais não ocorrem por saltos em regiões localmente cristalinas, mas através de um

movimento contínuo nas regiões amorfas do material polimérico. Assim, supõe-se que o transporte dos portadores iônicos esteja relacionado com a dinâmica do material hospedeiro, no caso, as cadeias polimérica ^[7].

Porém, tais compostos apresentam algumas limitações. A primeira destas, esta relacionada com a presença de uma fase cristalina para alguns dos polímeros utilizados na preparação destes compostos; o exemplo mais interessante é o POE; que apresenta uma cadeia linear e com boa simetria; o que o leva a ter uma fase cristalina; na temperatura ambiente esta fase ocupa uma faixa em torno de 85%, o que torna o POE muitas vezes ineficiente, uma vez que a condutividade esta intimamente correlacionada com a fase amorfa do material. A segunda limitação está relacionada com o impedimento estérico, que no caso do PPO, está relacionado com o grupo CH_3 ; o que o leva a formar complexos menos estáveis do que o POE, que tem uma estrutura linear.

Para superar estas limitações, os pesquisadores tem buscado novos materiais e novas estratégias. Entre elas, destacam-se a modificação do polímero, visando reduzir a cristalinidade do hospedeiro macromolecular inicial; com a criação de segmentos que ficam pendurados ao POE, produção de blocos de polímeros, os copolímeros, que são formações poliméricas com cadeia compostas de monômeros diferentes; criação de ligações cruzadas na rede e utilização de plasticizantes, tipo "carbon black", também chamado de "preto de fumo". Estes métodos introduzem desordem no sistema, que por sua vez conduz a um material amorfo. Um outro exemplo destes novos materiais, são as Ormolitas, que são compostos que compreendem um esqueleto rígido de sílica e um grupo orgânico do tipo amina (NH_2) ou polieters (tipo PEG, POE e PPO), que são geralmente mais flexíveis ^[6].

Neste trabalho, estudamos inicialmente, com a ajuda do Prof. Dr. Luis Henrique C. Mattoso, da Embrapa (CNPDia), um complexo polimérico sintetizado com o polímero poli(óxido propileno), PPO, dopado com os sais LiBF_4 e LiClO_4 , nas concentrações, $[\text{O}]/[\text{Li}] = 6$ e 8 . Estas amostras serviram como um estímulo, pois além da experiência do Prof. Dr. Luis Henrique na síntese; muitas das medidas feitas, são extensivamente encontradas na literatura ^[8-14] e serviram para que pudessemos entender melhor certos mecanismos presentes nestes eletrólitos poliméricos, tais como a dependência da temperatura de transição vítrea, T_g , com a variação da concentração de sal, a intensidade

das interações nucleares na condição de rede rígida, a existência ou não de processos de difusão em altas temperaturas, a dependência dos mecanismos de relaxação com a temperatura, medidas dos tempos de correlação, τ_c , e os valores das energias de ativação térmicas, E_a .

A segunda amostra estudada, os materiais *Híbridos Orgânico-Inorgânicos (Ormolitas)*, foram obtidos em colaboração, com o pesquisador Patrick Judeinstein, do Laboratório de Química Orgânica Estrutural, D'Orsay, da Universidade de Paris e do aluno de pós doutoramento Karim Dahmouche ^[15-18], do grupo de Materiais, através do Prof. Dr. Michel Aegerter, hoje trabalhando em Saarbrücken na Alemanha. Como já foi citado anteriormente, estes materiais consistem de duas fases: uma orgânica, composta por uma fase polimérica, e outra fase inorgânica, constituída por um precursor inorgânico à base de sílica. Estas duas fases, orgânica e inorgânica, podem estar ou não quimicamente ligadas, dependendo para isso, apenas do tipo de síntese empregada. Geralmente, nas amostras não ligadas, estas duas fases apresentam ligações do tipo pontes de hidrogênio ou ligações de Van der Waals; enquanto que as amostras ligadas, além das ligações fracas, já citadas, temos ligações covalentes.

Estes compostos híbridos apresentam um leque muito grande de aplicações, que estão relacionados com as propriedades intrínsecas destes materiais, tais como as propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas, propriedades relacionadas com a porosidades, aplicações em biomateriais. Em termos tecnológicos, as aplicações destes materiais, conforme suas propriedades podem ser utilizados como 1) enxertos fibras de vidros e tecidos, o que permite reforçar a estrutura destes materiais permitindo melhores propriedades mecânicas; 2) revestimentos sobre superfícies diversas, tais como metais para evitar arranhões e como um filme fino sobre vidros, para controle de índice de refração na incidência de luz, o que permite utilizá-lo como filtro para luz de certos comprimentos de onda; 3) camadas fotocromicas para armazenamento de dados ópticos com alta resolução espacial, guias de onda, acopladores, grades, lentes micro-ópticas, dispositivos de ópticas não linear, sensores, cristais líquidos com gel e vidro para aplicações eletro-ópticas e principalmente em estudos de eletrocromicos para janelas inteligentes; 4) alvos de redox para materiais fotoativos ou eletro-ativos, pesquisas de semicondutores, que tem permitido encontrar interessantes materiais isolantes e desenvolver transistores e chips. Além desses

exemplos, as estruturas híbridas fornecem muitas oportunidades de aplicações em biomateriais, entre as muitas podemos destacar síntese de microestrutura de compósitos e aglomerações biomiméticas^[26 e 27].

De um modo geral, no que concerne a parte polimérica, a estrutura e a dinâmica molecular destes materiais são muito parecidas e apresentam importantes parâmetros a serem estudados pois nos permite obter mais informações sobre as relações das propriedades eletroquímicas e as características dinâmicas e estruturais locais. Muitas técnicas de difração ^[19-21] normalmente têm sido usadas para caracterizar e entender as relações entre estrutura e condutividade iônica nestes materiais, contudo, no caso dos complexos que apresentam fases parcial ou totalmente amorfas, ocorrem limitações no estudo, uma vez que estas técnicas estão mais direcionadas para materiais cristalinos. Além da difração, uma grande variedade de outras técnicas espectroscópicas e eletroquímicas têm sido utilizadas para obter informações em torno da natureza dos portadores de cargas e das associações iônicas nestes materiais, contudo resta muito a se conhecer ainda, principalmente sobre as interações íon-íon e íon-polímero, sobre os mecanismos de condução que ainda não são totalmente conhecidos e sobre a estrutura de certos complexos de polímeros/sais.

Uma vez que buscamos entender melhor a estrutura e dinâmica destes materiais assim como os movimentos iônicos por ocasião de processos de difusão e condução, a técnica de Espectroscopia de Alta Resolução em conjunto com a Relaxação em Sólidos por RMN torna-se muito interessante, pois os processos de relaxação nuclear dependem da existência de movimentos moleculares que modulam as interações do spin nuclear, o que passa a influenciar diretamente o valor dos campos locais nos sítios nucleares; assim, dependendo de como estes núcleos interagem com o meio, o processo de condução estará ligado diretamente a um ou vários tipos de mecanismos de relaxação. As informações obtidas acerca destes mecanismos são feitas através do estudo das medidas dos tempos de relaxação longitudinais spin rede, T_1 e forma de linha $\Delta\nu$, dos portadores iônicos presentes nestes materiais. Com base nestes tempos de relaxação e de parâmetros como frequência de Larmor, da região da temperatura onde os máximos de $1/T_1$ ocorrem e das energias de ativação podemos também medir os tempos de correlação τ_0 , que caracteriza estes movimentos. Geralmente, os tempos de correlação τ_0 , podem ser interpretados como sendo

o tempo médio entre os saltos atômicos ou, também como o tempo médio entre as colisões moleculares para uma molécula em um dado estado de movimento. Este tempo de correlação define a duração do tempo que as moléculas estão em um estado particular do movimento.

Comparando os valores dos tempos de relaxação spin rede, T_1 , com o estudo da forma de linha através das medidas de espectros dos núcleos iônicos, variando a temperatura, podemos obter uma medida das contribuições das várias interações nucleares para a largura de linha, $\Delta\nu$. Por outro lado podemos utilizar o conceito de segundos momentos M_2 , para calcular certas grandezas estruturais, como por exemplo, a distância internuclear.

Além dos compostos de Poli(óxido propileno) e das Ormolitas, posteriormente, tivemos a oportunidade de medir um novo tipo material condutor iônico, que foi sintetizado na Universidade Nacional do Chile, pelo Prof. Dr. Guillermo Gonzales e colaboradores, os *Compostos de Lítio Intercalados*. Estas amostras, consistem de várias estruturas planares de MoS_2 , intercaladas ^[22-25], com portadores iônicos puramente, tais como o Li, ou por um polímero complexado, tais como o POE dopado com sais de lítio, por exemplo, $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$. Uma vez preparadas temos uma amostra do tipo: Li_xMoS_2 e $[\text{POE}:\text{Li}]_x\text{MoS}_2$. Das medidas feitas para este composto, originaram alguns artigos ^[28-29], porém este trabalho foi prosseguido pelo aluno de mestrado, Fábio G. Becker, que o refinou e fez medidas complementares, para sua Dissertação de Mestrado^[30].

A seguir, no capítulo 1, daremos uma introdução sobre os princípios da técnica de Ressonância Magnética Nuclear, explorando os conceitos mais fundamentais, ligados à Espectroscopia propriamente dita: tais como frequência de Larmor, processos de excitação e interações nucleares, tais como interação dipolar magnética, anisotropia de deslocamento químico e interação quadrupolar elétrica, e com base no estudo de forma de linha, abordaremos o conceito de segundo momento, mostrando alguns procedimentos para seu cálculo e os detalhes das interações e distâncias internucleares relacionados com este cálculo.

No capítulo 2 faremos uma introdução sobre os processos de relaxação de spins nucleares; abordando de uma maneira breve o modelo BPP, que foi utilizado para a obtenção das informações dinâmicas dos spins nucleares. Ainda neste capítulo

introduziremos o método de cálculo de energia de ativação e tempo de correlação por meio de análise de largura de linha. No capítulo 3 faremos a descrição dos materiais utilizados, começando pelos eletrólitos poliméricos, evidenciando sua importância e limitações, seguida de algumas alternativas propostas para suprir tais limitações, como por exemplo pelo uso de plasticizantes, copolímeros e estudos de diferentes solutos. No capítulo 4, descrevemos o espectrômetro de RMN utilizado e por fim no capítulo 5 e 6, faremos a apresentação e discussão dos resultados obtidos neste trabalho, seguida da conclusão e das perspectivas futura do trabalho desta tese.

Convém salientar ainda mais uma vez, que este trabalho envolveu um exaustivo e demorado estudo de Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN em uma quantidade muito grande de amostras, seja de *Eletrólitos Poliméricos*, como de *Compostos Híbridos Orgânico-Inorgânicos (Ormólitas)* além dos *Compostos de Lítio Intercalados*, cujos resultados não aparecem nesta Tese de Doutorado, o que implicou em grande dispêndio de tempo, tanto nos experimentos, que são demorados e estão expostos a todos aqueles problemas típicos de laboratório; como na organização e interpretação dos resultados uma vez que nosso universo de amostras era muito grande e tinha muitos parâmetros que havíamos variados (entre outros, a concentração de lítio, comprimento de cadeias poliméricas e taxa de material polimérico).

Referências

- [1] D. E. Fenton, J. M. Parker and P.V. Wright; *Polymer*, **14**, 589 (1973).
- [2] M. B.Armand, “*The History of Polymer Electrolytes*”, *Solid State Ionics*, **69**, 309 (1994).
- [3] C. A. Vincent, *Prog. Solid State Chemistry*, **17**, 145 (1987).
- [4] W. Van Gool, *Fast Transport in Solids*, North-Holland Publ. Company-N.Y., (1973).
- [5] S. G. Greenbaum, Y. S. Pak, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, *Solid State Ionics*, **31** (3), 241 (1988).
- [6] M. B.Armand, *Annual Review Materials Science*, **16**, 245 (1986).
- [7] Y. S. Pak, K. L. M. J. Adamic, S. G. Greenbaum, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, C. S. Coughlin, *Solid State Ionics*, **45**, 277 (1991).
- [8] S. Schantz, M. Kakihan and M. Sanberg; *Solid State Ionics*, **40/41**, 645 (1990).
- [9] S.D. Brown, S.G. Greenbaum, M.G. McLin, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Solid State Ionics*, **67**, 257 (1994).
- [10] J.P. Donoso, T.J. Bonagamba, P.L. Frare Jr., N.C. Mello, C.J. Magon and H. Panepucci, *Electrochim. Acta*, **40**, 2361 (1995).
- [11] S.H. Chung, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1803 (1991).
- [12] W. Gorecki, P. Donoso, M.B.Armand, *Braz. J. of Physics*, **22**, 194 (1992).

- [13] M.B.Armand, *Chim. Adv. Mater.* (1990); W. Gorecki, P. Donoso and M.B.Armand, *Braz. J. of Physics*, **22**, 194 (1992).
- [14] J.P. Donoso, "Ressonância Magnética Nuclear em Condutores Iônicos Poliméricos", Tese de Livre Docência apres. IFSC/USP (1993).
- [15] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; **Mello, Nilson Camargo**; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - Investigation of new Ion-conducting ORMOLYTES: Structure and Properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.*, **8**, 711-715, 1997.
- [16] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; **Mello, Nilson Camargo**; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - Preparation, Characterization and Properties of new Ion-conducting ORMOLYTES. *Materials Research Society Simp., Proc.Vol.435*, pp.363-368, 1996.
- [17] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; **Mello, Nilson Camargo**; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - New Li⁺ ion-conducting ormolytes. *Proceedings do "Second International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies"*, Cairns (Australia), julho-1996.
- [18] Bonagamba, T. J.; **Mello, N. C.**; Panepucci, H.; Dahmouche, K.; Judeinstein, P. - Multinuclear High Resolution Solid-State NMR, DSC and Conductivity study of Ionic- Conducting Ormolytes PEG-Silica-LiClO₄ (**a ser submetido**).
- [19] E. Ruiz-Hitzky, R. Jimenes, Bl. Casal, V. Manriquez, A. Santa Ana, G. Gonzalez, *Adv. Mater.* **5**, (1993) 738.
- [20] C. Julien, T. Sekine, M. Balkanski, *Solid. State Ionics* **48** (1991) 225
- [21] T. Sekine, C. Julien, M. Jouanne, M. Weber, I. Samaras, M. Balkanski, *Phys. Sta. Sol.* **168** (1991) 103.
- [22] M. A. Santa Ana, V. Sanchez, G. Gonzales, *Electrochimica Acta* **40** (1994) 1773.
- [23] C. Julien, G.A. Nazri, *Solid – State Batteries: materials, design and optimization*, (kluwer Academic Publishers, 1994). M.S. Whittingham in *Solid State Ionic Devices*, eds. B.V.R.Chowdari, S. Radhakrishna (World Scintific, 1988) 55.
- [24] K. Brandt, *Solid State Ionics* **69** (1994) 173
- [25] C. Julien, S.I. Saikh, G. A. Nazri, in : *Solid State Ionics*, eds: M. Balkanski, T. Takahashi, H. L. Tuller. (Elsevier Science Publisher, 1992) 49.
- [26] A . Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A.A . Walker, J. A . Zasadsinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Science*, 1995, **267**, 1138.
- [27] P. Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**(4), 511.
- [28] Gonzáles, G.; Santa Ana, M. A.; Benavente, E.; Donoso, J. P.; Bonagamba, T.J.; **Mello, N.C.**; Panepucci, H.: Electrical Conductivity and lithium diffusion in molybdenum disulfide intercalated with poly(ethylene oxide); *Solid State Ionics* **85** (1996) 225-230.
- [29] Bonagamba, T.J.; Guedes, F.B.; **Mello, N.C.**, Panepucci, H.; Gonzales, G.; Santa Aana, M. A.; Benavente, E., Donoso, J. P., ⁷Li and ¹H NMR investigation of the molybdenum disulfide intercalated with Lithium and poly(ethylene oxide)-Lithium complexes. (**ser submetido**)
- [30] Guedes, F.B.; Estudos dos Compostos Intercalados Li_xMoS₂ e Li_x(POE)_yMoS₂ utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN , **Dissertação de Mestrado, FFI-IFSC-USP (1997)**

Capítulo 1: Princípios de Ressonância Magnética Nuclear

1.1. Hamiltonianas de Spin Nuclear

1.1.1. Introdução

De uma forma geral o hamiltoniano que descreve as interações presentes em um sistema de núcleos submetidos a campos eletromagnéticos externos, tais como os de um experimento de RMN, pode ser escrito na forma ^[1] :

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{DQ} + H_D + H_Q + H_J \quad (1.1)$$

Em tal expressão, H_Z representa a interação Zeeman do sistema com o campo magnético externo aplicado e H_{RF} descreve a interação com o campo de RF aplicado externamente. Tais termos são denominados “hamiltonianos externos, pois dependem de parâmetros exteriores ao sistema em consideração, sob controle do experimentador; seus efeitos sobre o sistema de núcleos representam os efeitos de maior importância no experimento, aos quais as demais interações se somam como perturbações.

1.1.2. Interação Zeeman

Uma experiência de RMN começa-se por colocar a amostra em um campo magnético $\vec{B}_0$, o qual suprime repentinamente a degenerescência dos níveis Zeeman nucleares daquela. Uma vez que um conjunto de núcleos, de momento magnético $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ são colocados no campo externo $\vec{B}_0$, os mesmos passam a sentir um torque exercido pelo campo $\vec{B}_0$, dado por $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$, que faz com que o momento magnético $\vec{\mu}$ passa a executar um movimento de precessão em torno do campo $\vec{B}_0$ com uma frequência angular $\omega = \gamma B_0$, denominada de *frequência de Larmor*, figura 1.1.

Figura 1.1: Assim que o núcleo é colocado na presença do campo $\vec{B}_0$ um torque exercido pelo campo $\vec{B}_0$, dado por $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$, faz com que o momento magnético $\vec{\mu}$ passa a executar um movimento de precessão em torno do campo $\vec{B}_0$ com uma frequência angular $\omega = \gamma B_0$, denominada de *frequência de Larmor*.

Assim os vários estados de spin nuclear destes núcleos, caracterizados por m , passam a ter energias diferentes, devido à interação Zeeman entre o momento de dipolo magnético e tal campo magnético, cuja energia é dada, classicamente, por:

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 \quad (1.2)$$

onde escolhemos como direção z a direção do campo aplicado.

Quanticamente, a energia dada pela (1.2), está associada a um Hamiltoniano Zeeman, H_Z , sendo a quantidade clássica μ_z substituída pelo operador quântico correspondente $\hat{\mu} = \gamma \hat{I}_z$, de modo que a expressão para o hamiltoniano H_Z fica:

$$H_Z = -\gamma B_0 I_z = -\omega_L I_z \quad (1.3)$$

Os autovalores de H_Z são obviamente os mesmos de $\hat{I}_z$, dados por $E_m = -m\hbar\omega_L$. Assim, para um núcleo com spin I , são criados $2I+1$ níveis com

separação dadas por $\hbar\omega_L$. Os estados de mais baixa energia são dados pelos maiores valores de m , sendo obviamente o estado fundamental aquele com $m = I$, ou seja, segundo uma visão semi-clássica, aquele onde o núcleo está o mais alinhado possível com a direção do campo aplicado. Para um conjunto de núcleos, as populações de cada nível de energia são descritas pela distribuição de Boltzman, sendo que no caso de $I = 1/2$, figura 1.2, temos um sistema de dois níveis ($m = \pm 1/2$) com populações dadas por:

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp(-\hbar\omega_L / kT) \quad (1.4)$$

sendo k a constante de Boltzman e T a temperatura deste conjunto. Para prótons em um campo de 5T, a magnitude de $\hbar\omega_L$ é da ordem de 10^{-6} eV, enquanto que, com $T = 300K$, temos kT da ordem de 2.5×10^{-2} eV, de modo que o fator de Boltzman $\exp(-\hbar\omega_L / kT)$ é muito próximo da unidade, e a diferença de população entre os dois estados é da ordem de uma parte em 10^4 , o que justifica a baixa sensibilidade inerente a qualquer experimento de RMN.

Níveis de Energia Nuclear ($I=1/2$)

Figura 1.2: Separação dos níveis de energia para um conjunto de spin $I = 1/2$.

1.1.3. Hamitoniana de RF

As medidas de RMN são efetuadas no interior de uma sonda, no interior da qual existe uma bobina que está enrolada ao longo de uma direção transversal ao campo $\vec{B}_0$. As extremidades desta bobina são conectadas ao um transmissor de RF. Uma vez emitido um pulso de RF, produz-se através da bobina uma corrente alternada, do tipo

senoidal; esta corrente tem sua intensidade crescente na direção do eixo da bobina o mesmo acontecendo com o campo produzido, que é colinear com este eixo. Este campo é chamado de campo magnético linearmente oscilatório, uma vez que ele oscila ao longo da direção da bobina.

Figura 1.3: Referencial estacionário no sistema do magneto supercondutor.

Com uma frequência adequada este campo oscilante induz transições entre os níveis acima descritos. No caso dos sistemas de spins nucleares, as frequências de Larmor são sempre da ordem de MHz, para campos da ordem de alguns Tesla, de modo que a excitação é conseguida através da aplicação de um campo oscilatório de rádio-frequência (RF).

O mecanismo de excitação do sistema de spins nucleares pode ser entendido considerando-se o efeito de um campo magnético $\vec{B}_1$ aplicado, por exemplo, na direção x, sobre o sistema descrito pelo Hamiltoniano (1.5); o Hamiltoniano que descreve o efeito de tal campo será chamado “Hamiltoniano de RF”, H_{RF} , e será tratado como uma perturbação à H_z , já que a magnitude de $\vec{B}_1$ é da ordem de alguns Gauss ($1\text{Gauss} = 10^{-4} \text{ T}$), de modo que o efeito dominante ainda é dado por $\vec{B}_0$. Escrevendo $\vec{B}_1 = (2B_1 \cos \omega t)\vec{i}$, sendo ω a frequência de oscilação de $\vec{B}_1$ temos H_{RF} dado por:

$$H_{RF} = -\gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_1 = -\gamma I_x (2B_1 \cos \omega t) \quad (1.5)$$

O efeito de H_{RF} é induzir transições entre os autoestados de H_Z , com probabilidades por unidade de tempo dadas pela “regra de ouro de Fermi”:

$$P_{m \rightarrow n} = P_{n \rightarrow m} \propto \gamma^2 B_1^2 |\langle m | I_x | n \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_L) \quad (1.6)$$

Como pode ser observado nessa expressão, a probabilidade é tanto maior quanto maior forem o fator giromagnético do núcleo em questão e a intensidade do campo de RF de excitação; a função δ , centrada na frequência de Larmor, garante que o campo $\vec{B}_1$ deve oscilar com frequência exatamente igual ao espaçamento, em frequência, dos níveis de H_Z , para que ocorra absorção de energia pelo sistema de spins (daí se tratar de um fenômeno de ressonância). Ao mesmo tempo, fica evidente na eq. 1.6 porque o campo $\vec{B}_1$ deve ser perpendicular a $\vec{B}_0$, já que apenas os operadores de spins I_x e I_y possuem elementos de matriz não nulos entre estados com diferentes valores de m , assim emerge a “regra de seleção” para as transições permitidas, dada por $\Delta m = \pm 1$, pois tais operadores, dados por combinações de I_+ e I_- , só conectam estados que difiram por “quantum” de energia.

Uma interpretação semi-clássica da excitação do sistema do sistema de spins é conseguida quando se considera o campo linearmente polarizado $\vec{B}_1$ como composto de dois campos circularmente polarizados, um com frequência ω e outro com frequência $-\omega$ e ambos com amplitude B_1 . Quando $\omega = \omega_L$ (portanto, na ressonância), temos um campo que precessiona em torno de $\vec{B}_0$ com frequência ω_L , ao qual denominaremos $\vec{B}_1^+$, em fase com os spins nucleares, e outro que precessa no sentido contrário, $\vec{B}_1^-$, portanto totalmente fora de fase em relação aos spins; em um sistema de coordenadas que gire em torno de $\vec{B}_0$ com frequência ω_L (chamado sistema girante de coordenadas), temos portanto os valores de $\vec{\mu}$ estáticos juntamente com $\vec{B}_1^+$, e o campo $\vec{B}_1^-$ girando com frequência -2ω . Como se tratam de campos de baixa intensidade, apenas o campo $\vec{B}_1^+$ terá um efeito não nulo em média sobre os momentos de dipolo magnético nucleares, dado por um torque $\vec{\mu} \times \vec{B}_1^+$, o qual tende a

alterar o ângulo entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_0$, o que corresponde às transições anteriormente citadas entre os níveis descritos por m .

Os demais termos são chamados “hamiltonianos internos”, os quais descrevem as interações de cada núcleo com sua vizinhança: H_D descreve a *interação dipolar* magnética entre os núcleos do sistema; H_{DQ} representa a interação dos núcleos com os campos magnéticos originados pelo movimento orbital da nuvem eletrônica, induzidos pela presença do campo externo (o que leva ao surgimento dos *deslocamentos químicos*); H_Q representa a *interação quadrupolar elétrica* entre o momento de quadrupolo elétrico dos núcleos com spin $I > 1/2$ e os gradientes de campo elétrico presente na amostra e por fim, H_J que descreve a interação entre os momentos de dipolo magnéticos dos núcleos, mas agora intermediada pela presença da nuvem eletrônica (efeito denominado *acoplamento J*). Na próxima seção discutiremos cada um desses termos em detalhes, com exceção do acoplamento J que não é significativo para os nossos resultados experimentais.

1.1.4. Hamiltoniano Dipolar

O Hamiltoniana dipolar que expressa o acoplamento entre os spins nucleares, através de seus momentos dipolares magnéticos, é expressa pela seguinte equação:

$$H_D = \sum_{i < k} \left(-\frac{\gamma_i \gamma_k}{r_{ik}^3} \right) \left[3 \left(\vec{I}^i \cdot \hat{r}_{ik} \right) \left(\vec{I}^k \cdot \hat{r}_{ik} \right) - \vec{I}^i \cdot \vec{I}^k \right] = \quad (1.7)$$

$$= \sum_{i < k} (-\gamma_i \gamma_k) (\vec{I}^i \cdot \tilde{D}^{ik} \cdot \vec{I}^k)$$

sendo $\tilde{D}^{ik}$ o chamado tensor^[1] de acoplamento dipolar entre os núcleos i e k , dado por:

$$\tilde{D}^{ik} = \frac{1}{r_{ik}^5} \begin{bmatrix} r_{ik}^2 - 3x_{ik}^2 & -3x_{ik}y_{ik} & -3x_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}y_{ik} & r_{ik}^2 - 3y_{ik}^2 & -3y_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}z_{ik} & -3y_{ik}z_{ik} & r_{ik}^2 - 3z_{ik}^2 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

onde x_{ik} , y_{ik} e z_{ik} são as componentes do vetor internuclear $\vec{r}_{ik}$ para cada par de núcleos. Como vemos, $\tilde{D}_{ik}$ é um tensor simétrico e de traço nulo; ele é diagonal em um

sistema de coordenadas (SEP) cujo eixo Z coincide com o vetor internuclear, sendo suas componentes principais dadas por $D_{XX}^{ik} = D_{YY}^{ik} = 1/r^3$ e $D_{ZZ}^{ik} = -2/r^3$. Assim, podemos fazer algumas definições para os parâmetros que definem a interação dipolar; apenas o fator de anisotropia terá valor não nulo, sendo dado por $\delta^{D,ik} = -2/r^3$. O parâmetro de assimetria $\eta^{D,ik}$ é invariavelmente nulo, refletindo a simetria cilíndrica da interação dipolar em torno do vetor internuclear.

A fim de avaliarmos o efeito da interação dipolar sobre um espectro de RMN, voltamos a considerar apenas a interação dipolar entre um par de núcleos, que denominaremos I e S, ambos com spin $1/2$ e possuindo fatores giromagnéticos $\gamma_I \neq \gamma_S$, caso que é chamado de interação dipolar heteronuclear; para a interação homonuclear o tratamento é análogo. Na situação prática a limitação a um par de núcleos interagentes é em geral uma boa aproximação, já que o campo dipolar cai com o inverso do cubo da distância entre os dois núcleos (ver eq.1.7), de modo que só se leva em conta a interação entre os vizinhos mais próximos; além disso, quando se trabalha com núcleos raros (tais como ^{13}C , ^{29}Si , etc) o que importa de fato é a interação dipolar entre estes e os núcleos abundantes presentes na amostra (por exemplo ^1H).

Assim, reescrevemos o hamiltoniano dipolar para o sistema de dois núcleos considerados:

$$H_D = \left(-\frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \right) [3(\vec{I} \cdot \hat{r})(\vec{S} \cdot \hat{r}) - \vec{I} \cdot \vec{S}] \quad (1.9)$$

Podemos obter uma forma mais útil para tal hamiltoniano escrevendo-o em termos dos operadores I_z e $I_{\pm}$ e utilizando coordenadas esféricas r , θ e ϕ (Figura 1.4):

$$H_D = \frac{\omega_D}{\hbar} (A + B + C + D + E + F) \quad (1.10)$$

onde:

$$A = I_z S_z (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$B = \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$C = -\frac{3}{2}(I_+S_z + I_zS_+) \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \quad (1.11)$$

$$D = -\frac{3}{2}(I_-S_z + I_zS_-) \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$$

$$E = -\frac{3}{4}(I_+S_+) \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$$

$$F = -\frac{3}{4}(I_-S_-) \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$$

$$\omega_D = \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar$$

Figura 1.4: Interação dipolar entre os núcleos 1 (por exemplo ^{13}C) e 2 (por exemplo ^1H), sendo mostrado o campo local produzido por 2 sobre 1 ^[13].

A constante ω_D (dimensão de frequência) é chamada constante de acoplamento dipolar e a sua magnitude mede a intensidade da interação dipolar; a expansão (1.10) é conhecida como “alfabeto dipolar” e sua utilidade reside no fato de mostrar separadamente os tipos de operadores que entram na expressão de H_D , onde cada um dos quais atua de uma forma particular sobre os auto-estados do sistema de spins I e S . Na verdade, tal expressão nada mais é do que a forma de H_D quando escrita em termos de OTEI'S ^[1,7]. Notemos que cada um dos termos A - F contém um fator de spin e um fator geométrico; este último se anula para todos os seis termos num líquido, devido ao movimento isotrópico das moléculas, seja através da anulação em média das exponenciais em φ , seja através da anulação em média do termo $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ ^[14].

Assim, a interação dipolar, têm efeito nulo sobre os espectros de RMN de amostras líquidas.

Os auto-estados do sistema I – S sem perturbação dipolar são simplesmente os estados Zeeman $|m_I, m_S\rangle$, iguais ao produto tensorial dos auto-estados de cada spin isolado, descritos pelos números quânticos magnéticos $m_I, m_S = \pm \frac{1}{2}$; assim, o subespaço de Hilbert que devemos considerar é o espaço gerado pelos seguintes “kets”, cujos autovalores são também indicados (para simplificar, estamos designando os números quânticos $\pm \frac{1}{2}$ por $\pm$):

$$\begin{aligned} |++\rangle ; E_{++}^{(0)} &= -\frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S) \\ |+-\rangle ; E_{+-}^{(0)} &= -\frac{\hbar}{2}(\omega_I - \omega_S) \\ |-+\rangle ; E_{-+}^{(0)} &= \frac{\hbar}{2}(\omega_I - \omega_S) \\ |--\rangle ; E_{--}^{(0)} &= \frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S) \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$E_{m_I, m_S}^{(1)} = \langle m_I, m_S | H_D | m_I, m_S \rangle \quad (1.13)$$

No caso homonuclear devemos aqui levar em consideração que os níveis correspondentes a $|+-\rangle$ e $|-+\rangle$ são degenerados, o que exige uma diagonalização da matriz de H_D dentro do subespaço gerado por tais “kets” [14].

A partir de (1.13), vemos que, em primeira ordem, apenas o termo A de (1.11) irá produzir contribuição não nula; esta é a chamada “parte secular” de H_D . Fisicamente tal aproximação corresponde a tomar apenas a componente local atuante sobre cada núcleo em consideração. Assim, obtemos:

$$\begin{aligned} E_{++}^{(0)} &= \frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2 \theta) & E_{--}^{(0)} &= \frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2 \theta) \\ E_{+-}^{(0)} &= -\frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2 \theta) & E_{-+}^{(0)} &= -\frac{\hbar\omega_D}{4}(1 - 3\cos^2 \theta) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Figura 1.5: Níveis de energia para um sistema de dois núcleos com spin $\frac{1}{2}$: (a) sem interação dipolar; (b) com interação dipolar. Aqui usamos $\omega_1 = \omega_I$, $\omega_2 = \omega_S$ (com $\gamma_I > \gamma_S$) e $\Omega = (\omega_D / 4)(3 \cos^2 \theta - 1)$ [4].

A condição de aplicabilidade da Teoria de Perturbação é que todos os autovalores de H_Z sejam muito maiores que os de H_D [4]; no caso da interação dipolar, tal condição conduz a:

$$\omega_D \ll |\omega_I - \omega_S| \quad (1.15)$$

o que é sempre verdadeiro quando I e S referem-se a espécies nucleares distintas (caso heteronuclear), dada a magnitude da interação dipolar já discutidas, que conduz a valores de ω_D da faixa de KHz [11].

Baseado em tais resultados, vemos que as transições permitidas entre os níveis corrigidos em primeira ordem pela interação dipolar (Figura 1.5b) no sistema (I – S) tornam-se

$$\begin{aligned} \omega'_I &= \omega_I \pm \frac{\omega_D}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \omega'_S &= \omega_S \pm \frac{\omega_D}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Assim, o espectro para cada núcleo se desdobra num duplete simétrico em relação à frequência original, cuja separação é dada por $\omega_D(3\cos^2\theta - 1)$ (relacionada com a distância r entre os núcleos). Numa amostra sólida policristalina ou pulverizada todos os valores de θ serão possíveis e o resultado será um espectro de pó como mostrado na figura 1.6.

Figura 1.6: Espectro de pó proveniente da interação dipolar; são indicados valores de θ para um dos subespectros. Aqui usamos $R = \omega_D / 2\pi$ ^[11].

1.1.5. Hamiltoniano de Deslocamento Químico

A origem física do fenômeno de deslocamento químico ocorrente em substâncias diamagnéticas reside basicamente na interação entre o campo magnético externo e o movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo considerado ^[11]. Na ausência de campos externos, o campo magnético produzido pelos elétrons na posição do núcleo é nulo, uma vez que o estado fundamental do sistema eletrônico é não magnético; entretanto, ao ser aplicado um campo magnético $\vec{B}_0$, ocorre uma modificação no movimento orbital dos elétrons, em virtude da sua precessão em torno de tal campo, levando ao surgimento de “correntes eletrônicas”, as quais produzem um campo magnético extra que tende a se opor ao campo aplicado (lei de Lenz). Na verdade, mesmo em substâncias diamagnéticas podem ocorrer desvios paramagnéticos, ou seja, que tendem a reforçar o campo aplicado; a origem desse efeito está na distorção das camadas eletrônicas, polarizadas pelo campo externo, levando à produção de um outro campo magnético na posição do núcleo, o qual se soma ao diamagnético, resultando num campo local que pode enfraquecer ou reforçar o campo aplicado ^[12].

Pela representação dos OTEI's, a Hamiltoniana de Spin Nuclear para o Deslocamento Químico, tem a forma:

$$H_{DQ} = \gamma \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^{DQ} T_{l,m}^{DQ} \quad (1.17)$$

onde $R_{l,-m}^{DQ}$ provém de $\tilde{\sigma}$ e $T_{l,m}^{DQ}$ do diádico $\bar{I}\bar{B}_0$. É interessante expressar as componentes de todos esses tensores no SLAB (onde H_Z é diagonal), o que fazemos mediante uma rotação de Euler segundo os ângulos (α, β, γ) , que leva o SEP (de $\tilde{\sigma}$, naturalmente) no SLAB.

Antes de prosseguirmos nesse caminho, faremos as seguintes definições para as componentes de $\tilde{\sigma}$ no SEP:

$$\begin{aligned} \sigma &= (\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ})/3 \\ \delta^{DQ} &= \sigma_{ZZ} - \sigma \\ \eta^{DQ} &= (\sigma_{XX} - \sigma_{YY})/\delta \end{aligned} \quad (1.18)$$

Os eixos X, Y e Z são mais uma vez escolhidos de acordo com a convenção $|\sigma_{ZZ} - \sigma| \geq |\sigma_{YY} - \sigma| \geq |\sigma_{XX} - \sigma|$. O parâmetro σ é proporcional ao traço do tensor $\tilde{\sigma}$, sendo portanto independente da orientação da nuvem eletrônica, daí ser chamado “deslocamento químico isotrópico”; δ^{DQ} é o fator de anisotropia do deslocamento químico, sendo nulo para os casos de simetria cúbica ou esférica; o parâmetro η^{DQ} mede o desvio do tensor deslocamento químico em relação a uma simetria cilíndrica.

No SEP, as componentes não nulas de $R_{l,-m}^{DQ}$ (que denominamos ρ_{lm}) estão relacionados a tais parâmetros por:

$$\rho_{00} = \sigma ; \rho_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} \delta^{DQ} ; \rho_{2,\pm 2} = 1/2 \eta^{DQ} \delta^{DQ} \quad (1.19)$$

Substituindo tais termos na (1.17) e efetuando a transformação do SEP para o SLAB, teremos:

$$\begin{aligned}
 H_{DQ} &= \gamma \sum_{l=0,2} \sum_{m=-l}^l (-1)^m T_{lm}^{DQ} \sum_{m'=-l}^l D_{m',-m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{lm'} \\
 &= \gamma T_{00}^{DQ} \rho_{00} + \gamma \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m}^{DQ} \sum_{m'=-2}^2 D_{m',m}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{2m'}
 \end{aligned} \quad (1.20)$$

As componentes de T_{lm}^{DQ} (no SLAB, obviamente) são:

$$T_{00}^{DQ} = I_Z B_0 \quad ; \quad T_{20}^{DQ} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_Z B_0 \quad ; \quad T_{2,\pm 1}^{DQ} = \mp \frac{1}{2} I_{\pm} B_0 \quad ; \quad T_{2,\pm 2}^{DQ} = 0 \quad (1.21)$$

Para avaliar o efeito da interação de deslocamento químico sobre um espectro RMN, devemos, como já salientamos, considerar tal interação como uma perturbação à interação Zeeman dominante; em primeira ordem, só contribuirão os termos diagonais em m , o que nos leva a reter da (1.20) apenas os termos seculares ($m = 0$). Fisicamente, isso corresponde a tomar apenas a componente zz da (1.18), o que significa avaliar apenas o efeito da componente z do campo induzido pela nuvem eletrônica.

Podemos agora escrever a parte secular da (1.20) em termos de parâmetros σ , δ^{DQ} e η^{DQ} e dos ângulos θ e φ , sendo apenas estes respectivamente os ângulos polar e azimutal de z (ou seja, de $\vec{B}_0$) no SEP:

$$H_{DQ}^{(sec)} = \omega_L I_Z \left[\sigma + \delta^{DQ} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta^{DQ} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) \right] \quad (1.22)$$

O efeito de tal hamiltoniano é simplesmente deslocar a frequência de ressonância de ω_L para :

$$\omega = \omega_L - \omega_L \left[\sigma + \delta^{DQ} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta^{DQ} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) \right] \quad (1.23)$$

Em líquidos, o rápido movimento aleatório leva a uma média nula dos termos isotrópicos, resultando apenas em um deslocamento isotrópico da linha espectral, dado por σ . Numa amostra sólida policristalina ou pulverizada, todas as orientações (θ, φ) , serão igualmente prováveis, e o espectro será um espectro de pó, cuja largura de linha alcança em geral a ordem de uns poucos KHz ^[11]. Na figura 1.7 mostramos os resultados para vários tipos de simetria.

Figura 1. 7: Esquema de vários tipos de espectros de pó devidos à anisotropia de deslocamento químico de um local com (a) simetria cúbica; (b) simetria cilíndrica; (c) simetria não cilíndrica ^[11].

Assim, para uma amostra líquida (ou para um sólido em que a parte anisotrópica do deslocamento químico tenha sido removida por meio de técnicas especiais), teremos uma linha de ressonância em $\omega = \omega_L (1 - \sigma)$ sendo σ dependente do ambiente químico do núcleo em questão. Costuma-se indicar tais deslocamentos químicos através da comparação com o espectro obtido para o mesmo núcleo em uma substância padrão; assim a expressão “deslocamento químico”, encontrada em qualquer espectro de RMN, significa a quantidade dada pela expressão abaixo ^[11]:

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} \cong \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_L} = \sigma - \sigma_{\text{ref}} \quad (1.24)$$

onde σ_{ref} é a frequência da linha de ressonância na substância escolhida como padrão; foi feita acima a aproximação $\omega_{\text{ref}} \cong \omega_L$, válida exceto para núcleos com elevado valor de σ_{ref} . Definido dessa forma, o valor de δ é independente do campo aplicado, embora a real separação entre as linhas espectrais obviamente não o seja. Dada a ordem de grandeza dos termos envolvidos na (1.24), normalmente δ é escrito em partes por milhão (ppm).

1.1.6. Hamiltoniano Quadrupolar

O Hamiltoniano para Interação Quadrupolar Elétrica, que expressa o acoplamento do momento de quadrupolo elétrico de um núcleo atômico $\bar{I}^i$ com o gradiente de campo elétrico presente na amostra, é dada por:

$$H_Q = \sum_i \frac{eQ^i}{6\hbar I^i (2I^i - 1)} \bar{I}^i \cdot \tilde{\nabla}^i \cdot \bar{I}^i \quad (1.25)$$

Para que possamos analisar os efeitos da interação quadrupolar sobre os espectros de RMN, devemos escrever o hamiltoniano total correspondente à soma das interações Zeeman e quadrupolar e então achar seus autovalores e as correspondentes frequências das transições permitidas; assim, o hamiltoniano total para cada núcleo de spin $\bar{I}^i$ e fator giromagnético γ , submetido a um campo magnético $\bar{B}_0$ aplicado na direção z fica:

$$H = H_Z + H_Q = -\gamma\hbar B_0 I_z + H_Q \quad (1.26)$$

sendo H_Z o hamiltoniano Zeeman considerado. Se estamos trabalhando com alto campo magnético (o que normalmente é verdade quando se efetua um experimento de RMN) podemos encontrar os autovalores do hamiltoniano na (1.26) tratando H_Q , (1.25), como uma perturbação ao termo Zeeman.

Os eixos x, y, z com z paralelo ao campo externo e x e y arbitrários, definem um sistema de coordenadas (que chamaremos de “sistema de laboratório” - SLAB)^[7] onde H_Z é diagonal, tendo como autovalores (o índice superior “0” é colocado para indicar que estes são níveis não perturbados):

$$E_m^{(0)} = -\gamma\hbar B_0 m = -\hbar\omega_L m, \quad m = -I, -I+1, \dots, I \quad (1.27)$$

onde $\omega_L = \gamma B_0$ é a frequência de Larmor; há portanto $2I+1$ níveis igualmente espaçados separados pela quantidade $\hbar\omega_L$ (o estado fundamental é obviamente aquele com $m=I$). As regra de seleção para tais transições são $\Delta m = \pm 1$, de modo que o espectro de RMN desse sistema “não-perturbado” mostra uma única linha de ressonância em ω_L , composta de $2I$ componentes superpostas, a intensidade de cada transição $m \leftrightarrow m-1$ sendo proporcional a $I(I+1) - m(m-1)$ ^[4].

Uma pequena interação quadrupolar desloca tais níveis de energia, produzindo um desdobramento no espectro RMN considerado; os níveis de energia do hamiltoniano total passa a ser:

$$E_m = \sum_{k \geq 0} E_m^{(k)} \quad (1.28)$$

onde $E_m^{(k)}$ representa a perturbação de ordem k nos níveis de H_Z ; iremos nos limitar aos efeitos perturbativos até segunda ordem apenas.

Seguindo procedimento dos operadores tensoriais irredutíveis, OTEI's (apêndice A1), (o mesmo feito na referência 12), temos a seguir, as seguintes expressões para a perturbação de primeira e segunda ordem, nos níveis de energia de H_Z .

Correção de primeira ordem:

O cálculo da correção de primeira ordem, $E_m^{(1)}$, envolve somente elementos de matriz de H_Q diagonais em m ; assim, só haverá contribuição de primeira ordem devida aos termos proporcionais a I_z e I^2 (aqueles com $m = 0$, chamados termos “seculares”), (A quantidade ω_Q , com dimensão de frequência, é um parâmetro conveniente para medir a magnitude da interação quadrupolar), assim, obtemos:

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{4} \hbar \omega_Q (3\mu^2 - 1)(m^2 - \frac{1}{3}a) \quad (1.29)$$

Podemos escrever a expansão correspondente para a frequência da transição $m \leftrightarrow m-1$, que denominaremos ω_m ; desprezaremos as transições de ordem maior ($|\Delta m| > 1$), agora fracamente permitidas devido à presença da perturbação quadrupolar^[4]; assim, temos:

$$\omega_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{\hbar} = \sum_{k \geq 0} \omega_m^{(k)} ; \quad \omega_m^{(k)} = \frac{E_{m-1}^{(k)} - E_m^{(k)}}{\hbar} \quad (1.30)$$

Obviamente, $\omega_m^{(0)} = \omega_L$; a correção de primeira ordem, fica:

$$\omega_m^{(1)} = -\omega_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{3\mu^2 - 1}{2} \quad (1.31)$$

Notemos que, sempre que I for semi-inteiro, a frequência da transição central ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) não será afetada, em primeira ordem, pela interação quadrupolar; daí o fato de a correção de segunda ordem ser especialmente importante para estudar tal transição.

Correção de segunda ordem:

O cálculo de $E_m^{(2)}$ envolve elementos de matriz de H_Q entre estados com diferentes números quânticos m , de modo que:

$$E_m^{(2)} = -\hbar \left(\frac{\omega_Q^2}{12\omega_L} \right) m \left[\frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) (8m^2 - 4a + 1) + \right. \\ \left. + \frac{3}{8} (1 - \mu^2) (-2m^2 + 2a - 1) \right] \quad (1.32)$$

Para a correção de segunda ordem a frequência fica, portanto;

$$\omega_m^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{12\omega_L} \left\{ \frac{3}{2} \mu^2 (1 - \mu^2) [24m(m - 1) - 4a + 9] + \right. \\ \left. - \frac{3}{8} (1 - \mu^2) [6m(m - 1) - 2a + 3] \right\} \quad (1.33)$$

É importante notar que, diferentemente do termo de primeira ordem, a correção de segunda ordem é inversamente proporcional ao campo magnético aplicado, de modo que, quanto mais alto o campo, menor a importância desse termo. Em particular, a correção de segunda ordem para a frequência de transição central (caso de I semi-inteiro) é dada por:

$$\omega_{1/2}^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{12\omega_L} \left(a - \frac{3}{4} \right) (1 - \mu^2) (9\mu^2 - 1) \quad (1.34)$$

Na figura 1.8 ilustramos o efeito da perturbação quadrupolar sobre os níveis Zeeman de um núcleo com $I = 3/2$, em primeira ordem, o resultado é simplesmente o desdobramento da linha inicialmente única num tripleto, constituído de uma linha central em ω_L (não afetada pela perturbação) e de um par de linhas satélites dispostas simetricamente em torno da central; a intensidade de cada transição $m \leftrightarrow m-1$ foi escrita proporcional a $I(I+1) - m(m-1)$.

Figura 1.8: Efeito da perturbação quadrupolar sobre os níveis Zeeman ($I = 3/2$), em primeira ordem (centro) e segunda ordem para a transição central (direita). (À esquerda os níveis Zeeman sem perturbação) São também mostrados (parte inferior) as linhas de ressonância em um cristal perfeito (orientação de Z fixa). Note que em primeira ordem, o efeito é um desdobramento simétrico em relação a ω_L , enquanto que em segunda ordem ocorre um deslocamento da linha central. Os números em cada linha de ressonância indicam a intensidade relativa da transição.

A separação entre os satélites é, em um cristal perfeito, com um único valor de θ , igual a $\omega_Q(3\cos^2\theta - 1)$. Em segunda ordem, é mostrado o efeito da perturbação deslocando a frequência de transição central em relação a ω_L ; mais uma vez em um cristal perfeito, temos tal deslocamento igual a $(3\omega_Q^2/16\omega_L)(1 - \cos^2\theta)(1 - 9\cos^2\theta)$. Obviamente também as linhas satélites são deslocadas em segunda ordem, mas, como

dissemos acima, não nos preocuparemos com tal efeito, já que ele são da ordem de (ω_Q / ω_L) menor que o efeito de primeira ordem.

1.2. Técnicas de Alta Resolução em RMN de Sólidos

De acordo com o que observamos anteriormente, as interações do núcleo com a sua vizinhança apresentam sempre um carácter anisotrópico em sólidos, o que se constitui na principal fonte de alargamento das linhas obtidas em um experimento de RMN com esses materiais; ao contrário, em líquidos, o próprio movimento isotrópico das moléculas provê mecanismos de eliminação da anisotropia dessas interações, de modo que um espectro de RMN de um material no estado líquido já se apresenta, sem problemas, bem resolvido.

Deste modo, com o objetivo de se obterem espectros bem resolvidos em materiais no estado sólido, com as linhas apresentando larguras na faixa dos ppm, é necessária a utilização de técnicas especiais, denominadas “Técnicas de Alta Resolução”. Uma é a técnica de Rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS, do inglês “Magic Angle Spinning) e a outra a técnica de Desacoplamento (DEC, do inglês, Decoupling), ambas visam reduzir (ou eliminar completamente) o alargamento proveniente das interações anisotrópicas, sendo a primeira aplicável em princípio a qualquer das interações discutidas e a segunda aos acoplamentos dipolares heteronucleares direto e indireto.

1.2.1. Rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS)

O objetivo desta técnica é produzir, artificialmente, um mecanismo que leve a uma promediação das interações anisotrópicas, explorando o fato de que, como vimos, todas elas dependem, em sua parte secular, do fator $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ representa, em cada caso, o ângulo entre o eixo z no SLAB (que define $\vec{B}_0$) e o eixo Z do SEP correspondente ao tensor que define cada interação particular conforme descrito na seção anterior. No caso da interação dipolar, por exemplo, θ é o ângulo entre o vetor internuclear para cada par de núcleos e o campo externo; assim, se fosse possível

alinhar todos esses vetores em um ângulo $\theta_m = 54,74^\circ$ (o chamado *ângulo mágico*, tal que $\cos^2 \theta_m = 1/3$), tal interação se anularia completamente; obviamente não é possível fazer tal alinhamento, mas podemos obter um efeito razoável, girando macroscopicamente a amostra em torno de um eixo inclinado de $54,74^\circ$ em relação ao campo externo, já que assim orientaremos na média todos os vetores internucleares segundo o eixo de rotação, figura 1.9a. A rotação rápida (o quão rápida será definida mais adiante) em torno de um eixo inclinado de um ângulo β em relação a $\vec{B}_0$ define para cada vetor internuclear uma função geométrica média dada por (ver figura 1.9b) [11].

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) (3 \cos^2 \chi - 1) \quad (1.35)$$

o que pode ser deduzido analiticamente a partir das propriedades de transformação dos OTEI'S sob rotações.

Figura 1.9: Rotação em torno do ângulo mágico (MAS). (a) Todos os vetores internucleares aparecem, em média, alinhados com a direção definida pelo ângulo mágico (θ_m). (b) Ângulos medidos no sistema fixo e no sistema girante do eixo definido por θ_m [11]

Em um sólido, o parâmetro χ é fixo, embora possa tomar todos os valores possíveis se o material for um pó. Assim, o termo $(3 \cos^2 \beta - 1)$ atua como um fator de escala sobre o espectro de pó dipolar, sendo o ângulo β um parâmetro externo a ser ajustado pelo operador; quando β for igual ao ângulo mágico, teremos o efeito desejado de anular em média a interação dipolar.

No caso das demais interações discutidas o mesmo raciocínio se aplicará, sendo que, se o efeito da rotação for completo, teremos a anulação, em média, das

contribuições anisotrópicas de cada uma, obtendo-se, assim, uma resolução espectral muito superior e recuperando-se a informação do deslocamento químico isotrópico. A condição geral que deve ser satisfeita para que tenhamos uma efetiva anulação de tais efeitos anisotrópicos é que a frequência de rotação da amostra seja comparável à largura da banda estática, o que é facilmente conseguido com relação à anisotropia de deslocamento químico (3 a 4kHz) e mais dificilmente para os acoplamentos dipolares heteronucleares (9 a 10 kHz). No caso das interações dipolares homonucleares e interações quadrupolares, tal condição não é aplicável, uma vez que a largura dessas bandas pode ir desde algumas dezenas de kHz até à faixa dos MHz ^[11]. Quando a frequência de rotação não é suficientemente alta, o sinal isotrópico aparece ladeado de bandas laterais^[20] separadas por uma distância igual à frequência de rotação; as intensidades dessas linhas acompanham o “envelope” definido pelo espectro de pó da amostra estática, figura 1.10. À medida que a frequência aumenta, as bandas laterais se afastam da linha central e suas intensidades diminuem, até desaparecerem completamente quando a frequência de rotação torna-se maior que a meia-largura do sinal da amostra estática.

A técnica de rotação em torno do ângulo mágico é bem sucedida especialmente na análise de núcleos raros, onde predomina a interação dipolar heteronuclear entre aqueles e os núcleos abundantes presentes na amostra; nesse caso, a técnica de desacoplamento (item seguinte) produz um estreitamento suplementar da linha, possibilitando o uso de uma frequência de rotação mais baixa.

Figura 1.10: Espectro de RMN de ^{31}P de uma molécula orgânica, mostrando a ocorrência de bandas laterais: (a) amostra estacionária; (b) MAS lento (1,5 kHz); © MAS rápido (3 kHz) ^[11].

1.2.2. Desacoplamento (DEC)

Ao se trabalhar com núcleos raros, o principal motivo de alargamento da linha de ressonância é a interação dipolar com núcleos abundantes; em sólidos orgânicos, por exemplo, o espectro do ^{13}C (abundância natural de aproximadamente 1%) aparece bastante alargado devido à interação deste com os abundantes prótons na amostra. Assim, se fosse possível eliminar a interação dipolar heteronuclear, poder-se-ia obter um espectro de ^{13}C de alta resolução, embora com uma relação sinal/ruído pobre, devido ao pequeno número de tais núcleos existentes na amostra.

A “solução” desse problema tem um significado físico relativamente simples, e se baseia na idéia de “desacoplar” os prótons dos ^{13}C , através de um experimento de ressonância dupla ^[11]. Ao se irradiar os prótons com um campo de rádio-frequência intenso, na direção transversal, os momentos de dipolo magnético dos mesmos estarão, de um ponto de vista semi-clássico, em alta rotação, como foi discutido no Capítulo 2; assim, a componente z do campo magnético local produzido por eles sobre os núcleos de ^{13}C terá, em média um valor nulo, figura 1.11. Como vimos na seção 1.4 deste capítulo, é essa a componente que, em primeira ordem, determina a interação dipolar entre os dois núcleos, de modo que, nestas condições, os núcleos de ^{13}C não “sentirão” a presença dos prótons, e a linha de ressonância daqueles se tornará estreita.

O raciocínio quântico é similar: o campo de rádio frequência transversal com frequência igual à frequência de ressonância dos prótons induz rápidas transições de spin nesses núcleos, enquanto se registra a ressonância dos ^{13}C ; então ^[11], se a intensidade do campo for suficientemente alta para que o tempo médio de permanência do próton em qualquer estado de spin seja bastante inferior ao inverso da separação das linhas do ^{13}C , este núcleo experimentará apenas o efeito “médio” dos estados de spin do próton: os núcleos distintos estarão efetivamente desacoplados.

Figura 1.11: Efeito do campo de desacoplamento (DEC) sobre o campo local produzido pelo próton sobre o núcleo de ^{13}C [13].

Dessa forma, o dubleto anteriormente descrito (ver seção 1.4) coalesce em uma única linha na posição central correspondente à frequência de ressonância do ^{13}C . Uma estimativa da intensidade do campo de rádio-frequência, $\bar{B}_2$, suficientemente para ter um efeito ótimo sobre o alargamento de linha do espectro de ^{13}C , é obtida impondo-se que $\bar{B}_2$ satisfaça a condição [11]:

$$\gamma_H B_2 \gg \omega_D |1 - 3 \cos^2 \theta| \quad (1.36)$$

sendo γ_H o fator giromagnético do próton e, ω_D e θ , como definido na seção 1.4, a constante de acoplamento dipolar e o ângulo entre o vetor internuclear e o eixo z, respectivamente. Essa condição só é satisfeita para campos bastante intensos (dai o nome “desacoplamento de alta potência”, muitas vezes utilizado), já que o alargamento devido à interação dipolar é razoavelmente grande; isso se torna uma limitação prática importante, principalmente porque esse campo deve ficar ligado durante toda a aquisição. Uma outra limitação óbvia da técnica de desacoplamento é que ela não se aplica à interação dipolar homonuclear, mas no caso de núcleos raros isso não se torna um problema grave, já que o que predomina é a interação dipolar heteronuclear, a qual é satisfatoriamente eliminada com o uso combinado das técnicas DEC/MAS, cuja sequência é dada pela figura 1.12.

Figura 1.12: Na sequência DECMAS é feita uma excitação convencional do núcleo através de pulsos de 90° e ao mesmo tempo utiliza-se o desacoplamento em conjunto com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

1.3. Forma de Linha e Segundo Momento M_2

Em geral, as interações dipolares em sólidos originam sinais muito largos sem estrutura resolvida. Apesar disso é possível muitas vezes obter informações estruturais valiosas através da medida de vários parâmetros, que descrevem a forma do sinal, sendo para este efeito em geral escolhidos os chamados momentos do espectro que, a seguir, se definem.

Supondo que $f(\omega)$ é a forma normalizada do sinal, isto é, $\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega)d\omega = 1$, define-se o momento de ordem i (em termos de frequência angular):

$$M_i = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^i f(\omega)d\omega \quad (1.37)$$

onde $\langle \omega \rangle$ define o centro da banda, $\langle \omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega)d\omega$.

Assim, se $f(\omega)$ for uma função par de ω , todos os momentos de ordem ímpar são nulos (é este o caso das interações dipolares). Em geral, apenas o segundo momento é utilizado.

No caso do espectro de uma amostra policristalina com múltiplas interações dipolares (fórmulas de Van Vleck ^[13]) e com n núcleos de spin I e n núcleos de spin S na célula unitária em ressonância, temos a seguinte expressão para o segundo momento:

$$M_2 \equiv \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 \frac{1}{n} I(I+1) \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \frac{1}{n} S(S+1) \sum_{j,f} \frac{1}{r_{jf}^6} \quad (1.38)$$

Geralmente, no limite de rede rígida, o sinal de RMN, $f(\omega - \omega_0)$, tem a forma de uma gaussiana:

$$f(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - [(\omega - \omega_0)^2 / 2\sigma^2] \quad (1.39)$$

onde σ^2 é a variância da distribuição ou desvio quadrático médio (isto é, a largura média quadrática). Então, $M_2 = \sigma^2$, onde $\sigma = (8 \ln 2)^{-1} \cdot (\Delta\nu_{RR})$ em Hz, logo

$$M_2 = (8 \ln 2)^{-1} \cdot (\Delta\nu_{RR})^2, \text{ dado em (Hz)}^2 \quad (1.40)$$

ou

$$M_2 = 0.18 \cdot \left(\frac{\Delta\nu_{RR}}{\gamma} \right)^2, \text{ dados em (Gauss)}^2 \quad (1.41)$$

sendo que $\Delta\nu_{RR}$ é a largura de linha à meia altura da linha de RMN Gaussiana e γ é o fator giromagnético do núcleo em estudo, dado em Hz/Gauss. As expressões (1.40) e (1.41) são chamadas de segundo momento experimentais.

Esta equação, denominadas de equação de Van Vleck podem ser aplicada ao esclarecimento de problemas estruturais por comparação de M_2 experimental com o valor calculado segundo a (1.38).

Uma dificuldade na interpretação de valores de M_2 está em separar as contribuições intramoleculares (que refletem a estrutura química) das contribuições intermoleculares (que dependem da estrutura cristalina).

A variação de M_2 com a temperatura também pode fornecer informações úteis sobre movimentos moleculares no estado sólido^[16-17]

1.3.1. Informações Estruturais

A largura de linha medida pelo experimento de RMN, é soma das contribuições de várias interações, discutidas anteriormente, ou seja interação dipolar, interação de anisotropia de deslocamento químico e interação quadrupolar elétrica. Pela análise da forma de linha (na condição de rede rígida), podemos ter uma idéia de quanto cada uma destas interações contribui quantitativa e qualitativamente para o espectro de RMN. Qualitativamente, pelo formato da curva e quantitativamente pelo valor da largura de linha à meia altura.

O segundo momento total M_2 , calculado a partir das (1.40) e (1.41), utilizando valor da largura de linha, é a soma das contribuições homonucleares $M_2(\text{homo})$ referêntes às interações entre os núcleos de mesma espécie, tal como Li-Li, e as contribuições heteronucleares $M_2(\text{hetero})$, referêntes às interações entre núcleos de espécies diferentes, tal como Li-H. Afim de discriminar a componente homonuclear para o segundo momento $M_2(\text{Li-Li})$, utiliza-se à técnica de dupla ressonância de desacoplamento heteronuclear, removendo, substancialmente, interações dipolares específicas entre núcleos. Tal remoção se dá com a aplicação de uma segunda rádio-frequência sintonizada na frequência de Larmor do núcleo acoplado. Assim podemos separar as contribuições para a largura de linha devido a cada um dos núcleos dipolares acoplados ao núcleo em estudo.

A princípio, o segundo momento é uma medida da intensidade da interação dipolar; baseado neste fato e levando em conta o caráter de curto alcance da interação dipolar (decaimento da interação com r_{ij}^{-3}), podemos fazer o cálculo das distâncias internucleares r_{ij} , correspondentes aos núcleos dipolares acoplados a partir de cada uma das contribuições isoladas (do segundo momento experimental) dos núcleos vizinhos ao núcleo em estudo; o que é feito utilizando as equações de Van Vleck na condição de rede rígida.

Apêndice AI: Tensores Irredutíveis

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Podemos construir um tensor (seja ele, esférico ou cartesiano) de ordem j a partir de dois tensores de ordens j_1 e j_2 , desde que seja satisfeita a regra do triângulo^[7] $|j_1 + j_2| \geq j \geq |j_1 - j_2|$ e, também que os números quânticos m_i somam-se algebricamente: $m = m_1 + m_2$. Assim um tensor de ordem j é dado por:

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

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

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

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

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

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

onde apenas trocamos os índices para não sobrecarregar a notação.

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

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

sendo os harmônicos esféricos de primeira ordem dados por

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$T_{2,2} = U_1 V_1 \quad (\text{AI.19})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tab. A1.2: Matriz de Rotação de Wigner $D_{m',0}^2(\alpha, \beta, \gamma)$.

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

Referências

- [1] Haeberlem, U.; "High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging"; USA, Academic Press, Inc, 1976.
- [2] Abragam, A.; "Principles of Nuclear Magnetism"; England, Oxford, University Press, 1986.
- [3] Slichter, C.P.; "Principles of Magnetic Resonance"; Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [4] Cohen, M. H.; Reif, F.; *Solid State Physics*; **5**, 322, (1957).
- [5] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F.; "Quantum Mechanics"; USA, John Wiley & Sons, 1977.
- [6] Mehring, M.; "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids"; Germany, Springer-Verlag, 1982.
- [7] Rose, M. E.; "Elementary Theory of Angular Momentum"; USA, John Wiley & Sons, 1957.
- [8] Gernstein, B. C.; Dybowski, C.R.; "Transient Techniques in NMR of Solids"; USA, Academic Press, Inc, 1985.
- [9] Grondona, P.; Olivieri, A. C.; *Concepts in Magnetic Resonance*; **5**, 319, (1993).
- [10] Klinowski, J.; *Progress in NMR Spectroscopy*; **16**, 237, (1984).
- [11] Gil, V.M.S.; Geraldès, C.F.G.C.; "Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicações", Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [12] Freitas, J.C.C.; "Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas"; São Carlos, IFSC-USP, 1994. (Dissertação de Mestrado).

- [13] Bonagamba, T. J.; “Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear”; **São Carlos, IFQSC-USP, 1991. (Tese de Doutorado).**
- [14] Jackson, J. D.; “Classical Electrodynamics”; **USA, John Wiley & Sons, 1967.**
- [15] Van Vleck, J. H., *Phys. Ver.*, **74**, 1168 (1948).
- [16] Andrew, E. R. e Richards, R. E.; *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 537 (1953).
- [17] Reynhardt, E.C. e Lourens, J.A.J.; *J.Chem.Phys.* **80** (1984), 6243.
- [18] Hennel, J. W.; Klinowski, J. “Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance”; **USA, Longman Scientific & Technical, 1993.**
- [19] Grondona, P.; Olivieri, A.C.; *Concepts in Magnetic Resonance*; **5**, 319, (1993).
- [20] Stoll, m. E.; Vaughan, R. W.; Sailant, R. B.; Cole, T.; *J.Chem.Phys.*, **61**, 2896, (1993).
- [21] Tinkham, M.; “Group Theory and Quantum Mechanics”, **USA, McGraw-Hill, 1964.**
- [22] Cook, R.L.; De Lucia, F. C.; *Am. J. Phys.*, **39**, 1433, (1971).
- [23] Mariq, M. M.; Waugh, J. S.; *J. Chem. Phys.*; **70**, 3300, (1979)
- [24] Goldman, M.; “Quantum Description of High Resolution NMR in Liquids”, **England, Oxford University Press, 1988.**
- [25] Rose, M. E.; “Elementary Theory of Angular Momentum”; **USA, John Wiley & Sons, 1957.**
- [26] Brink, D. M.; Satchler, G. R.; “Angular Momentum”; **England, Oxford, University Press, 1975.**
- [27] Carrington, A. e McLachlan, A.D.; “Introduction to Magnetic Resonance”, Cap.3, **Harper and Row, New York, (1967).**

Capítulo 2: Processos de Relaxação de Spins Nucleares

2.1. Introdução

Para descrever o desaparecimento do sinal induzido na bobina define-se dois processos de relaxação que ocorrem com o sistema de spins independentemente: a relaxação transversal e a relaxação longitudinal. Se, por exemplo, o sistema de spins sofrer uma perturbação devido a um pulso de RF, estes dois processos de relaxação serão os responsáveis por atingir-se novamente as condições de equilíbrio do sistema. Tendo-se uma idéia de como o sistema de spins evolui, o sinal de RMN deve ser adquirido de forma conveniente para obter-se os parâmetros desejados em um experimento. Para tanto, utiliza-se seqüências de pulsos de RF específicas.

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

2.2. Relaxação Longitudinal do Sistema de Spins

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

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

Portanto, quando um sistema de spins é colocado sob a influência de um campo magnético $B_0 \hat{z}$, o tempo que esse sistema leva para atingir $1 - 1/e$, ou $\pm 63 \%$, do valor

da sua magnetização de equilíbrio, M_0 , é dado por T_1 , chamado de tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede.

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

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

Figura 2.1: Representação da troca de energia entre o sistema de spins e a rede [17].

Um fator importante que governa essa transferência de energia é o número de entidades da rede que pode receber a energia correta. A rede precisa ter elementos flutuando com a frequência de Larmor no plano transversal aptos a receber o excesso de energia do sistema de spins. Esse acoplamento é descrito pela função densidade espectral^[1] da amostra, $J(\omega)$, dado pelo modelo BPP¹:

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

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

¹ Bloembergen, Purcell e Pound.

Figura 2.2: Função densidade espectral da amostra, J , em função da frequência de ressonância dos núcleos, ω . A figura mostra, em eixos logarítmicos, as curvas para três tempos de correlação distintos sendo que $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ [17].

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

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

Portanto, nesse tempo de correlação específico ocorre o maior número possível de entidades da rede flutuando na frequência Zeeman do sistema de spins. Com essa situação satisfeita obtém-se o mínimo valor para T_1 , posto que a taxa de relaxação

longitudinal, $1/T_1$, é proporcional à função densidade espectral da amostra^[2]. Portanto, se C for uma constante, tem-se:

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

Os valores de T_1 não dependem apenas do valor da densidade espectral para frequência ω_0 , mas também da intensidade do acoplamento entre os spins e a rede. Essa intensidade depende de quão forte os spins interagem com a sua vizinhança, onde essa interação pode ser de origem elétrica ou magnética. As diferentes interações do spin nuclear (itens 1.4-1.6) são as responsáveis por efetuarem os acoplamentos entre esses dois sistemas. Assim, a taxa de relaxação pode ser vista como que constituída de vários termos similares à equação (2.2), sendo que cada um deles representa a contribuição de cada interação que possibilita a comunicação entre os spins e a rede.

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

Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para dois núcleos distintos com spin 1/2 e possibilidades de transição para a relaxação entre esses níveis. A notação $\alpha\beta$ significa $I=1/2$ e $I=-1/2$ para os núcleos a e b , respectivamente. Os termos do alfabeto dipolar responsáveis por cada transição também estão indicados^[17].

Neste caso, os termos A e B são aqueles que apresentam $\Delta m = 0$. Enquanto que A mantém o sistema no mesmo estado, observa-se que B realiza uma troca entre os estados dos spins por conter os operadores I^+ e I^- . Os termos C e D são os responsáveis pelas transições que envolvem $\Delta m = \pm 1$ e os termos E e F por aquelas com $\Delta m = \pm 2$. Todas as seis transições representadas na figura 2.4 são possíveis para efeito da relaxação do sistema de spins, enquanto que, devido à regra de seleção, as transições induzidas pelo

pulso de RF e as responsáveis pelo sinal de RMN se limitam às que apresentam $\Delta m = \pm 1$.

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

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

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

Todas as interações de spin nuclear são compostas de termos similares ao alfabeto dipolar utilizado na equação (1.11). A discussão dos mecanismos de relaxação longitudinal devido aos acoplamentos dipolar magnético homonuclear, quadrupolar elétrico ou devido ao deslocamento químico anisotrópico pode, dessa forma, ser realizada da mesma maneira que foi feita para o acoplamento dipolar magnético heteronuclear.

2.2.1 Medida de T_1 : Inversão-Recuperação

O método mais utilizado para medir T_1 é o da inversão-recuperação que consiste em aplicar a sequência de pulsos $\pi - \tau - \pi/2 - T_R$, Fig 2.5. O pulso π inverte a magnetização $\bar{M}_z$ e, durante o intervalo de tempo τ , evolui segundo o processo de relaxação longitudinal. Como este processo ocorre no eixo perpendicular ao eixo da detecção da bobina, aplica-se um pulso de $\pi/2$ para levar a magnetização para o eixo transversal. Imediatamente após o pulso $\pi/2$, surge o FID cuja amplitude é diretamente proporcional ao valor da magnetização z no instante τ . Variando-se o valor de τ , pode-se obter a evolução temporal da magnetização longitudinal e, conseqüentemente, o valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1 .

Figura 2.5: Medida de T_1 : Inversão Recuperação

A medida de T_1 por inversão-recuperação é feita com a aquisição de uma coleção de sinais de RMN, FID, acumulados com tempos de recuperação τ diferentes. Obtemos uma curva de evolução temporal da magnetização $\bar{M}_z$ em função dos tempos de recuperação τ , do tipo apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Curva de evolução temporal da magnetização $\bar{M}_z$ em função dos tempos de recuperação τ .

2.3. Relaxação Transversal ou Spin –Spin

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

Após a aplicação do pulso de RF, cada núcleo tende a precessionar com uma frequência que, em princípio, deveria ser idêntica a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. No entanto, o campo magnético total na direção z , sentido pelos núcleos em diferentes posições da amostra, depende consideravelmente daquele produzido pelos seus vizinhos. Analogamente ao que foi descrito no item 1.4, os momentos de dipolo dos núcleos mais próximos criam sobre cada núcleo um campo magnético adicional com uma componente B' , que pode ter sinal positivo ou negativo, ao longo do eixo z . Assim, o campo magnético total na direção z fica composto de dois termos: um comum a todos os núcleos e outro, bem menor, que varia para cada núcleo, tornando a frequência de ressonância de cada um ligeiramente diferente e com valor igual a $\omega_R = \gamma(B_0 + B')$.

Se após um pulso $\pi/2$ o vetor magnetização total do sistema estiver, por exemplo, no eixo x' do sistema girante de coordenadas, aos poucos aparecerão vetores magnetização em torno de x' devido àqueles núcleos que precessionam com uma frequência de Larmor $\omega_R \neq \omega_0$, sendo que os núcleos que têm uma frequência de ressonância próxima de ω_0 demoram mais para se defasarem no plano transversal; fig 2.7.

Figura 2.7: O espalhamento dos vetores magnetização no plano transversal. O sistema girante de coordenadas, $x'y'$, está rodando no sentido horário com frequência angular ω_0 [17].

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

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

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

$$M_{xy}(t) = M \cdot e^{-t/T_2} \quad (2.4)$$

Portanto, após um pulso $\pi/2$, com um decaimento exponencial de M_{xy} , o tempo que o sinal proveniente da amostra leva para atingir $1/e$, ou $\pm 37\%$, do seu valor original é dado por T_2 , chamado de tempo de relaxação transversal ou spin-spin.

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

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

2.4. Informações Dinâmicas

A macromolécula polimérica, nos polímeros eletrólitos, tem ocupado um papel muito importante não somente pela capacidade de solvatar os sais, como também agente principal dos vários tipos de movimentos aos quais os íons estão submetidos. Os cátions oriundos destes sais compartilham às várias cadeias através dos átomos de oxigênios num processo de ligações cruzadas e interagem com toda a vizinhança, inclusive com os ânions. A caracterização destes movimentos através de medidas de tempos de relaxação de RMN, podem fornecer muitas informações sobre as interações íon-polímero e íon-íon. Conhecendo parâmetros específicos, tais como tempos de correlação e energia de ativação podemos obter informações sobre a vizinhança do íon, bem como sua dinâmica no sítio molecular.

Nos polímeros condutores iônicos cujos cátions e ânions difundem rapidamente à temperatura acima da T_g , as espécies carregadas possuem momento magnético não nulo; quando eles se difundem, isto é, quando existe um processo de transporte provavelmente assistido pelo movimento da cadeia do polímero, o momento nuclear é

submetido a uma dependência temporal, ou seja, uma flutuação de campo magnético, que causa a relaxação da magnetização nuclear dinamicamente ^[2]. A relaxação nuclear resulta da modulação das interações dipolares pelos movimentos iônicos e moleculares. Para um par de spin $\frac{1}{2}$ em contato com um banho térmico à temperatura T e sob um campo magnético $B = \omega/\gamma$, a taxa de relaxação spin-rede têm a forma da (2.5).

$$\frac{1}{T_1}(\omega, T) = A \cdot J(\omega, T) \quad (2.5)$$

onde A é a medida da interação dipolo-diplo, determinada pela geometria estrutural e do número de núcleos interagindo. O termo $J(\omega, T)$ é a soma das densidades espectrais que dependem da frequência de Larmor e de uma série de parâmetros que caracterizam o movimento. No caso de núcleos quadrupolares, ou seja, núcleos atômicos com spins maiores do que $\frac{1}{2}$, tais como o ^7Li , seus momentos de quadrupolo elétrico irão interagir com o gradiente de campo elétrico, q_{zz} , devido à distribuição de cargas na sua vizinhança. A interação quadrupolar, fonte de intensa relaxação, soma-se ao termo do lado direito da (2.5), um termo quadrupolar proporcional a ν_Q^2 , onde ν_Q é a constante de acoplamento quadrupolar dada em unidades de frequência (Hz), (vide seção 1.6).

A perturbação quadrupolar em RMN^[3] é útil na investigação de movimentos iônicos em meios desordenados porque revela a dinâmica dos íons que estão difundindo e, por sua vez promovendo as flutuações dos gradientes de campo elétrico locais ou dos campos magnéticos dipolares. Os valores médios das interações de spins nucleares determinam propriedades espectroscópicas em RMN enquanto as flutuações dependentes do tempo são responsáveis pelos tempos de relaxação que podem ser medidos. Kubo e Tomita ^[4], definem o tempo de correlação τ_C , como a integral no tempo da função correlação $g(t)$

$$\tau_C = \int g(t) dt \quad (2.6)$$

O tempo de correlação é a medida da duração de uma particular posição ou orientação molecular, ou seja, ele deve ser pensado como um tempo médio de “permanência” para um íon em um particular sítio.^[5] O tempo de relaxação longitudinal, ou tempo de relaxação spin-rede T_1 , é a medida da densidade espectral das flutuações dos campos dipolares, no caso em que $I=1/2$, e dos gradientes de campo elétrico, no caso em que $I>1/2$, na frequência de Larmor.

A função $g(t)$, em muitos casos, assume, um comportamento exponencial levando à forma exponencial, modelo BPP^[6], para a função densidade espectral $J(\omega)$

$$J(\omega) = \frac{\tau_C}{(1 + \omega^2 \tau_C^2)} \quad (2.7)$$

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

$$\tau_C = \tau_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (2.8)$$

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

Em 1948, Bloembergen, Pound e Purcell, estabeleceram um modelo de relaxação para líquidos viscosos, conhecido como modelo BPP.^[7]

Neste modelo, os núcleos atômicos estão submetidos a campos magnéticos dos núcleos vizinhos e dos locais, provenientes, respectivamente, dos momentos magnéticos dos núcleos vizinhos e dos gradientes de campo elétrico no interior da amostra. Estes campos locais flutuam devido ao movimento relativo entre o núcleo em observação e a rede. No caso dos polímeros, estes movimentos estão associados ao movimento da própria cadeia polimérica ou ao processo de difusão de portadores de cargas. São exatamente estes campos locais que irão definir os processos de relaxação longitudinal. Estas variações de campo causam transições de spins proporcionando a relaxação spin-rede e também causam a promediação nas interações responsáveis pela largura de linha (“motional narrowing” – associado à T_g). Para núcleos com spin $1/2$ e, portanto com momento de quadrupolo igual a zero, a interação quadrupolar não contribui para a largura de linha de RMN. Neste caso, somente as interações magnéticas contribuem sendo a interação dipolo-dipolo dominante (na ausência de impurezas paramagnética). À baixa temperatura, onde a frequência de flutuação é baixa, a largura de linha de RMN, $\Delta\omega$, é igual ao seu valor em rede rígida, $\Delta\omega_{RG}$. A largura de linha em rede rígida é dada pelo segundo momento, Van Vleck^[8], da linha de ressonância. Quando o período de oscilação, τ , torna-se comparável, mas ainda menor, ao tempo de relaxação transversal, $T_2 \equiv 1/\Delta\omega_{RG}$, os campos locais vistos pelo núcleo começam a flutuar mais rapidamente, com um período mais curto que T_2 . Deste modo, o campo local visto por

cada núcleo atômico começa a sofrer um processo de promediação, que resulta no estreitamento de linha de RMN (*motional narrowing*), tornando $\Delta\omega \approx (\Delta\omega_{RG})^2 \tau$.

Assim, em ambos regimes, como indica a (2.9) e (2.10), temos

$$\Delta\omega \approx \Delta\omega_{RG} \text{ para } 1/\tau \ll \Delta\omega_{RG} \quad (2.9)$$

$$\Delta\omega \approx (\Delta\omega_{RG})^2 \tau \text{ para } 1/\tau \gg \Delta\omega_{RG} \quad (2.10)$$

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

$$1/\tau = (1/\tau_0) \exp(-E_a/k_B T) \quad (2.11)$$

onde o fator pré-exponencial $1/\tau_0$ é tipicamente da ordem de 10^{12} a 10^{13} s^{-1} , e E_a é a energia de ativação. Portanto, a partir de uma medida de largura de linha em função da temperatura, as frequências $1/\tau$ e $1/\tau_0$, bem como a energia de ativação E_a podem ser obtidas. As taxas de relaxação de RMN que podem ser utilizadas para determinar os períodos de flutuações dos campos locais em polímeros condutores, são a taxa de relaxação spin-rede, $1/T_1$, e a taxa de relaxação spin-spin, $1/T_2$. Suas formas funcionais dependem da natureza do processo de relaxação dominante. Em geral, as interações magnéticas mais relevantes em polímeros iônicos são as interações dipolares heteronucleares (Li-H), as homonucleares (Li-Li) e as interações quadrupolares que incluem acoplamentos dos momentos de quadrupolo nuclear com flutuações de gradientes de campos elétricos. Tratando a interação dipolo-dipolo como uma perturbação nos níveis Zeeman, as expressões gerais para cada uma das taxas de relaxação, podem ser escritas em termos da função densidade espectral $J(\omega)$, tal como na (2.12) e (2.13).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)] \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)] \quad (2.13)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo e I é o spin nuclear. Notamos que a expressão de $1/T_2$ contém $1/T_1$ na (2.13); $\omega_0 = \gamma B_0$ é a frequência de precessão de Larmor no campo magnético externo, B_0 . $J^{(q)}(\omega)$ é a transformada de Fourier da função de correlação, $g(t)$ da parte da interação dipolar que causa uma mudança q no número

quântico de spin. O modelo BPP assume que a função de correlação dos spins nucleares, $g(t)$, decai exponencialmente com o tempo

$$g(t) \propto \exp(-t / \tau_C) \quad (2.14)$$

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

$$J(\omega, \tau_C) = \frac{\tau_C}{1 + (\omega \tau_C)^2} \quad (2.15)$$

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

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{\tau_C}{1 + (\omega_0 \tau_C)^2} + \frac{4\tau_C}{1 + (2\omega_0 \tau_C)^2} \right] \quad (2.16)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left[\frac{3}{2} \tau_C + \frac{5}{2} \cdot \frac{\tau_C}{1 + (\omega_0 \tau_C)^2} + \frac{\tau_C}{1 + (2\omega_0 \tau_C)^2} \right] \quad (2.17)$$

A figura 2.8, mostra o comportamento das taxas de relaxação spin-rede, $1/T_1$, e spin-spin $1/T_2$ em função da temperatura.

Figura 2.8: Taxas de relaxação nuclear em função da temperatura para o modelo BPP.

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

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = 5\tau_C \cdot \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \text{ para } \omega_0 \tau_C \ll 1 \quad (2.18)$$

Enquanto que para baixas temperaturas, a taxa de relaxação spin-rede agora depende da frequência ω_0 , pode ser escrita como na eq.

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{\omega_0^2 \tau_C} \text{ para } \omega_0 \tau_C \gg 1 \quad (2.19)$$

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

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

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

Através do modelo BPP, pode-se encontrar algumas expressões semelhantes que descrevem o valor do tempo de correlação, τ , relacionado com o processo de estreitamento da linha de ressonância para cada temperatura em torno da temperatura onde ocorre a transição:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\nu(T) - \nu_r}{\frac{\pi}{2} \operatorname{tg} \left[\left(\frac{\nu(T) - \nu_r}{\nu_{RR} - \nu_r} \right)^2 \right]} \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\nu(T)}{\operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2} \frac{\nu(T)^2 - \nu_r^2}{\nu_{RR}^2 - \nu_r^2} \right]} \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\nu(T)}{\operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\nu(T)}{\nu_{RR}} \right)^2 \right]} \quad (2.22)$$

onde ν_{RR} e ν_r correspondem as larguras de linha em rede rígida - temperaturas altas - e residuais - após o processo de estreitamento da linha - respectivamente. As equações acima podem ser encontradas em artigos especializados^[10-12].

Sendo este um processo termicamente ativado, considera-se uma dependência do tipo Arrhenius de τ com a temperatura, como descrito pela equação (2.23). Obtém-se, assim, a energia de ativação necessária para que o processo de estreitamento da linha de ressonância, associado com o "motional narrowing" ou com mudanças estruturais na amostra.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (2.23)$$

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

$$D = \frac{a^2}{2d\tau} \quad (2.24)$$

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

2.5. Referências

[1] Gil, V. M. S.; Geraldês, C. F. G. C.: Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações; **Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa (1987).**

[2] Carrington, A.; McLachlan, A. D.: Introduction to Magnetic Resonance; **Harper & Row; New York (1967).**

[3] Donoso, J.P., Bonagamba, T.J., Panepucci, H., Oliveira, L.N., Gorecki, W., Berthier, C., Armand, M.; *J. Chem. Phys.*, **98**, (12), (1993)

[4] Slichter, C. P.; "*Principles of Magnetic Resonance*"; **Germany, Springer-Verlag, 1990.**

[5] Kubo, R.; Tomita, K.; *J. Phys. Soc. Jpn*, **9**, 888, (1954).

[6] Chung, S.H., Jeffrey, K.R., Stevens, J.R., *Phys. Rev. B*, **51**, 5, (1995)

[7] Bloembergen, N., Purcell, E.M., Pound, R.V.; *Phys. Rev.*, **73**, 679, (1948)

- [8] Armand, M., *Angew. Chim. Adv. Mater.* (1990)
- [9] Van Vleck, *J.H.Phys.Rev*, **74**, 1168, (1948)
- [10] Wang, G.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Pasquali, M.; Pistoia, G.: Comparison of Li^+ Transport in $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ by ^7Li NMR Investigations; **J. Phys. Chem. Solids** **54**, 7 (1993) 851-855.
- [11] Berger, S.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Chowdari, B.: ^{67}Li and ^{19}F NMR Studies of $x\text{LiF}(1-x)\text{LiPO}_3$ Glasses; **Solid State Ionics** **86-88** (1996) 475-479.
- [12] Cocciantelli, J.; Suh, K.; Sénégas, J.; Doumerc, J.; Pouchard, M.: ^7Li NMR of Electrochemically Inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$; **J. Phys. Chem. Solids** **53**, 1 (1992) 857-859.
- [13] Stejskal E.O. and Memory, J.D.; *"High Resolution NMR in the Solid State"*, New York, Oxford, Oxford University Press, 1994.
- [14] Abragam, A.; *"Principles of Nuclear Magnetism"*; England, Oxford, University Press, 1986.
- [15] Dybowski, C. and Lichter, R.L.; *"NMR Spectroscopy Techniques"*, New York and Basel, 1985, chapter 1 and 2.
- [16] Bonagamba, T. J.; "Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear"; São Carlos, IFQSC-USP, 1991. (Tese de Doutorado).
- [17] Guedes, F.B.; Estudos dos Compostos Intercalados Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, dissertação de mestrado, FFI-IFSC-USP (1997).
- [18] 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", São Carlos, IFSC-USP, 1997. (Tese de Doutorado).

Capítulo 3 : Materiais

3.1. Introdução

Os eletrólitos poliméricos, definem-se como condutores iônicos sólidos, formados pela dissolução de sais em um polímero de peso molecular adequado^[1]. Nestes complexos, a própria macromolécula atua como um solvente para o sal, que fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, dando origem à condutividade iônica. Presume-se que a difusão das espécies carregadas, envolva um processo onde os cátions precisam superar uma barreira de potencial $V(t)$, moduladas pelos movimentos de segmentos das cadeias poliméricas.

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

O Poli(Óxido Etileno), POE, assim como o Póli(Óxido Propileno), PPO, foram reconhecidos desde o início como sistemas macromoleculares capazes de dissolver sais^[2, 6, 7].

Os primeiros trabalhos sobre Eletrólitos Polímeros criaram grande entusiasmo e permitiram que novos materiais pudessem ser desenvolvidos a partir dos estudos sobre o POE e o PPO convencional, que apresentam condutividade bem modesta. A condutividade total destes novos materiais tem sido uma das maiores obsessões dos pesquisadores desta área e tem sido refocalizada principalmente sobre os novos arranjos macromoleculares hospedeiros e no estudo de novos solutos (ou combinações destes); estes dois objetivos, uma vez combinados, pode resultar em materiais de grande desempenho.

Todos os complexos formados entre sais e polímeros solvatantes exibem um grau de condutividade iônica como é mostrado na figura 3.1. Na temperatura ambiente, os valores são usualmente, ao menos, duas ordens mais baixa do que aqueles encontrados em soluções orgânicas, mas na faixa de temperatura de 80 à 120 °C, os polímeros alcançam condutividades da ordem de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, a qual são somente devida a condução iônica, sem qualquer contribuição dos elétrons.

Figura 3. 1: Faixa de valores de condutividade versus temperatura em coordenadas de Arrhenius para os Eletrólitos Polímeros.

Os polímeros em geral podem ser totalmente amorfos ou semicristalinos, dependendo da regularidade da cadeia; movimentos segmentares desordenados da cadeia, tomam lugar acima da temperatura de transição vítrea T_g , enquanto que a fase cristalina funde na temperatura de fusão.

A principal restrição para os polímeros eletrólitos é que sua condutividade está vinculada ao domínio amorfo do polímero, que se situa em uma temperatura bem acima da T_g , de modo que o movimento iônico está estritamente correlacionado com o movimento segmentar da cadeia do polímero. As propriedades mecânicas (como modulo de dureza), as quais refletem a dinâmica da cadeia a nível macroscópico, estão ligadas aos resultados obtidos por meio da condutividade^[8]. Na figura 3.2, esta esquematizado os diferentes mecanismos envolvido nos transportes de carga iônicas.

Figura 3. 2: Modelos esquemáticos para os mecanismo de condução a) nos líquidos; b) nos polímeros; c) nos sólidos cristalinos.

Nos líquidos, figura 3.2a, apesar da reorientação do solvente ser necessária para ajudar nos processos de difusão e migração, as entidades que devem ser levadas em conta são os íons solvatados. Para esta situação, a carga móvel é envolvida pelo solvente, que acompanha a carga móvel, e qualquer transferência através da interface do eletrólito (deposição de metal, intercalação, líquidos imiscíveis), provoca a perda do ligante. Contrariamente, em sólidos verdadeiros tais como a alumina- β , AgI ou vidros, os íons residem em poços de potenciais e precisam de uma grande quantidade de energia de ativação, para superar a barreira de energia (figura 3.2c). Tais movimentos correspondem ao deslocamento de íons sem o envoltório, uma vez que todos os outros elementos da rede não participam deste deslocamento e estão estritamente imóveis.

Após o processo de solvatação dos sais pelo polímero, os cátions ficam ligados aos sítios correspondentes aos átomos de oxigênios; como temos várias cadeias, cada cátion é compartilhado por várias cadeias ao mesmo tempo; deste modo, indiretamente, estas cadeias ficam ligadas entre si fracamente. Para polímeros de alto peso molecular, este entrelaçamento de cadeias, devido à presença dos cátions, provoca um espécie de “crosslink” entre as cadeias, que então forma uma rede tridimensional simples.

O movimento segmentar das cadeias, é estabelecido acima da T_g (fase elastomérica ou borrachosa) e é formalmente comparável ao estado líquido. Nestes processos, os mecanismos de condutividade ocorrem através de um processo onde os cátions superam a barreira de potencial e saltam de um sítio nuclear para outro, em um processo de dessolvatação-solvatação ao longo da cadeia polimérica, como mostrado na figura 3.2b. A esfera de coordenação do cátion compreende o ânion (ou pares cátion e ânion) e os outros elementos da cadeia. Quando o movimento segmentar da cadeia permite a substituição do sítio do ânion para um ligante adicional talvez um outro cátions ou ânion; os pares carregados são separados e movem em direções opostas.

No caso dos polímeros, este processo de solvatação-dessolvatação ao longo da cadeia, corresponde ao modelo de “solvente imóvel”, um novo conceito em eletroquímica do estado sólido. Neste novo modelo, o movimento é semelhante ao formato de uma “minhoca”. Em geral, a transição do mecanismo de condução do líquido para aquele do polímero é observado na faixa peso de molecular (M_w) de 10^3 à 10^4 , no começo do entrelaçamento da cadeias^[9], quando o peso do solvente aumenta.

A necessidade de que polímero hospedeiro esteja acima da temperatura de transição vítrea, implica na ocorrência de ligações flexíveis e de interações intercadeia fracas.

Assim, para compostos orgânicos, tipo os alcoóis e ácidos entre outros, que tendem a aumentar o valor da temperatura de transição vítrea, T_g , o campo de aplicações torna-se muito restrito. Seguindo este critério, os melhores resultados, em termos de polaridade tem sido encontrados com os polieter's ou amins do tipo definido na figura 3.3, como por exemplo o POE que apresenta uma constante dielétrica $\epsilon \approx 5$, o que permite a solvatação da maioria de pares de íons, permitindo muitas vezes concentrações de sais extremamente altas (maiores do que 3 moles/litro) quando comparada com outras soluções orgânicas.

Figura 3. 3: Arranjo helicoidal do poli(óxido etileno) no complexo cristalino $(POE)_3NaI$. Ref 10

Existe de fato indicações de que os sais solvatados agregam-se em dímeros ou trímeros, como mostra a figura 3.4, dessa forma agindo como “crosslink” temporário para as cadeias poliméricas^[11-12]; este tipo de associação tem sido prevista para líquidos de igual permissividade.^[13]

Figura 3. 4: Modelo para “clusters” iônicos para complexos sal-polímero solvatados.

Uma maneira melhor de entender a correlação total entre movimento segmentar do arranjo macromolecular e o movimento iônico pode ser através das leis que governam a variação entre a condutividade versus temperatura, para sistemas completamente amorfos^[14-17].

Além da fase amorfa, em geral alguns polímeros apresentam uma fase cristalina, que está ligada à simetria da cadeia. Isto é o caso, por exemplo, do POE, que é o hospedeiro

mais simples e acessível que se conhece, que é aproximadamente 85% cristalino na temperatura ambiente e funde em torno de aproximadamente 338K (65 °C), enquanto que a T_g da fase amorfa está em torno de $\approx 223\text{K}$ (-50 °C). A estrutura do POE, como é mostrada na figura 3.5 e baseada em dados de difração de raio-x, foi proposta por Tadokoro et al.^[19]. A estrutura normal apresenta sete unidades de óxido etileno com duas voltas com um período de 1.93nm, como pode ser mostrado na figura 3.5. A hélice do POE tem uma estrutura mais aberta do que a estrutura do polioximetileno (POM).

Figura 3.5: Modelos esquemáticos de a) Poli(óxido metileno) e b) Poli (óxido etileno), ref. 19.

A estrutura do POE tem o aspecto de uma hélice; uma análise mais detalhada mostrou que existe uma considerável distorção na simetria da hélice,^[20] como resultado da influência das forças intermoleculares. Esta distorção e a habilidade do polímero se orientar quando deformado^[21], explicam o alto grau de flexibilidade das cadeias do POE. Tem sido observado por estudos de Infravermelho e Raman^[22-24], que o POE, pode apresentar as conformações de rotação interna *trans* ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), *gauche* ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) e *trans* ($-\text{CH}_2-\text{O}-$).

No estado amorfo e fundido, a conformação é mais desordenada, com grande predominância de uma sequência *trans*. Abaixo do ponto de fusão, para os POE de alto peso molecular existe uma mistura de fases amorfa e cristalina. Numerosos estudos da cinética e mecanismo de cristalização tem mostrado que os estados amorfos e fundidos são dependentes do peso molecular, da história térmica e de muitos outros fatores.^[25]

O processo de polimerização do poli(óxido etileno) é afetado por dois processos distintamente diferentes. O primeiro, conhecido como oxialquilação; deste processo os produtos são líquidos viscosos ou sólidos oleosos (tipo cêra) com peso molecular em torno de 10^4 . Estes polímeros de baixos pesos moleculares e com grupos OH's terminais são conhecidos como poli(etileno glicol). No segundo processo, a reação de polimerização envolve uma rápida polimerização do oxi(etileno) para polímeros de alto peso molecular (da ordem de 10^5 - 10^6). Os POE utilizado comercialmente, em particular a resina de "Polyox" de peso molecular 4×10^6 , é o material sobre o qual uma vasta maioria de estudos de polímero eletrólito tem sido feita. Na temperatura ambiente a condutividade deste material está em torno de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. Esta condutividade relativamente alta, pode ser devida à presença de impurezas, particularmente Ca^{2+} e Mg^{2+} , resíduos da catálise, os quais dificultam certamente as medidas dos polímeros eletrólitos em concentrações de sal mais baixas. Geralmente, em polímeros contendo pontes de oxigênios nas cadeias principais, tais como o POE e outros poli éter, são susceptíveis à degradação oxidativa. Formação de hidro-peróxido é acelerada pela presença de agentes oxidantes, ácidos fortes, íons metálicos polivalentes tais como Fe^{+3} e Cr^{+3} e radiação ultravioleta.^[25-26] Geralmente, agentes anti-oxidantes presentes nos POE's preparados comercialmente costumam retardar, mas não evitam a oxidação por um tempo muito longo. Outros tipos de impurezas que podem existir é o dióxido de silício amorfo, que é adicionado para ajudar o fluxo de polímero polvilhado durante a sua produção, e frações de PEG de baixo peso molecular surgido da inomogeneidade do peso molecular.

O ponto de fusão do POE é dependente do peso molecular médio e da distribuição de peso molecular da amostra. Os valores variam de 60°C para o peso molecular 4×10^3 até 66°C para peso molecular da ordem de 10^5 . Em geral, o ponto de fusão aumenta para pesos moleculares acima de 4×10^3 , caindo novamente para 65°C .^[25] O ponto de fusão termodinâmico de um cristal perfeito de dimensão infinita tem sido calculado como sendo 76°C .^[27]

A relação entre temperatura de transição vítrea (T_g) e peso molecular mostra um aumento na T_g para um valor máximo de -17°C para peso molecular 6×10^3 .^[28-29] Este máximo pode ser explicado em termos da porcentagem de material cristalino presente no POE, que é mais alto para o peso molecular 6×10^3 . Neste ponto, os entrelaçamento das cadeias conduz à um grau mais baixo de cristalinidade. Os dados de T_g para polímeros de pesos moleculares mais baixos se comparam às relações densidade e peso molecular,

quando o polímero está no estado amorfo.^[28] Para as amostras com pesos moleculares mais alto, o valor da T_g tem sido determinado entre -65 e -60 °C.

O POE exibe compatibilidade com uma ampla faixa de plasticizantes, compostos de baixo peso molecular, e outros materiais poliméricos.^[30] Na temperatura ambiente, o POE é completamente miscível em água em todas as proporções. A quantidade de fase aquosa, presente no material contém menos do que 1% do peso do polímero, o qual tem característica e propriedades reológicas úteis. O POE também é solúvel na temperatura ambiente em um número comum de solventes orgânicos, tais como acetonitrila, diclorometano, tetracloreto de carbono, tetrahidrofurano e benzeno.

Em relação ao POE, também tem sido observado que além da simetria, a regularidade da sua cadeia polimérica favorece à formação de pelo menos um complexo estequiométrico cristalino, isto tipicamente acontece para o $(\text{POE})_3\text{NaI}$ ($T_f \approx 180$ °C) e também para o $(\text{POE})_3\text{LiClO}_4$ e $(\text{POE})_6\text{LiClO}_4$ ($T_f \approx 60$ °C)

Os eletrólitos poliméricos sólidos produzidos a partir de Poli(Óxido Propileno), PPO, e sais de metais alcalinos têm recebido considerável atenção, devido à sua natureza amorfa. Nos primeiros estudos em complexos de PPO, realizados por Moacanin e Cuddihy em 1966, foram feitas medidas de viscosidade nos complexos de PPO: LiClO_4 .

Fenton et al, em 1979, estudaram o comportamento da temperatura de transição vítrea em complexos de $\text{PPO}:\text{ZnCl}_2$ ^[3]. Em 1986, Fontanella et al ^[31] determinaram a temperatura de transição vítrea, T_g , por calorimetria diferencial, e medidas de condutividade e relaxação elétrica em complexos de PPO com sais de lítio. Para estes autores, o mecanismo que controla a condutividade iônica são os movimentos segmentários da cadeia polimérica, analogamente ao que ocorre nos complexos de POE.

Na última década, os estudos nestes complexos se concentraram no problema da interação íon-polímero e íon-íon. A razão para isso, é que um dos fatores que controla a condutividade iônica nestes sistemas é a presença de associações iônicas. A formação de pares iônicos neutros ou de agregados, diminui o número de portadores de carga, enquanto que a formação de espécies associadas carregadas, podem afetar a condutividade iônica pela mudança na mobilidade dos portadores de carga. Estes estudos, são realizados com espectroscopia de infravermelho e Raman, monitorando-se o grau de dissociação iônica, através da observação de um modo de vibração determinado do ânion ^[32-35]. Uma revisão destes trabalhos e suas conclusões pode ser encontrada nos artigos de S. Schantz ^[35] e R. French ^[36].

Os complexos de PPO e sais alcalinos também têm sido estudados por RMN, ainda que não de uma forma tão intensa, como foram os complexos de POE. Os primeiros trabalhos estiveram concentrados em complexos de PPO com sais de sódio ^[37-39]. Porém, a forte interação quadrupolar apresentada pelo núcleo ²³Na nestes complexos, tornou muito difícil uma análise dos resultados, tanto na largura de linha como da relaxação spin-rede em função da temperatura ^[39]. Os primeiros estudos de RMN, no núcleo de ⁷Li em complexos de PPO e sais de lítio, foram realizados por Brown e col., publicado em 1994 ^[40], e pelo grupo do professor Tito José Bonagamba no ano seguinte ^[41]. Nestes dois trabalhos, foi observado o fenômeno de “motional narrowing” da largura de linha contra temperatura e a dependência térmica da taxa de relaxação nuclear. Em particular, o estudo forneceu uma contribuição importante para a compreensão dos mecanismos de condução e relaxação.

S. G. Greenbaum e col. ^[37], em seu trabalho de ²³Na em complexos de PPO:NaX (X = CF₃SO₃, ClO₄, I, SCN), observaram que os deslocamentos químicos (“chemical shifts”) da linha de ressonância do sódio, dependiam tanto do ânion como da temperatura. Estes resultados foram interpretados como uma influência da interação Na⁺ - ânion no transporte iônico, assim como o número de portadores disponíveis. Neste mesmo trabalho S. G. Greenbaum e col., também mediram o comportamento da largura de linha do ²³Na em função da temperatura, e observaram um processo de “motional narrowing” em torno da T_g devido aos íons Na⁺ móveis. A largura de linha atingia um valor mínimo a T = T_g + 50, mostrando um forte alargamento acima desta temperatura. Este último comportamento, porém, não foi observado posteriormente no complexo PPO₈NaB(C₆H₅)₄ ^[39].

De uma forma geral, como o PPO tem um átomo de carbono assimétrico, ele pode existir na forma isotáctica, onde os sucessivos centros assimétricos podem ter a mesma configuração ou na forma atáctica onde as configurações são aleatórias. Dependendo das condições de polimerização, a catálise pode agir de uma maneira altamente seletiva na ordenação da configuração ao longo da cadeia ^[42-43].

A estrutura cristalina dos PPO's isotacticos foi obtida por Natta, Stanley e Litt ^[44]. Nesta estrutura as cadeias tem sido encontradas formando uma conformação em zig-zag curvando-se na forma de um “S” na direção do eixo a. Presume-se que esta distorção seja causada pela proximidade de um grupo metil a um grupo CH₂ da unidade de propileno vizinha da cadeia. Devida à esta distorção, a estrutura zig-zag planar deverá sofrer considerável tensão. Os grupos metil estão a 0.40 nm dos oxigênios e à 0.45 nm dos grupos

metilenos da cadeia vizinha. Uma célula unitária ortorrômbica como é mostrada na figura 3.7, tem dimensões: $a = 1.040 \text{ nm}$, $b = 0.464 \text{ nm}$ e $c = 0.692 \text{ nm}$.

A existência de grupos polares nos polímeros é um fato comum, desta forma é esperado que eles se comportem como solventes altamente polares e dissolvam sais para formar complexos polímero-íon muito estáveis.

Figura 3. 6: Tipos de arquiteturas de polímeros: Linear (POE) e Comb (PPO)

Devido ao impedimento estérico do grupo CH_3 , o poli(óxido propileno) (PPO), de estrutura “comb”, figura 3.6, formam sistemas íon-polímeros menos estáveis do que o poli(óxido etileno), (POE), de estrutura linear^[45], que têm a capacidade de solvatar uma grande quantidade de sais, incluindo metais alcalinos, alcalinos terra-raras, lantanídeos, e metais de transição. O complexo polimérico produzido a partir do PPO, têm a forma PPO_n ($\text{M}^+ \text{X}^-$), onde MX denota o sal de metal alcalino e n a fração de unidades de monômeros por cátion, $[\text{O}]/[\text{Li}]$.

Figura 3. 7: Estrutura de cadeia do PPO e seus arranjos no interior da célula unitária ^[44].

A interpretação da condutividade elétrica de polímeros eletrólitos tem sido dificultada devido ao fato que muito dos sistemas estudados compreendem mais de uma fase. As composições e distribuição de fases particulares são altamente dependentes de fatores tais como métodos de preparação, impurezas, e história térmica. Berthier et al ^[41-42] tem usado técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para determinar se um núcleo pertence a uma fase cristalina ou elastomérica, o que é feito baseado no tempo de decaimento da função de magnetização nuclear transversal. Desses estudos, uma importante conclusão que surge é a de que acima do ponto de fusão do POE puro, um equilíbrio deve ser descrito entre a fase cristalina e uma fase amorfa mais diluída, que é responsável pela condutividade iônica. À medida que a temperatura é aumentada, a fase cristalina dissolve progressivamente na fase amorfa, dessa forma aumentando a concentração de portadores de carga. Simultaneamente, assim, a dinâmica de polímero é significativamente afetada pela redução na quantidade de material cristalino e um aumento na densidade de ligações cruzadas transiente é ocasionada pelo aumento na concentração de sal na fase amorfa condutora. O tamanho e a distribuição espacial da fase cristalina não condutora tem um profundo efeito sobre a condutividade, uma vez que ela afeta o caminho iônico. Na prática, é extremamente difícil preparar amostras diretamente comparável de polímeros eletrólitos, a menos que eles sejam completamente amorfos.

A mobilidade iônica está intimamente correlacionada aos modos de relaxação do polímero hospedeiro. Isto pode ser observado com o aumento na T_g do sistema polimérico a medida que a concentração de sal é aumentada. Esta redução no movimento segmentar é usualmente interpretado como sendo resultado dos efeitos de um aumento nas coordenações intra e intermolecular entre os sítios que fazem a coordenação da mesma ou de diferentes cadeias poliméricas causadas pelo íons, que agem como sendo responsáveis pelas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

A cristalização dos complexos de POE, assim como à limitação de solvatação do PPO, tem certamente complicado o entendimento dos polímeros eletrólitos, e os tem tornado desvantajosos para aplicações em temperatura ambiente e para alguns sais, uma vez que nesta região de temperatura a única fase condutiva do POE é representada por 15% de fase amorfa que é totalmente impregnada de “clusters” de sais; enquanto que para o PPO, o problema está relacionado com as dificuldades que este polímero apresenta para solvatar certos sais.

3.2. Síntese dos Eletrólitos Poliméricos

Os polímeros eletrólitos foram preparados usando PPO de alto peso molecular e sais de lítio de qualidade comercial. Inicialmente uma certa quantidade de polímero e sal é pesada e dissolvida em acetonitrila destilada, para uma certa razão O:Li. A seguir, esta solução é colocada em uma placa de petri e colocada na estufa, para que o solvente possa evaporar; geralmente a temperatura da estufa fica em torno de 60 °C e este processo perdura por 12 horas. Uma vez que todo o solvente evaporou, a amostra fica aderida à superfície da placa de petri e em geral o filme obtido, tem o aspecto de um "chiclete". Para os experimentos de RMN, estes filmes são cortados e colocados em tubos de vidro de 4mm de diâmetro, selado a vácuo, para posterior análise. O selagem do tubo de vidro é feita para evitar processos de evaporação durante os experimentos com variação de temperatura, uma vez que em altas temperaturas os polímeros eletrólitos passam à forma líquida, chegando muitas vezes a borbulhar dentro do vidro.

3.3. Pesquisas de novos materiais

Para superar tal limitação os pesquisadores tem buscado novos materiais e duas estratégias tem sido usadas: 1) modificação do polímero, para reduzir a cristalinidade do hospedeiro macromolecular inicial. Esta mudança pode consistir da criação de segmentos que ficam pendurados ao POE e produção de blocos de polímeros, os copolímeros, que são formações poliméricas com cadeia compostas de monômeros diferentes ou a criação de ligações cruzadas na rede; estes métodos introduz desordem no sistema, que por sua vez conduz a um material amorfo. O exemplo mais publicado é o do “*polyphosphazene*” do tipo “comb” com esqueleto – P = N -.^[30] Uma outra maneira de aumentar a mobilidade das cadeias consiste em projetar e sintetizar novos sais que possam diminuir o ponto de fusão do eutético. Isto é feito com cargas deslocalizadas cujas flexibilidade ajudam o movimento segmentar da cadeia. O melhor exemplo destes estudos é o $(CF_3SO_2)_2N^-$. Aqui, a ligação S-N-S envolve orbitais “d- π ” que são similares às ligações altamente flexíveis dos Si-O-Si, encontradas para os siloxanos. Além disso, sais do tipo $Li(CF_3SO_2)_2N$ possuem melhores condutividades em qualquer temperatura do que outras fontes de íons ($LiClO_4$,

LiCF_3SO_3).^[46] Um outro exemplo destes novos materiais, são as Ormolitas, que são compostos que compreendem um esqueleto rígido de sílica e um grupo orgânico do tipo amina (NH_2) ou polieters (tipo PEG, POE e PPO), que são geralmente mais flexíveis ^[47].

3.3.1. Copolímeros

A primeira solução para contornar os problema da cristalinidade encontrada no POE, tem sido a produção de copolímeros e blendas poliméricas, que constituem uma nova classe de materiais que tem crescido rapidamente nos últimos anos, em virtude do conjunto de propriedades que reflete uma combinação desejável de características termoplástica e elastoméricas dos componentes de homopolímero. O aproveitamento do material colocado na extremidade freqüentemente é ditado pela natureza e extensão da separação da micro ou macro fase no compósito. O entendimento de tal heterogeneidade é de grande importância para a completa exploração das propriedades do sistema.

Muitos estudos na literatura iluminam o papel dos resultados de RMN, fornecendo informações à nível molecular ^[49-50]. Exemplos selecionados são usados para ilustrar os desenvolvimentos essenciais. Isto inclui os copolímeros de bloco e aleatórios ^[51-52], figura 3.8, sistemas de poliuretanos com segmentos duros e moles ^[53-56] e blendas poliméricas compatíveis ^[56-59]

Figura 3.8: Geralmente os copolímeros lineares podem estar na forma de blocos ou aleatória.

Morfologicamente, os blocos de copolímeros constituem um sistema no qual os componentes formam domínios de tamanho e geometria regular em uma matriz polimérica, como tal, exibe um heterogeneidade grosseira. Em essência, os domínios assumem um papel de lubrificantes ou de ligações cruzadas multiplas para cada domínio, que é o ponto terminal de várias milhares de cadeia de elástomeros. As evidências

experimentais indicam que as interfaces dos domínios são claramente definidas, dessa forma, direcionando a presença de apreciável quantidade de material interfacial.

Um exemplo de aplicação de copolímero está relacionada com a família do Poli(Óxido Etileno). Apesar desta família ter ocupado um lugar de grande relevância, havíamos visto anteriormente que ela apresenta algumas limitações: sua alta temperatura de transição para a fase amorfa ($\approx 68^{\circ}\text{C}$), e sua alta tendência a cristalizar-se, que faz com a sua condutividade iônica seja baixa e a leve a ter propriedades mecânicas muito pobres^[60-62]. Para obter melhores propriedades na temperatura ambiente, o POE pode ser modificado para ter uma maior proporção de fase amorfa^[63]. Estas modificações estruturais podem ser obtidas usando monômeros substituintes, de modo que produz-se outro polímero, um copolímero ou terpolímero. Temos neste caso, um copolímero de POE com epiclodrina, poli(epicloridrina-co-óxido etileno) (PEPI-POE)^[64-65]; este copolímero tem a capacidade para combinar vários cátions de sais para formar uma solução sólida homogênea. Geralmente, este copolímero tem uma boa condutividade à temperatura ambiente. Sua temperatura de transição vítrea está em torno de -40°C , é amorfo na temperatura ambiente e tem uma estabilidade térmica muito boa. Por esta razão, uma boa condutividade é esperada quando sais inorgânicos são dissolvidos na matriz do PEPI-POE. O PEPI-POE elastomérico mostra características muito interessantes tais como alta elasticidade à baixas temperaturas e boa resistência a solventes permitindo trabalhar numa faixa de temperatura bem ampla (-40 à 150°C).

3.3.2. Plasticizantes (“Filler”)

Outro método para se aumentar a condutividade e as propriedades mecânicas dos eletrólitos sólidos é feita adicionando aditivos orgânicos e inorgânicos solúveis para aumentar o movimento segmentar das matrizes poliméricas e o transporte de íons no eletrólito sólido^[65-67].

Tal técnica é conhecida pela ciência dos polímeros como plasticizantes, que agem como um lubrificantes entre as cadeias^[68-71].

Quando os plasticizantes, tais como o preto de fumo (*black carbon*), são adicionados aos elastômeros, um considerável aumento nas propriedades mecânicas são conseguidos no material hospedeiro^[72-74]. A intensidade para as quais as propriedades dos compósitos são aumentadas dependem de fatores tais como o tipo de preto de fumo usado e o método de

incorporação dos plasticizantes. Considerável esforço tem sido devotado aos estudos de compósitos heterogêneos e muitas idéias interessantes tem surgido das medidas de RMN [74-87]. A maioria das informações detalhadas tem sido obtidas de medidas de largura de linha, as quais são mais sensíveis às interações preto de fumo e borracha.

3.3.3. Soluto

A existência de grupo polares é um fato comum, dessa forma pode ser esperado que estes grupos se comportem como solventes de alto peso molecular e dissolva sais para formar complexos de sal-polímero mais estáveis^[88].

A escolha dos sais a serem utilizados em polímeros eletrólitos é uma herança da eletroquímica não aquosa, onde uma certa quantia de sais, de energia de rede muito baixa era utilizada. Tornou-se rapidamente claro que para sais do tipo poliéter, a escolha deveria ficar entre o perclorato, perigoso e cheio de resíduos, e os trifato, que apresenta diagrama de fase desfavorável. O objetivo principal foi então a criação de novos solutos com faixas eletroquímica maior e que possa formar complexos de POE onde a fusão ocorra em temperaturas mais baixas possíveis e ou temperaturas de transição vítrea T_g decrescentes. A primeira tentativa foi a de criar ânions com coordenação covalente, menos susceptível a ser envolvido no equilíbrio ácido-base. Um exemplo de tal derivado testado, o tetrafenilborato, tem o efeito marcante de enrigecer a matriz polimérica, isto ocorre devido à presença dos grupos fenis. Outros sais derivados de $(RC\equiv C)_4B^-$ ou $[(CH_3)_3SiO]_4Al^-$ tem mostrados também alguns resultados encorajadores, porém, uma vez que são grupos não polares (alquil, trimetilsilil), estes derivados tem pouco efeito plasticizante a nível de condutividade^[89]. Além destes derivados, bons resultados foram obtidos com ânion sem coordenação e deslocalização de cargas; o exemplo deste tipo de derivado é o Perfluorsulfonimida $[CF_3SO_2NSO_2CF_3]^-$ o que efetivamente mostrou ser mais vantajoso^[90]. Em todos os casos onde este sal foi substituído para o perclorato ou trifato convencional, um aumento várias vezes maior foi observado para a condutividade, acompanhada de uma diminuição na temperatura de fusão dos complexos^[91-93].

A fixação do sal ao esqueleto da cadeia tem sido reconhecido como uma evolução desejável, uma vez que a mobilidade do ânion tem sido dominante. Banister et al.^[94-96] foi muito bem sucedido na ligação do perfluorocarboxilatos ou sulfanatos à matriz solvatante.

Os trabalhos pioneiros hoje são seguidos de várias arquiteturas hospedeiras incluindo a escolha do óxido de fenol vinculado^[97].

3.3.4. Ormolitas

A possibilidade de combinar propriedades de substâncias orgânicas e inorgânicas em um único material é um desafio antigo, que iniciou-se no começo da era industrial. Alguns dos exemplos mais interessantes e famosos desses híbridos orgânico-inorgânicos foram certamente oriundas das indústrias de tinta, onde os pigmentos inorgânicos (TiO_2 , etc.) eram dispersos em misturas orgânicas (solventes, sulfatantes, etc). Ao mesmo tempo que conceito de “híbridos” propriamente dito, não era muito mencionado naquela época, um trabalho muito amplo sobre estruturas orgânica-inorgânicas foi feito, culminando no desenvolvimento das indústrias de polímeros. Já naquela época, havia o interesse de aumentar algumas das propriedades básicas dos polímeros, uma vez que já se faziam preenchimento destes compostos poliméricos com materiais inorgânicos (minerais, argila, talcos, etc). O conceito de materiais híbridos orgânico-inorgânicos foi explorado apenas recentemente quando iniciou-se a pesquisa de materiais mais sofisticados ^[98-99], o mesmo acontecendo com o estudo das redes de nanocompositos orgânico-inorgânicos que tornou-se um campo de pesquisa em ampla expansão ^[100-101].

Devido à grande versatilidade do processo de síntese e das várias possibilidades de combinações, os nanocompostos orgânico-inorgânicos compreendem uma grande faixa de materiais de interesse tecnológico, representando assim uma promessa para aplicações em muitos campos da tecnologia, tais como óptica, eletrônica, mecânica, biologia e em materiais iônicos.

Os campos principais de pesquisa tem sido:

1. Procura de materiais com **propriedades mecânicas** adequadas. Estes é um dos tópicos mais antigos dos materiais híbridos e estes estudos tem sido guiados devidos as fortes analogias com os compositos estruturais ^[102]. O efeito de misturar ou enxertar polímeros para fibras de vidros ou fábricas de tecidos, para reforçar sua estrutura é um tema comum. Quando o tamanho de ambas as fases são reduzidos de uma escala de μm para uma escala mais baixa de nm, fortes mudanças nas propriedades são observadas. O efeito da variação polimérica, da fase inorgânica, do tamanho e formato dos domínios estão ainda sob investigação. Muitos estudos têm sido feitos no sentido de entender a

relação das propriedades mecânicas destes materiais com a composição de solventes, pH, luz, campo elétrico e temperatura. Alguns exemplos surgem dos polímeros fotoativos ^[103] (que sofrem variações de tamanho sob iluminação) e dos hidrogéis ^[104].

2. **Materiais de revestimento e membranas** tem sido campos de pesquisas muito ativos ^[105, 110]. A meta desses materiais são evidentemente opostas, mas ambas estão de acordo com o controle de difusão de líquidos e gases. O controle de porosidades (área de superfície ativa e tamanho de cavidade) e interações com solventes e moléculas (balanço hidrofóbico-hidrofílico) são os pontos chaves desta propriedade. Grandes porosidades caracterizam as membranas, e muitas tentativas de usar alcóxissilanos polifuncionais $(OR)_3Si-R'-Si(OR)_3$ têm mostrado resultados muito promissores. A possibilidade de aumentar o transporte seletivo dentro da membrana por um grupo de portadores específico (ligantes com interação específica, criptantes, etc.) é muito atrativo. Contrariamente, camadas de barreiras e revestimentos duros anti-arranhão têm sido desenvolvidos para proteger ou melhorar polímeros e vidros. O controle do índice de refração destes revestimentos por adição de partículas de TMO (tetra óxido metileno) é desenvolvido para fibras ópticas e guias de ondas luminosos ^[107]. Revestimentos que inibem corrosão e revestimentos para proteção hidrofílica (anti-névoa) também têm sido muito estudados. A presença de entidades orgânicas conduzem à uma baixa porosidade, enquanto que as entidades inorgânicas são essenciais para o enxertamento de camadas protetoras para superfícies.

3. A **óptica** foi certamente uma das primeiras aplicações dos materiais híbridos ^[108]. Até esta data, as tecnologias tem uma forte necessidade para materiais com propriedades avançadas. Entre as várias aplicações em óptica que poderão ser produzidos a partir de híbridos: são camadas fotocrômicas para armazenamento de dados ópticos com alta resolução espacial; guias de onda; acopladores; grades e lentes para aplicações microópticas; materiais e dispositivos de Óptica não Linear mais estáveis; pós-dopados com moléculas sensivelmente fluorescentes para sensores, cristais-líquidos com gel e vidro disperso para aplicações eletro-ópticas (fases nemáticas enclausuradas em redes de sílica modificada) ^[109]. Além destes, o estudo de eletrocrômicos para janelas inteligentes também encontrou algumas respostas em materiais híbridos.

4. Mais e mais compostos apresentando propriedades **eletrônicas** têm sido estudados. Alvos de redox tem sido enclausurados em matrizes híbridas, principalmente para materiais foto-ativos ou eletro-ativos ^[110]. Estas propriedades tem sido usadas para

estudar a variação da estrutura durante a transição de sol-gel via a determinação dos coeficientes de auto-difusão ^[111]. Estas propriedades também são esperadas para sensores de redox e biosensores. Devido às suas flexibilidades químicas, as propriedades redox destes materiais podem reguladas. Alguns exemplos são: sistemas de V₂O₅/DEDMS (DiEtoxiDiMetilSilano) ou POM/SiO₂/PEG (Poli Óxido Metileno – Poli Etileno Glicol). Uma classe de resultados muito promissores também tem surgido dos condutores eletrônicos de redes interpenetradas de sílica/polipirrole, sílica/anilina e estruturas de camada do tipo V₂O₅/polipirrole. A busca de propriedades anisotrópicas é evidenciado neste último exemplo. Pesquisas em semicondutores têm recentemente encontrado interessantes materiais isolantes que podem ser usado em transistores ou chips ^[112].

5. Evidentemente, as estruturas híbridas fornecem muitas das oportunidades para **biomateriais**. A natureza designou muitas destas arquiteturas, e evidentemente os químicos da nova era estão sonhando em usá-las. Este campo cobre muito das diferentes investigações feitas, entre as quais podemos citar: a síntese de microestruturas de compósitos ^[113], aglomerações biomiméticas^[114] abrem uma nova área para as redes ordenadas e anisotrópicas.

Além dessas poucas aplicações mostradas anteriormente, existem outras inúmeras que podem ser encontradas na literatura ^[115]

À primeira vista, estes materiais têm sido considerados como materiais bifásicos, ondes as fases orgânica e inorgânicas são misturadas em escalas nanométrica. No entanto é óbvio que as propriedades destes materiais não são somente devidas à soma das contribuições individuais das duas fases; mas principalmente devidas às interfaces internas das duas fases. A natureza dessa interface tem sido um dos critérios usados para classificar estes materias em duas famílias distintas ^[116].

Na Família I, as duas fases estão unidas por ligações químicas muito fortes (ligação covalente ou iônicos-covalentes); na Família II, as fases orgânicas e inorgânicas são interpenetradas e somente forças fracas (pontes de hidrogênio, forças de Van der Walls e ligações iônicas) possibilitam a coesão da estrutura; macroscopicamente falando, é como se não houvesse ligação entre as duas fases. Convém ainda assinalar que, na Família I, temos ainda a presença de ligações fracas, semelhantes as que aparecem na Família II.

Geralmente a fase orgânica é mais frágil e sua estabilidade térmica é limitada a temperaturas inferiores a 250 °C, o que torna a região de altas temperaturas proibida durante os processos de análise e aplicação. Para superar estas limitações, a síntese destes

materiais é feita através do processo de sol-gel ^[116-117]. Durante a síntese destes materiais, todos os processos, desde as polimerizações inorgânicas até as reações de hidrólise e condensação, acontecem em temperatura ambiente. Maiores detalhes deste processo, ligados ao processo de síntese, através do método de sol-gel, podem ser encontrados na literatura ^[116-120].

Seguindo esta tendência, foram feitos os vários estudos sobre materiais híbridos obtidos a partir de reações de alcóxido de sílcio com poli-eter ^[121-122], estes estudos mostram por exemplo, que o poli(óxido etileno) deve agir como um solvente “sólido” para numerosas espécies químicas, enquanto a estrutura de rede da sílica reforça mecanicamente o material final.

Assim, uma vez que podemos preparar, através do processo de sol-gel, um material que possui um polímero, geralmente utilizado nas sínteses dos eletrólitos poliméricos convencionais, como é caso do POE, PPG, PPO e outros ^[121-123], propriedades físicas específicas podem ser obtidas dissolvendo agentes dopantes no interior das redes de sílica, por exemplo sais de lítio para estudo da condutividade iônica. Nas análises, as propriedades deverão estar fortemente relacionados a conectividade das duas fases (orgânica e inorgânica) e com a mobilidade de ambas rede estrutural (sílica) e espécies ativas (cátions e ânions provenientes dos eletrólitos poliméricos, complexados durante o processo sol-gel).

Para este trabalho foram preparados duas grandes famílias de ormolitas:

A primeira família, denominada de FAMÍLIA I, foi preparada de uma mistura de 3-isocianatopropiltriethoxisilano (IsoTrEOS), O, O' (2-aminopropil)polietilenoglicol e sais de lítio (LiClO₄). Estes materiais apresentam ligações entre as fases orgânica (polímero) e inorgânica (sílica). A Segunda família, denominada de FAMÍLIA II, foi preparada pelo método de ultrassom ^[92] a partir de uma mistura de Tetraethoxisilano (TEOS), Poli-EtilenoGlicol e Sais de Lítio (LiClO₄).

3.2.4.1. Síntese

Todos os reagentes utilizados no processo de síntese são encontrados comercialmente (Fluka, Aldrich). Para a FAMÍLIA I ^[139-141], quantidades equimolares de 3-isocianatopropiltriethoxisilano (IsoTrEOS), e O, O' (2-aminopropil)polietilenoglicol foram misturadas juntamente com tetrahydrofurano (THF) sobre refluxo por 6 horas,

posteriormente o THF foi evaporado e um precursor puro foi obtido, conforme reação abaixo.

A seguir, 0.5g deste precursor foi misturado com 1ml de etanol contendo NH_4F ($\text{NH}_4\text{F}/\text{Si} = 0.005$) para o qual foi adicionado quantidades desejadas de sais de lítio (LiClO_4). Finalmente 0.2 ml de água foi adicionado sob agitação. Após quatro horas foi obtido um monolito de gel, transparente. Este gel foi colocado numa estufa, à uma temperatura de 90°C , e o etanol presente foi removido lentamente, resultando em um material borrachoso.

Figura 3. 9: Estrutura das Ormolitas Da Família I, que apresentam ligações covalentes entre a fase orgânica (polímero) e a fase inorgânica (sílica)^[115].

A existência de ligações químicas covalentes entre a rede de sílica e as cadeias poliméricas, são relatadas nas referências ^[125]. A estrutura final é mostrada na figura 3.9.

A nomenclatura utilizada, para descrever as diferentes composições das amostras estudadas foram: $[X]_n[Y]-X'$, onde X representa a razão $[\text{PEG}]/[\text{SiO}_2]$, n é número de monômeros do PEG e Y a taxa $[\text{O}]/[\text{Li}]$, [O] é a concentração de oxigênio do tipo éter (Y representa um número que é dado pela relação entre a taxa de monômeros e a taxa de cátions Li^+ , enquanto X' é definido por $X' = [\infty]_4[\infty]/[76]_{17}[4]$ (que nada mais é do que a taxa entre polímero livre, que age como um plasticizante, e o polímero que faz parte da ormolita, preso entre os clusters de sílica); o termo $[\infty]$, representa pictóricamente que temos predominantemente para [X], uma concentração de PEG, e para [Y], uma cadeia sem dopagem de lítio.

Os materiais da segunda família, FAMÍLIA II, foram preparados pelo método de ultrassom: 12.5 ml de tetraetoxisilano (TEOS) e 4 ml de água foi misturado sob ultrassom para hidrolisar o TEOS. Então quantidades desejadas de PEG_n (n = peso molecular da PEG), adicionado em condições de pH neutro.

Figura 3. 10: Estrutura das Ormolitas da Família II, que não possuem ligações covalentes entre as fases orgânica (polímero) e a fase inorgânica (sílica)^[115].

O sais de lítio (LiClO_4) foram introduzidos e dissolvidos também sob ultrasom até se obter um líquido monofásico transparente. O processo de gelificação do material ocorre depois alguns minutos, e depois de secar lentamente, em uma estufa a uma temperatura de 90°C , obtem-se um material na forma de um monolito.

Estudos de amostras similares preparadas pelo método de Sol-Gel clássico tem mostrado que as ormolitas da família II apresentam ligações físicas fracas entre as fases orgânica e inorgânicas. ^[125-126]

Referências

- [1] C. A. Vincent, *Prog. Solid State Chemistry*, **17**, 145 (1987).
- [2] C. Julien, and G. A. Nazri; *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, ed. Kluwer Acad. Pub., 183 (1994).
- [3] D. E. Fenton, J. M. Parker and P.V. Wright; *Polymer*, **14**, 589 (1973).
- [4] M. B.Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot; *Second International Conference on Solid Electrolytes*, St. Andrews (1978).
- [5] M. B.Armand, “The History of Polymer Electrolytes”, *Solid State Ionics*, **69**, 309 (1994).
- [6] P. G. Bruce, F. M. Gray, J. Shi, C. A. Vincent, *Philosophical Magazine A*, **64** (5), 1091 (1991).
- [7] M. B.Armand, *Annual Review Materials Science*, **16**, 245 (1986).
- [8] A. Killis, J.F. Lenest, H Cheradame, A. Gandini , *Macromol. Chem.* **183**, 1982 (2835).
- [9] ver por exemplo os “papers” (no2 P.G. Bruce , C. A. Vincente, no3 G. C. Cameron. J. L. Harvie, M.D. Hingran, no4 M . Armand) e discussões do “*Faraday Discuss.*”, “Transferencia de Cargas em Sistemas Poliméricos”, Oxford 11-13 sept. (1989) *Chem. Soc.*(1990) “in press”.
- [10] Y. Chatani, S. Okamura, *Polymer* **28**, (1987) 1815.
- [11] M. Armand, M. Gautier in Takahashi (Ed.) ; *High Conductivity Solid Ionic Conductors* World Scientific, Singapore 1989, pp.114.
- [12] A. Kellis, J. F. Lenest, A. Gandini, H. Chéradame, *Macromolecules* **17** (1984) 63.

- [13] L. D. Pettis, S. Bruckenstein, *J. Am Chem. Soc.* **88**, (1966) 4783.
- [14] H. Vogel, *Phys.Z.* **22** (1921) 645, G. Tamman, W. Hesse, *Z. Anorg.Allg.Chem.* **156** (1926) 245. G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1925)339.
- [15] M. L. Willians, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Soc.* **77** (1955) 3701.
- [16] A. Killis, J. F. LeNest, H. Chéradame, A. Gandini, *Macromol. Chem.* **183** (1982) 2835.
- [17] S. D. Druger, A. Nitzan, M. A. Ratner, *Phys.Rev.B* **31**(1985) 939.
- [18] S. Shantz, J. Sandahal, L. Börjesson, L. M Torel, J. R. Stevens, *Solid State Ionics* **28** (1988) 1047.
- [19] Tadokoro, H.; Chatany, Y.; Yoshihara T., and Murahashi, S., *Makromol. Chem.* **73** (1964), 109.
- [20] Takahashi, T. and Tadokoro, H.; *Makromol.Chem.* **6**, (1973), 672.
- [21] Bailey, F.E. and Koleske, J.V., *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York (1976).
- [22] Maxfield, J. Shepherd, I. W., *Polymer* **16**, (1975), 505.
- [23] Koenig, J.L. and Angood, A.C., *J. Polymer. Sci. A2* **8**, (1970), 1787.
- [24] Liu, K. J. and Parsons, J. L., *Macromolecules* **2**, (1969), 529.
- [25] Stone, F. W. and Stratta, J.J. *Encycloped. Polym.Sci. Technol.* **6**, (1967), 103.
- [26] Vink, H., *Makromol. Chem.* **67** (1963), 105.
- [27] Beech, D.R. and Booth, C., *Polymer.Lett.* **8**, (1970), 731.
- [28] Read, B. E., *Polymer* **1** (1966), 529.
- [29] Faucher, J.A.; Koleske, J.V.; Santee, E.R., Stratta, J.J. and Wilson, C.W., *J. Appl.Phys.* **37** (1966), 3962.
- [30] Berger, L.D.; Ivison, M.T.; in *Water Soluble Resins* (R.L.Davidson and M. Sitting, Eds.), Reinhold, New York (1962), p.169.
- [31] J. Fontanella; *Applied Physics*, **60**, 2665 (1986); *Solid State Ionics* **18/19**, 338 (1986).
- [32] D. Teeters, R. French; *Solid State Ionics*, **18/19**, 271 (1986).
- [33] R. French and J. P. Manning, *Electrochim. Acta*, **37**(9), 1499 (1992).
- [34] R. Wang and R. French, *Solid State Ionics*, **53/56**, 1095 (1992).
- [35] S. Schantz and L. M. Torel, *Solid State Ionics*, **60**, 47 (1993).
- [36] C. Sanganithra and F. Roger, *Electrochim. Acta*, **40**(13, 14), 2093 (1995).

- [37] S. G. Greenbaum, Y. S. Pak, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, *Solid State Ionics*, **31** (3), 241 (1988).
- [38] S. Schantz, M. Kakihan and M. Sanberg; *Solid State Ionics*, **40/41**, 645 (1990).
- [39] Y. S. Pak, K. L. M. J. Adamic, S. G. Greenbaum, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, C. S. Coughlin, *Solid State Ionics*, **45**, 277 (1991).
- [40] S.D. Brown, S.G. Greenbaum, M.G. McLin, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Solid State Ionics*, **67**, 257 (1994).
- [41] J.P. Donoso, T.J. Bonagamba, P.L. Frare Jr., **N.C. Mello**, C.J. Magon and H. Panepucci, *Electrochim. Acta*, **40**, 2361 (1995).
- [42] Gorecki, W.; Andreani, A.; Berthier, C.; Armand, M.B.; Mali, M.; Roos, J. and Brinkmann, D.; *Solid State ionics*, **18/19**, 295 (1986).
- [43] Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M.B.; Chabagno, J. M. and Rigaud, P.; *Solid State Ionics*, **11**, 91 (1983).
- [44] Stanley, E. e Litt, M., *J. Polym .Sci.*, **43**, 453 (1956).
- [45] P.J. Mulhern, *Can. J. of Physics* **67** (1989) 1049.
- [46] M. Armand, W. Gorecki, R. Andréani, *Proc.ISPE2*, Elsevier, London 1990, in press.
- [47] S.H. Chung, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1803 (1991).
- [48] Y. Chabouillot, D. Ravaine, M. Armand, C. Poinsignon, *J. Non. Cryst. Solids*. **103** (1988) 325.
- [49] Nishi, T, Kwei, T. K. e Wang, T. T. (1975), *J. Appl. Phys.* **46**, 4157.
- [50] Froix, M.F.; Goedde, A. O. e Pochan, J. M. (1977), *Macromolecules*. **10**, 778.
- [51] Anderson, J. E. e Liu, K. J. (1971), *Macromolecules*. **4**, 260.
- [52] Assink, R. A. e Wilkes, G. L. (1977), *Polym. Eng. Sci.* **17**, 606.
- [53] Froix, M.F., e Pochan, J. M. (1976), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. .* **14**, 1477.
- [54] Assink, R. A. (1977), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. .* **15**, 59.
- [55] Assink, R. A. (1978), *Macromolecules* **11**.
- [56] Kwei, T. K.; Nishi, T, Roberts, R.F. (1974), *Macromolecules*. **7**, 667.
- [57] Nishi, T, Wang, T. T. e Kwei, T. K. (1975), *Macromolecules*. **8**, 227.
- [58] Douglass, D. C. e McBrierty, V.J. (1978), *Macromolecules*. **11**, 766.
- [59] McBrierty, V.J.; Douglass, D. C. e Kwei, T. K.; (1978), *Macromolecules*. **11**.

- [60] Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M.B.; Chabano, J. M.; Rigaud, *Solid State Ionics*, 1983, **11**, 91.
- [61] Gorecki, W., Ph.D. Tese de Ph.D. Universidade de Grenoble, Grenoble, França, 1984.
- [62] Gorecki, W.; Andreani, R.; Berthier, C.; Armand, M.; Mali, m.; Roos, J.; Brinkmann, D. *Solid State Ionics* 1986, **18**, 295.
- [63] Armand, M.B. *Solid State Ionics* 1994, **69**, 309.
- [64] Wolfenson, A.E.; Torresi, R.M.; Bonagamba, T.J., De Pauli and Panepucci, H., NMR and conductivity Studies of Ethylene Oxide – Epichloridrine Copolymer Doped with LiClO_4 , *J.Phys.Chem.B* **1997**, 101, 3469-3473.
- [65] Wolfenson, A.E.; Torresi, R.M.; Bonagamba, T.J., De Pauli and Panepucci, H., ^{13}C NMR and conductivity measurements of Ethylene Oxide – Epichloridrine Copolymer Doped with LiClO_4 , *Solid State Ionics* **85** (1996) 219-223.
- [65] Vincent, C. A.; *Prog. Solid State Chem.* 1987, **17**, 145.
- [66] Whang, W.T.; Lu, C.L.; *J. Appl. Polym.Sci.* 1995, **56**, 1635.
- [67] Harris, C. S.; Rukavina, T.G. *Electrocchimic. Acta* 1995, **40**, 2315.
- [68] M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J. M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M. B. Armand e D. Deroo, *J. Electrochim. Soc.* **132**, (1985) 1333.
- [69] D. Fauteaux: *Polymer Electrolytes Reviews – II*, eds. J.R. MacCallum and C.A. Vincent (Elsivier, London, 1989) p. 212.
- [70] M. Z. A. Munshi and B. B. Owens, *Solid State Ionics* **26**, (1988) 41.
- [70] G. Feuillade and Ph. Perche, *J. Appl.Electrochem.* **5** (1975) 63.
- [72] Kraus, G., Ed. (1965), *Reinforcement in Elastomers*, Wiley, New York.
- [74] Donnet, J. B. and Voet, A. (1976), *Carbon Black*, Marcel Dekker, New York.
- [75] Hannold, V. R., McCaffrey., and Mrowca, B. A. (1954), *J. Appl. Phys.* **25**, 1219.
- [76] Takida et al, *J. Polym.Sci. A-2* **9**, 829 (1962).
- [77] Kvlividze, V. I. Klimanov, S. G., Lezhnev, N. N. (1967), *Vysokomol. Soedin. Ser. A* **9**, 1924.
- [78] Waldrup and Kraus, *Bull. Am. Phys. Soc.* **15** (1969), 308..
- [79] Kaufman, S.; Slichter, W. P. and Davis, D. D. (1971), *J. Polym.Sci. A-2* **9**, 829.
- [80] Fugimoto, K. and Nishi, T. (1970), *Nihon Gomu Kyokaishi* **43**, 465.
- [81] Roe, R. J.; Davis, D. D. and Kwei, T. K. (1970), *Bull. Am. Phys. Soc.* **15**, 308.

- [82] Schaefer, J. and Natusch, D.F. S. (1972), *J. Agric.Food Chem.* **5**, 416.
- [82] Schaefer, J.; Chin, S. H. and Weissman, S. I. (1972), *J. Agric.Food Chem.* **6**, 798.
- [84] Schaefer, J.; Chin, S. H. and Weissman, S. I. (1972), *Macromolecules.* **5**, 798.
- [85] Nishi, T. (1974), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **12**, 685.
- [86] Dybowski, C. R. and Vaughan, R. W. (1975), *Macromolecules* **8**, 50.
- [87] O'Brien, J., Cashell, E. M. Wardell, G. E. and McBrierty, V. J. (1976), *Macromolecules* **9**, 653.
- [88] C.A. Vincent, *Prog. Solid State Chem.* **17** (1987), 145.
- [89] M. Armand and F. El Kadiri, *ECS Meeting, San Diego, USA, October 19-24* (1986), Extend. Abstract n° 3.
- [90] M. Armand, W.Gorecki and R. Andreani, *Second Intern. Meeting on Polymer Electrolytes*, eds. B.Scrosati (Elsevier, London, 1989) p.91.
- [91] A. Vallée, S. Besner and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* **37-9** (1992) 1579.
- [92] L.A. Dominey, V.R. Koch and T.J. Blackley, *Electrochim. Acta* **37-9** (1992) 1551.
- [93] D. Benrabah, D. Baril, J.Y.Sanchez, M. Armand and G.G.Gard, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **89** (1993) 355.
- [94] D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward and J.E. MacIntyre, *Polymer* **25** (1984) 1600.
- [95] N. Kobayashi, M. Ushiyama and E. Tsuchida, *Solid State Ionics* **17** (1985) 307.
- [96] D.F. Shriver, *Macromol.* **21** (1988) 2299.
- [97] Liu, H.; Okamoto, Y.; Skotheim, T.; Pak, Y.S.; Greenbaum, S.G. and Adamic, K.J., in *Solid State Ionics*, eds. G. Nazri, Huggins, R.A. and Shriver, D.F., *Materials Research Society Publ., Pittsburg* **135** (1989) 337.
- [98] *Better Ceramics Through Chemistry VI*, eds. A. K. Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney and C. Sanchez, *Mater.Res. Soc. Symp. Proc.*, 1994, **346**.
- [99] *Seventh International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels*, Special Issue of *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1994, **2**.
- [100] *Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials (Syntesis, Properties, Applications)*, eds. C. Sanchez and F. Ribot, Bierville-France, 1993.

- [101] (a) *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, eds. C. Sanchez and F. Ribot, Special issue of *New J. Chem.*, 1994, **18**; (b) *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, eds. L. L. Klein and C. Sanchez, Special Issue of *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1995, **5**; U. Schubert, N. Hüsing and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 1995, **5**.
- [102] K. Shea, D. A. Loy and O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6700.
- [103] *Functional Monomers and Polymers*, ed. K. Takemoto, Y. Inaki and R. M. Ottenbrite, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [104] R. Yoshida, K. Uchida, Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, Y. Sakurai and T. Okano, *Nature*, 1995, **374**, 240.
- [105] R. Kasemann and H. Schmidt, *New J. Chem.*, 1994, **18**, 1117.
- [106] C. Guizard and P. Lacan, *New J. Chem.*, 1994, **18**, 1097.
- [107] K. Krug and H. Schmidt, *New J. Chem.*, 1994, **18**, 1125.
- [108] *Sol Gel Optics*, ed. J. D. MacKenzie and D. R. Ulrich, *Proc. SPIE*, 1990, **1328**; 1992, **1758**; 1994, **2288**.
- [109] D. Levy, J. M. S. Pena, C. J. Serna and J. M. Otón, *J. Non-Cryst. Solids.*, 1992, **147/148**, 646.
- [110] C. Sanchez, B. Alonso, F. Chapusot, F. Ribot, and P. Audebert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, **2**, 161.
- [111] P. Audebert, P. Griesmar, P. Hapiot and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 1293.
- [112] D. Vuillaume and J. Rondelez, *La Recherche*, 1995, **275**, 461.
- [113] H. J. Watzke and C. Dieschbourg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1994, **50**, 1.
- [114] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. A. Walker, J. A. Zasadsinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Science*, 1995, **267**, 1138.
- [115] P. Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**(4), 511.
- [116] C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.*, 1994, **18**, 1007.
- [117] C. J. Brinker and G. Scherrer, in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [118] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 1988, **18**, 259.
- [119] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur in *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.

- [120] (a) *Sol-Gel technology for thin films, fiber, preforms, eletronics and especialty shapes*, ed. L.C. Klein, Noyes, Park Ridge, NJ, 1988; (b) H. Schmidt, in *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, ed. R. Reisfeld and C.K.Jørgensen, Springer-Verlag, Berlin, 1991; (c) H. Schmidt, in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, ed. D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1992, ch.38; H. Schmidt, *Chemical Processing of Advanced Materials*, ed. L.L. Hench and J.K. West, Wiley, New York, 1992, ch.64.
- [121] P. Judeinstein, J. Titman, M. Stamm and H. Schmidt, *J. Mater. Chem*, **6**, 127 (1994)
- [122] D. E. Rodrigues, A.B. Brennan, C. Betrabet, B. Wang, G.L. Wilkes, *J. Mater. Chem*, **4**, 1437 (1992).
- [123] F. M. Gary, “*Solid Polymer Electrolytes: Fundamental and Technological applications*” (VCH publishers, New York 1991).
- [124] Morita, K.; Hu, Y. and Mackenzie, J. D.; *J. Scien.Tech.*, **3**, 109 (1994).
- [125] P. Judeinstein, M. E. Brick, J. P. Bayle, J. Courtieu and J. Rault, *MRS Symposium Proceeding* **346**, (San Francisco 1994), 937.
- [126] M. Brick, J. Titman, J. P. Bayle, and P. Judeinstein, accepted in *J. Polym. Sci. Phys.* (1996).
- [127] M. Armand, *Adv. Mater.*, **2**, 278 (1990).
- [128] M. A . Ratner, D. F. Shriver, *MRS Bull*, **39** (1989).
- [129] W. Gorecki, P. Donoso, M.B.Armand, *Braz. J. of Physics*, **22**, 194 (1992).
- [130] H.S. Gutowsky, G.E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950).
- [131] H.S. Gutowsky, B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1472 (1952).
- [132] M.B.Armand, *Chim. Adv. Mater.* (1990); W. Gorecki, P. Donoso and M.B.Armand, *Braz. J. of Physics*, **22**, 194 (1992).
- [133] W. Van Gool, *Fast Transport in Solids*, North-Holland Publ. Company-N.Y., (1973).
- [134] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.P. Calame, M.K. Smith and C.G. Andeen; *Solid State Ionics*, **18/19**, 253 (1986)
- [135] J.P. Donoso, “*Ressonância Magnética Nuclear em Condutores Iônicos Poliméricos*”, Tese de Livre Docência apres. IFSC/USP (1993).
- [136] P.L. Frare Jr., “*Estudo de Condutores Iônicos Vítreos e Poliméricos por Ressonância Magnética Nuclear*”, Tese de Doutorado, IFSC/USP (1996).

[137] 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*”, São Carlos, IFSC-USP, 1997. (Tese de Doutorado).

[138] Guedes, F.B.; “*Estudos dos Compostos Intercalados Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN*”, **Dissertação de Mestrado, FFI-IFSC-USP (1997).**

[139] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; Mello, Nilson Camargo; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - Investigation of new Ion-conducting ORMOLYTES: Structure and Properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology.**, **8**, 711-715, 1997.

[140] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; Mello, Nilson Camargo; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - Preparation, Characterization and Properties of new Ion-conducting ORMOLYTES. **Materials Research Society Simp., Proc.**Vol.435, pp.363-368, 1996.

[141] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; Mello, Nilson Camargo; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - New Li^+ ion-conducting ormolytes., "Second International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies", Cairns (Australia), Julho-1996.

Capítulo 4: Espectrômetro de RMN

4.1. Introdução

Para efetuar os experimentos de RMN, utilizamos um espectrômetro que é uma mescla de aparelhos comerciais e outros, montados no nosso laboratório. A seguir fazemos uma descrição sucinta e geral, sem nos ater aos detalhes técnicos de cada um dos componentes. Para um melhor entendimento dos detalhes técnicos, de tal espectrômetro e discussões gerais sobre instrumentação para experimento de RMN pode-se analisar a literatura^[1-12].

4.2. Principais Componentes

O espectrômetro de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) existente em nosso laboratório, realiza experimentos de RMN pulsado (controlando a amplitude, a duração e a fase dos pulsos de RF), de dupla ressonância (excitação do núcleo a ser observado e desacoplamento de outro núcleo) e permite a rotação da amostra em torno do ângulo mágico até frequência da ordem de 5KHz. Além disso, permite variar a temperatura da amostra de -120 °C à +160°C.

Na figura 4.1, temos o diagrama em blocos simplificado do espectrômetro. O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor de 2T da Oxford Instruments; modelo 85/310HR. Este magneto possui uma estabilidade de campo de 0.1 ppm/hora e uma homogeneidade de campo de 0.25 ppm numa esfera de 20 mm de diâmetro^[1].

Com este valor de campo magnético, as frequências de ressonância dos núcleos de ¹H, ¹³C, ⁷Li, ²⁹Si e ¹⁹F fica em torno de 85 MHz, 21 MHz, 33 MHz, 16MHz e 75MHz, respectivamente.

Figura 4. 1: Diagrama em blocos simplificado do espectrômetro de alta resolução.

Todo o funcionamento do espectrômetro de RMN é controlado por um *software* denominado MacNMR, o qual está instalado em um computador Macintosh IICi. A interface entre o computador e os outros equipamentos é realizada pelo sistema LIBRA^[2], da empresa americana TecMag. Basicamente, o LIBRA é composto pelo gerador de eventos, que promove o controle de toda a sequência de pulsos (inclusive controle da duração e fase de tais pulsos) e intervalos de tempo envolvidos no experimento, e de uma unidade denominada Sakit (digitalizador e “averager”), que é responsável pela amostragem, digitalização e soma dos sinais provenientes do sistema de recepção.

Os sintetizadores que geram as frequências (RF) para o experimento de RMN são: um Wavetek (modelo 5120A): que gera a RF de baixa frequência, utilizada para excitação do núcleo que desejamos observar (^{13}C , ^{29}Si e ^7Li); e um PTS300, que gera a RF de “alta frequência”, utilizada para o desacoplamento (^1H) e (^{19}F). Este sintetizador possui uma entrada de controle de fase^[3] que é utilizada pelo modulador DBL para a produção de desacoplamento em banda larga.

O transmissor utilizado para HF foi desenvolvido em nosso laboratório ^[2]; tal transmissor está acoplado ao PulseKit que realiza o controle da duração, fase e amplitude dos pulsos de HF.

O transmissor para LF é um aparelho da TecMag, modelo NMRKit. É um transmissor heterodino, que trabalha numa frequência intermediária (IF) fixa, igual a 11,25MHz; seu diagrama de blocos está esquematizado na Fig 4.2. Ele produz pulsos de RF na frequência de excitação desejada através da “mixagem” da frequência produzida pelo sintetizador com a IF própria; possui, além disso, um “gate control” que produz, a partir de pulsos enviados pelo Gerador de Eventos, sinais de controle que selecionam a fase da IF (0° , 90° , 180° ou 270°), controlam a duração dos pulsos de RF e controlam o “on/off” do receptor (ver descrição abaixo). 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 ou 0.1dB; tal controle é utilizado para ajustar a intensidade dos pulsos $\pi/2$, da RF de Desacoplamento e dos campos que proverão a Condição de Hartmann-Hahn no caso de experimentos com Polarização Cruzada.

Figura: 4. 2: Diagrama em blocos do Transmissor ^[2]. FI = frequência intermediária; FS = frequência do sintetizador; FR = frequência de ressonância desejada.

O receptor também faz parte do NMRKit, da TecMag; ambos aparecem no esquema da Fig. 4.3, onde estão mostrados os principais componentes do sistema de recepção. O receptor 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 fixo em $10\mu\text{s}$ e um posterior que é escolhido pelo experimentador conforme a conveniência; tais intervalos têm por objetivo

proteger o sistema de recepção contra saturação e eventuais danos causados pela alta potência da transmissão. O sinal proveniente da sonda é amplificado e é feito então um batimento com a frequência do sintetizador de LF com o objetivo de deslocar a informação recebida para faixa de IF (trata-se, como se vê, de um receptor heterodino); a seguir, após nova amplificação nessa faixa, é feito o batimento com o sinal de referência de 11,25MHz (gerado pelo transmissor) em fase e quadratura, ocorrendo então uma demodulação para faixa de áudio (AF). Tal sinal é então submetido a uma filtragem em um filtro de áudio da Wavetek, modelo 442, cuja banda de passagem fica a critério do experimentador. Isto feito, temos dois sinais em canais distintos (fase e quadratura) na faixa de áudio, dentro de uma banda pré-determinada, os quais são enviados ao Sakit para a amostragem, digitalização e soma e, após este, para o *software* MacNMR, onde é feito todo o processamento matemático.

Por fim, restam os amplificadores de potência e pré-amplificadores, os quais são utilizados nas etapas de transmissão e recepção, respectivamente. Na transmissão utilizam-se dois amplificadores, um Henry Radio, classe C sintonizado em 85MHz, com ganho de 40dB e potência máxima de saída igual a 50W; este amplificador é utilizado no canal de "alta frequência", (HF) e um ENI (modelo 3100L), amplificador classe A de banda larga, com ganho de 50dB e potência máxima de saída igual a 50W; este amplificador é utilizado no canal de "baixa frequência", (LF); colocados imediatamente antes da sonda. Na recepção, é utilizado um pré-amplificador DOTY, colocado imediatamente após a sonda, o qual possui baixa figura de ruído (1dB) e um ganho nominal de 31dB.

Figura 4.3: Diagrama em blocos do receptor.

4.3. A sonda de RMN de dupla ressonância

A sonda de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN é composta de duas partes: a parte de circuitos de RF de dupla ressonância e a parte de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Discutiremos estas partes separadamente.

4.3.1. O circuito de RF de dupla ressonância

O circuito de RF existente numa sonda de dupla ressonância nada mais é do que a associação de dois circuitos convencionais de uma sonda de sintonia simples. Por esta razão, discutiremos primeiro o circuito de RF de uma sonda de sintonia simples.

Para excitarmos os núcleos atômicos de uma amostra é necessário colocá-la no interior de uma bobina, geralmente do tipo solenoidal, e aplicar uma corrente alternada, de frequência igual à frequência de precessão dos núcleos (frequência de Larmor); esta corrente deve percorrer a bobina gerando um campo de RF de intensidade suficientemente grande de modo que consiga retirar a magnetização do equilíbrio. Normalmente, a potência necessária é de algumas dezenas de watts, o que torna as condições de casamento de impedância muito importantes, pois uma elevada onda refletida pode danificar os amplificadores. Assim, para que a sonda apresente a impedância desejada (50 ohms), a bobina de excitação/recepção deve estar imersa num circuito de casamento de impedâncias⁽⁵⁾. Além disso, faz-se com que a bobina pertença a um circuito ressonante para intensificar a intensidade de campo de RF que ela produz, e ao mesmo tempo, para que ela seja mais sensível às pequenas variações de fluxo magnético em seu interior.

O circuito de RF adotado para este fim está ilustrado na Figura 4.4.

Figura 4. 4: Circuito de RF básico de uma sonda simples.

Os capacitores C_s e C_p são responsáveis, respectivamente, pela impedância e pela sintonia (em frequência) do circuito.

Quando desejamos trabalhar com dupla ressonância, torna-se necessário um circuito que permita a excitação da amostra em duas frequências diferentes, através de dois canais (HF e LF). Este circuito deve isolar razoavelmente bem um canal do outro, evitando a passagem de sinal de HF para o canal de LF e vice-versa, e deve fazer o casamento de impedância para cada canal. Além disso, os campos de RF gerados pelos canais devem ser o mais homogêneos possível sobre a amostra e, para experimentos de alta resolução em sólidos, onde deve-se utilizar experimentos de polarização cruzada, a inhomogeneidade de campo deve ser a mesma para ambos os canais, o que impõe a utilização de uma única bobina de excitação/recepção^[5]. Estas características são conseguidas com um circuito como o esquematizado na figura 4.5.

Figura 4. 5: Circuito de RF de uma sonda de dupla ressonância.

4.3.2. O sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico

Basicamente, quase todos os rotores de alta velocidade atualmente utilizados em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN são sustentados por mancais aeroestáticos cilíndricos e propulsionados por jatos de gás comprimido^[5, 6, 7].

O princípio de propulsão do rotor está baseado no esquema da Figura 4.6, onde as paletas são propulsionadas pelo jato de gás comprimido à alta pressão.

Figura 4. 6: Princípio de propulsão do rotor.

O sistema de rotação da amostra é constituído de três partes:

“Rotor”: é o compartimento que contém a amostra e gira através da propulsão de suas paletas, as quais são confeccionadas em sua tampa.

“Stator”: a sustentação do rotor é feita por jatos de gás, os quais formam um mancal aeroestático em torno dele, e que serve como lubrificante entre o rotor e a estrutura que contém os bocais do “stator”. Além disso, estes jatos de gás servem para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior e aos impulsos sofridos pelas paletas. A produção dos jatos de gás para propulsão, via entradas de gás, é feita pelo “stator”, o qual também serve de suporte para bobina de excitação/recepção da amostra.

“Housing”: serve de reservatório de gás comprimido à pressão constante, com alimentação feita pela entrada de gás comprimido; o “housing” faz a alimentação dos jatos de propulsão do rotor.

A rotação da amostra é conseguida da seguinte forma: a amostra sólida é pulverizada e uniformemente depositada dentro do rotor (“empacotada”). O rotor, que possui paletas, é colocado no “stator” que, com a utilização de gás comprimido (O_2 ou N_2), forma um mancal aeroestático e impulsiona o rotor através de pequeníssimos jatos de gás à alta velocidade^[5, 7]. A bobina de excitação/recepção é construída de forma a envolver o rotor, fazendo parte da estrutura do “stator”.

O sistema de rotação é fixado rigidamente à sonda de RMN.

Ele possui também um sistema de engrenagens por meio do qual se pode controlar a orientação do eixo de rotação do rotor com relação ao campo magnético estático (ajuste do ângulo mágico).

4.4. A sonda de RMN de dupla ressonância e MAS da Doty

A sonda de RMN da empresa Doty^[6] (a qual utilizamos na parte experimental dessa tese), foi confeccionada com os mesmos padrões de construção dos circuitos de RF e sistema de rotação apresentados anteriormente.

O ponto forte desta sonda é o seu sistema de rotação, o qual pode girar a amostra em até 5KHz, quando bem empacotada no interior do rotor, utilizando nitrogênio gasoso comprimido a uma pressão de 3 atm em temperatura ambiente. Seu sistema de rotação possui também um sistema de monitoração da frequência de rotação^[5, 6].

O mesmo nitrogênio gasoso comprimido, utilizando a propulsão do rotor, pode ser utilizado para variar a temperatura da amostra de -120 °C até +160 °C. Além disso, a sonda permite um ajuste do ângulo entre o campo externo e o eixo de rotação (ângulo mágico) num intervalo de $54.7^\circ \pm 3^\circ$.

O canal de HF pode ser sintonizado num intervalo de 10MHz, centrado em 85MHz, que permite excitar ^1H e ^{19}F . O canal de LF cobre o intervalo de sintonia de 18 a 35MHz, bastando que se faça a escolha do capacitor correspondente à frequência desejada; isso permite a excitação de diversos núcleos, tais como: ^{13}C , ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si , ^7Li , ^{23}Na , ^{31}P , ^1H , ^{63}Cu , ^{131}Cs , entre outros.

Além disso, a isolação entre o canal de HF e o canal de LF é da ordem de 30dB, o que nos permite trabalhar com potências de desacoplamento da ordem de 40W, sem saturar os estágios receptores.

4.5. Instalação da sonda no espectrômetro de RMN

A sonda de dupla ressonância é conectada ao transmissor de baixa frequência (LF) e ao de alta frequência (HF), e ao receptor, através de vários dispositivos de proteção, como ilustrado na Figura 4.7.

Um dos dispositivos de proteção, os diodos cruzados, que são montagens que utilizam N pares de diodos em oposição, conectados em paralelo. Geralmente, os diodos cruzados são utilizados para impedir a passagem do sinal de baixo nível (que pode ser um sinal espúrio gerado pelo amplificador ou o sinal de RMN), permitindo somente a passagem de sinal com nível suficiente para romper a barreira de potencial das junções PN

do conjunto ($N \times V\gamma$); no nosso caso, o sinal de alto nível é composto pelos pulsos de RF de excitação da amostra.

Os cabos de comprimento igual a $\lambda/4$ do comprimento de onda da frequência utilizada, funcionam como transformadores de impedâncias, obedecendo à relação dada na equação 4.1:

$$(4.1) \quad Z_0 = \sqrt{Z_E \cdot Z_S}$$

Z_0 é a impedância característica do cabo (usualmente 50 ohms), Z_E é a impedância “vista” na entrada e Z_S é a impedância colocada na outra extremidade do cabo (saída). Podemos escrever a equação 4.1 como:

$$(4.2) \quad Z_E = \frac{(Z_0)^2}{Z_S}$$

que expressa a impedância vista na extremidade de entrada em função da impedância colocada na extremidade de saída.

Quando temos $Z_0 = Z_E = Z_S$, há casamento de impedâncias e o cabo se comporta apenas como caminho para o sinal, com $Z = 50 \Omega$.

Figura 4. 7: Diagrama em blocos da conexão da sonda ao espectrômetro.

Se Z_E for igual a zero (curto circuito de saída do cabo), a impedância apresentada na outra extremidade do cabo será muito alta ($Z_E \gg 50$ ohms).

Se Z_E for muito alta (circuito aberto na extremidade do cabo), a impedância apresentada pelo cabo na outra extremidade será muito baixa ($Z_E \approx 0 \text{ ohm}$).

Com este circuito, estaremos permitindo a passagem do sinal de LF de baixo nível e bloqueando, ou melhor, dificultando a passagem do sinal de LF de alto nível. Isto ocorre porque o sinal de baixo nível não consegue fazer os diodos cruzados conduzirem e o cabo $\lambda/4$ se comporta como um cabo normal, pois as impedâncias estarão casadas, enquanto que para o sinal de alto nível os diodos conduzirão transformando, como vimos, a impedância de entrada vai para um valor muito elevado, dificultando a passagem deste sinal.

Visto isso, iremos agora, estudar os ramos de HF e de LF do nosso espectrômetro.

4.5.1. Ramo de excitação em HF

Após o transmissor de HF (RFKit), temos um filtro passa alta PHP50, da MiniCircuits^[8], para evitar a passagem de sinal na faixa de LF até o amplificador de potência (Henry Radio). Logo após o amplificador, temos um conjunto de 5 pares de diodos cruzados em série, cujo objetivo é impedir que passe sinal de baixo nível durante o intervalo entre pulsos (caso a relação ON/OFF pulsos fique ruim), e depois temos um cabo de comprimento $\lambda/4$ para LF ($\approx 2.5\text{m}$) em aberto e um filtro passa alta com frequência de corte em 50 MHz (e atenuação em 21 MHz de 30 dB), para impedir que o canal de HF introduza sinal na faixa de LF na sonda.

Todo este sistema de proteção contra a entrada de sinal na faixa de LF pelo canal de HF é necessário porque, como o amplificador de potência para HF é classe C, ele produz ruído juntamente na faixa de LF (ainda mais porque no caso, de ^{13}C e ^1H , temos $\text{HF} = 4\text{LF}$), o qual poderia ser detetado pela bobina e destruir a medida. Não podemos esquecer que durante a recepção do sinal de RMN (que é da ordem de μV na faixa de LF), aplicamos, na mesma bobina de excitação/recepção, uma grande potência de desacoplamento (usualmente 30W, que corresponde a 40V).

4.5.2. Ramo de excitação em LF

Após o transmissor de LF (NMRKit), temos um filtro passa baixa PLP30, da MiniCircuits^[8], para impedir a passagem de sinais de frequências muito alta para o amplificador de potência (ENI). Após o amplificador, temos dois conjuntos de pares de diodos cruzados, que impedem que passe sinal de baixo nível quando não se estiver pulsando, e depois temos um cabo $\lambda/4$ para LF ligado ao terra através dos diodos cruzados (como visto no nosso exemplo), que desvia o sinal de alta potência para sonda e desvia o sinal de baixo nível proveniente da sonda (sinal de RMN) para os estágios receptores.

4.5.3. Ramo de recepção do sinal de RMN (LF)

Logo após o cabo $\lambda/4$ para LF, temos três filtros passa baixa com rejeição de 50 dB em HF (notch) intercalados com um pré-amplificador banda larga da Doty (modelo LN-2L, com ganho de 31 dB e figura de ruído de 1dB), uma chave eletrônica que permite a passagem do sinal quando o receptor for ligado (sinal RXGATE, proveniente do NMRKit) e também um pré-amplificador sintonizado em 21 MHz, desenvolvido em nosso laboratório. Após estes estágios, o sinal de RMN, já pré-amplificado, chega ao receptor (NMRKit).

Além disso, utilizamos cabos coaxiais duplamente blindados em todos os ramos onde o sinal é muito intenso, para evitar irradiação, e nos estágios receptores, para evitar captação por indução.

Apesar de todos estes cuidados, quando utilizamos potências superiores a 45W durante o desacoplamento, podemos ter problemas como saturação dos estágios receptores devido à passagem de sinal de HF através da sonda de RMN e dos filtros, prejudicando (ou até mesmo impedindo) a detecção do sinal de RMN. Este problema é muito maior quando a sonda está ligeiramente fora de sintonia.

4.6. Sintonia da sonda de RMN de dupla ressonância

Devemos colocar amostra no interior da sonda e ligar o sistema de rotação em torno do ângulo mágico (se desejarmos utilizá-lo no experimento), ajustando a frequência de rotação desejada, antes de proceder a sintonia.

Figura 4. 8: Montagem para a sintonia da sonda (deve ser realizada para cada um dos canais de cada vez)

Utilizando um gerador de varredura (Hewlett Packard, 8690B), um circuito divisor de potência da MiniCircuits (PSC2-1^[5,6,9]) e uma carga de 50 ohms, devemos fazer a montagem ilustrada na Figura 4.8, para cada canal da sonda (um de cada vez).

O divisor de potência (PSC2-1) é utilizado como detector de impedância (ou sintonia), pois quando a impedância vista pela sua porta S (sonda de RMN) é igual a 50 ohms, ele isola as portas 1 e 2 de 30 dB; ou seja, na frequência em que a sonda estiver sintonizada, a amplitude de RF na tela do osciloscópio será mínima (sintonia por reflexão) Figura 4.9.

O gerador de varredura injeta no divisor de potência um sinal cuja frequência varia entre os dois extremos conhecidos, e também envia uma “marca” na frequência que desejamos sintonizar a sonda.

Devemos iniciar a sintonia pelo canal de HF (pois este interfere ligeiramente na sintonia do canal de LF). Atuando sobre seus dois capacitores de ajuste, devemos fazer com que o ponto de mínimo se aproxime da “marca” da frequência de sintonia, e devemos fazer com que este ponto tenha a menor intensidade possível.

Feito isso, devemos repetir o processo para o canal de LF, utilizando as frequências correspondentes no gerador de varredura.

Para fazer um ajuste mais preciso da sintonia (ajuste fino), devemos substituir o gerador de varredura pelo sintetizador e utilizar o osciloscópio no modo normal, sintonizando cada canal para a frequência com a qual iremos trabalhar (primeiro o de HF

e depois o de LF), atuando sobre os capacitores até obter a mínima amplitude na tela do osciloscópio, como ilustrado na Figura 4.9.

Quando os circuitos estão sintonizados, a isolamento entre os canais é máxima.

Figura 4. 9: Ajuste fino da sintonia (exemplo para o canal de HF).

Assim, com os canais de LF e HF da sonda de RMN sintonizados, podemos realizar o experimento.

4.7. Controlador de Temperatura da Amostra

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

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

Em particular, este tipo de controlador de temperatura é adequado às sondas de RMN que utilizam rotação da amostra em torno do ângulo mágico, já que pode-se utilizar

o próprio gás que faz o rotor girar, para controlar a temperatura do material que se encontra em seu interior.

O diagrama de blocos do sistema de controle da temperatura da amostra por fluxo de nitrogênio está esquematizado na figura 4.10. Ele consiste de uma circuito que força a passagem do nitrogênio gasoso por uma serpentina de cobre submersa em nitrogênio líquido, por um aquecedor elétrico, pela sonda de RMN, local onde encontra-se a amostra, e finalmente é liberado para o exterior de ímã supercondutor, por meio de um sistema de exaustão termicamente isolado.

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

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

Figura 4.10: Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura.

Informações mais detalhadas sobre o funcionamento do controlador de temperatura e sobre o sistema PID podem ser encontrados em trabalhos publicados pelo grupo de ressonância^[11].

Referências

- [1] "Users Manuals Oxford Instruments of an 85/310HR horizontal magnet system with room temperature shims and gradients", England, Oxford Instruments Limited.
- [2] "LIBRA, MacintoshII-based Real Time NMR Station", USA, TecMag, Inc..
- [3] "PTS 300 Instruction Manual", USA, Programmed Test Sources, Inc..
- [4] "User's Manual TecMag", USA, TecMag, Inc..
- [5] Bonagamba, T.J.; Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC-USP), 1991, **Tese de Doutorado**.
- [6] Silva, E.G.da: Desenvolvimento de Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espectroscopia de Alta Resolução por RMN; **Dissertação de Mestrado, FFI-IFSC-USP (1994)**.
- [7] "Doty Scientific user's manual for Magic-Angle Spinning Solids Probes", USA, Doty Scientific, Inc..
- [8] Moretto, G.; Instrumentação para Implementação da Técnica de Rotação em Torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia Sólidos por RMN, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC-USP), 1991, **Dissertação de Mestrado**.
- [9] "RF/IF Signal Processin Guide", USA, Mini-Circuits.
- [10] "Instruction Book for model 4314B, RF directional thru-line wattmeter", USA, Bird Electronic Corporation.
- [11] Rerraz, 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)**.
- [12] Guedes, F.B.; Estudos dos Compostos Intercalados Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, **Dissertação de Mestrado, FFI-IFSC-USP (1997)**.

Capítulo 5

Resultados e Discussões - PPO_n(LiClO₄) e PPO_n(LiBF₄)

Neste trabalho investigamos os Condutores Iônicos PPO dopados com sais de metais alcalinos, através das técnicas de Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por Ressonância Magnética Multinuclear, procurando comparar os dados obtidos com as medidas de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) e Condutividade Elétrica DC.

Inicialmente, apresentaremos todas as informações encontradas obtidas pelas técnicas complementares à RMN. Em alguns casos, utilizaremos informações complementares obtidos por outros autores. 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, afim de evidenciar as correlações existentes entre os dados obtidos através de distintas técnicas.

5.1. 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 à uma taxa temporal constante, relativamente à uma amostra padrão utilizada como referência. A referência não sofre nenhuma transição de fase (por exemplo, fusão) ou qualquer outro tipo 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 5.1. As temperaturas de transição vítrea (*glass transition*) e mudanças de fase endo ou exotérmicas, T_g e $T_{m,c}$, foram definidas como esquematizado na figura 5.1.

Figura 5.1: 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 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+170\text{ }^{\circ}\text{C}$, em uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

Foram realizadas medidas de DSC nas quatro amostras preparadas $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$, $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$. As curvas obtidas estão apresentadas na figura 5.2. As alterações observadas em torno de $T = (0 \pm 20)\text{ }^{\circ}\text{C}$ são sinais espúrios provenientes do próprio equipamento de DSC.

Na figura 5.2.a estão apresentados os resultados obtidos para os polímeros dopados com LiClO_4 . Neste caso, como surgiram alterações, transições vítreas, apenas abaixo da temperatura $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, as curvas foram apresentadas apenas no intervalo de temperatura de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na figura 5.2.b estão mostradas as curvas de DSC para os polímeros dopados com LiBF_4 . Para estes dois compostos, além da transição vítrea, que ocorre em torno de $T = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorreu uma transição abrupta em torno de $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$ e em torno de $T = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$. Esta segunda transição que surge em altas temperaturas, já foi descrita por outros autores^[1] e está associada à precipitação do sal. Este fenômeno ocorre devido tanto à pequena capacidade de solvatação do PPO^[2], relativamente ao PEO, e à pequena energia de dissociação do sal LiBF_4 . Deste modo, a competição entre a solvatação do íon Li^+ pelo polímero e pelos contra-íons BF_4^- , acaba resultando na precipitação do sal, LiBF_4 ^[1,3].

a)

b)

Figura 5.2: Curvas de DSC para as amostras: a) $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$,
b) $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$

As temperaturas onde ocorrem as transições vítreas foram caracterizadas por T_g e as temperaturas onde ocorrem as precipitações do sal por T_{ps} . A tabela I apresenta estes dois parâmetros para as quatro amostras analisadas por DSC.

Tabela I: Valores obtidos para as temperaturas de transição vítrea e fusão dos compostos.

	PPO ₆ LiClO ₄	PPO ₈ LiClO ₄	PPO ₆ LiBF ₄	PPO ₈ LiBF ₄
T _g (°C)	-50	-60	-38	-38
T _{ps} (°C)	---	---	120	85

Resultados obtidos por outros autores em compostos similares. Estes dados são compatíveis com os resultados obtidos por outros autores^[4-8].

5.2 - Ressonância Magnética Nuclear

5.2.1 - Estudo dos espectros de Lítio em Função da Temperatura

Os espectros de ⁷Li foram obtidos a partir da transformada de Fourier dos sinais FID adquiridos utilizando-se a seqüência de pulsos $\pi/2$ -T_{acq}-T_E- $\pi/2$. Os espectros adquiridos para cada amostra foram obtidos sempre em duas ou três condições distintas dependendo do contra-íon, ClO₄⁻ ou BF₄⁻, com e sem desacoplamento dos núcleos ¹H e ¹⁹F, durante o intervalo de aquisição, T_{acq}.

Na figura 5.3, estão apresentados três exemplos de espectros de ⁷Li, obtidos com e sem desacoplamento de ¹H e ¹⁹F, adquiridos em duas temperaturas distintas, acima e abaixo da transição vítrea, para a amostra PPO₈LiBF₄.

Figura 5.3: Espectros típicos encontrados para as medidas de RMN ^7Li para a amostra $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$ em temperaturas extremas obtidos: a) sem desacoplamento, b) com desacoplamento de ^{19}F e c) com desacoplamento de ^1H .

A partir dos espectros adquiridos em baixas temperaturas, abaixo da transição vítrea, em regime de rede rígida, mostrados nas figuras 5.3, podemos observar que a largura de linha obtida sem desacoplamento é da ordem de 8,7 KHz. Além disso, podemos observar através da combinação dos resultados obtidos com diferentes condições de desacoplamento, que a interação dipolar magnética heteronuclear Li-H corresponde a aproximadamente 80 % da largura de linha total ($\sim 7,0$ KHz), enquanto que a interação dipolar Li-F corresponde a aproximadamente 12 % ($\sim 1,0$ KHz). A porcentagem restante, 8 % ($\sim 0,7$ KHz), pode estar associada às interações dipolar magnética homonuclear Li-Li, quadrupolar elétrica e deslocamento químico. No entanto, o deslocamento químico do ^7Li é muito pequeno (~ 10 -100 Hz) e, como discutiremos a seguir, o acoplamento quadrupolar elétrico deve ser desprezível para estes compostos. Portanto, em regime de rede rígida, a

porcentagem restante, 8 %, deve estar predominantemente associada à interação dipolar magnética homonuclear Li-Li.

Já bem acima transição vítrea, o efeito do desacoplamento é nulo, indicando que nestas temperaturas a interação dipolar magnética heteronuclear é desprezível. Como o efeito do desacoplamento nesta faixa de temperatura é nulo, a contribuição da inhomogeneidade de campo magnético pode ser importante para estas linhas estreitas.

Acima da temperatura de transição vítrea do material, a forma da linha foi tipicamente lorentziana e abaixo desta temperatura as linhas apresentaram uma forma gaussiana.

A princípio, supondo que o material é predominantemente amorfo, esperava-se que a interação do momento de quadrupolo elétrico 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, decorrentes da correção de primeira ordem, na forma de um espectro típico de pó, como exemplificado na figura 1.6, capítulo 1 . Para analisar os efeitos da interação quadrupolar elétrica de primeira ordem nos basearemos, principalmente, nos espectros da figura 5.3. Nestes casos, podemos explicar a observação de apenas uma linha de ressonância 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.

Considerando um acoplamento quadrupolar elétrico intenso para o ^7Li , da ordem de 100 kHz, muito maior que o acoplamento dipolar magnético do Li com os núcleos vizinhos, da ordem de kHz, as linhas satélite podem desaparecer pelos seguintes motivos:

- Quanto mais distantes estão os picos das linhas satélite, ou seja quanto maior acoplamento quadrupolar, menor são as intensidades destas linhas, conseqüentemente, torna-se mais difícil observar-se estas componentes do espectro devido à sua baixíssima relação sinal/ruído;

- Outro parâmetro associado com a interação quadrupolar elétrica, que pode impedir a observação das linhas satélite, está relacionado com a falta de homogeneidade do gradiente de campo elétrico em cada sítio do núcleo de ^7Li ao longo da amostra. Por

consequente, deverá ocorrer um alargamento de linha adicional que contribui para uma ainda maior diminuição na relação sinal/ruído de cada linha satélite;

- A interação dipolar magnética do ^7Li com os núcleos vizinhos também produz um efeito similar ao acima citado, que se soma ao alargamento quadrupolar devido à inhomogeneidade de gradiente de campo elétrico;

- Quando o acoplamento quadrupolar é muito intenso, sua manifestação ocorre no início do FID, em um intervalo de tempo muito curto, da ordem $10\mu\text{s}$. No entanto, este intervalo de tempo corresponde normalmente ao tempo-morto do receptor, fato que pode simplesmente eliminar esta informação do FID. O mesmo fato pode ocorrer devido à uma escolha inadequada da frequência de corte do filtro de áudio;

- Sendo a duração típica do pulso de RF de $\pi/2$ da ordem de $10\mu\text{s}$, a largura de 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 problemas discutidos acima podem ocorrer simultaneamente, a probabilidade de observar-se as linhas satélite 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; parâmetros que tentamos otimizar em nossos experimentos sem sucesso na observação de linhas satélite. 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 ^[9].

Considerando-se uma condição mais razoável, acoplamento quadrupolar elétrico de primeira ordem fraco, $\sim \text{kHz}$, fato já observado em outros polímeros condutores dopados com sais de lítio^[10-12], 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 observar-se estas componentes do espectro devido à 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 polímero amorfo, pode produzir vários espectros quadrupolares de primeira ordem, com acoplamentos ligeiramente distintos, dentro do intervalo de alguns kHz, que se superpõem formando uma linha larga com formato gaussiano. Para temperaturas acima da transição vítrea, este tipo de alargamento de linha pode ser promediado a valores muito pequenos e acaba se superpondo à linha central. Quando amostra se encontra dentro do regime de rede rígida, o movimento restrito da cadeia polimérica vai produzir uma promediação menos eficiente desta interação, introduzindo um alargamento maior para o espectro de pó, implicando em uma queda de intensidade, suficiente inclusive para o seu desaparecimento no espectro.

Logo, os espectros de RMN para o ^7Li são sempre compostos por apenas uma linha espectral, cuja largura pode 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 1-10 kHz. 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. Já a correção de segunda ordem devida à interação quadrupolar elétrica, produz um alargamento na linha central da ordem de $\Delta\nu = \nu_Q^2 / 2\nu_L$, considerando 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 deste valor ou menores. Já o intervalo máximo de deslocamento químico anisotrópico para o ^7Li também é relativamente pequeno, da ordem no máximo de poucas centenas de Hz. Desta forma, as interações dominantes para a definição das linhas espectrais a serem analisadas, em diferentes condições de desacoplamento heteronuclear, deverão ser dipolares magnéticas homo e heteronucleares.

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

O gráfico típico para as larguras de linha centrais do núcleo ^7Li obtidas em função da temperatura, está apresentado na figura 5.4, com e sem desacoplamento heteronuclear, para a amostra $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$. Nesta figura apresentamos os mesmos gráficos em duas formas distintas, uma com escala vertical linear e outra logarítmica, visando evidenciar as alterações na largura de linha em diferentes intervalos de temperatura, visto que $\Delta\nu$ apresenta variações desde dezenas de Hz até alguns kHz.

Através do $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ podemos observar o comportamento geral apresentado por praticamente todas as amostras, figura 5.4.a, onde a largura de linha central, sem desacoplamento heteronuclear, encontra-se em um patamar da ordem de 8,7 kHz em temperaturas abaixo de $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Aumentando a temperatura, podemos observar um intenso estreitamento de linha a partir de uma temperatura da ordem de $-40\text{ }^\circ\text{C}$, dentro de um intervalo aproximado de temperatura $\Delta T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, atingindo de novo um patamar da ordem de 100 Hz, que por sua vez se mantém praticamente constante até a temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Analizando mais cuidadosamente a figura 5.4.b podemos observar também uma ligeira alteração na largura de linha em temperaturas acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$, para as amostras dopadas com LiBF_4 . Este alargamento é devido tanto à precipitação do sal, quanto à maximização da taxa de relaxação spin-rede, T_1^{-1} , que alcança valores da ordem da largura de linha em altas temperaturas, $\sim 10\text{ Hz}$. Este resultado será apresentado posteriormente, no item relacionado com as medidas de relaxação spin-rede. Resultados similares são encontrados para as medidas de largura de linha central do ^7Li com desacoplamento heteronuclear.

Figura 5.4: Gráficos de DSC e das larguras de linha do ^7Li , com e sem desacoplamento heteronuclear, para as amostras $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ com escalas verticais a) linear e b) logarítmica.

As temperaturas onde estes 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 $T_i^a < T_i^b$. Elas foram definidas através dos pontos de máxima taxa de variação de $\Delta\nu(T)$, obtidos pela diferenciação $d\Delta\nu/dT$.

As medidas de $\Delta\nu(T)$ na amostra $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$, independentemente da condição de desacoplamento, mostra que a transição observada em baixa temperatura ocorre próxima da transição vítrea do composto, $T_g = -35^\circ\text{C}$, determinada através de DSC. Para evidenciar esta correlação, estão apresentados superpostos os gráficos de largura de linha central, com e sem desacoplamento heteronuclear, e a curva de DSC para a amostra $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ na figura 5.5.

Figura 5.5: Superposição das curvas de $\Delta\nu(T)$ e DSC para o $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$.

A diferença entre a temperatura T_g , observada por DSC, e o valor da temperatura onde ocorre a respectiva transição da largura de linha, T_i^a , surge devido aos diferentes processos de medida e ao distinto critério de definição de ambas. No entanto, o processo de transição vítrea corresponde 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, no mesmo intervalo de temperatura.

Desde que os valores encontrados para T_g são similares para as curvas de largura de linha do ^7Li , obtidas com e sem desacoplamento heteronuclear, e que os processos ocorrem paralelamente à transição vítrea do polímero, podemos concluir que o movimento do íon Li^+ é controlado pelo movimento segmentar da cadeia polimérica. 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, permitindo eventualmente os saltos do íon para outros sítios adjacentes, permitindo a promediação das linhas. Por esta razão, as temperaturas de transição medidas em DSC e RMN apresentam valores distintos para o mesmo processo.

Para a realização de cálculos adicionais, tal como tempos de correlação e energia de ativação, foram definidas duas larguras de linha mais importantes para a posterior discussão dos resultados. A largura de linha em rede rígida, ν_{RR} , foi definida como aquela obtida na temperatura mais baixa possível para cada amostra, onde supõe-se que o íon Li^+ tenha a menor mobilidade possível, dentro do intervalo de temperaturas utilizado. Também definiu-se a largura de linha média observada no patamar de mais alta temperatura como a largura de linha residual, ν_r .

Nas figuras 5.6 e 5.7 apresentamos os resultados obtidos de largura de linha do ^7Li em função da temperatura, com e sem desacoplamento heteronuclear, superpostos com as curvas de DSC, para todas as amostras de PPO dopadas com sais de lítio estudadas.

Figura 5.6: Gráfico das larguras de linha, ^7Li , em função da temperatura adquiridos com e sem desacoplamento heteronuclear para as amostras a) $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e b) $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$.

Figura 5.7: Gráfico das larguras de linha, ^7Li , em função da temperatura adquiridos com e sem desacoplamento heteronuclear para as amostras a) $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$ e b) $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$.

Analisando cuidadosamente as figura 5.6 e 5.7 podemos observar também uma ligeira alteração na largura de linha em temperaturas acima do processo de "motional narrowing" para as amostras dopadas com LiClO_4 . Este alargamento é devido somente à maximização da taxa de relaxação spin-rede, T_1^{-1} , que alcança valores da ordem da largura de linha em altas temperaturas, ~ 10 Hz, fato que será discutido posteriormente.

A tabela abaixo apresenta os valores de largura de linha em regime de rede rígida para o ^7Li obtidas em condições distintas de desacoplamento heteronuclear. Nesta tabela a largura de linha obtida sem desacoplamento foi denotada por L_s , a obtida com desacoplamento de ^1H por $L_c\text{-}^1\text{H}$ e a obtida com desacoplamento de ^{19}F por $L_c\text{-}^{19}\text{F}$.

Tabela II: Largura de Linha com e sem desacoplamento de ^1H e porcentagem das contribuições das interações dipolares Li-H, Li-F e Li-Li.

Amostra	$L_s(\text{Hz})$	$L_c(\text{Hz})\text{-}^1\text{H}$	$L_c(\text{Hz})\text{-}^{19}\text{F}$	%Li-H	%Li-F	%Li-Li
$(\text{PPO})_6\text{LiClO}_4$	7469.2	1202.8	---	83.91	16.10	---
$(\text{PPO})_6\text{LiClO}_4$	7744.8	1081.4	---	86.04	13.96	---
$(\text{PPO})_6\text{LiBF}_4$	8719.7	1827.6	7642.6	78.62	8.08	12.35
$(\text{PPO})_8\text{LiBF}_4$	8662.6	1807.2	7596.3	79.14	8.55	12.31

Nesta tabela podemos observar que para os compostos formados com LiClO_4 , a largura de linha do ^7Li é definida predominantemente pela interação dipolar $^7\text{Li}\text{-}^1\text{H}$ (em média 85 %). As interações restantes correspondem a apenas 15 %. Já para os compostos preparados com LiBF_4 , a largura de linha também é definida predominantemente pela interação dipolar heteronuclear $^7\text{Li}\text{-}^1\text{H}$ (da ordem de 80 %), ficando as interações dipolares restantes, $^7\text{Li}\text{-}^{19}\text{F}$ e $^7\text{Li}\text{-}^7\text{Li}$ responsáveis igualmente pelo restante.

Para todas estas amostras foram definidas as temperaturas de transição, T_i^a e T_i^b , bem como as larguras de linha ν_{RR} , e ν_{R} . Estes dados estão apresentados na tabela III e em conjunto com os valores de DSC, T_g e T_{ps} já tabelados anteriormente, para facilidade de comparação.

Tabela III: Valores obtidos para as temperaturas T_i^a , T_i^b , T_g e T_{ps} para todos os compostos.

	T_i^a (°C)	T_i^b (°C)	T_g (°C)	T_{ps} (°C)	ν_{RR} (Hz)	ν_R (Hz)
(PPO) ₆ LiClO ₄	5.2	---	-50	---	7469.2	438.2
(PPO) ₈ LiClO ₄	-8.4	---	-60	---	7744.8	170.9
(PPO) ₆ LiBF ₄	-7.5	110 ^a	-38	120	8719.7	164.8
(PPO) ₈ LiBF ₄	-10.27	135 ^a	-38	85	8662.6	250.6

^a valores estimados através da abrupta alteração da largura de linha.

Conhecidos os valores de largura de linha $\Delta\nu(T)$, ν_{RR} , e ν_R , e utilizando as equações 2.20 e 2.21, capítulo 2, podemos calcular o tempo de correlação e a energia de ativação do processo de transição para as quatro amostras. Estes dados estão apresentados na tabela IV. Ainda na tabela IV, podemos observar na última linha que a condição de "motional narrowing", $\Delta\nu \cdot \tau(t) \leq 1$, já é satisfeita no início da transição.

Tabela IV: Tabela de Energias de ativação e Tempos de correlação.

	PPO ₆ LiClO ₄	PPO ₈ LiClO ₄	PPO ₆ LiBF ₄	PPO ₈ LiBF ₄
E_a (eV)	0.57	0.52	0.45	0.31
$\tau(T)$ (10 ⁻⁸ s)	9.22	14.5	15.9	12.7
$\tau^{-1}(T_i)$ (MHz)	10845	6896	6289	7874
$\Delta\nu(T_i)$ (Hz)	3776.8	4133.4	4647.2	4705.6
$\Delta\nu(T_i) \cdot \tau(T_i)$ (10 ⁻⁴)	0.35	0.6	0.74	0.6

Os valores obtidos para a energia de ativação obtidas para estes compostos são similares às obtidas por outros autores^[4].

5.2.2 - Análise do segundo momento

Muitos parâmetros podem ser retirados dos gráficos de largura de linha versus temperatura. Os dados de largura de linha do ^7Li obtidos para as temperaturas mais baixas alcançadas para cada amostra permite-nos retirar informações sobre a estrutura da rede rígida. Desde que as larguras de linha do ^7Li nestas temperaturas são gaussianas, podemos estimar o segundo momento para a transição central do ^7Li , $\langle\Delta\omega^2\rangle$, para todas as amostras, utilizando-se a expressão: $\langle\Delta\omega^2\rangle = (8\ln 2)^{-1} \cdot (\nu_{\text{RR}}/\gamma_{\text{Li}})^2$. Este segundo momento compreende as interações dipolares magnéticas predominantes ^7Li - ^7Li , ^7Li - ^{19}F e ^7Li - ^1H , além das interações menos importantes dipolares magnéticas (^7Li - ^{11}B , ^7Li - ^{10}B , ^7Li - ^6Li , ^7Li - ^{13}C , ^7Li - ^{17}O , e ^7Li - ^{35}Cl), a interação quadrupolar elétrica e deslocamento químico. Os núcleos ^{11}B e ^{35}Cl possuem grandes abundâncias naturais, porém, como eles estão mais distantes do íon Li^+ , não levaremos em conta estas interações nos cálculos do segundo momento. Como os núcleos ^6Li , ^{13}C , ^{17}O e ^{10}B possuem baixas abundâncias naturais e pequenos momentos magnéticos, as suas contribuições para segundo momento da linha central do ^7Li também podem ser negligenciadas.

Tomando como exemplo apenas as amostras $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, a largura de linha em rede rígida do ^7Li , com e sem desacoplamento de ^1H , podemos perceber que a interação dipolar Li-H é a interação mais importante para o metal alcalino nestes compostos, sendo responsável por aproximadamente 90% de todas as interações do ^7Li com a sua vizinhança. Logo, como a interação dipolar ^7Li - ^1H , para as amostras com LiClO_4 , pode ser eliminada pelo desacoplamento de ^1H , podemos calcular as contribuições para o segundo momento com e sem esta interação. Neste caso, associaremos a largura de linha obtida com desacoplamento somente à interação dipolar magnética homonuclear ^7Li - ^7Li .

O segundo momento experimental do ^7Li calculado, com e sem desacoplamento do ^1H , a partir das larguras de linha em rede rígida, para os compostos com LiClO_4 , estão mostrados na tabela V. Neste caso, tendo as medidas de largura de linha do ^7Li , com e sem desacoplamento do ^1H , podemos determinar o segundo experimental momento total,

$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,tot}}$ devido à todas as interações, principalmente interação dipolar magnética Li-H (90%); e o segundo momento calculado a partir da largura de linha com desacoplamento, a qual surge devido às interações restantes; neste caso, principalmente a interação dipolar magnética homonuclear ^7Li - ^7Li , $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,Li-Li}}$. Conhecidos estes dois valores de segundo momento, podemos calcular, através da diferença entre eles, o valor do segundo momento devido à interação dipolar heteronuclear Li-H, $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,Li-H}}$.

Tabela V: Valores para o segundo momento heteronuclear e homonuclear para as amostras $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$

	$\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$	$\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$
$\nu_{\text{RR}} \text{ } ^7\text{Li}$	7469.2	7744.8
s/DEC (Hz)		
$\nu_{\text{RR}} \text{ } ^7\text{Li}$	1202,4	1081,4
c/DEC (Hz)		
$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,tot}}$ s/DEC (gauss ²)	3.67	3.95
$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,Li-Li}}$ c/DEC (gauss ²)	0.095	0.077
$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,Li-H}}$ (gauss ²)	2.58	2.92

Conhecidos os valores de $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,Li-Li}}$ e $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ex,Li-H}}$, e assumindo que estes são originários exclusivamente de interações dipolares magnéticas, podemos utilizar as equações para o segundo momento teórico, eq. 1.38, $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{ho}}$, e $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{he}}$, para estimar tanto

as distâncias internucleares Li-Li e Li-H, quanto o número destes núcleos vizinhos em torno do núcleo estudado.

Para efetuar estas estimativas propomos o seguinte modelo para a configuração em rede rígida das cadeias poliméricas de PPO. Uma cadeia isolada de PPO, incluindo um íon Li^+ , apresenta a configuração e dimensões mostradas na figura 5.8 compátivel com razões oxigênio/lítio da ordem de 6.

Figura 5.8: Configuração cristalina típica do PPO incluindo suas dimensões^[12].

A partir da figura 5.8, produzimos a figura 5.9, onde a imagem do polímero dopado com lítio está apresentada através de sua vista frontal hipotética.

Figura 5.9: Configuração cristalina típica do PPO^[12] e sua visão frontal hipotética.

Para efetuar os cálculos da distância entre os núcleos de ^7Li e ^1H , $d_{\text{Li-H}}$, supomos que existam da ordem de $N = 10$ átomos de hidrogênio para cada átomo de lítio na primeira esfera de vizinhança. Desta forma, encontra-se os valores para $d_{\text{Li-H}}$ apresentados na tabela VI para as duas amostras.

Tabela VI: Distância Li-H nos compostos $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$

	$\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$	$\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$
$d_{\text{Li-H}} (\text{\AA})$	2,0	2,0
10 vizinhos		

Para estimar a distância média entre núcleos de ^7Li , $d_{\text{Li-Li}}$, e o número médio de átomos de lítio, N , que contribuem para o valor do segundo momento experimental, $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{ex, Li-Li}}$, para cada núcleo em análise nas amostras onde o íon se comporta como se estivesse complexado à cadeia polimérica, utilizamos a imagem pictórica das cadeias poliméricas esquematizada na figura 5.10. Neste modelo a cadeia polimérica é vista como um cilindro longo, cujo diâmetro é da ordem de $5 \text{\AA}$, com os íons Li^+ posicionados aleatoriamente em torno do seu eixo e sempre próximos ao átomos de oxigênio. O comprimento estimado para cada monômero, ou a distância típica entre cada sítio que o íon Li^+ pode ocupar, é da ordem de $3,45 \text{\AA}$. Cada cadeia polimérica pode ter no máximo 6 tubos vizinhos à uma distância, de centro a centro, da ordem de $5 \text{\AA}$. Como o lítio pode ocupar posições aleatórias ao longo dos tubos, a distância entre os lítios intercadeias pode variar de uma distância mínima, d_{min} , até uma máxima, $d_{\text{máx}}$, variando dentro de um intervalo aproximado de $3 \text{\AA}$ a $15 \text{\AA}$. Nossos cálculos permitirão determinar uma distância média d_m e o número médio de “tubos”, N , na vizinhança de cada núcleo de lítio tomado como referência.

Figura 5.10: Visão pictórica frontal e lateral das cadeias poliméricas ou tubos.

Sendo a razão oxigênio/lítio igual a 6, a distância entre dois íons Li^+ , em uma mesma cadeia, é $17,25 \text{ \AA}$. Como as distâncias entre as cadeias são da ordem de $5,0 \text{ \AA}$, a distância entre os lítios intercadeias é sempre menor que a distância entre os lítios pertencentes à mesma cadeia. Portanto, torna-se importante para a determinação do segundo momento, o número de cadeias poliméricas, N , que envolvem aquela que contém o núcleo ^7Li em referência para os cálculos. Os valores razoáveis para N variam de 3 a 6 e, portanto, o número de vizinhos mais próximos para cada íon varia, respectivamente, de 6 até 12.

Para realizar uma simulação baseada neste modelo, definimos as distâncias entre os lítios, p e q , e a distância entre os eixos das cadeias adjacentes, ℓ , como esquematizado na figura 5.11.

Figura 5.11: Definição dos parâmetros p e q .

Deste modo, utilizando-se a equação (1.38) e variando-se os parâmetros, ℓ , N , p e q , obtém-se o conjunto de curvas para o segundo momento médio para cada configuração simulada, figura 5.12.

Figura 5.12: Simulação para os valores médios do segundo momento em função da distância entre as cadeias para o modelo proposto.

Comparando-se os valores de segundo momento apresentados na figura 5.12 com os obtidos experimentalmente, tabela V, concluímos que os valores mais adequados para os parâmetros ℓ e N estão ao longo da linha horizontal tracejada no gráfico e mostrados na tabela VII, em conjunto com os resultados obtidos para a amostra $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$.

Tabela VII: Número de cadeias poliméricas adjacentes, N , e a distância média que as separa, ℓ , no $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$, obtidos a partir do segundo momento experimental e utilizando-se o modelo descrito acima.

N	3	4	5	6
ℓ (Å)				
$\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$	3.5	3.73	3.9	4.04
ℓ (Å)				
$\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$	3.43	3.62	3.81	3.95

Logicamente, este modelo é muito simplificado, visto que as cadeias não se encontram na forma discutida, podendo estar entrelaçadas e orientadas ao acaso no contorno do sítio onde encontra-se o íon Li^+ estudado. Além do fato de que, possivelmente, a largura de linha obtida com desacoplamento, pode ter outras contribuições além da

dipolar magnética. No entanto, ele serve para estimar o número médio de vizinhos, N , e, conseqüentemente, estimar a distância entre os núcleos Li-Li e Li-H. Estudo similar poderia ter sido realizado com as amostras $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$, incluindo inclusive a determinação das distâncias relativas ao ^{19}F . No entanto, não foram realizadas por não dispormos de maiores informações sobre o posicionamento do contra-íon BF_4^- no momento da finalização deste texto.

5.2.3 - Relaxação Spin-Rede do Lítio

Para a medida do tempo de relaxação spin-rede do ^7Li utilizamos a seqüência de pulsos inversão-recuperação $\pi\text{-}T_1\text{-}\pi/2\text{-}T_{\text{acq}}\text{-}T_E\text{-}\pi/2$. De forma opcional, realizamos a aquisição do sinal FID durante T_{acq} com ou sem desacoplamento heteronuclear, de modo a melhorar a sensibilidade do sinal em situações de baixas temperaturas e/ou pequena concentração de lítio.

Na figura 5.13 apresentamos os resultados obtidos para a taxa de relaxação do ^7Li , $1/T_1$, em função da temperatura, para os polímeros dopados com LiBF_4 , superpostos às curvas de DSC.

Na figura 5.14 apresentamos os resultados obtidos para a taxa de relaxação do ^7Li , $1/T_1$, em função da temperatura, para os polímeros dopados com LiClO_4 , sem a superposição das curvas de DSC, visto que não ocorrem alterações térmicas nestas amostras no intervalo de temperatura utilizado.

A partir destes resultados, determinaremos as temperaturas onde ocorrem as máximas taxas de relaxação e utilizaremos o modelo BPP (seção 2.4) para determinar as energia de ativação do processos bem como os tempos de correlação. Todos estes parâmetros estão apresentados na tabela VIII para as quatro amostras estudadas.

Figura 5.13: T_1^{-1} do ^7Li para as amostras a) $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e b) $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$, apresentadas em conjunto com as curvas de DSC.

Figura 5.14: T_1^{-1} do ^7Li para as amostras $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$.

Tabela VIII: Valores das temperaturas para os máximos de relaxação spin-rede, energia de ativação E_a e tempos de correlação τ_0 .

Amostras	T_1 mín (°C)	Ea(eV)			$\tau_0(10^{-13}\text{s})$		
		BPP ^a	EXP ^b	Média ^c	BPP	EXP	Média
($\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$)	89.4	0.37	0.35	0.36	2.18	4.13	3.16
($\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$)	73.1	0.36	0.36	0.36	1.74	1.74	1.74
($\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$)	85.7	0.29	0.27	0.56	25.8	48.9	37.35
($\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$)	84.5	0.32	0.31	0.32	9.38	13	11.2

^a Valor encontrado através do “fitting” da eq.2.16.

^b Valor encontrado supondo o modelo de Arrhenius

Os valores obtidos para a energia de ativação obtidas para o estes compostos são similares às obtidas por outros autores^[4].

5.2.4 - Carbono

Os espectros de ^{13}C foram obtidos a partir da transformada de Fourier dos sinais FID obtidos utilizando-se a sequência de pulsos $\pi/2$ - T_{acq} - T_{E} - $\pi/2$. Os espectros adquiridos para cada amostra foram obtidos sempre com desacoplamento dos núcleos ^1H durante o intervalo de aquisição, T_{acq} . Os espectros obtidos à temperatura ambiente estão apresentados na figura 5.15, para o PPO puro e para as amostras $\text{PPO}_6\text{LiClO}_4$, $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$, $\text{PPO}_6\text{LiBF}_4$ e $\text{PPO}_8\text{LiBF}_4$.

Figura 5.15: Espectros de ^{13}C para as amostras de PPO-pura, e dopadas com sais de LiBF_4 e LiClO_4 .

Tabela IX: Parâmetros de RMN para os complexos de PPO.

Composto	Deslocamento Químico (ppm)			Largura de Linha (Hz)		
	CH	CH ₂	CH ₃	CH	CH ₂	CH ₃
PPO (puro)	75.4	73.1	18.0	265.3		370.7
PPO ₆ LiClO ₄		73.7	17.4	275.2		268.3
PPO ₈ LiClO ₄	75.1	73.1	16.5	180.9		158.2
PPO ₆ LiBF ₄		74.6	16.5	158.3		120.7
PPO ₈ LiBF ₄	75.6	73.4	17.4	78.1	63.3	69.2

Estes dados não são suficientes para efetuar uma discussão mais detalhada, visto que não realizamos um estudo da largura de linha em função da temperatura devido à grande dificuldade encontrada para medir este núcleo atômico. Resultados similares aos apresentados acima foram obtidos por outros autores^[2].

Referências

- [1] S. G. Greenbaum, Y. S. Pak, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, *Solid State Ionics*, **31** (3), 241 (1988).
- [2] Stark, R.E.; Greebaum, S.G. and Pak, Y.S., *Solid State Ionics* **34** (4), 275 (1984)
- [3] D. Teeters, M. Wong and C.L.Straub; *Solid State Ionics*, **53/56**, 1083 (1992).
- [4] Roux, C.; Gorecki, W.; Sanchez, J.Y.; Jeannin, M. and Belorizky, E.; *J.Phys.Condens. Matter* **8** (1996), 7005-7017.
- [5] Greenbaun, J.C.; Pak, Y.S.; Wintergil, M.C. and Fontanela, J.J., Schultz, J.W. Andeen, C.G.; *J. Electrochem.* **135** (1988), 235.
- [6] J. J. Fontanella; M. C. Wintersgill; J.P. Calame; M.K. Smith and C.G. Andeen, *Solid State Ionics*, **18/19**, 253 (1986).
- [7] S. Schantz and L. M. Torel, *Solid State Ionics*, **60**, 47 (1993).
- [8] S. Shantz, J. Sandahal, L. Börjesson, L. M Torel, J. R. Stevens, *Solid State Ionics* **28** (1988) 1047.
- [9] E. Fukushima and S.B. Roeder, in *Experimental Pulsed NMR* (Addison Wesley, Reading, 1981).

[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”, São Carlos, IFSC-USP, 1997. (Tese de Doutorado).

[11] Bonagamba, T.J., Giotto, M.V., Panepucci, H., Oliveira, A.L., Sangiorgio, C.L.; *Bulletin of Magnetic Resonance*, **17**, (1/2), 94-95, (1996).

[12] Stanley, E. e Litt, M., *J. Polym. Sci.*, **43**, 453 (1956).

[13] C. A. Vincent, *Prog. Solid State Chemistry*, **17**, 145 (1987).

[14] D. E. Fenton, J. M. Parker and P.V. Wright; *Polymer*, **14**, 589 (1973).

[15] M. B.Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot; *Second International Conference on Solid Electrolytes*, St. Andrews (1978).

[16] M. B.Armand, “The History of Polymer Electrolytes”, *Solid State Ionics*, **69**, 309 (1994).

[17] M. B.Armand, *Annual Review Materials Science*, **16**, 245 (1986).

[18] A. Killis, J.F. Lenest, H Cheradame, A. Gandini , *Macromol. Chem.* **183**, 1982 (2835).

[19] Tadokoro, H.; Chatany, Y.; Yoshihara T., and Murahashi, S., *Makromol. Chem.* **73** (1964), 109.

[20] Takahashi, T. and Tadokoro, H.; *Makromol.Chem.* **6**, (1973), 672.

[21] Bailey, F.E. and Koleske, J.V., *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York (1976).

[22] Maxfield, J. Shepherd, I. W., *Polymer* **16**, (1975), 505.

[23] Koenig, J.L. and Angood, A.C., *J. Polymer. Sci. A2* **8**, (1970), 1787.

[24] Liu, K. J. and Parsons, J. L., *Macromolecules* **2**, (1969), 529.

[25] Stone, F. W. and Stratta, J.J. *Encycloped. Polym.Sci. Technol.* **6**, (1967), 103.

[26] D. Teeters, R. French; *Solid State Ionics*, **18/19**, 271 (1986).

[27] C. Sanganithra and F. Roger, *Electrochim. Acta*, **40**(13, 14), 2093 (1995).

[28] S. G. Greenbaum, Y. S. Pak, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, *Solid State Ionics*, **31** (3), 241 (1988).

[29] Y. S. Pak, K. L. M. J. Adamic, S. G. Greenbaum, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, C. S. Coughlin, *Solid State Ionics*, **45**, 277 (1991).

- [30] S.D. Brown, S.G. Greenbaum, M.G. McLin, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Solid State Ionics*, **67**, 257 (1994).
- [31] J.P. Donoso, T.J. Bonagamba, P.L. Frare Jr., **N.C. Mello**, C.J. Magon and H. Panepucci, *Electrochim. Acta*, **40**, 2361 (1995).
- [32] Gorecki, W.; Andreani, A.; Berthier, C.; Armand, M.B.; Mali, M.; Roos, J. and Brinkmann, D.; *Solid State ionics*, **18/19**, 295 (1986).
- [33] Gorecki, W., Ph.D. Tese de Ph.D. Universidade de Grenoble, Grenoble, França, 1984.
- [34] Gorecki, W.; Andreani, R.; Berthier, C.; Armand, M.; Mali, m.; Roos, J.; Brinkmann, D. *Solid State Ionics* 1986, **18**, 295.
- [35] Armand, M.B. *Solid State Ionics* 1994, **69**, 309.
- [36] Wolfenson, A.E.; Torresi, R.M.; Bonagamba, T.J., De Pauli and Panepucci, H., NMR and conductivity Studies of Ethylene Oxide – Epichloridrine Copolymer Doped with LiClO_4 , *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3469-3473.
- [37] Wolfenson, A.E.; Torresi, R.M.; Bonagamba, T.J., De Pauli and Panepucci, H., ^{13}C NMR and conductivity measurements of Ethylene Oxide – Epichloridrine Copolymer Doped with LiClO_4 , *Solid State Ionics* **85** (1996) 219-223.
- [38] Vincent, C. A.; *Prog. Solid State Chem.* 1987, **17**, 145.
- [39] Whang, W.T.; Lu, C.L.; *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **56**, 1635.
- [40] Harris, C. S.; Rukavina, T.G. *Electrochimic. Acta* 1995, **40**, 2315.
- [41] M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J. M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M. B. Armand e D. Deroo, *J. Electrochim. Soc.* **132**, (1985) 1333.

Capítulo 6

Resultados e Discussões - Ormolitas

6.1. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

Para os estudos de Ormolitas foram preparadas as amostras apresentadas nas tabela I à VI. Estas amostras estão subdivididas em Ormolitas que apresentam a ligação química entre as fases orgânica e inorgânica, cuja notação é $[X]_n[Y]-X'$, onde $[X]$ =PEG/Sílica, n = comprimento da cadeia, $[Y]=[O]/[Li]$ e $[X']=[\infty]_4[\infty]/[76]_{17}[4]$ e as Ormolitas que não apresentam ligações químicas, cuja notação é dada por $[X]_n[Y]$.

Tabela I: Parâmetros de RMN (7Li) para as Ormolitas PEG-sílica-I (não-ligadas)

Grupo 1 X	$T_g(^{\circ}C)$ s/dec	$T_g(^{\circ}C)$ c/dec	$T_g(^{\circ}C)$ méd	$T_{min}(^{\circ}C)$	$D_S(Hz)$	$D_C(Hz)$
[41] ₆ [4]	-31.4	-25.7	-28.6	31	5357	327
[58] ₆ [4]*	-30	-25	-38	22.6	6351	591
[73] ₆ [4]	-38.8	-32.7	-35.8	21	6388	462
[78] ₆ [4]	-30.3	-25.6	-28	35.3	6660	629
[83] ₆ [4]	-53	-50	-51.5	10	7980	685
[91] ₆ [4]	---	-52	-52	---	---	660
[95] ₆ [4]	-40.3	-45	-42.7	23.5	7950	672
[100] ₆ [4]	---	-40	-40	24.5	---	770
Grupo 2 n	$T_g(^{\circ}C)$ s/dec	$T_g(^{\circ}C)$ c/dec	$T_g(^{\circ}C)$ méd	$T_{min}(^{\circ}C)$	$D_S(Hz)$	$D_C(Hz)$
[58] ₆ [4]*	-38.3	-34.5	-38	22.6	6351	591
[58] ₁₂ [4]	-34	-34	-34	34.5	6720	683
[58] ₂₀ [4]	-30	-25.6	-27.8	45,0	6131	770
[100] ₆ [4]	-32,-39	---	-35.5	24.5	---	709
[100] ₁₂ [4]	---	-30	-30	28	---	610
[100] ₂₀ [4]	---	-31	-31	30.8	---	659
[100] ₆ [30]	-45,0	-45,0	-45,0	-10	---	150
[100] ₁₂ [30]	---	-26.2	-26.2	---	---	267
[100] ₂₀ [30]	---	-32	-32	---	---	250
Grupo 3 Y	$T_g(^{\circ}C)$ s/dec	$T_g(^{\circ}C)$ c/dec	$T_g(^{\circ}C)$ méd	$T_{min}(^{\circ}C)$	$D_S(Hz)$	$D_C(Hz)$
[58] ₆ [4]*	-50.1	-50.1	-38	22.6	6351	591
[58] ₆ [8]	-51.3	-41	-46.1	12.5	6121	442
[58] ₆ [10]	-33.8	-31	-32.4	19	5627	435
[58] ₆ [15]	-39,2	-34	-36.6	18.4	5388	433
[58] ₆ [30]	-42.7	-35	-39,0	1.5	3390	290
[58] ₆ [80]	-39.0	-34,0	-36.5	9.5	2725	241

[100] ₆ [4]	---	-32,-39	-35.5	24.5	---	709
[100] ₆ [30]	-44.8	-45,4	-45,0	-10	---	150

Tabela II: Amostras iguais com diferentes sínteses

Variáveis ⁷ Li	Y	T _g (°C) s/dec	T _g (°C) c/dec	T _g (°C) méd	T _{min} (°C)	D _S (Hz)	D _C (Hz)
grupo 3	[58] ₆ [4]*	-30	-25	-27.5	37.5	6239	428
grupo 2	[58] ₆ [4]*	-38.3	-34.5	-36.4	28.5	6582	630
grupo 1	[58] ₆ [4]*	-50.1	-50.1	-50.1	12.6	6232	714
média	[58] ₆ [4]M	-39.5	-36.5	-38	22.6	6351	591
média ponderada	[58] ₆ [4]P	-39.5	-36.5	-38	22.6	6351	591

Tabela III: Parâmetros de RMN (⁷Li) para as Ormolitas PEG-sílica-II (ligadas)

Grupo 6 X	T _g (°C) s/dec	T _g (°C) c/dec	T _g (°C) méd	T _{min} (°C)	D _S (Hz)	D _C (Hz)
[76] ₁₇ [4]-10	-52, (-40)	-47	-49,5	29,0	5745	695
[76] ₁₇ [4]-20	-39.8	-34.5	-37.2	28.5	5535	630
[76] ₁₇ [4]-30	-40	-34.5	-37.3	28.5	5283	560
[76] ₁₇ [4]-40	-44	-33.4	-38.7	28,5	5070	500
[76] ₁₇ [4]-50	-57	-49	-53	10,0	3760	435
Grupo 4 n	T _g (°C) s/dec	T _g (°C) c/dec	T _g (°C) méd	T _{min} (°C)	D _S (Hz)	D _C (Hz)
[26] ₂ [4]	36	37.5	36.8	80	5777	663
[76] ₁₇ [4]*	6.6	12.9	1.4	77.5	5699	705
[83] ₄₂ [4]	-12.4	-9.7	-11	65.5	5487	895
[76] ₁₇ [15]	-13	-11	-12	71.6	6379	338
[83] ₄₂ [15]	-19	-13	-16	46,5	5780	332
Grupo 5 Y	T _g (°C) s/dec	T _g (°C) c/dec	T _g (°C) méd	T _{min} (°C)	D _S (Hz)	D _C (Hz)
[76] ₁₇ [4]*	-6	-8	1.4	77.5	5699	705
[76] ₁₇ [8]	-15.7	-7	-11.4	47	5930	430
[76] ₁₇ [10]	-9	-1.8	-5.4	56	6240	357
[76] ₁₇ [15]	-25	-9	-17	39	6715	305
[76] ₁₇ [30]	-28	-11	-19.5	44	6710	285

Tabela IV: Amostras iguais com diferentes sínteses

Grupos	Y	T _g (°C) s/dec	T _g (°C) c/dec	T _g (°C) méd	T _{min} (°C)	D _S (Hz)	D _C (Hz)
grupo 2	[76] ₁₇ [4]*	6.6	12.9	9.8	83	5953	725
grupo 5	[76] ₁₇ [4]*	-6	-8	-7	72	5445	686
média	[76] ₁₇ [4]M	0.3	2.5	1.4	77.5	5699	705

Tabela V: Comparação entre os parâmetros das Ormolitas PEG-sílica-I e II - ^7Li

Amostras	Ligadas?	$T_g(^{\circ}\text{C})$ méd	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$	$D_s(\text{Hz})$	$D_c(\text{Hz})$
[58] ₁₂ [4]	não	-34	34.5	6720	683
[76] ₁₇ [4]	sim	1.4	77.5	5699	705
[58] ₂₀ [4]	não	-27.8	45,0	6131	770

Tabela VI: Comparação entre os parâmetros de T_1 das

Ormolitas PEG-sílica-I e II - ^7Li , ^{13}C e ^1H

Amostras	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$
[73] ₆ [4]- ^7Li	21
[73] ₆ [4]- ^{13}C	-12.5
[73] ₆ [4]- ^1H	14.5
[76] ₁₇ [4]- ^7Li	77.6
[76] ₁₇ [4]- ^{13}C	38.9
[76] ₁₇ [4]- ^1H	37.2

As medidas de DSC foram realizadas em dois locais distintos. Parte delas foram feitas na Universidade de Paris-Orsay, Laboratório de Química Orgânica Estrutural do Instituto de Química Molecular, utilizando-se um equipamento *METTLER TA 4000*, no intervalo de temperatura de -100°C a $+50^{\circ}\text{C}$, em uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. As outras medidas foram efetuadas no Laboratório de Multiusuários do DFCM-IFSC-USP, utilizando-se o equipamento *TA instruments* - modelo 2910, no intervalo de temperatura de -100°C a $+50^{\circ}\text{C}$, em uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

De uma maneira geral ^[13-14], as ormolitas do tipo I apresentam um aumento na temperatura de transição vítrea com um aumento do comprimento da cadeia, enquanto as ormolitas do tipo II apresentam um comportamento contrário. As duas ormolitas mostram uma diminuição na temperatura de transição vítrea com o aumento da concentração da fase orgânica. Justamente como condutores iônicos tradicionais, sem sílica, as ormolitas de ambas as ormolitas exibem um aumento na temperatura de transição vítrea com o aumento da concentração de lítio. No entanto, para as ormolitas do tipo este comportamento é menos acentuado. Comparando as curvas de DSC das ormolitas dos tipos I e II, é observado um grande aumento na T_g introduzido pelas ligações covalentes entre as fases orgânicas e inorgânicas nas ormolitas ligadas.

6.2 - Ressonância Magnética Nuclear

Para o estudo destes materiais analisamos os espectros e tempos de relaxação spin-rede dos núcleos ^7Li , ^{13}C , ^1H e ^{29}Si .

Os espectros de ^7Li foram obtidos a partir da transformada de Fourier dos sinais FID obtidos utilizando-se a seqüência de pulsos $\pi/2-T_{\text{acq}}-T_E-\pi/2$. 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_{acq} . Os espectros de ^{13}C foram obtidos utilizando-se a mesma seqüência de pulsos, porém, sempre empregando desacoplamento do próton. Os espectros de ^{29}Si também foram obtidos com uma seqüência de pulsos similar, utilizando-se, simultaneamente, desacoplamento do próton e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS).

Foram também realizadas medidas de tempo de relaxação spin-rede para os núcleos de ^7Li , ^{13}C e ^1H . Para a medida do tempo de relaxação spin-rede do ^7Li utilizamos a seqüência de pulsos inversão-recuperação $\pi-T_i-\pi/2-T_{\text{acq}}-T_E-\pi/2$. De forma opcional, realizamos a aquisição do sinal FID durante T_{acq} com ou sem desacoplamento heteronuclear, de modo a melhorar a sensibilidade do sinal em situações de baixas temperaturas e/ou pequena concentração de lítio. Para o ^{13}C utilizamos a mesma seqüência de pulsos, porém, sempre empregando desacoplamento heteronuclear. Finalmente, para o ^1H , novamente foi empregado o método de inversão-recuperação, obviamente sem a utilização simultânea de desacoplamento.

A seguir discutiremos separadamente os resultados obtidos para cada núcleo e, após esta apresentação geral, faremos uma discussão onde todos os resultados serão discutidos simultaneamente.

6.2.1 - Silício

Os espectros de ^{29}Si podem indicar se os grupos SiO_4 estão organizados em forma de polímeros inorgânicos ou aglomerados (“clusters”). Normalmente, os silicatos podem apresentar ligações químicas, através de pontes de oxigênio, com 1, 2, 3 ou 4 outros silicatos. Por esta razão, utiliza-se a respectiva notação: Q^1 , Q^2 , Q^3 ou Q^4 para representar o número de ligações que cada silicato apresenta. O número de ligações que cada silicato

apresenta pode ser facilmente detectado através de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos, visto que cada uma destas estruturas Q^j , apresenta um deslocamento químico isotrópico diferente, figura 6.1.

Figura 6. 1: Deslocamentos químicos para o ^{29}Si relativos ao TMS para diferentes unidades estruturais^[1].

No caso de estruturas de sílica em cadeia, polimérica, normalmente encontra-se nos espectros de RMN de alta resolução linhas situadas em torno do intervalo de -90 a -80 ppm, visto que existem apenas estruturas Q^1 e Q^2 . Já no caso de aglomerados tridimensionais encontra-se linhas em torno do intervalo de -110 a -95 ppm, visto que existem predominantemente estruturas Q^3 e Q^4 .

Os espectros de ^{29}Si obtidos para as ormolitas não-ligadas $[26]_2[4]$, $[76]_{17}[4]$ e $[76]_{17}[30]$, figura 6.2, apresentam tipicamente espectros de estruturas Q^3 e Q^4 . Já os espectros de ^{29}Si obtidos para as ormolitas ligadas $[41]_6[4]$, $[73]_6[4]$ e $[58]_6[30]$, também figura 6.2, apresentam tipicamente espectros de estruturas Q^1 e Q^2 .

Figura 6. 2: Espectros de ^{29}Si para várias amostras das famílias das não-ligadas e ligadas.

Desta forma, podemos afirmar que a estrutura de sílica para as ormolitas não-ligadas se estruturam na forma de aglomerados tridimensionais, enquanto as ormolitas ligadas se estruturam na forma polimérica, como apresentado pictoricamente na figura 6.2.

Figura 6. 3: Imagem pictórica das ormolitas formada a partir dos resultados obtidos por RMN de alta resolução do ²⁹Si.

6.2.2. Lítio

O estudo feito através de RMN para o íon Li⁺ presente nas ormolitas foi idêntico ao realizado para os polímeros PPO dopados com sais de lítio. As curvas de largura de linha foram medidas com e sem desacoplamento heteronuclear do próton, e apresentaram estreitamento, devido ao processo de “motional narrowing”, em temperaturas em torno da transição vítrea do material. Além disso, as curvas de taxas de relaxação spin rede, T_1^{-1} , versus temperatura apresentaram um comportamento do tipo BPP ^[2-6], sem apresentar precipitação do sal. Supondo que a tempo de correlação obedece a Lei de Arrhenius $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / KT)$, a energia de ativação pode ser calculada para os estreitamentos de linha termicamente ativados e também para os fenômenos de relaxação spin-rede, onde τ_0 é o tempo de correlação em temperaturas infinitas. Usando os procedimentos bem conhecidos para a determinação da energia de ativação e tempo de correlação^[7-8], onde os parâmetros foram calculados para todas as amostras, para ambos os processos de

relaxação. Estes parâmetros, τ_0 e E_a , serão apresentados separadamente na forma de tabelas para cada um dos grupos de ormolitas. No caso da largura de linha a energia de ativação e o tempo de correlação foram obtidas das medidas feitas com e sem desacoplamentos de ^1H . No caso da relaxação spin-rede, sempre que foi possível, obtivemos dois valores de energia de ativação, acima e abaixo de $T_{\min}$. Desta forma, pudemos determinar vários parâmetros tais como: a temperatura onde ocorre o estreitamento de linha devido à transição vítrea do material, T_g' , a temperatura onde ocorre o mínimo valor de T_1 , $T_{\min}$, além dos valores de largura de linha em rede rígida obtidos com e sem desacoplamento heteronuclear. A figura 6.4 mostra os resultados típicos de RMN e DSC obtidos para duas amostras; uma do grupo das não-ligadas, [58]₂₀[4], e outra das ligadas, [76]₁₇[10]. Para simplificar a notação, de agora em diante utilizaremos o termo T_g no lugar de T_g' .

Para simplificar a apresentação dos resultados, mostraremos as curvas de largura de linha, com e sem desacoplamento de ^1H , e as taxas de relaxação, T_1^{-1} , versus temperatura, em apenas uma figura para cada grupo de ormolitas estudado, onde variamos os parâmetros [X], n, [Y] e [X']. Nesta mesma figura, estas curvas serão sempre apresentadas para dois compostos representantes de cada grupo de ormolitas, que apresentam os extremos de variação de cada um destes parâmetros. A seguir serão apresentados mais dois gráficos, um para as temperaturas T_g e $T_{\min}$, e outra para as larguras de linha em rede rígida obtidas com e sem desacoplamento, versus o parâmetro que foi alterado para cada grupo de ormolitas. Posteriormente, será apresentada uma tabela que resumirá todos os parâmetros de RMN obtidos para cada grupo em particular.

Figura 6. 4: Resultados típicos de Largura de linha, T_1^{-1} , e DSC obtidos para duas amostras; uma do grupo das não-ligadas, [58]₂₀[4], e outra das ligadas, [76]₁₇[10].

6.2.2.1 - Ormolitas não-ligadas

6.2.2.1.1 - Grupo 1: Variável [X]

A figura 6.5 correspondente às ormolitas não-ligadas do grupo 1, onde variamos o parâmetro [X]. Nesta figura são apresentados os gráficos de $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de [X] = 41 e 78.

Figura 6. 5: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de [X] = 41 e 78.

Na figura 6.6, apresentamos os gráficos de T_i e $T_{\min}$ versus [X], onde T_i foi determinado como a média dos valores deste parâmetro obtidos a partir das curvas medidas de $\Delta\nu$ em função da temperatura, com e sem desacoplamento de ^1H , tabela VII. Na figura 6.7, mostramos os gráficos de $\Delta\nu_{\text{RR}}$, com e sem desacoplamento, novamente versus o parâmetro [X], para todas as amostras do grupo 1 estudadas. Para comparação, também foi incluída a amostra sem sílica $[100]_6[4]$. Para simplificar a notação, denominamos $\Delta\nu_{\text{RR}}$ sem desacoplamento por Ls e $\Delta\nu_{\text{RR}}$ com desacoplamento por Lc , tabela VII.

Figura 6. 6: T_t e $T_{\min}$ versus o parâmetro [X].

Figura 6. 7: L_s e L_c versus o parâmetro [X].

A tabela VII apresenta todos os parâmetros de RMN obtidos para as ormolitas do grupo 1.

Tabela VII: Parâmetros de RMN (^7Li) para as Ormolitas do Grupo 1.

Variável: X	$T_i(^{\circ}\text{C})$ s/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ c/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ médio	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$	Ls(Hz)	Lc(Hz)
[41] ₆ [4]	-31.4	-25.7	-28.6	31	5357	327
[58] ₆ [4]*	-39.5	-36.5	-38	22.6	6351	591
[73] ₆ [4]	-38.8	-32.7	-35.8	21	6388	462
[78] ₆ [4]	-30.3	-25.6	-28	35.3	6660	629
[83] ₆ [4]	-53	-50	-51.5	10	7980	685
[91] ₆ [4]	---	-52	-52	---	---	660
[95] ₆ [4]	-40.3	-45	-42.7	23.5	7950	672
[100] ₆ [4]	---	-40	-40	24.5	---	770

*esta amostra foi confeccionada 3 vezes, apresentando resultados diferentes para todos os parâmetros obtidos por RMN. As quatro últimas colunas apresentam os valores médios destes parâmetros apresentados para cada amostra [58]₆[4]. Estes diferentes resultados estão apresentados na **tabela VIII**.

Tabela VIII: Parâmetros de RMN (^7Li) para as Ormolitas [58]₆[4] produzidas em três sínteses diferentes.

Síntese	Amostra	$T_i(^{\circ}\text{C})$ s/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ c/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ médio	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$	Ls(Hz)	Lc(Hz)
1	[58] ₆ [4]	-30	-25	-27.5	37.5	6239	428
2	[58] ₆ [4]	-38.3	-34.5	-36.4	28.5	6582	630
3	[58] ₆ [4]	-50.1	-50.1	-50.1	12.6	6232	714
Média	[58] ₆ [4]*	-39.5	-36.5	-38	22.6	6351	591
Média Ponderada	[58] ₆ [4]P	-39.5	-36.5	-38	22.6	6351	591

Para todas as ormolitas desta família, razões percentuais entre a massa de polímero e a massa total do composto até $[X] = 83 \%$, são suficientes para a estrutura inorgânica acomodar praticamente todas as cadeias poliméricas em sua superfície através de ligações do tipo pontes de Hidrogênio ou Van der Waals^[2]. Desta forma, a mobilidade da cadeia polimérica fica determinada predominantemente pela interação polímero-sílica e não pela interação intercadeias poliméricas ou pela complexação de Li no processo de dopagem, como no caso dos polímeros condutores iônicos convencionais, sem sílica, resultando assim em pequenas alterações nos parâmetros T_i e $T_{\min}$ obtidos por RMN, figura 6.6. Apenas para valores de $[X] > 83 \%$, verificamos valores menores para T_i e $T_{\min}$, região onde já existe uma quantidade grande o suficiente de material polimérico para que ele já se apresente, predominantemente, como se fosse um polímero apenas dopado com lítio.

As larguras de linha do ^7Li obtidas em rede rígida, com e sem desacoplamento, crescem sistematicamente com o aumento do parâmetro $[X]$, figura 6.7. Este fato já era esperado, visto que a concentração de ^1H e ^7Li aumentou com o aumento de $[X]$, resultando em uma maior interação dipolar ^7Li - ^7Li e ^7Li - ^1H .

Os parâmetros, τ_0 e E_a , obtidos da largura de linha e das medidas de tempos de relaxação spin-rede são resumidas nas tabelas, respectivamente, nas Tabelas IX, X e XI.

Tabela IX: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ sem Desacoplamento.

Amostra	$[X]$	$E_a(\text{eV})$	$\tau_0(\text{s})$	$\Delta\nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[41] ₆ [4]	41	0.52	$4.6 \cdot 10^{-15}$	5347.9	43.7
[58] ₆ [4]	58	0.35	$6.1 \cdot 10^{-12}$	6246.1	66.1
[73] ₆ [4]	73	0.65	$1.9 \cdot 10^{-18}$	6416.4	35.7
[78] ₆ [4]	78	0.50	$1.9 \cdot 10^{-15}$	6659.5	46.0
média	--	0.51	$1.5 \cdot 10^{-12}$	6167.5	47.9
Desvio médio	--	0.05	$1.5 \cdot 10^{-12}$	286.0	6.5

Tabela X: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ com Desacoplamento.

Amostra	$[X]$	$E_a(\text{eV})$	$\tau_0(\text{s})$	$\Delta\nu_{RF}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[41] ₆ [4]	41	0.50	$3.7 \cdot 10^{-13}$	326.39	69.5
[58] ₆ [4]	58	0.37	$8.6 \cdot 10^{-11}$	427.85	48.5
[73] ₆ [4]	73	0.23	$3.7 \cdot 10^{-8}$	461.65	43.5
[78] ₆ [4]	78	0.36	$1.1 \cdot 10^{-10}$	628.86	44.6
média	--	0.37	$5.83 \cdot 10^{-11}$	461.2	51.5
Desvio médio	--	0.05	$2.46 \cdot 10^{-11}$	62.8	6.1

Tabela XI: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de tempos de relaxação $T_1(T)$.

Amostra	$[X]$	$E_a(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$	$\tau_0(\text{s})$	$\tau_0(\text{s})$
		BPP Alta Temp.	BPP Baixa Temp.	Exp Alta Temp.	Exp Baixa Temp.	BPP	Exp
[41] ₆ [4]	41	0,18	0,14	0,18	0,12	$6,33 \cdot 10^{-11}$	$9,31 \cdot 10^{-11}$
[58] ₆ [4]	58	0,10	0,19	0,10	0,16	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$2,32 \cdot 10^{-10}$
[73] ₆ [4]	73	0,31	0,18	0,16	0,17	$1,79 \cdot 10^{-12}$	$4,30 \cdot 10^{-11}$
[78] ₆ [4]	78	0,16	0,31	0,10	0,18	$4,56 \cdot 10^{-12}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$
média	--	0,19	0,21	0,14	0,16	$5,07 \cdot 10^{-11}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$
desvio médio	--	0,09	0,07	0,04	0,03	$6,18 \cdot 10^{-11}$	$8,21 \cdot 10^{-11}$

6.2.2.1.2 - Grupo 2: Variável n

A figura 6.8 correspondem às ormolitas não-ligadas do grupo 2, onde variamos o parâmetro n. Nesta figura são apresentados os gráficos de $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de $n = 6$ e 20.

Figura 6. 8: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de $n = 6$ e 20.

Na figura 6.9, apresentamos os gráficos de T_i e $T_{\min}$ versus n , onde T_i foi novamente determinado como a média dos valores deste parâmetro obtidos a partir das curvas medidas de $\Delta\nu$ em função da temperatura, com e sem desacoplamento de 1H , tabela XII. Na figura 6.10, mostramos os gráficos de $\Delta\nu_{RR}$, com e sem desacoplamento, novamente versus o parâmetro n , para todas as amostras do grupo 2 estudadas. Para comparação, também foram incluídas as amostras sem sílica $[100]_n[Y]$, para $n = 6, 12$ e 20 e $[Y] = 4$ e 30.

Figura 6. 9: T_t e T_{min} versus o comprimento da cadeia, n

Figura 6. 10: L_s e L_c versus o comprimento da cadeia, n .

A tabela XII apresenta todos os parâmetros de RMN obtidos para as ormolitas do grupo 2.

Tabela XII: Parâmetros de RMN (^7Li) para as Ormolitas do Grupo 2.

Variável: n	$T_g(^{\circ}\text{C})$ s/dec	$T_g(^{\circ}\text{C})$ c/dec	$T_g(^{\circ}\text{C})$ médio	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$	Ls(Hz)	Lc(Hz)
[58] ₆ [4]*	-39.5	-36.5	-38	22.6	6351	591
[58] ₁₂ [4]	-34	-34	-34	34.5	6720	683
[58] ₂₀ [4]	-30	-25.6	-27.8	45.0	6131	770
[100] ₆ [4]	-32,-39	---	-35.5	24.5	---	709
[100] ₁₂ [4]	---	-30	-30	28	---	610
[100] ₂₀ [4]	---	-31	-31	30.8	---	659
[100] ₆ [30]	-45.0	-45.0	-45.0	-10	---	150
[100] ₁₂ [30]	---	-26.2	-26.2	---	---	267
[100] ₂₀ [30]	---	-32	-32	---	---	250

A partir da figura 6.9 podemos observar que ocorre um aumento nos valores de T_g e $T_{\min}$ em função de n, indicando um enrijecimento da cadeia polimérica com o aumento de seu comprimento, resultado também confirmado por medidas de DSC^[11]. Fato similar ao que ocorre com as amostras sem sílica. Podemos observar também um ligeiro alargamento de linha em rede rígida para o ^7Li , obtida com desacoplamento, principalmente quando comparadas com as amostras [100]_n[Y], figura 6.9 e tabela XII.

Os parâmetros, τ_0 e E_a , obtidos da largura de linha com e sem desacoplamento e das medidas de tempos de relaxação spin-rede são resumidas nas tabelas, respectivamente, nas Tabelas XIII, XIV e XV.

Tabela XIII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ sem desacoplamento.

Amostra	n	$E_a(\text{eV})$	$\tau_0(\text{s})$	ν_{RF} (Hz)	ν_{R} (Hz)
[58] ₆ [4]	6	0.41	$1.5 \cdot 10^{-13}$	6582.3	56.7
[58] ₁₂ [4]	12	0.41	$2.1 \cdot 10^{-13}$	6723.5	60.2
[58] ₂₀ [4]	20	0.39	$9.2 \cdot 10^{-13}$	6131.3	53.1
média	--	0.44	$4.3 \cdot 10^{-13}$	6479.0	56.7
desvio médio	--	0.03	$2.5 \cdot 10^{-13}$	178.6	2.05

Tabela XIV: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ com Desacoplamento.

Amostra	n	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta\nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[58] ₆ [4]	6	0.27	$2.7 \cdot 10^{-9}$	628.5	55.7
[58] ₁₂ [4]	12	0.33	$2.0 \cdot 10^{-10}$	683.3	59.7
[58] ₂₀ [4]	20	0.34	$1.3 \cdot 10^{-10}$	771.8	52.5
média	--	0.31	$1.0 \cdot 10^{-9}$	694.5	55.9
desvio médio	--	0.02	$8.4 \cdot 10^{-10}$	41.7	2.08

Tabela XV: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de tempos de relaxação $T_1(T)$.

Amostra	n	E_A (eV)		E_A (eV)		τ_0 (s)	
		BPP Alta Temp.	BPP Baixa Temp.	Exp Alta Temp.	Exp Baixa Temp.	BPP	Exp
[58] ₆ [4]	6	0,27	0,26	0,24	0,26	$1,10 \cdot 10^{-12}$	$1,06 \cdot 10^{-12}$
[58] ₁₂ [4]	12	0,25	0,30	0,25	0,26	$1,02 \cdot 10^{-12}$	$2,15 \cdot 10^{-12}$
[58] ₂₀ [4]	20	0,18	0,22	0,18	0,22	$2,08 \cdot 10^{-11}$	$2,08 \cdot 10^{-11}$
média	--	0,23	0,26	0,22	0,25	$7,64 \cdot 10^{-12}$	$8,00 \cdot 10^{-12}$
desvio médio	--	0,05	0,04	0,04	0,02	$1,14 \cdot 10^{-11}$	$1,11 \cdot 10^{-11}$

6.2.2.1.3 - Grupo 3: Variável [Y]

A figura 6.11 correspondente às ormolitas não-ligadas do grupo 3, onde variamos o parâmetro [Y]. Nesta figura são apresentados os gráficos de $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de [Y] = 4 e 80.

Figura 6. 11: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de [Y] = 4 e 80.

Na figura 6.12, apresentamos os gráficos de T_i e $T_{\min}$ versus [Y], onde T_i foi novamente determinado como a média dos valores deste parâmetro obtidos a partir das curvas medidas de $\Delta\nu$ em função da temperatura, com e sem desacoplamento de ^1H , tabela VI. Na figura 6.13, mostramos os gráficos de $\Delta\nu_{\text{RR}}$, com e sem desacoplamento, novamente versus o parâmetro [Y], para todas as amostras do grupo 3 estudadas. Para comparação, também foram incluídas as amostras sem sílica $[100]_6[\text{Y}]$, para [Y] = 4 e 30.

Figura 6. 12: T_t e T_{min} versus a razão $[O]/[Li]$, $[Y]$.

Figura 6. 13: Ls e Lc versus a razão $[O]/[Li]$, $[Y]$.

A tabela XVI apresenta todos os parâmetros de RMN obtidos para as ormolitas do grupo 3.

Tabela XVI: Parâmetros de RMN (^7Li) para as Ormolitas do Grupo 3.

Variável: [Y]	$T_i(^{\circ}\text{C})$ s/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ c/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ médio	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$	Ls(Hz)	Lc(Hz)
[58] ₆ [4]*	-39.5	-36.5	-38	22.6	6351	591
[58] ₆ [8]	-51.3	-41	-46.1	12.5	6121	442
[58] ₆ [10]	-33.8	-31	-32.4	19	5627	435
[58] ₆ [15]	-39.2	-34	-36.6	18.4	5388	433
[58] ₆ [30]	-42.7	-35	-39,0	1.5	3390	290
[58] ₆ [80]	-39,0	-34,0	-36.5	9.5	2725	241
[100] ₆ [4]	---	-35,5	-35.5	24.5	---	709
[100] ₆ [30]	-44.8	-45,4	-45,0	-10	---	150

A partir da figura 6.12, podemos observar que não ocorrem alterações substanciais nos valores de T_g . Para $T_{\min}$ ocorre uma pequena diminuição quando decrescemos a concentração de Lítio. Estes dois comportamentos confirmam a conclusão de que razões percentuais entre a massa de polímero e a massa total do composto até $[\text{X}] = 83 \%$, são suficientes para a estrutura inorgânica acomodar praticamente todas as cadeias poliméricas em sua superfície através de ligações do tipo pontes de Hidrogênio ou Van der Waals. Desta forma, a mobilidade da cadeia polimérica fica determinada predominantemente pela interação polímero-sílica e não pela interação intercadeias poliméricas ou pela complexação de Li no processo de dopagem, como no caso dos polímeros condutores iônicos convencionais, sem sílica, resultando assim em pequenas alterações nos parâmetros T_i e $T_{\min}$ obtidos por RMN, figura 6.12. Naturalmente, com a diminuição da quantidade de Li na amostra, ocorre uma estreitamento de linha em rede rígida para o Li obtida com e sem desacoplamento. No entanto, o decréscimo na largura de linha de Li sem desacoplamento, a qual representa predominantemente a interação Li-H, é muito pronunciado.

Os parâmetros, τ_0 e E_a , obtidos da largura de linha com e sem desacoplamento e das medidas de tempos de relaxação spin-rede são resumidas nas tabelas, respectivamente, nas Tabelas XVII, XVIII e XIX.

Tabela XVII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta \nu(T)$ sem desacoplamento.

Amostra	[Y]	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta \nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta \nu_R$ (Hz)
[58] ₆ [4]	4	0.36	$7.2 \cdot 10^{-13}$	6232.3	63.4
[58] ₆ [8]	8	0.34	$3.0 \cdot 10^{-12}$	6121.4	57.5
[58] ₆ [10]	10	0.58	$9.5 \cdot 10^{-17}$	5627.6	65.1
[58] ₆ [15]	15	0.44	$3.6 \cdot 10^{-14}$	5387.5	55.7
[58] ₆ [30]	30	0.8	$9.1 \cdot 10^{-22}$	3389.4	52.1
[58] ₆ [80]	80	0.37	$6.2 \cdot 10^{-12}$	2724.5	54.7
média	--	0.48	$1.7 \cdot 10^{-12}$	4913.7	58.1
desvio médio	--	0.07	$1.0 \cdot 10^{-12}$	606.8	2.09

Tabela XVIII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta \nu(T)$ com desacoplamento.

Amostra	[Y]	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta \nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta \nu_R$ (Hz)
[58] ₆ [4]	4	0.29	$4.7 \cdot 10^{-10}$	714.0	62.2
[58] ₆ [8]	8	0.21	$3.4 \cdot 10^{-8}$	642.2	55.7
[58] ₆ [10]	10	0.24	$2.6 \cdot 10^{-8}$	435.4	64.7
[58] ₆ [15]	15	0.23	$2.8 \cdot 10^{-8}$	433.4	53.4
[58] ₆ [30]	30	0.40	$1.7 \cdot 10^{-11}$	290.1	50.9
[58] ₆ [80]	80	0.28	$6.8 \cdot 10^{-9}$	241.3	53.9
média	--	0.28	$1.6 \cdot 10^{-8}$	459.4	56.8
desvio médio	--	0.03	$6.2 \cdot 10^{-9}$	76.5	2.2

Tabela XIX: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de tempos de relaxação $T_1(T)$.

Amostra	[Y]	E_A (eV)		E_A (eV)		τ_0 (s)	
		BPP	BPP	Exp	Exp	BPP	Exp
		Alta Temp.	Baixa Temp.	Alta Temp.	Baixa Temp.		
[58] ₆ [4]	4	0,19	0,28	0,19	0,16	$2,00 \cdot 10^{-12}$	$2,33 \cdot 10^{-12}$
[58] ₆ [8]	8	0,22	0,25	0,22	0,25	$2,00 \cdot 10^{-12}$	$2,00 \cdot 10^{-12}$
[58] ₆ [10]	10	0,22	0,25	0,22	0,32	$2,68 \cdot 10^{-12}$	$6,67 \cdot 10^{-13}$
[58] ₆ [15]	15	0,19	0,25	0,19	0,21	$4,86 \cdot 10^{-12}$	$1,08 \cdot 10^{-11}$
[58] ₆ [30]	30	0,23	0,34	0,23	0,28	$1,76 \cdot 10^{-13}$	$6,27 \cdot 10^{-13}$
[58] ₆ [80]	80	0,20	0,38	0,20	0,23	$2,10 \cdot 10^{-13}$	$4,53 \cdot 10^{-12}$
média	--	0,21	0,29	0,21	0,24	$1,99 \cdot 10^{-12}$	$3,49 \cdot 10^{-12}$
desvio médio	--	0,02	0,06	0,02	0,06	$1,74 \cdot 10^{-12}$	$3,85 \cdot 10^{-12}$

6.2.2.2 - Ormolitas ligadas

6.2.2.2.1 - Grupo 4: Variável n

A figura 6.14 correspondente às ormolitas ligadas do grupo 4, onde variamos o parâmetro n. Nesta figura são apresentados os gráficos de $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de $n = 17$ e 42.

Figura 6.14: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de $n = 17$ e 42.

Na figura 6.15, apresentamos os gráficos de T_i e $T_{\min}$ versus n , onde T_i foi novamente determinado como a média dos valores deste parâmetro obtidos a partir das curvas medidas de $\Delta\nu$ em função da temperatura, com e sem desacoplamento de 1H , tabela XX. Na figura 6.16, mostramos os gráficos de $\Delta\nu_{RR}$, com e sem desacoplamento, novamente versus o parâmetro n , para todas as amostras do grupo 4 estudadas.

Figura 6.15: T_t e T_{min} versus o comprimento da cadeia, n

Figura 6.16: L_s e L_c versus o comprimento da cadeia, n

A tabela XX apresenta todos os parâmetros de RMN obtidos para as ormolitas do grupo 4.

Tabela XX: Parâmetros de RMN (^7Li) para as Ormolitas do Grupo 4.

Variável: n	$T_i(^{\circ}\text{C})$ s/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ c/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ médio	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$	Ls(Hz)	Lc(Hz)
[26] ₂ [4]	36	37.5	36.8	80	5777	663
[76] ₁₇ [4]*	0.3	2.5	1.4	77.5	5699	705
[83] ₄₂ [4]	-12.4	-9.7	-11	65.5	5487	895
[76] ₁₇ [15]	-13	-11	-12	71.6	6379	338
[83] ₄₂ [15]	-19	-13	-16	46,5	5780	332

esta amostra foi confeccionada 3 vezes, apresentando resultados diferentes para todos os parâmetros obtidos por RMN. As quatro últimas colunas apresentam os valores médios destes parâmetros apresentados para cada amostra [76]₁₇[4]. Estes diferentes resultados estão apresentados na **tabela XXI.*

Tabela XXI: Parâmetros de RMN (^7Li) para as Ormolitas [76]₁₇[4] produzidas em três sínteses diferentes.

Síntese	Amostra	$T_i(^{\circ}\text{C})$ s/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ c/dec	$T_i(^{\circ}\text{C})$ médio	$T_{\min}(^{\circ}\text{C})$	Ls(Hz)	Lc(Hz)
1	[76] ₁₇ [4]	6.6	12.9	9.8	83	5953	725
2	[76] ₁₇ [4]	-6	-8	-7	72	5445	686
média	[76] ₁₇ [4]*	0.3	2.5	1.4	77.5	5699	705

A partir da figura 6.15 podemos observar que ocorre uma diminuição nos valores de T_g e $T_{\min}$ para amostras contendo cadeias poliméricas mais longas, resultado também confirmado por medidas de DSC. A figura 6.16 não indica variações nas larguras de linha.

Os parâmetros, τ_0 e E_a , obtidos da largura de linha com e sem desacoplamento e das medidas de tempos de relaxação spin-rede são resumidas respectivamente, nas Tabelas XXII, XXIII e XXIV.

Tabela XXII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ sem desacoplamento.

Amostra a	n	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta\nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[26] ₂ [4]	2	0.64	$2.3 \cdot 10^{-15}$	5791.2	470.4
[76] ₁₇ [4]	17	0.46	$8.5 \cdot 10^{-13}$	5953.4	71.4
[83] ₄₂ [4]	42	0.51	$2.9 \cdot 10^{-14}$	5482.2	65.5
média	--	0.54	$2.9 \cdot 10^{-13}$	5742.3	202.4
desvio médio	--	0.05	$2.8 \cdot 10^{-13}$	138.2	134.0

Amostra b	n	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta\nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[76] ₁₇ [15]	17	0.38	$5.1 \cdot 10^{-12}$	6378.9	67.2
[83] ₄₂ [15]	42	0.59	$2.3 \cdot 10^{-10}$	5780.2	138.1
média	--	0.49	$2.6 \cdot 10^{-12}$	6079.6	102.7
desvio médio	--	0.11	$2.5 \cdot 10^{-12}$	299.35	35.5

Tabela XXIII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ com desacoplamento.

Amostra a	n	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta\nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[26] ₂ [4]	2	0.10	$4.3 \cdot 10^{-4}$	666.2	209.9
[76] ₁₇ [4]	17	0.43	$2.8 \cdot 10^{-11}$	723.6	70.9
[83] ₄₂ [4]	42	0.40	$2.9 \cdot 10^{-11}$	895.1	64.8
média	--	0.31	$1.43 \cdot 10^{-4}$	761.6	115.2
desvio médio	--	0.1	$1.43 \cdot 10^{-4}$	68.7	47.4

Amostra b	n	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta\nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[76] ₁₇ [15]	17	0.53	$3.8 \cdot 10^{-13}$	332.5	134.6
[83] ₄₂ [15]	42	0.38	$2.0 \cdot 10^{-10}$	338.6	64.7
média	--	0.46	$1.0 \cdot 10^{-10}$	335.6	99.7
desvio médio	--	0.08	$9.9 \cdot 10^{-11}$	3.0	34.9

Tabela XXIV: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de tempos de relaxação $T_1(T)$.

Amostra a	n	E_A (eV)	E_A (eV)	E_A (eV)	E_A (eV)	τ_0 (s)	τ_0 (s)
		BPP	BPP	Exp	Exp	BPP	Exp
		High Temp.	Low Temp.	High Temp.	Low Temp.	Low Temp.	Low Temp.
[26] ₂ [4]	2	--	0,27	--	0,24	--	$1,02 \cdot 10^{-12}$
[76] ₁₇ [4]	17	--	0,23	--	0,18	--	$1,89 \cdot 10^{-12}$
[83] ₄₂ [4]	42	--	0,25	--	0,23	--	$1,19 \cdot 10^{-12}$
média	--	--	0,25	--	0,22	--	$1,37 \cdot 10^{-12}$
desvio médio	--	--	0,02	--	0,03	--	$4,61 \cdot 10^{-13}$

Amostra n	n	E_A (eV)	E_A (eV)	E_A (eV)	E_A (eV)	τ_0 (s)	τ_0 (s)
		BPP	BPP	Exp	Exp	BPP	Exp
		High Temp.	Low Temp.	High Temp.	Low Temp.	Low Temp.	Low Temp.
[76] ₁₇ [15]	17	--	0,17	--	0,10	--	$1,02 \cdot 10^{-11}$
[83] ₄₂ [15]	42	--	0,23	0,08	0,16	--	$7,3 \cdot 10^{-13}$
média	--	--	0,20	--	0,13	--	$5,50 \cdot 10^{-12}$
desvio médio	--	--	0,04	--	0,04	--	$6,70 \cdot 10^{-12}$

6.2.2.2.2 - Grupo 5: Variável [Y]

A figura 6.17 correspondente às ormolitas ligadas do grupo 5, onde variamos o parâmetro [Y]. Nesta figura são apresentados os gráficos de $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de [Y] = 4 e 30.

Figura 6.17: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de [Y] = 4 e 30.

Na figura 6.18, apresentamos os gráficos de T_i e $T_{\min}$ versus Y, onde T_i foi novamente determinado como a média dos valores deste parâmetro obtidos a partir das curvas medidas de $\Delta\nu$ em função da temperatura, com e sem desacoplamento de ^1H , tabela XXV. Na figura 6.19, mostramos os gráficos de $\Delta\nu_{\text{RR}}$, com e sem desacoplamento, novamente versus o parâmetro Y, para todas as amostras do grupo 5 estudadas.

Figura 6.18: T_t e T_{min} versus a razão $[O]/[Li]$, [Y].

Figura 6.19: L_s e L_c versus a razão $[O]/[Li]$, [Y].

A tabela XXV apresenta todos os parâmetros de RMN obtidos para as ormolitas do grupo 5.

Tabela XXV: Parâmetros de RMN (⁷Li) para as Ormolitas do Grupo 5.

Variável: [Y]	T _i (°C) s/dec	T _i (°C) c/dec	T _i (°C) médio	T _{min} (°C)	Ls(Hz)	Lc(Hz)
[76] ₁₇ [4]*	0.3	2.5	1.4	77.5	5699	705
[76] ₁₇ [8]	-15.7	-7	-11.4	47	5930	430
[76] ₁₇ [10]	-9	-1.8	-5.4	56	6240	357
[76] ₁₇ [15]	-25	-9	-17	39	6715	305
[76] ₁₇ [30]	-28	-11	-19.5	44	6710	285

A partir da figura 6.18 podemos observar, como no caso dos polímeros condutores iônicos convencionais, que ocorre uma diminuição nos valores de T_g e T_{min} com a diminuição da quantidade de Li na amostra. Com a diminuição da quantidade de Li na amostra ocorre também um estreitamento de linha em rede rígida para o Li obtida com desacoplamento, figura 6.19. No entanto, não ocorrem alterações sensíveis na largura de linha de Li sem desacoplamento, a qual representa predominantemente a interação Li-H. Nestas circunstância teremos uma vizinhança sempre constante de muitas cadeias poliméricas próximas, arranjadas de maneiras entrelaçadas entre si. A interação sílica-polímero será muito menos intensa do que a interação polímero-polímero.

Os parâmetros, τ_0 e E_a , obtidos da largura de linha com e sem desacoplamento e das medidas de tempos de relaxação spin-rede são resumidas nas tabelas, respectivamente, nas Tabelas XXVI, XXVII e XXVIII .

Tabela XXVI: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta \nu(T)$ sem desacoplamento.

Amostra	[Y]	E _a (eV)	τ_0 (s)	$\Delta \nu_{RF}$ (Hz)	$\Delta \nu_R$ (Hz)
[76] ₁₇ [4]	4	0,44	8.5 10 ⁻¹³	5445.2	87.4
[76] ₁₇ [8]	8	0,39	2.2 10 ⁻¹²	5927.6	71.3
[76] ₁₇ [10]	10	0,49	6.5 10 ⁻¹⁴	6239.3	127.4
[76] ₁₇ [15]	15	0,37	3.4 10 ⁻¹²	6716.2	79.1
[76] ₁₇ [30]	30	0,40	6.3 10 ⁻¹³	6712.4	67.2
média	--	0,42	1.4 10 ⁻¹²	6208.1	82.5
desvio médio	--	0.02	6.0 10 ⁻¹³	242.3	10.8

Tabela XXVII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta \nu(T)$ com desacoplamento.

Amostra	[Y]	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta \nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta \nu_R$ (Hz)
[76] ₁₇ [4]	4	0.26	$6.6 \cdot 10^{-9}$	685.9	86.3
[76] ₁₇ [8]	8	0.31	$3.0 \cdot 10^{-9}$	430.2	71.0
[76] ₁₇ [10]	10	0.36	$6.7 \cdot 10^{-10}$	356.9	126.7
[76] ₁₇ [15]	15	0.36	$2.9 \cdot 10^{-10}$	305.5	77.6
[76] ₁₇ [30]	30	0.29	$8.6 \cdot 10^{-9}$	285.4	66.3
média	--	0.32	$3.8 \cdot 10^{-9}$	412.8	85.6
desvio médio	--	0.02	$1.6 \cdot 10^{-9}$	72.7	10.8

Tabela XXVIII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de tempos de relaxação $T_1(T)$.

Amostra	[Y]	E_A (eV)		E_A (eV)		τ_0 (s)	
		BPP	BPP	Exp	Exp	BPP	Exp
		Alta Temp.	Baixa Temp.	Alta Temp.	Baixa Temp.		
[76] ₁₇ [4]	4	--	0,24	--	0,24	$9,53 \cdot 10^{-12}$	$9,53 \cdot 10^{-12}$
[76] ₁₇ [8]	8	0,07	0,30	0,07	0,26	$3,59 \cdot 10^{-11}$	$7,44 \cdot 10^{-11}$
[76] ₁₇ [10]	10	0,04	0,23	0,04	0,19	$2,54 \cdot 10^{-10}$	$5,15 \cdot 10^{-10}$
[76] ₁₇ [15]	15	0,05	0,34	0,05	0,29	$2,04 \cdot 10^{-11}$	$5,19 \cdot 10^{-11}$
[76] ₁₇ [30]	30	0,10	0,38	0,10	0,33	$4,85 \cdot 10^{-12}$	$1,20 \cdot 10^{-11}$
média	--	0,07	0,30	0,07	0,26	$6,49 \cdot 10^{-11}$	$1,33 \cdot 10^{-10}$
desvio médio	--	0,03	0,06	0,03	0,05	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$2,16 \cdot 10^{-10}$

6.2.2.3 - Ormolitas Mistas

6.2.2.3.1 - Grupo 6: Variável X'

A figura 6.20 correspondente às ormolitas ligadas do grupo 6, onde variamos o parâmetro X'. Nesta figura são apresentados os gráficos de $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de $X' = 10$ e 50.

Figura 6.20: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para dois valores extremos de $X' = 10$ e 50.

Na figura 6.21, apresentamos os gráficos de T_i e $T_{\min}$ versus X' , onde T_i foi novamente determinado como a média dos valores deste parâmetro obtidos a partir das curvas medidas de $\Delta\nu$ em função da temperatura, com e sem desacoplamento de ^1H , tabela XXIX. Na figura 6.22, mostramos os gráficos de $\Delta\nu_{\text{RR}}$, com e sem desacoplamento, novamente versus o parâmetro X' , para todas as amostras do grupo 6 estudadas.

Figura 6.21: T_t e T_{min} versus a razão percentual PEG200/[76]₁₇[4], X'.

Figura 6.22: L_s e L_c versus a razão percentual PEG200/[76]₁₇[4], X'.

A tabela XXIX apresenta todos os parâmetros de RMN obtidos para as ormolitas do grupo 6.

Tabela XXIX: Parâmetros de RMN (⁷Li) para as Ormolitas do Grupo 6.

Variável: X'	T _g (°C) s/dec	T _g (°C) c/dec	T _g (°C) Médio	T _{min} (°C)	Ls(Hz)	Lc(Hz)
[76] ₁₇ [4]-10	-40	-47	-49,5	29,0	5745	695
[76] ₁₇ [4]-20	-39.8	-34.5	-37.2	28.5	5535	630
[76] ₁₇ [4]-30	-40	-34.5	-37.3	28.5	5283	560
[76] ₁₇ [4]-40	-44	-33.4	-38.7	28,5	5070	500
[76] ₁₇ [4]-50	-57	-49	-53	10,0	3760	435

A partir da figura 6.21 podemos observar que não ocorrem alterações substanciais nos valores de T_g e T_{min}. No entanto, os valores destas temperaturas são típicos daqueles obtidos para o polímero puro, indicando que deve ocorrer uma migração dos íons Li para a PEG200. A Figura 6.22 indica um pequeno estreitamento de linha com o aumento do valor de X', cuja ocorrência deve estar associada com o efeito de solvente ou plasticizante da PEG200.

Os parâmetros, τ_0 e E_a , obtidos da largura de linha e das medidas de tempos de relaxação spin-rede são resumidas nas tabelas, respectivamente, nas Tabelas XXX, XXXI e XXXII.

Tabela XXX: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ sem desacoplamento.

Amostra	X'	E _a (eV)	τ_0 (s)	$\Delta\nu_{RR}$ (Hz)	$\Delta\nu_R$ (Hz)
[76] ₁₇ [4]	10	0.32	7.8 10 ⁻¹²	5745.3	51.5
[76] ₁₇ [8]	20	0,36	2.4 10 ⁻¹²	5533.5	42.6
[76] ₁₇ [10]	30	0,40	6.8 10 ⁻¹³	5283.2	38.6
[76] ₁₇ [15]	40	0,35	1.6 10 ⁻¹²	5068.7	55.0
[76] ₁₇ [30]	50	0,32	1.3 10 ⁻¹¹	3763.2	29.5
média	--	0,35	5.1 10 ⁻¹²	5078.8	43.4
desvio médio	--	0.01	2.3 10 ⁻¹²	348.1	4.6

Tabela XXXI: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de larguras de linha $\Delta\nu(T)$ com desacoplamento.

Amostra	X	E_A (eV)	τ_0 (s)	$\Delta\nu_{RH}$ (Hz)	$\Delta\nu_P$ (Hz)
[76] ₁₇ [4]	10	0.25	$5.0 \cdot 10^{-9}$	694.1	49.4
[76] ₁₇ [8]	20	0.27	$3.6 \cdot 10^{-9}$	629.4	42.4
[76] ₁₇ [10]	30	0.30	$1.4 \cdot 10^{-9}$	561.3	37.2
[76] ₁₇ [15]	40	0.25	$1.1 \cdot 10^{-8}$	498.2	54.1
[76] ₁₇ [30]	50	0.22	$2.8 \cdot 10^{-8}$	436.3	29.1
média	--	0.26	$9.8 \cdot 10^{-8}$	563.8	42.4
desvio médio	--	0.01	$4.8 \cdot 10^{-9}$	45.7	4.41

Tabela XXXII: Energia de Ativação e tempos de correlação obtidos das medidas de tempos de relaxação $T_1(T)$.

Amostra	X	E_A (eV)		E_A (eV)		τ_0 (s)	
		BPP Alta Temp.	BPP Baixa Temp.	Exp Alta Temp.	Exp Baixa Temp.	BPP	Exp
[76] ₁₇ [4]-10	10	0,13	0,23	0,13	0,16	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
[76] ₁₇ [4]-20	20	0,09	0,24	0,09	0,19	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
[76] ₁₇ [4]-30	30	0,10	0,23	0,10	0,19	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
[76] ₁₇ [4]-40	40	0,13	0,22	0,10	0,17	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
[76] ₁₇ [4]-50	50	0,13	0,22	0,13	0,18	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-11}$
média	--	0.12	0.23	0.11	0.18	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
desvio médio	--	0.01	0.01	0.01	0.01	$6.5 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$

6.2.3 - Comparação entre as não-ligadas e ligadas

A figura 6.23 mostra a comparação entre as curvas de largura de linha e de taxa de relaxação longitudinal T_1^{-1} do ^7Li para as amostras não ligadas $[58]_{12}[4]$ e $[58]_{20}[4]$ e ligada $[76]_{17}[4]$, escolhidas de modo a apresentar os parâmetros $[X]$, n e $[Y]$ similares. Desta forma, podemos observar o grande aumento que ocorre na rigidez do polímero, através dos valores T_i e $T_{\min}$, quando o mesmo se encontra ligado covalentemente à estrutura inorgânica da ormolita.

Figura 6.23: Gráficos de $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura para duas amostras da família das não-ligadas, $[58]_{12}[4]$ e $[58]_{20}[4]$, e para uma amostra da família das ligadas, $[76]_{17}[4]$.

6.2.4 - Comparação entre as medidas de RMN do Lítio, Carbono e Hidrogênio

Neste item apresentaremos os resultados das medidas de largura de linha e taxa de relaxação spin-rede para os núcleos de ^1H e ^{13}C , para ormolitas previamente selecionadas, uma ligada [76]₁₇[4] e uma não-ligada [73]₆[4]. Estes dados serão apresentados em conjunto com os já obtidos para o núcleo ^7Li , de modo a permitir uma discussão que envolve núcleos associados com a cadeia polimérica e o núcleo associado ao portador de carga Li^+ .

A figura 6.24, apresenta os valores de largura de linha e T_1^{-1} obtidos para os três núcleos em função da temperatura para a amostra não-ligada [73]₆[4]. A figura 6.25, apresenta os valores de largura de linha e T_1^{-1} obtidos para os três núcleos em função da temperatura para a amostra ligada [76]₁₇[4].

Figura 6.24: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para os núcleos ^1H , ^7Li e ^{13}C para a amostra [73]₆[4].

Figura 6.25: $\Delta\nu$, com e sem desacoplamento, e T_1^{-1} em função da temperatura, para os núcleos ^1H , ^7Li e ^{13}C para a amostra $[76]_{17}[4]$.

Os resultados de largura de linha versus temperatura indicam que o estreitamento de linha através de “motional narrowing” ocorre na mesma região de temperatura para os três núcleos estudados: ^1H , ^7Li e ^{13}C . Como dois deles estão associados aos movimentos da cadeia polimérica, ^1H e ^{13}C , e o terceiro ao íon Li^+ , estes resultados indicam mais uma vez que o movimento do íon Li^+ está diretamente associado ao movimento dos ramos das cadeias poliméricas para as duas famílias de ormolitas: não-ligadas e ligadas.

Os resultados de T_1^{-1} versus temperatura indicam um comportamento similar, onde os núcleos pertencentes à cadeia polimérica apresentam mínimos de T_1 em temperaturas muito próximas e o íon Li^+ apresentam um mínimo de T_1 para temperaturas maiores. Segundo o modelo BPP, a temperatura onde ocorre o mínimo do tempo de relaxação spin-rede é dada por $T_{\min} = -E_A/[k \cdot \ln(\omega_0 \tau_0)]$. Deste modo seria esperado que os mínimos de T_1 se apresentassem em ordem crescente de temperatura para ^{13}C , ^7Li e ^1H . No entanto, nestes sistemas complexos a adequação dos resultados ao modelo BPP é muito difícil de ser encontrada. Principalmente para o ^7Li , onde seu movimento depende do movimento das cadeias poliméricas, as quais modulam as barreiras de potencial necessárias para o processo de solvatação-dessolvatação.

6.3. Condutividade

Os estudo da condutividade elétrica destes materiais foi realizado pelo pesquisador Karim Dahmouche e estão apresentadas neste texto para complementar a discussão sobre os resultados obtidos por RMN.

As medidas de condutividade elétrica à temperatura ambiente foram realizadas através da técnica de Impedancimetria Complexa, utilizando-se um equipamento *Solartron 1260*. O intervalo de frequências utilizado foi de 1 Hz a 10 MHz, e a amplitude da tensão aplicada foi de 5 mV. A espessura das amostras foi de 2,0 mm e os contatos elétricos foram obtidos com a deposição de borrachas condutoras *Altoflex*.

Normalmente, a condutividade passa por um máximo em torno de uma concentração particular de lítio para qualquer polímero condutor iônico. Este comportamento está associado ao fato de que a condutividade cresce com o aumento da concentração de portadores Li^+ ; porém, a mobilidade do íon Li^+ depende da mobilidade da cadeia polimérica, e esta decresce com a concentração de Li, visto que sua T_g aumenta continuamente com o decréscimo do parâmetro [Y]. Estes dois parâmetros, que se alteram simultaneamente, fazem com que a condutividade DC atinja um máximo para um dado valor de [Y]. A figura 6.26 apresenta este comportamento para as amostras dos grupos onde variamos o valor da razão [O]/[Li], não-ligadas/grupo 3 e ligadas/grupo 5.

Figura 6.26: Comportamento da condutividade elétrica em função da razão $[\text{O}]/[\text{Li}]$.

O efeito da concentração de polímero, $[X]$, sobre a condutividade das ormolitas não-ligadas do grupo 1 está apresentado na Tabela XXXIII.

Tabela XXXIII: Efeito da concentração de polímero sobre a condutividade elétrica das ormolitas não-ligadas pertencentes ao grupo 1.

Amostra	[41] ₆ [4]	[58] ₆ [4]	[73] ₆ [4]	[78] ₆ [4]
$\sigma_{amb} (\Omega.cm)^{-1}$	$4,0.10^{-5}$	$8,0.10^{-5}$	$1,7.10^{-4}$	$3,3.10^{-4}$

Estes valores de condutividade elétrica indicam que quanto maior a concentração de polímero, maior é a condutividade. Fato que pode ser confirmado através das medidas de RMN realizadas para este grupo, onde os parâmetros de mobilidade do íon Li^+ , T_1 e T_{min} , apresentam comportamento similar, vide tabela VII e VIII.

O efeito do comprimento da cadeia polimérica, n , sobre a condutividade das ormolitas não-ligadas do grupo 2 está apresentado na Tabela XXXIV.

Tabela XXXIV: Efeito do comprimento da cadeia, n , sobre a condutividade elétrica das ormolitas não-ligadas, grupo 2.

Amostra	[58] ₆ [4]	[58] ₁₂ [4]	[58] ₂₀ [4]
$\sigma (\Omega.cm)^{-1}$	$8,0.10^{-5}$	$3,5.10^{-6}$	$8,0.10^{-7}$

Estes valores de condutividade elétrica indicam que quanto menor o comprimento da cadeia polimérica, maior é a condutividade. Fato que também pode ser confirmado através das medidas de RMN realizadas para este grupo, onde os parâmetros de mobilidade do íon Li^+ , T_1 e T_{min} , apresentam comportamento similar, vide Tabela XII.

O efeito do comprimento da cadeia polimérica, n , sobre a condutividade das ormolitas ligadas do grupo 4 está apresentado na Tabela XXXV.

Tabela XXXV: Efeito do comprimento da cadeia sobre a condutividade elétrica das ormolitas ligadas, grupo 4.

Amostra	[26] ₂ [4]	[76] ₁₇ [4]	[83] ₄₂ [4]
$\sigma (\Omega.cm)^{-1}$	$1.3.10^{-7}$	$1.5.10^{-6}$	$1.2.10^{-5}$

Estes valores de condutividade elétrica indicam que quanto maior o comprimento da cadeia polimérica, maior é a condutividade. Fato que novamente pode ser confirmado

através das medidas de RMN realizadas para este grupo, onde os parâmetros de mobilidade do íon Li^+ , T_1 e T_{min} , apresentam comportamento similar, vide Tabela XX.

O efeito do da razão $\text{PEG200}/[\text{76}]_{17}[\text{4}]$, X' , sobre a condutividade elétrica das ormolitas ligadas do grupo 6 está apresentado na tabela XXXVI.

Tabela XXXVI: Efeito da razão $\text{PEG200}/[\text{76}]_{17}[\text{4}]$ sobre a condutividade elétrica das ormolitas ligadas, grupo 6.

Amostra	[76] ₁₇ [4]-10	[76] ₁₇ [4]-20	[76] ₁₇ [4]-30	[76] ₁₇ [4]-40	[76] ₁₇ [4]-50
$\sigma \text{ (}\Omega.\text{cm)}^{-1}$	$1.2.10^{-6}$	3.10^{-6}	$4.6.10^{-6}$	$5.4.10^{-6}$	$6.2.10^{-6}$

Estes valores de condutividade elétrica indicam que quanto maior o parâmetro X' , levemente maior é a condutividade. Fato confirmado somente através das medidas de RMN realizadas para a amostra $X' = 50$, vide tabela XXIX.

6.4. Discussões

6.4.1. Aspectos Gerais

As medidas de largura de linha em função da temperatura foram feitas para todas as amostras, independentemente das condições de acoplamento. Estas medidas mostraram que as transições das larguras de linha, observadas para o estreitamento de linha, ocorrem em torno das temperaturas de transição vítrea observadas pelas medidas de DSC. Estes valores de temperaturas, onde ocorrem os processos de transições vítreas correspondem a passagem gradual de um estado de pouca mobilidade da cadeia polimérica para um estado de maior mobilidade, de maneira que o fenômeno de estreitamento de linha ocorre também gradualmente no mesmo intervalo de temperatura. Uma vez que os valores de largura de linha encontrado para T_g das curvas de larguras de linha do ^7Li , obtidas com e sem desacoplamento são similares e ocorrem simultaneamente às transições vítreas observadas para o polímero, pode-se concluir que o movimento do íon Li^+ é controlado pelos movimentos segmentares da cadeia polimérica. Além disso, o movimento dos segmentos da cadeia polimérica deve introduzir uma flutuação no potencial eletrostático existente entre o excedentes das cargas elétricas negativas em torno dos átomos de oxigênio e os íons Li^+ em função do tempo, permitindo os saltos dos íons, eventualmente para outros heteroátomos adjacentes.

As medidas de larguras de linha versus temperatura, indicam que a transição de linha ocorrida através do estreitamento de linha acontece no mesmo intervalo de temperatura para os três núcleos estudados: ^1H , ^{13}C e ^7Li . Entre estes núcleos dois estão associados com os movimentos da cadeia, ^1H e ^{13}C , e o terceiro, o íon ^7Li , fica pendurado aos segmentos da cadeia, de modo que partindo destes resultados podemos concluir novamente que o movimento dos íons Li^+ está diretamente associado ao movimento dos ramos da cadeia polimérica para as duas famílias de ormolitas.

Também é observado um ligeiro aumento na largura de linha do ^7Li nas temperaturas acima do processo de estreitamento de linha para praticamente todas as amostras. Este alargamento é somente devido a maximização da taxa de relaxação spin-rede, que cria valores da ordem das larguras de linha em altas temperaturas (~ 10 Hz). Pode ser observado das medidas de largura de linha do ^7Li na condição de rede rígida, obtidas

com e sem desacoplamento, que a interações dipolares magnética Li-H estão em torno de 90% de todas as interações spin ^7Li .

Os resultados obtidos de T_1^{-1} versus temperatura para diferentes isótopos estudados indicam um comportamento similar para ambos os tipos de ormolitas, onde os núcleos pertencem a cadeia polimérica possui mínimo de T_1 numa temperatura muito próxima daquela temperatura enquanto o íon ^7Li possui mínimo de T_1 em temperaturas maiores. De acordo com o modelo BPP, as temperaturas onde o mínimo de T_1 ocorre é dada por $T_{\text{máx}} = -E_a / [k \cdot \ln(\omega_0 \tau_0)]$. Então deve ser esperado que mínimo de T_1 ocorra numa ordem crescente de temperatura para ^{13}C , ^7Li e ^1H , se τ_0 e E_a tem valores similares. De qualquer maneira, nestes sistemas complexos a adaptação dos resultados ao modelo BPP é muito difícil de ser encontrada. Significativamente, para o ^7Li , onde seu movimento depende do movimento da cadeia polimérica, que modula necessariamente as barreiras de potencial para os processos de saltos iônicos.

A energia de ativação obtida das curvas de largura de linha para todas as ormolitas apresentam valores similares à aqueles encontrados para os polímeros sem a presença de sílica.

As ormolitas não ligadas apresentam um comportamento BPP tridimensional, onde a energia de ativação obtidas acima e abaixo de $T_{\text{mín}}$ são muito similares. A energia de ativação obtidas para as ormolitas não ligadas também apresentam valores similares à aqueles encontrados para os polímeros sem sílica. De qualquer maneira, no caso das ormolitas ligadas, a energia de ativação obtidas acima e abaixo de $T_{\text{mín}}$ são muito diferentes, indicando um desvio dos modelos BPP tridimensional ou uma aproximação para o modelo BPP bidimensional [9-10]. É importante notar que as energias de ativação obtidas através de $\Delta\nu(T)$ são sensivelmente maior que aquelas obtidas de $T_1(T)$. Este resultado indica que o modelo BPP não pode ser usado ao longo de todo o intervalo de temperatura estudado no experimento. Este resultado é razoável, pois é esperado que a energia de ativação necessária para o processo de transição vítrea seja maior do que aquele necessário para o processo de salto dos cátions Li^+ acima da T_g . Os valores de energia de ativação E_a , obtidos das larguras de linha com desacoplamento de ^1H foram bem menores do que aqueles obtidos sem o desacoplamento, isto também já era esperado pois a interação Li-H corresponde a valor em torno de 90% da interação total sofrida pelo núcleo

de lítio, de modo que se lítio estivesse em um ambiente sem a presença da interação Li-H ele precisaria de menos energia de ativação para saltar de um sítio nuclear para o outro

6.4.2. Ormolitas não ligadas

Como já foi observado pelas medidas de DSC, o processo de estreitamento e maximização de linha da relaxação spin-rede para as ormolitas não ligadas (grupo 2) ocorre em temperaturas mais altas, T_t e $T_{\min}$, com o aumento do comprimento cadeia polimérica, indicando um aumento simultâneo da rigidez da fase orgânica. As larguras de linha em rede rígida, L_s e L_c , permanecem praticamente constante em função de n , indicando que no regime de baixa temperatura as interações nucleares não mudam significativamente.

O aumento da quantidade relativa de polímero na ormolita (grupo 1) não afeta o parâmetro dinâmico T_t até $X < 80$. Para $X > 80$ o parâmetro T_t apresenta uma grande diminuição. Um resultado similar é observado para $T_{\min}$, se bem que mostrando um pequeno e contínuo declínio com o aumento da concentração de fase orgânica. O fato de que T_t e $T_{\min}$ serem quase independentes da porcentagem de taxa polímero para sílica, X , deve implicar que para a faixa de X estudada, a qual envolve essencialmente baixas composições de polímero até $X < 80$, a superfície do cluster de sílica avaliada é grande o suficiente para permitir uma interação direta através de ligações fracas entre o polímero e a estrutura inorgânica eliminando a presença de uma fase orgânica muito semelhante a um líquido. Para $X > 80$ o parâmetro T_t apresenta um grande aumento, proporcionalmente à concentração de polímero. Além disso, foi visto que esta predominância da interação sílica-polímero supera o efeito do íon lítio sobre a mobilidade da cadeia fazendo com que os parâmetros T_t e $T_{\min}$ sejam praticamente independentes da taxa oxigênio para lítio, $Y = [O]/[Li]$, quando comparada a taxa de polímero sem sílica, grupo 3. A largura em rede rígida, L_s e L_c , mostram uma diminuição com o aumento de Y , indicando que as interações de spin nuclear diminuí à medida que a concentração de lítio diminui.

6.4.3. Ormolitas ligadas

O efeito da variação do comprimento da cadeia polimérica, n , (grupo 4) mostra que mobilidade da cadeia aumenta ou ambos T_t e $T_{\min}$ diminui com o aumento do comprimento da cadeia, contrariamente ao que foi observado para as ormolitas não ligadas (grupo 2) que apresentam um comportamento muito próximo aos polímeros condutores iônicos convencionais. Este fato pode ser explicado levando-se em conta que a redução do movimento da cadeia é impedida pelas ligações covalente, presente nos extremos da cadeia. Supostamente levando em conta este fato, poderíamos esperar que houvesse um aumento na mobilidade da cadeia, das extremidades para o meio, de modo que, as cadeia mais curtas teriam menos mobilidade no seu meio do que as mais longas. Como no caso das ormolitas não ligadas (grupo 2), as larguras de linha em condição de rede rígida, L_s e L_c , devem permanecer constante em função de n , indicando que nos regimes de temperaturas mais baixas as interações de spin nuclear não variam significativamente.

O efeito da variação da concentração de Li em ambos T_t e $T_{\min}$ (grupo 5) mostram um aumento bem conhecido na variação da rigidez devido ao fato da adição de lítio também dopar o polímero, tornando-o mais rígido. A largura de linha em rede rígida L_s permanece praticamente constante enquanto que L_c mostra uma diminuição com o aumento de Y .

Quanto a variação do parâmetro X' , foi observado que a medida que aumentamos X' , que representa a taxa de polímero livre, PEG200 (ou segundo a nomenclatura $[\infty]_4[\infty]$), para polímero ligado $[76]_{17}[4]$, observamos uma diminuição nos parâmetros T_t e $T_{\min}$ (grupo 6). As larguras de linha em condição de rede rígida, L_s e L_c , mostram um pequeno estreitamento de linha, que deve estar relacionado com um efeito de solvente ou plasticizante da PEG200. Além disso, estas variações indicaram que deve haver uma migração de lítio para a PEG200.

Os parâmetros de E_a e τ_0 , obtidos das largura de linha com desacoplamento e tempos de relaxação indicaram valores bem próximos aqueles encontrados para os polímeros condutores iônicos convencionais; apenas foi observado aumento para os obtidos com largura de linha sem desacoplamento, porém para este caso devemos levar em conta que em regime de rede rígida, Este resultado é razoável, pois é esperado que a energia de

ativação necessária para o processo de transição vítrea seja maior do que aquele necessário para o processo de salto dos cátions Li^+ acima da T_g .

6.4.4. Correlação entre Ormolitas ligadas e não ligadas.

A figura.6.23, mostra a dependência da temperatura da largura delinha do ^7Li sem o desacoplamento e a taxa de relaxação spin-rede, para três diferentes ormolitas, entre elas as [58]12[4], [58]20[4], que são não ligadas e a [76]17[4] que é ligada; estas apresentam parâmetros X, n e Y similares.

O efeito da ligação covalente da cadeia polimérica à estrutura inorgânica no caso das amostra [76]17[4] é claramente aparente dos dados de largura de linha com e sem desacoplamento, L_s e L_c , respectivamente, figura 6.23 o qual mostra um considerável deslocamento de T_g e $T_{\min}$ para temperaturas mais altas, relativamente às amostras das ormolitas não ligadas [58]12[4] e [58]20[4].

Referências

- [1] Gil, V.M.S.; Geraldês, C.F.G.C. *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*; **Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1987.**
- [2] Bloemberger, N.; Purcell, E. M.; Pound, R. V., *Phys. Rev.* **1948**, 73(7), 679.
- [3] Gutowski, H. S.; Pake, G. E.; *J.Chem.Phys.* **1950**, 18, 162.
- [4] Gutowski, H. S.; MacGarvey, B.R. *J.Chem.Phys.* **1952**, 20, 1472.
- [5] Boyce, J.B.; Huberman, B.A., *Phys. Reports (Review Section of Phys. Lett.)* **1979**, 51(4), 235.
- [6] Hendrickson, J.R.; Bray, P.J., *J. Mag. Res.* **1973**, 9, 341.
- [7] Chung, S.H.; Jeffrey, K.R.; Stevens, J.R., *J.Chem.Phys.* **1991**, 94(3), 1803.
- [8] Gupta, S.; Shahi, K.; Binesh, N.; Bhat, S.V. *Solid State Ionics* **1993**, 67, 97.

- [9] Küchler, W.; Heitjans, P.; Payer, A.; Schöllorn, R., *Solid State Ionics* **1994**, 70/71, 434.
- [10] Sholl, C.A., *J. Phys.C: Solid State Phys.* **1981**, 14, 447
- [11] P. Judeinstein; M.E. Brink; J.P. Bayle; J. Courtieu and J. Rault, “Mobility Range in Hybrid Materials” in Better Ceramics through Chemistry VI, Mat. Res.Soc. Symp.Proc., Vol. **346**, (1994), 937.
- [12] P. Judeinstein; J. Tilman; M. Stamm, H. Schmidt, “Investigation of ion-conducting ormlytes: structure-properties relationship”, Chem.Mater., **6** (1994), 127.
- [13] P. Judeinstein; P.W. Oliveira; H. Krug, H. Schmidt, “Dynamics of the sol-gel transition in organic-inorganic nanocomposites”, Proceedings of the 1st European Workshop on Hybrid Materials, Eds.C. Sanchez and F. Ribot.
- [14] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; Mello, Nilson Camargo; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - Investigation of new Ion-conducting ORMOLYTES: Structure and Properties. Journal of Sol-Gel Science and Technology., **8**, 711-715, 1997.
- [15] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; Mello, Nilson Camargo; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - Preparation, Characterization and Properties of new Ion-conducting ORMOLYTES. Materials Research Society Simp., Proc.**Vol.435**, pp.363-368, 1996.
- [16] Dahmouche, Karim; Atik, Mohamed; Mello, Nilson Camargo; Bonagamba, Tito Jose; Panepucci, Horacio; Aegerter, Michel Andre; Judeinstein, Patrick - New Li⁺ ion-conducting ormolytes. A ser publicado no *Proceedings do "Second International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies"*, Cairns (Australia), **julho-1996**.
- [17] Judeinstein, P.; Bayle, M.E.Courtieu, J.; Rault, J. *MRS Symposium Proceeding, San Francisco* **1994**, 346, 937.
- [18] Roux, C.; Gorecki, W.; Sanches, J.Y.; Jeannin, M.;Belorizky, E., *J. Phys. Cond. Matter* **1996**, 8, 7005.

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.

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 congressos nacionais.

Como perspectiva resultante deste trabalho, em função dos resultados obtidos, a metodologia geral nele empregada deverá servir de roteiro para 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.