Área Interunidades
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

**ESTUDO DE COMPOSTOS LiMEPO_4
(ME = MG, CO, NI) ATRAVÉS DE
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Marcos Antonio da Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Universidade de São Paulo

2000

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Marcos Antonio da Silva, apresentada ao Programa de Pós Graduação Interunidades, Área em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, em 06/10/2000.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba – IFSC/USP

Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani – IF/USP

Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago – EMBRAPA/SC

A chama que brilha mais forte, apaga na metade do túnel.

Ridley Scotth – Blade Runner

Dedico este trabalho à minha mãe e ao meu pai (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Por incrível que pareça, esta é uma das tarefas mais difíceis do trabalho. Não é fácil lembrar de todos os que contribuíram para que este chegasse ao fim. Não se trata somente de contribuição científica, é muito mais profundo, pessoal. Sei que esquecerei de muitos, e antecipadamente deixo minhas desculpas, porém saibam que todos que passaram por minha vida contribuíram de alguma forma e serei eternamente grato e farei meu máximo para transmitir o que aprendi.

Agradeço...

Ao meu orientador, Tito José Bonagamba que, muito mais que orientador, foi amigo e companheiro.

Aos professores Horácio Panepucci e Gaston Barberis que contribuíram muito para a finalização deste trabalho.

Aos colegas do Lear, Jair, Nilson, Giotto, Eduardo, Nalva, Alberto (Wolf), Ana Carolina, Maria do Rosário e Alessandro, pelo companheirismo, amizade e incentivo que sempre me deram. Ao Fábio e ao Dudu pela ajuda extra na reta final.

À equipe do Grupo de Ressonância, Edson, Joãozinho, Odir, Matheus, Carlinhos e Leila, pelo apoio e “socorros” técnicos.

Aos amigos Bernd e Josmar (Rato) que sempre me deram aquela ajuda com os *softwares* que usei, e, claro, pela amizade.

À toda equipe de apoio do IFSC, biblioteca (Ana, Sibely, Mara, Neusa, Célia e Betânia), criogenia (Celso e Aldimar), seções de alunos (Érica, Wladerez, e, claro, a Beth, que não tive como agradecer na

graduação), gráfica (Marechal), oficina mecânica (Carlinhos e Robertinho), informática (Bruno), entre outros, pelo apoio durante todos esses anos.

À turma de Física de 1990 pelo companheirismo, pela amizade e frutíferas discussões, nem sempre sobre física (Ufa!).

Aos professores que tive, com os quais aprendi não apenas Física, mas como ser ou não ser, se algum dia vir a ocupar tal posto.

Aos amigos que conviveram e convivem comigo durante esses anos em São Carlos, Marcelo (Minero), Max, Lobo, Woody, Totó (Riul), Jânio, Heber, Gaúcho, Pacato, Kry-kry, Tiburf, Arlindo (Papão), Dênis e Cacau, pela amizade... e ajuda nos momentos difíceis. Nessas horas percebemos o valor dos amigos.

Aos dinos do #Brasil (IRC – Efnets)... Que participaram do meu trabalho durante as longas madrugadas de medidas, com papos muito divertidos. É impossível citar todos.

Aos amigos Morcego (Rodrigo Barbosa) e Rato (Josmar) com os quais sempre pude contar nas piores e melhores situações. E pelas aventuras inesquecíveis nas estradas deste país.

Ao amigo Heber pelos altos papos depois de várias cervejas.
Um brinde!

À minha família que, mesmo sem compreender, colaborou da forma como pôde.

A Carol, minha amada, que durante esses anos tem sido parte da minha vida, compartilhando os momentos bons e ruins.

Às minhas irmãs, Simone e Fátima, que sempre acreditaram em mim, pela torcida e confiança.

Ao meu pai, Manoel, que deixou esta vida tão cedo. Por tudo que aprendi. Pelo esforço e dedicação.

À minha mãe, Simoanira (Nenê), que nunca me deixou desistir de nada, que sempre me incentivou, que esteve sempre do meu lado em todos os momentos.

A Deus, que permitiu que tudo acontecesse da forma como aconteceu.

Dizem que Deus escreve certo por linhas tortas.
Não sei não... acho que nós é que não compreendemos
como é o caderno Dele.

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	3
INTRODUÇÃO	5
CAPITULO 1	9
1.1 INTRODUÇÃO	9
1.2 INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR	9
1.3 OS ESPECTROS DE RMN	15
CAPÍTULO 2	21
2.1 RELAXAÇÃO DO SISTEMA DE SPINS	21
2.1.1 Relaxação Magnética Longitudinal	21
2.1.2 Relaxação Transversal do Sistema de Spins	22
2.2 MÉTODO DOS MOMENTOS	25
2.3 SEQÜÊNCIA DE PULSOS	32
2.3.1 Método Inversão-Recuperação	33
CAPÍTULO 3	37
3.1 INTRODUÇÃO	37
3.2 ESTRUTURA GERAL	38
3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	38

3.4	LIMGPO⁴	40
	CAPÍTULO 4	43
4.1	O ESPECTRÔMETRO DE RMN	43
4.1.1	Magneto	45
4.1.2	A Sonda de RMN	45
4.1.3	Sintetizadores	45
4.1.4	Gerador de Eventos, Digitalizador e “Averager” – LIBRA	45
4.1.5	Transmissores	46
4.1.6	Receptor	47
4.2	CONTROLADOR DE TEMPERATURA	48
	CAPÍTULO 5	51
5.1	FORMA DE LINHA	51
5.2	SEGUNDO MOMENTO	53
5.3	DEPENDÊNCIA DA LARGURA DE LINHA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	55
5.4	DEPENDÊNCIA DO TEMPO DE RELAXAÇÃO SPIN-REDE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	59
5.5	DEPENDÊNCIA DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA NUCLEAR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	62
	CONCLUSÕES	65
	PERSPECTIVAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Passagem do sistema de laboratório (x, y, z) para o sistema de eixos principais (x', y', z').	16
Figura 1.2: Espectros típicos de pó para as interações a) Deslocamento Químico com várias simetrias, b) Dipolar Magnética entre dois núcleos de spin $=1/2$ e distância r fixa ou Quadrupolar Elétrica de um núcleo de spin 1 e simetria axial e c) Quadrupolar Elétrica de um núcleo com spin $3/2$ e simetria axial.	18
Figura 2.1: Representação da troca de energia entre o sistema de spins e a rede.	22
Figura 2.2: 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 .	23
Figura 2.3: Os vetores acima representam possíveis orientações dos vetores internucleares no acoplamento dipolar. Aqueles com módulo igual a r_1 (cone inferior) têm uma inclinação em relação ao eixo z igual a θ_1 . Os vetores com módulo igual a r_2 (cone superior) apresentam uma inclinação em relação ao eixo z igual a θ_2 , sendo que $\theta_2 < \theta_1$. A possibilidade de distribuição espacial dos vetores na casca dos dois cones é proporcional ao seno desses ângulos.	30
Figura 2.4: Seqüência de pulsos $\pi/2$. O tempo de repetição, T_r , deve corresponder a, pelo menos, $5T_1$ para que a magnetização total tenha tempo de retornar a seu valor de equilíbrio ao longo do eixo z .	33
Figura 2.5: Seqüência de pulsos inversão-recuperação. Após o número de médias necessário, o tempo de inversão, τ_i , é mudado e, então, repete-se todo o processo várias vezes para obter-se diversos FIDs com diferentes amplitudes. Esses diversos sinais permitem que se crie uma curva M_z versus τ_i que respeita a Equação 2.1. O tempo de espera, T_e , deve sempre ser maior que $5T_1$.	34
Figura 3.1: A estrutura do LiMgPO_4 é uma rede hcp de oxigênios, com o Li e o Mg localizados no centro dos sítios octaédricos, e o P em 1/8 do sítio hexagonal, tendo o octaedro MgO_6 no canto da estrutura compartilhando e cruzando com o tetraedro PO_4 , com túneis perpendiculares ao longo das direções $[010]$ e $[001]$, ocupados pelos íons Li.	41
Figura 4.1: Diagrama de blocos simplificado do espectrômetro de alta resolução.	44
Figura 4.2: Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura.	49
Figura 5.1: Espectros de NMR de (a) ^7Li e (b) ^{31}P em LiMgPO_4 à $T = 150$ K.	52
Figura 5.1a: Espectros de NMR de ^7Li em LiMgPO_4 e LiNiPO_4 à $T = 150$ K.	53
Figura 5.2: Larguras de linha de RMN para o ^7Li em função da temperatura.	55
Figura 5.3: Larguras de linha de RMN para o ^{31}P em função da temperatura.	57
Figura 5.4: Tempos de relaxação spin-rede para o ^7Li em todas as amostras medidas. Para a amostra pura (LiMgPO_4) os valores não foram indicados por extrapolar a escala (~ 30 KHz).	60

Figura 5.5: Tempos de relaxação spin-rede para o ^{31}P em todas as amostras medidas. **61**

Figura 5.6: Susceptibilidade nuclear do ^7Li e ^{31}P no LiMgPO_4 como função do inverso da temperatura. A linearidade dos resultados corresponde a um paramagnetismo esperado. **63**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Intervalos típicos das intensidades das interações de spin nuclear	18
Tabela 3.1: Dados analíticos dos compostos LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ e Mg) sintetizados.	39
Tabela 3.2: Parâmetros cristalográficos dos compostos LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ e Mg)	39
Tabela 5.1: Contribuições homonucleares e heteronucleares para o segundo momento.	54
Table 5.2: Valores de T_0 e $\Delta\nu^0$.	58

RESUMO

Nesta dissertação é apresentado um estudo dos compostos $\text{Li}_{1-3x}\text{MgFe}_x\text{PO}_4$ através de Ressonância Magnética Nuclear (^7Li e ^{31}P), no intervalo de temperatura de 150 a 410 K. Estudos desses compostos através de técnicas de difração de elétrons e efeito Mössbauer confirmam que os íons Fe entram na rede cristalina na forma Fe^{3+} , substituindo os íons Li^+ . O comportamento dos espectros de RMN, dos tempos de relaxação spin-rede e da susceptibilidade magnética dos núcleos ^7Li e ^{31}P em função da temperatura, em conjunto com medidas de condutividade iônica, indicam que, mesmo com a adição de impurezas Fe^{3+} na rede, os íons Li^+ pouca mobilidade dentro do intervalo de temperatura utilizado.

ABSTRACT

This work reports a ^7Li and ^{31}P nuclear magnetic resonance study in the $\text{Li}_{1-3x}\text{MgFe}_x\text{PO}_4$ phases between 150 and 410 K. This study, complementary to those made using Mössbauer and magnetic neutron diffraction experiments, confirms that the Fe ions enter as Fe^{+3} in the lattice, and that they enter substituting Li ions. The behavior of the ^7Li and ^{31}P nuclear magnetic resonance spectra, together with ionic conductivity measurements, show that no Li mobility occurs in temperature range studied even with the addition of the Fe impurity.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), assim como outras ferramentas hoje utilizadas em espectroscopia, surgiu de uma descoberta básica em ciência com um determinado propósito e que se revelou muito mais importante noutros ramos da ciência. Baseados nas experiências de Stern e Gerlach nos anos 20, Rabi e seus colaboradores, em 1939, no seguimento das experiências de Stern-Gerlach, observaram que um feixe de moléculas de hidrogênio sofria absorção e desvio ao serem submetidas à aplicação de uma determinada radiofrequência (RF) estando num campo magnético homogêneo.

Porém somente em 1945-46 que Bloch e colaboradores detectariam ressonância magnética em amostras líquidas e sólidas. Purcell e colaboradores no mesmo período procuravam medir momentos magnéticos em água e parafina. Esses estudos levaram à atribuição conjunta do Prêmio Nobel de Física, em 1952, a Bloch e a Purcell.

Essas experiências motivaram os químicos que em 1950-51, entre eles Packard e assistentes de Bloch, substituíram água por etanol como amostra. Em princípio, sentiram um profundo desapontamento ao obterem três sinais devidos aos núcleos de hidrogênio, em vez de um único como na água. Ironicamente, essa era a primeira indicação do grande potencial da RMN para estudos de estrutura química. Os três sinais, com intensidades na razão 3:2:1, correspondiam à existência dos núcleos H em diferentes grupos químicos na molécula $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. A ocorrência desses sinais foi corretamente atribuída à estrutura química da substância e a esse fenômeno deu-se a designação de “Deslocamento Químico” (Chemical Shift).

Desde então, a RMN teve um desenvolvimento teórico e experimental muito grande, sendo hoje uma das técnicas utilizadas por quase todas as áreas de investigação científica, seja em espectroscopia ou tomografia. Entre as técnicas de RMN usadas, podemos citar a RMN Pulsada, a Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos e Líquidos, a Espectroscopia n-Dimensional e a Tomografia.

Dentre as várias técnicas utilizadas neste grupo, destacamos a Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos (EARS), técnica que foi utilizada para, elaboração deste trabalho.

Durante as últimas duas décadas, houve um profundo interesse em fosfatos metálicos, tanto do ponto de vista físico quanto químico. Vários desses materiais são interessantes para a Ciência dos Materiais devido a muitas de suas propriedades, entre esses estão os Fosfatos de Metal-Lítio. Entre algumas de suas propriedades desejáveis está sua estabilidade química, térmica e mecânica. Outra característica interessante é a mobilidade do Lítio dentro da estrutura, o qual pode ser freqüentemente excitado termicamente, originando uma condutividade superiônica. Compostos de LiMgPO_4 e LiNiPO_4 , entretanto, demonstram uma condutividade iônica muito pequena, ao contrário de outros fosfatos de Metal-Lítio.

A estrutura do LiMgPO_4 , em particular, é muito compacta quando comparada com outros fosfatos de Metal-Lítio, e sendo assim há poucos lugares para saltos iônicos. Entretanto, como os íons Li são muito leves, alguma mobilidade deve ser esperada, especialmente no caso em que os cristais têm alguma vacância de Li. Este efeito deve ser refletido nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^7Li (spin 3/2) e ^{31}P (spin 1/2) em relação à temperatura. Vacâncias de Li criadas através de dopagem com íons di- ou trivalentes podem, em princípio, contribuir para a mobilidade dos íons de Li, aumentando assim a condutividade

iônica. Desde que a dopagem do LiMgPO_4 com ferro não afeta a condutividade iônica, investigamos a mobilidade dos íons de Li, estudando os espectros de RMN de ^7Li e ^{31}P em função da temperatura para $\text{Li}_{1-3x}\text{MgFe}_x\text{PO}_4$, em que $x = 0.0, 0.033, 0.067$ e 0.1 .

Reportamos largura de linha, tempos de relaxação spin-rede (T_1) e formas de linha para ambos os núcleos como função da temperatura de 150 K a 450 K. O comportamento da relaxação junto com as medidas de condutividade mostram uma pequena mobilidade dos íons de lítio.

O espectro de RMN do ^7Li para o LiMgPO_4 mostra uma forma de linha completamente resolvida de um espectro quadrupolar, enquanto a relaxação mostra um comportamento de uma rede muito rígida. As formas de linha para o espectro de ^{31}P e tempos de relaxação mostraram-se de acordo com a literatura.

Análises das susceptibilidades de ^7Li e ^{31}P no LiMgPO_4 mostram uma perfeita dependência de Curie, confirmando os resultados de condutividade.

No Capítulo 1, descrevemos de forma sucinta e genérica a Hamiltoniana de spin nuclear, incluindo uma discussão sobre a forma dos espectros de RMN para cada uma das interações de spin nuclear apresentadas. No Capítulo 2, apresentamos com mais detalhes a Interação Quadrupolar Elétrica e também descrevemos o Método dos Momentos e a técnica de Ecos-Sólidos. Nos Capítulos 3 e 4 descrevemos, respectivamente, as características das amostras estudadas e o equipamento de RMN utilizado. Já no Capítulo 5, mostramos os resultados e as discussões deste estudo. E, por fim, apresentamos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

INTERAÇÕES DE SPIN NUCLEAR

1.1 Introdução

Neste capítulo, será discutida de forma sucinta a hamiltoneana de spin nuclear em termos de operadores Tensoriais Esféricos irredutíveis.

1.2 Interações de Spin Nuclear

As interações de Spin Nuclear são descritas pela Hamiltoneana de Spin Nuclear, que consiste em termos que descrevem diferentes interações físicas do spin, relacionadas com as condições experimentais e as propriedades magnéticas e elétricas das amostras estudadas. A intensidade do sinal é determinada por alguns desses termos, enquanto outros definem a posição e a forma da linha espectral, dependendo do estado físico da amostra.

A Hamiltoniana de spin nuclear total é a soma das diversas interações envolvidas: [1-9]

$$H = H_Z + H_{\text{RF}} + H_{\text{DQ}} + H_{\text{D}} + H_{\text{Q}} \quad 1.1$$

O significado de cada termo:

- H_Z , a Hamiltoniana Zeeman, trata o acoplamento do momento magnético nuclear $\vec{\mu}^i = \gamma \hbar \vec{I}^i$ com o campo magnético externo estático $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$, é dada por:

$$H_z = -\sum_i \vec{\mu}^i \cdot \vec{B}_0 = -\sum_i \hbar \left(\gamma^i B_0 \right) I_z^i = -\hbar \sum_i \omega_0^i I_z^i \quad 1.2$$

em que γ^i é o fator giromagnético e $\omega_0^i = \gamma^i B_0$ é a frequência de Larmor do i-ésimo núcleo. A soma sobre i cobre todos os núcleos da amostra.

- H_{RF} , a Hamiltoniana de Radiofrequência (RF), corresponde ao acoplamento do spin nuclear com o campo de RF aplicado perpendicularmente a $\vec{B}_0$, $\vec{B}_{RF} = [B_1(t) \cos(\omega t + \varphi(t))] \hat{x}$, é dada por:

$$H_{RF} = -\sum_i \vec{\mu}^i \cdot \vec{B}_{RF} = -\hbar \cos(\omega t - \varphi(t)) \sum_i [\gamma^i B_1(t)] I_x^i \quad 1.3$$

em que $B_1(t)$, ω e $\varphi(t)$ são, respectivamente, a amplitude, a frequência e a fase do campo de RF.

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

$$H_{DQ} = -\sum_i \vec{\mu}^i \cdot (\tilde{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0) = -\gamma^i \hbar \sum_i \tilde{I}^i \cdot \tilde{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0 \quad 1.4$$

em que $\tilde{\sigma}_i$ é um tensor de segunda ordem simétrico característico para cada sítio nuclear i , denominado tensor de deslocamento químico, e $\tilde{\sigma}^i \vec{B}_0$ é o campo magnético induzido pelos elétrons no sítio do i-ésimo núcleo devido à presença do campo magnético externo $\vec{B}_0$.

- H_D , a Hamiltoniana Dipolar Magnética, expressa o acoplamento entre os spins nucleares por meio de seus momentos dipolares magnéticos, é expressa pela seguinte equação:

$$H_D = \sum_{i < k} \left(-2\gamma^i \gamma^k \hbar \right) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \vec{I}_\alpha^i \cdot \tilde{D}_{\alpha\beta} \cdot \vec{I}_\beta^k \quad 1.5$$

em que $\tilde{D}_{\alpha\beta}$ é o tensor de segunda ordem, simétrico e de traço nulo, que representa a interação dipolar magnética. Essa interação será analisada com mais detalhes no Capítulo 2.

- H_Q , a Hamiltoniana Quadrupolar Elétrica, mostra o acoplamento do momento de quadrupólo elétrico de um dado núcleo atômico $\vec{I}^i$ com o gradiente de campo elétrico presente na amostra, é dada por:

$$H_Q = \sum_i \frac{eQ^i}{6\hbar I^i(2I^i - 1)} \vec{I}^i \cdot \tilde{V}^i \cdot \vec{I}^i \quad 1.6$$

em que eQ^i é o momento de quadrupólo elétrico do i -ésimo núcleo e $\tilde{V}^i$ é o tensor de segunda ordem, também simétrico e de traço nulo, que representa a derivada segunda do potencial elétrico no sítio do i -ésimo núcleo. Tal interação é descrita com mais detalhes no Apêndice 4.

As duas primeiras contribuições Hamiltonianas, H_Z e H_{RF} , dependem de fatores externos, por isso, são denominadas Hamiltonianas externas, as demais, H_{DQ} , H_D e H_Q , são denominadas de Hamiltonianas internas.

As Hamiltonianas internas apresentam uma estrutura em comum. Desprezando as somas sobre os núcleos, elas podem ser expressas na forma generalizada:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \vec{I}_\alpha^\lambda \cdot R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot \vec{A}_\beta^\lambda = C^\lambda \sum_{\alpha,\beta=1}^3 R_{\alpha\beta}^\lambda \cdot T_{\beta\alpha}^\lambda \quad 1.7$$

em que λ representa uma das possíveis interações ($\lambda = DQ$ para o deslocamento químico, $\lambda = D$ para a interação dipolar magnética e $\lambda=Q$ para a interação quadrupolar elétrica) , C^λ depende somente de constantes fundamentais ($\hbar, e$) e das propriedades dos núcleos atômicos (I, γ, Q), $\vec{I}_\alpha^\lambda$ é sempre um vetor spin nuclear e $\vec{A}_\beta^\lambda$ pode ser o mesmo vetor spin nuclear ($\lambda = D, Q$) um outro spin nuclear ($\lambda = D$), ou o campo magnético externo ($\lambda = DQ$). O termo $T_{\beta\alpha}^\lambda$ é um produto diádico construído a partir dos vetores $\vec{I}_\alpha^\lambda$ e $\vec{A}_\beta^\lambda$. O termo $R_{\alpha\beta}^\lambda$ é um tensor cartesiano de segunda ordem que depende da configuração eletrônica e nuclear no sítio do núcleo que está sendo estudado. Embora os tensores cartesianos nos levem a uma direta compreensão física do fenômeno em observação, é mais conveniente expressar esses tensores em uma base esférica. Introduziremos, então, uma representação esférica para tensores de segunda ordem.

Os 9 componentes, $R_{\alpha\beta}^\lambda$, do tensor cartesiano podem ser decompostos em um escalar

$$R_{\alpha\beta}^{\lambda(0)} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} R_{\alpha\alpha}^\lambda, \quad 1.8$$

um tensor antissimétrico de primeira ordem com 3 componentes e de traço nulo

$$R_{\alpha\beta}^{\lambda(1)} = \frac{1}{2} \left(R_{\alpha\beta}^{\lambda} - R_{\beta\alpha}^{\lambda} \right) \quad 1.9$$

e um tensor simétrico de segunda ordem com 5 componentes e de traço nulo

$$R_{\alpha\beta}^{\lambda(2)} = \frac{1}{2} \left(R_{\alpha\beta}^{\lambda} + R_{\beta\alpha}^{\lambda} \right) - \frac{1}{3} \sum R_{\alpha\alpha}^{\lambda} . \quad 1.10$$

Isso nos leva a uma soma de três tensores na forma:

$$R_{\alpha\beta}^{\lambda} = R_{\alpha\beta}^{\lambda(0)} + R_{\alpha\beta}^{\lambda(1)} + R_{\alpha\beta}^{\lambda(2)} . \quad 0.11$$

As interações Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica são representadas por tensores simétricos de traço nulo, ou seja, $R_{\alpha\beta}^{\lambda(1)} = R_{\alpha\beta}^{\lambda(0)} = 0$. A interação de Deslocamento Químico possui, em princípio, os três termos da Equação 1.11. No entanto, somente os termos $R_{\alpha\beta}^{\lambda(0)}$ e $R_{\alpha\beta}^{\lambda(2)}$ das interações de spin nuclear são mensuráveis por técnicas espectroscópicas. Deste modo, ignoraremos os eventuais constituintes antissimétricos e trataremos $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ sempre como um tensor simétrico.

Para cada uma das interações analisadas existe um sistema de eixos principais (SEP) para $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$, que o diagonaliza. Estes SEPs estão fixos em algum sistema de referência cristalino ou molecular e, eventualmente, se movem junto com a molécula ou cristal. Os elementos diagonais de $R_{\alpha\beta}^{\lambda}$ no SEP são denominados componentes principais e definidos por R_{xx}^{λ} , R_{yy}^{λ} e R_{zz}^{λ} . Geralmente, torna-se conveniente utilizar os três novos parâmetros:

$$\tau^\lambda = \frac{1}{3} (R_{xx}^\lambda + R_{yy}^\lambda + R_{zz}^\lambda) (\text{traço do tensor}) \quad 1.12$$

$$\delta^\lambda = R_{zz}^\lambda - R^\lambda (\text{fator de anisotropia}) \quad 1.13$$

$$\eta^\lambda = \frac{R_{yy}^\lambda - R_{xx}^\lambda}{\delta^\lambda} (\text{parâmetro de simetria}) \quad 1.14$$

Façamos agora uma análise geral desses termos no SEP. Vejamos inicialmente o traço do tensor, τ^λ . Já sabemos que esse termo é nulo para as interações Dipolar Magnética e Quadrupolar Elétrica. No entanto, para a interação de Deslocamento Químico, esse termo não se anula e é denominado deslocamento químico isotrópico, cujo símbolo mais conhecido é σ . Este é o termo mais importante dos espectros de alta resolução em sólidos.

Analisemos agora o fator de anisotropia, δ^λ . Para a interação dipolar temos que $\delta^D = r_{ik}^{-3}$. Na interação quadrupolar, $\delta^Q = eq$, em que eq é o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo. Para a interação de deslocamento químico, o termo δ^{DQ} não dispõe de uma denominação específica.

Finalmente, analisemos o parâmetro de simetria, η^λ . Como a interação Dipolar Magnética entre dois núcleos é axialmente simétrica em torno do vetor internuclear, temos sempre $\eta^D = 0$. Já para as interações Deslocamento Químico e Quadrupolar Elétrica, η^λ dependerá da simetria do sítio onde se encontra o núcleo em estudo.

1.3 Os Espectros de RMN

Considerando as interações de spin nuclear como perturbações à interação Zeeman, podemos avaliar o efeito das mesmas sobre o espectro de RMN. Em primeira ordem, apenas os termos diagonais em m contribuem, o que nos leva a manter somente os termos seculares das hamiltonianas internas (com $m = 0$). Desta forma, a expressão genérica da hamiltoniana de spin nuclear interna truncada ou secular será dada por

$$H_{\lambda}^{\text{sec}} = C^{\lambda} \left(T_{0,0}^{\lambda} R_{0,0}^{\lambda} + T_{2,0}^{\lambda} R_{2,0}^{\lambda} \right) \quad 1.15$$

ou

$$H_{\lambda}^{\text{sec}} = -\sqrt{3}C^{\lambda}\tau^{\lambda}T_{0,0}^{\lambda} + \sqrt{\frac{3}{2}}C^{\lambda}\delta^{\lambda}T_{2,0}^{\lambda} \left[\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{1}{2}\eta^{\lambda}\sin^2\beta\cos 2\gamma \right] \quad 1.16$$

em que os ângulos β e γ são os ângulos de Euler utilizados para passar do SEP para o sistema de laboratório (SLAB), por meio da matriz de Wigner (consultar o Apêndice 3). Note que a expressão para H_{λ}^{sec} é independente do ângulo α , associado com rotações em torno do campo magnético externo $\vec{B}_0$, pois as hamiltonianas internas são invariantes sob rotações em torno do eixo principal do SLAB. β é o ângulo entre o eixo principal do SEP da interação de spin nuclear e o campo magnético externo $\vec{B}_0$. γ é o ângulo de rotação em torno do eixo principal do SEP da interação de spin nuclear. Este ângulo está associado com os termos transversais ao eixo z do SEP e aparece somente no segundo termo da expressão entre colchetes. Caso $\eta^{\lambda} = 0$ (simetria axial), a hamiltoniana interna dependerá apenas do ângulo de Euler β .

Nessa expressão podemos observar que o primeiro termo da hamiltoniana interna é independente da orientação do SEP em relação ao SLAB, o qual denominamos termo isotrópico da interação. O segundo termo, que depende de β e γ , é denominado termo anisotrópico da interação.

Figura 1.1: Passagem do sistema de laboratório (x, y, z) para o sistema de eixos principais (x', y', z') .^[9]

As medidas dos parâmetros tensoriais τ^λ , δ^λ e η^λ de cada interação do spin nuclear são um dos principais objetivos da espectroscopia por RMN. Existem três fatores que governam o acesso dos espectroscopistas a estes parâmetros:

- a intensidade relativa das hamiltonianas internas;
- os processos de promediação das hamiltonianas internas de forma natural (movimento browniano) ou intencional (MAS e desacoplamento heteronuclear);
- a maneira como as hamiltonianas internas se manifestam nos espectros de RMN.

Deste modo, existem várias formas para obter um espectro de RMN:

- Espectroscopia de alta resolução em líquidos, em que, devido ao movimento browniano das partículas, observa-se apenas termos isotrópicos de cada interação e as larguras de linha são estreitas.
- Espectroscopia de alta resolução em sólidos monocristalinos, em que o espectro é constituído de linhas estreitas, cujas posições dependem da orientação do cristal com relação ao campo externo aplicado.
- Espectroscopia de baixa resolução em sólidos policristalinos, em que o espectro é definido pela superposição das linhas espectrais associadas à orientação particular de cada monocristal em relação ao SLAB. Esses espectros apresentam formas de linha especialmente conhecidas como *Espectros de Pó*, as quais permitem a fácil determinação dos parâmetros tensoriais da interação. A Figura 1.1 mostra espectros de pó típicos para cada uma das interações do spin nuclear.
- Espectroscopia de alta resolução em sólidos policristalinos, em que, devido à aplicação simultânea de desacoplamento heteronuclear e MAS, se observa apenas termos isotrópicos de cada interação e as larguras de linha são estreitas.

Nos casos dos sólidos amorfos ou policristalinos, em que cada monocristal é ligeiramente diferente do outro, os espectros do tipo "padrão de pó" são deformados e os espectros de alta resolução são alargados devido à variação dos parâmetros tensoriais R^λ , δ^λ e η^λ para a mesma orientação do monocristal.

Figura 1.2: Espectros típicos de pó para as interações a) Deslocamento Químico com várias simetrias, b) Dipolar Magnética entre dois núcleos de spin $=1/2$ e distância r fixa ou Quadrupolar Elétrica de um núcleo de spin 1 e simetria axial e c) Quadrupolar Elétrica de um núcleo com spin $3/2$ e simetria axial.

A Tabela 1.1 apresenta, para efeito de comparação, os intervalos típicos de intensidades, representados em Hz, para as diferentes interações apresentadas neste capítulo.

Interação	Intervalo de intensidades (Hz)
<i>Zeeman</i>	10^6 - 10^9
<i>Deslocamento Químico</i>	0 - 10^3
<i>Dipolar Magnética</i>	0 - 10^4
<i>Quadrupolar Elétrica</i>	0 - 10^6

Tabela 1.1: Intervalos típicos das intensidades das interações de spin nuclear

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [¹] Bloch, F.; Hansen, W.W.; Packard, M.E.; **Phys. Rev.**, **69** (1946) 127.
- [²] Purcell, E.M.; Torrey, H.C.; Pound, R.V.; **Phys. Rev.**, **69** (1946) 37.
- [³] Abragam, A.; Principles of Nuclear Magnetism, **Oxford University Press** (1986).
- [⁴] Slichter, C.P.; Principles of Magnetic Resonance, **Ed. Springer-Verlag** (1989) 3ª edição.
- [⁵] Gil, V.M.S.; Geraldies, C.F.G.C.; Ressonância Magnética Nuclear (Fundamentos, Métodos e Aplicações), **Ed. Fundação Calouste Gulbenkian** (1987).
- [⁶] Bonagamba, T.J.; **Notas de Aulas**.
- [⁷] Zucchi, M.R.; Implementação da Técnica de Espectroscopia “in Vivo” por RMN e sua aplicação na Fisiologia do Exercício, **Dissertação de Mestrado**, IFSC-USP (1997).
- [⁸] Freitas, J.C.C.; Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear Aplicada ao Estudo de Zeólitas, **Dissertação de Mestrado**, IFSC-USP (1994).
- [⁹] Bonagamba, T.J.; Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico Utilizando-se Frequências Baixas e Variáveis, **Tese de Livre-Docência**, IFSC-USP (1997).

TÉCNICAS UTILIZADAS

Inicialmente será descrito o processo pelo qual um sistema de spins nucleares relaxa e em seguida as técnicas utilizadas neste trabalho.

2.1 Relaxação do Sistema de Spins

Existem dois processos de relaxação do sistema de spins, a primeira está relacionada com a troca de energia deste sistema de spins com o meio, que será chamado de rede. Este processo é denominado de Relaxação Longitudinal.

O segundo processo está relacionado com a perda de coerência dos momentos magnéticos individuais que compõem a magnetização no plano perpendicular ao campo magnético externo aplicado. A este processo é dado o nome de Relaxação Magnética Transversal.

2.1.1 Relaxação Magnética Longitudinal

Os níveis de energia nucleares de uma amostra que não está sujeita a um campo magnético permanecem degenerados. No entanto, quando se coloca 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 de sua magnetização de equilíbrio, M_0 , é dado por T_1 , chamado de tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede.

Sem a rede, o sistema de spins não seria capaz de alterar, através de trocas de energia, as populações de 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.

2.1.2 Relaxação Transversal do Sistema de Spins

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

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

Figura 2.2: O espalhamento dos vetores magnetização no plano transversal. O sistema girante de coordenadas, $x'y'$, está rodando no sentido horário com frequência angular ω_0 .

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

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

Em amostras líquidas, o desaparecimento da magnetização no plano transversal obedece a 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:

$$M_{xy}(t) = Me^{-t/T_2} \quad 2.2$$

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 sua vizinhança, no entanto, essa última está relacionada com campos magnéticos ao longo do eixo z que modificam os níveis Zeeman, enquanto 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 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 a fim de obter uma boa relação sinal/ruído e T_2 , por sua vez, relaciona-se com a duração do FID.

2.2 Método dos Momentos

Para compreender o método dos momentos deve-se compreender sua importância. Em particular para o alargamento dipolar magnético causado pelas interações de acoplamento dipolar entre os vários núcleos na linha de transição Zeeman. Uma boa estimativa pode ser obtida considerando um núcleo vizinho a uma distância r e tendo um momento magnético μ .^[10] Este produzirá um campo local da ordem

$$H_{loc} = \frac{\mu}{r^3} \quad 2.3$$

Que para valores típicos $r = 2\text{\AA}$ e $\mu = 10^{-3} \mu_B$, encontra-se $H_{loc} \cong 1 \text{ Gauss}$.

A energia de interação clássica entre dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, separados por uma distância r é dada por

$$E = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad 2.4$$

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

Portanto, a contribuição dipolar de N spins à hamiltoneana total torna-se igual a

$$H_D = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{\substack{k=1 \\ j \neq k}}^n \left[\frac{\bar{\mu}_j \cdot \bar{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\bar{\mu}_j \cdot \bar{r}_{jk})(\bar{\mu}_k \cdot \bar{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad 2.5$$

Pode-se ainda reescrever a Equação 2.4 em termos dos operadores de spin nuclear, utilizando os operadores I^+ e I^- no lugar de I_x e I_y e ainda usar coordenadas esféricas e chegar ao resultado

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad 2.6$$

Em que

$$\begin{aligned} A &= -I_{1z} I_{2z} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ B &= -\frac{1}{4} [I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+] (3 \cos^2 \theta - 1) \\ C &= \frac{3}{2} [I_{1z} I_2^+ + I_1^+ I_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\ D &= -\frac{3}{2} [I_{1z} I_2^- + I_1^- I_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\ E &= -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \\ F &= -\frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \end{aligned} \quad 2.7$$

A Expressão 2.6 é a forma mais simples de escrever H_D , sendo o conjunto de letras maiúsculas de A até F definido acima nas Expressões 2.7 é conhecido como *Alfabeto Dipolar*.

Pode-se mostrar por meio da teoria de absorção atômica que a forma da linha de ressonância pode ser dada por

$$f(\omega) = \sum_{a,b} \langle a | \mu_x | b \rangle^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \quad 2.8$$

Em que a e b representam dois dos vários estados possíveis para o sistema de spins que diferem de uma unidade do número quântico magnético m . Além disso, E_a e E_b são as energias totais do sistema de

spins, quando nesses estados, considerando-se apenas a contribuição devido às interações dipolares magnéticas além da energia Zeeman.

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

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2 \quad 2.9$$

Sendo que

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad 2.10$$

Desta forma, substituindo-se a Função 2.8 em 2.10, pode-se obter os valores de $\langle \omega^2 \rangle$ e $\langle \omega \rangle^2$ necessários ao cálculo da Equação 2.9.

O denominador da Equação 2.10 representa a área sob a curva de absorção, é dado por $(1/2\hbar)Tr \{\mu_x^2\}$, ou seja, é proporcional ao traço da matriz que descreve o operador μ_x^2 na base dos autoestados do sistema de spins. Para calcular-se $Tr \{\mu_x^2\}$ explicitamente escreve-se $|a\rangle$ na base $|m_1 m_2 \dots m_n\rangle$ e com $\mu_x^2 = \sum_{jk} \mu_{xj} \mu_{xk}$, obtém-se que:

$$Tr\{\mu_x^2\} = \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3} (2I+1) \quad 2.11$$

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

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \gamma^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{3} N(2I+1)^N \quad 2.12$$

Para $n = 1$, o numerador da Equação 2.10 é igual a $(\omega_0/2\hbar)Tr\{\mu_x^2\}$. Com esse resultado, sem a necessidade de explicitar $Tr\{\mu_x^2\}$, obtém-se, por meio de (2.10), que o valor médio da frequência, $\langle\omega\rangle$, para uma linha de ressonância de núcleos que estão sujeitos apenas à interação dipolar magnética, corresponde a ω_0 . Ou seja, não há deslocamento na linha de ressonância provocado por seu alargamento dipolar, já que o valor médio de suas componentes espectrais corresponde à frequência de Larmor.

Se $n = 2$, o numerador da Equação 2.10 é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{a,b} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle \omega^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{2\hbar^3} \sum_{a,b} \langle a | \mu_x | b \rangle \langle b | \mu_x | a \rangle (E_a - E_b)^2 \end{aligned} \quad 2.13$$

Utilizando-se $H|a\rangle = E_a|a\rangle$ e $H|b\rangle = E_b|b\rangle$, a Equação 2.16 torna-se:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2\hbar^3} \sum_{a,b} \langle a | H\mu_x - \mu_x H | b \rangle \langle b | H\mu_x - \mu_x H | a \rangle \\ &= \frac{1}{2\hbar^3} Tr\{[H, \mu_x]^2\} \end{aligned} \quad 2.14$$

O resultado (2.14) pode ser expandido, utilizando $H = H_z + H_D$. Desta forma, a integral de $\omega^2 f(\omega) d\omega$ de zero a infinito torna-se igual a:

$$-\frac{1}{2\hbar^3}Tr\{[H_z, \mu_x]^2\} - \frac{2}{2\hbar^3}Tr\{[H_z, \mu_x][H_D, \mu_x]\} - \frac{1}{2\hbar^3}Tr\{[H_D, \mu_x]^2\} \quad 2.15$$

Se o acoplamento dipolar for zero, somente o primeiro termo da Equação 2.15 será não nulo e a linha de ressonância será uma delta em $\omega = \omega_0$. Neste caso, $\langle \omega^2 \rangle = \omega_0^2$. Portanto, o primeiro termo de (2.15) contribui com ω_0^2 para $\langle \omega^2 \rangle$. Já o segundo termo desta equação desaparece desde que todas as suas componentes envolvem fatores tais como $Tr_1\{\mu_{1x}\}$. O último termo quando dividido pela Equação 2.12 resulta em:

$$\frac{3}{4}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\sum_k \frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad 2.16$$

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

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{3}{4}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_k \frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad 2.17$$

A grande vantagem da Equação 2.17 é que ela dá um significado preciso para o conceito de campo local, tornando possível comparar uma quantidade definida teoricamente com valores obtidos experimentalmente.

Para o caso de interações dipolares magnéticas heteronucleares, o segundo momento, encontrado de forma similar à Equação 2.17, é dado por:

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad 2.18$$

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

Pode-se calcular o valor médio de $(1-3\cos^2\theta)^2$ para o caso de uma amostra policristalina, em que todas as orientações θ_{jk} são possíveis de serem encontradas. Neste caso, deve-se levar em consideração a probabilidade de que cada ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético $\vec{B}_0$ ocorra. Essa probabilidade é dada pelas possibilidades de distribuição espacial destes vetores internucleares sendo, portanto, proporcional à $\sin\theta$, Figura 2.3.

Figura 2.3: Os vetores acima representam possíveis orientações dos vetores internucleares no acoplamento dipolar. Aqueles com módulo igual a r_1 (cone inferior) têm uma inclinação em relação ao eixo z igual a θ_1 . Os vetores com módulo igual a r_2 (cone superior) apresentam uma inclinação em relação ao eixo z igual a θ_2 , sendo que $\theta_2 < \theta_1$. A possibilidade de distribuição espacial dos vetores na casca dos dois cones é proporcional ao seno desses ângulos.

Os vetores na Figura 2.3 representam possíveis orientações dos vetores internucleares no acoplamento dipolar. Aqueles com módulo

igual a r_1 (cone inferior) têm uma mesma inclinação em relação ao eixo z dada por θ_1 . Por sua vez, os vetores com módulo igual a r_2 (cone superior) apresentam uma inclinação menor do que os primeiros em relação ao eixo z, $\theta_2 < \theta_1$, mas também idêntica entre si. A possibilidade de distribuição espacial dos vetores na casca dos dois cones é proporcional ao perímetro da base de cada cone que, por sua vez, é proporcional ao raio da base dado por $\sin\theta$.

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

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{ho} = \frac{3}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) A \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad 2.19$$

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{he} = \frac{4}{15} \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) A \sum_{jk} \frac{1}{r_{jk}^6} \quad 2.20$$

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

As expressões anteriores são obtidas dividindo-se as Equações 2.17 e 2.18 por γ_I^2 . Dessa forma, utilizando-se o fator giromagnético dos núcleos, γ , em $rad.gauss^{-1}.s^{-1}$ e a constante de Planck, h , em $cm^3.G^2.s$, obtém-se o valor do segundo momento em $gauss^2$. Além disso, foi acrescentado a cada expressão o fator A que representa a abundância natural do núcleo sob análise.

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

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{te} = \langle \Delta \omega^2 \rangle_{ho} + \langle \Delta \omega^2 \rangle_{he} \quad 2.21$$

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

Ainda pode-se encontrar uma equação que dê o valor do segundo momento através da análise de resultados experimentais, permitindo sua comparação com o resultado do cálculo teórico, dado por (2.21). Para tanto, faz-se a aproximação de uma distribuição gaussiana para a linha espectral, obtendo-se que sua largura de linha, à meia altura, em rede rígida, ν_{RR} , está relacionada com o segundo momento da forma:

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{ex} = \frac{I}{8 \ln 2} \left(\frac{\nu_{RR}}{\gamma} \right)^2 \quad 2.22$$

Deste modo, por meio das Expressões 2.21 e 2.22 pode-se verificar se a interação dipolar magnética é a única que contribui para a formação do espectro, como será discutido no Capítulo 5.

2.3 Seqüência de Pulsos

Para perturbar o sistema de spins, de forma a colocar o vetor magnetização total da amostra no plano de detecção da bobina, aplica-se um pulso de RF [9] de 90°. No entanto, para obter uma melhora da relação sinal/ruído aplica-se uma seqüência de pulsos idênticos; Figura 2.4. Se o FID que surge após o segundo pulso $\pi/2$ for somado ao primeiro FID, tem-se que o sinal total resultante terá o dobro da magnitude do primeiro, no que diz respeito àquele proveniente do sistema de spins. Por sua vez, o ruído que surge da instrumentação eletrônica do espectrômetro não se duplica, posto que este tem um comportamento aleatório no tempo. Como o sinal de RMN é um sinal de baixo nível, muitas vezes este é escondido pelo ruído, tornando necessária a utilização de um grande número de médias.

Figura 2.4: Seqüência de pulsos $\pi/2$. O tempo de repetição, T_r , deve corresponder a, pelo menos, $5T_1$ para que a magnetização total tenha tempo de retornar a seu valor de equilíbrio ao longo do eixo z .

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

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

2.3.1 Método Inversão-Recuperação

Inversão-recuperação é uma seqüência de pulsos de RF que permite medir o valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1 . Ela consiste em aplicar-se inicialmente um pulso π para que a população dos spins se inverta e a magnetização total do sistema, $\vec{M}$, seja colocada antiparalelamente ao eixo z . Após um tempo de inversão, $\tau \leq T_1$, o processo de relaxação faz com que $\vec{M}$ mude sua orientação e apresente uma magnetização ao longo do eixo z dada por $M_z(\tau)$. Aplicando-se um pulso $\pi/2$ coloca-se $M_z(\tau)$ no plano de detecção da bobina permitindo-se analisar a amplitude da magnetização ao longo de z ; Figura 2.5. Repetindo esse processo para vários tempos de inversão distintos, obtém-se os

valores de M_z em função de τ_i . A curva resultante desses pontos apresenta o comportamento exponencial descrito pela Equação 2.1 sendo $M_z(t) = M_0(1-2e^{-t/T_1})$ da qual se obtém o valor para a magnetização longitudinal da amostra.

Figura 2.5: Sequência de pulsos inversão-recuperação. Após o número de médias necessário, o tempo de inversão, τ_i , é mudado e, então, repete-se todo o processo várias vezes para obter-se diversos FIDs com diferentes amplitudes. Esses diversos sinais permitem que se crie uma curva M_z versus τ_i que respeita a Equação 2.1. O tempo de espera, T_e , deve sempre ser maior que $5T_1$.

A escolha do tempo de inversão e do tempo de espera da sequência de pulsos da Figura 2.5 é inicialmente difícil, pois, tanto τ_i como T_e dependem do valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1 . Portanto, para estimar-se os valores necessários de τ_i e T_e , alguns experimentos prévios são necessários, antes da medida de T_1 propriamente dita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gil, V. M. S.; Geraldles, C. F. G. C.: Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações; **Fundação Calouste Gulbenkian**; Lisboa (1987).
- [2] Carrington, A.; McLachlan, A. D.: Introduction to Magnetic Resonance; **Harper & Row**; New York (1967).
- [3] Sholl, C. A.: Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion in Liquids and Solids: High- and Low-Frequency Limits; **Solid State Phys.** **14** (1981) 447-464.

- [4] Kchler, W.; Heitjans, P.; Payer, A.; Schllhorn, R.: ^7Li NMR Relaxation by Diffusion in Hexagonal and cubic Li_xTiS_2 ; **Solid State Ionics** **70/71** (1994) 434-438.
- [5] Wang, G.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Pasquali, M.; Pistoia, G.: Comparison of Li^+ Transport in $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ by ^7Li NMR Investigations; **J. Phys. Chem. Solids** **54**, 7 (1993) 851-855.
- [6] Berger, S.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Chowdari, B.: ^{67}Li and ^{19}F NMR Studies of $x\text{LiF}(1-x)\text{LiPO}_3$ Glasses; **Solid State Ionics** **86-88** (1996) 475-479.
- [7] Cocciantelli, J.; Suh, K.; Sngas, J.; Doumerc, J.; Pouchard, M.: ^7Li NMR of Electrochemically Inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$; **J. Phys. Chem. Solids** **53**, 1 (1992) 857-859.
- [8] Slichter, C. P.: Principles of Magnetic Resonance; **Springer-Verlag; Berlin** (1990).
- [9] Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.: Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach; **Addison-Wesley Publishing Company, Inc.**; Massachusetts (1981).
- [10] Guedes, F. B.: Estudo dos Compostos Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resoluo e Relaxao em Slidos por RMN, **Dissertao de Mestrado**, IFSC-USP (1997).xxx

FOSFATOS DE METAL-LÍTIO (LiMePO_4)

3.1 Introdução

Durante as duas últimas décadas, um profundo interesse em fosfatos de metal-lítio, tanto do ponto de vista químico quanto físico. Vários materiais são interessantes para a ciência dos materiais devido a muitas de suas propriedades. Entre eles, particularmente interessantes, são os fosfatos de metal-lítio. Dentre algumas de suas propriedades desejadas, estão a estabilidade tanto química quanto térmica, a larga faixa de estruturas cristalinas que estes apresentam e, conseqüentemente, a variedade de propriedades físicas e químicas que estes podem apresentar.^[1-7]

As características estruturais das fases LiMePO_4 podem possibilitar sua aplicação em alguns campos tecnológicos atualmente. Os novos protótipos de baterias de íon Li^+ até o momento têm mostrado características promissoras, tendo em vista seu limitado progresso diante da necessidade de um composto sólido que, à temperatura ambiente, apresente uma condutividade para os íons Li^+ semelhante àquela observada nos líquidos. Um eletrólito sólido desse tipo deve, por um lado, conter grande quantidade de íons Li^+ em sua estrutura e, igualmente, um número considerável de vacâncias, as quais possam permitir que esses íons se desloquem pela rede cristalina, movendo-se de uma posição a outra. A energia potencial das vacâncias e dos sítios ocupados pelo Li^+ deve ser muito próxima, de modo que os saltos iônicos requeiram uma baixa energia de ativação.

3.2 Estrutura Geral

Os compostos de fórmula geral LiMePO_4 ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) cristalizam-se com uma estrutura tridimensional. Sua rede cristalina deriva da condensação das lâminas de fosfato metálico, próprias da maioria das fases que pertencem à família $\text{ANiPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{NH}_4, \text{H}, \text{RNH}_3, \text{Li}, \dots; n = 0, 1, 6$).

Nas fases LiMePO_4 , o metal Me (Co, Ni e Mg) encontra-se formando octaedros MeO_6 , cada qual se une a outros quatro octaedros no plano (100) compartilhando seus vértices. Mesmo assim, cada octaedro metálico encontra-se conectado, no mesmo plano, a um tetraedro PO_4 , compartilhando uma aresta.

As duas possíveis posições dos octaedros MeO_6 estão ocupadas por átomos de oxigênio pertencentes a dois grupos fosfato que atuam como forma de conexão entre as camadas. Desta maneira, origina-se a rede tridimensional, atravessada por túneis cruzados que se propagam ao longo das direções $[010]$ e $[001]$, e nos quais encontram-se situados os íons Li^+ .

3.3 Síntese e Caracterização

Os compostos LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) foram obtidos em forma policristalina por meio da síntese obtida pela reação no estado sólido entre LiOH , $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$. Em quantidades estequiométricas, esses compostos foram colocados juntos e triturados num recipiente de ágata. O resultado da mistura foi aquecido a 573 K por uma hora e, então, a 923 K por mais uma hora para decompor os fosfatos e nitratos, respectivamente. O processo foi seguido por 20 horas a 1.023 K com uma regressão intermediária após 10 horas. O produto final foi submetido a um processo de esfriamento rápido até atingir a temperatura ambiente.

A caracterização das fases obtidas em cada um dos casos foi feita por meio de análise de elemental (Li, Ni e P) (tabela 3.1)^[4]

Composto	% Li	% M	% P	PM (g/mol)
LiCoPO ₄	4.2 (4.3)	36.3 (36.6)	19.0 (19.3)	160.84
LiNiPO ₄	4.1 (4.3)	36.2 (36.6)	19.4 (19.3)	160.61
LiMgPO ₄	5.0 (5.5)	18.9 (19.3)	24.1 (24.5)	126.22

Tabela 3.1 Dados analíticos dos compostos LiMPO₄ (M = Co, Ni e Mg) sintetizados.

Os compostos também foram caracterizados por difração de Raio-X (Método de Pó), obtido com um difratômetro Philips usando a radiação K α do Cu, encontrando uma fase simples em cada caso. A indexação dos mesmos deu-se a partir dos parâmetros de célula e dos grupos espaciais (GE) (Tabela 3.2).

	LiCoPO ₄		LiNiPO ₄		LiMgPO ₄	
	Exp	ref	exp	ref	exp	ref
a (Å)	10.2065(2)	10.2001(6)	10.0322(2)	10.0317(1)	10.1493(1)	10.147(2)
b (Å)	5.9223(1)	5.9199(4)	5.8551(2)	5.8539(1)	5.9123(2)	5.909(2)
c (Å)	4.7011(1)	4.6900(2)	4.6780(1)	4.6768(1)	4.6969(2)	4.692(2)
GE	Pnma		Pnma		Pnma	

Tabela 3.2 Parâmetros cristalográficos dos compostos LiMPO₄ (M = Co, Ni e Mg)

Medidas de condutividade foram efetuadas na mesma região de temperatura de 150 K a 390 K, mostrando pequenos resultados, demonstrando assim que estes compostos têm um comportamento isolante em toda a faixa de temperatura medida, dados os quais não estão disponíveis.

Tanto a síntese quanto as caracterizações por Raio-X e medidas de condutividade foram efetuadas pela equipe do Prof. Dr. Teófilo Rojo Aparicio, da Universidad Del Pais Basco, Espanha.

3.4 LiMgPO₄

Em particular, o LiMgPO₄ possui uma estrutura ortorômbica, com grupo espacial Pnma, com parâmetro de rede a , aproximadamente duas vezes maior que os parâmetros de rede b e c .^[4,5] Estudamos esse material através de RMN na região de temperatura entre 150 K e 410 K, nessa faixa o material é estável e sua estrutura é olevina.^[5,6] A estrutura pode ser vista como uma rede hcp de oxigênios, com o Li e o Mg localizados no centro dos sítios octaédricos, e o P em 1/8 do sítio hexagonal. Conforme visto, o octaedro MgO₆ está no canto da estrutura compartilhando e cruzando com o tetraedro PO₄, formando assim uma rede tridimensional, com túneis perpendiculares ao longo das direções [010] e [001]. Esses túneis são ocupados pelos íons Li como pode ser visto na Figura 3.1.

A estrutura do LiMgPO₄ é muito compacta quando comparada com outros fosfatos de metal-Li,^[2,4] e assim há poucos lugares para saltos iônicos. Entretanto, como os íons de Li são muito leves, alguma mobilidade deve ser esperada, especialmente nos casos em que o cristal possui vacâncias para o Li. Esse efeito será refletido na dependência dos espectros de RMN para o ⁷Li e o ³¹P com a temperatura.^[9-12] As vacâncias de Li criadas pela dopagem desses materiais com íons di ou tri-valentes pode, em princípio, contribuir na mobilidade do íon Li, aumentando a condutividade iônica. Investigamos a mobilidade do íon lítio estudando a dependência dos espectros de RMN de ⁷Li e ³¹P dos compostos Li_{1-3x}MgFe_xPO₄ com a temperatura, para $x = 0.0, 0.033, 0.067$ e 0.1 .

Figura 3.1 A estrutura do LiMgPO_4 é uma rede hcp de oxigênios, com o Li e o Mg localizados no centro dos sítios octaédricos, e o P em 1/8 do sítio hexagonal, tendo o octaedro MgO_6 no canto da estrutura compartilhando e cruzando com o tetraedro PO_4 , com túneis perpediculares ao longo das direções $[010]$ e $[001]$, ocupados pelos íons Li.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Goñi, A.; Bonagamba, T. J.; Silva, M. A.; Panepucci, H.; Rojo, T.; Barberis, G.; ^7Li and ^{31}P nuclear magnetic resonance studies of $\text{Li}_{1-3x}\text{MgFe}_x\text{PO}_4$; **J. App. Phys.**, **84-1** (1998).
- [2] Goñi, A.; Estudio de las fases $\text{ANiPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{NH}_4$, H , RNH_3 , Li ,... ; $n=0,1,6$) y compuestos relacionados. Propiedades espectroscópicas y magnéticas; **Tese de Doutorado**; Facultad de Ciencias, Universidad Del País Vasco (1997).
- [3] Kanazawa, T.; **Inorganic Phosphate Materials**; Elsevier, Tokyo, (1993).
- [4] Hanic, F.; Handlovič, M.; Burdová, K.; Majling, J.; **J. Crystall. Spec-trosc. Res.**, **12-99** (1982).
- [5] Kubel, P. F.; **Zeit für Kristallographie**, **209** (1994).
- [6] Megaw, H. D.; in Crystal Structures—A Working Approach; **Saunders, Philadelphia** p. 249 (1973).
- [7] Muller, O.; Roy, R.; The Major Ternary Structural Families, **Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials**; **Springer, Berlin**, Vol. 4 (1974).
- [8] Nazri, G. A.; Solid State Batteries: Materials Design and Optimization; **Kluwer Academic, Norwell, MA** (1994).
- [9] Pronin, I. S.; Vashman, A. A.; Sigaryov, S. E.; ^7Li and ^{31}P NMR studies of monoclinic $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$; **Phys. Rev B**, **48-22** (1993).
- [10] Pronin, I. S.; Vashman, A. A.; Sigaryov, S. E.; **Sol. State Ionics**, **38**, 9 (1990).
- [11] Vashman, A. A.; Pronin, I. S.; Sigaryov, S. E.; **Sol. State Ionics**, **58**, 201 (1992).
- [12] Prigge, C.; Müller-Warmuth, W.; Gocke, E.; Schöllhorn, R.; **Solid State Ionics**, **62**, 143 (1993).
- [13] Goñi, A.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Barberis, G. E.; Arriortua, M. I.; Rojo, T.; **J. Magn. Magn. Mater**; **164**, 251 (1996).
- [14] Fournes, L.; **nota particular**.
- [15] Vaknin, D. *et al.*; **não publicado**.

ESPECTRÔMETRO DE RMN

4.1 O Espectrômetro de RMN

A realização de experimentos de RMN de alta resolução nas amostras estudadas foi obtida utilizando espectrômetro de RMN desenvolvido no LEAR (Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução).

Os experimentos puderam ser realizados, utilizando uma sonda de temperatura variável *Doty*, no intervalo de temperatura de 150 a 410 K, limites dados pela sonda. O controle de temperatura será discutido posteriormente.

Na Figura 4.1 são apresentados, em diagrama de blocos, os principais componentes do sistema utilizado.

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

O espectrômetro é controlado pelo software da TecMag, o *MacNMR 4.8*, executado por um microcomputador *Macintosh IIfx*, utilizando o sistema operacional *MacOS 7.5*. Os pulsos de radiofrequência, RF, são gerados pelos transmissores, controlados pelo gerador de eventos *TecMag LIBRA*, em seguida amplificados por amplificadores de potência e, então, enviados à sonda *Doty*. O sinal FID emitido pelo sistema de spins da amostra em análise é amplificado e enviado ao receptor heterodino, o qual fornece ao digitalizador as componentes em fase e quadratura do sinal FID. Estes sinais digitalizados são enviados ao microcomputador para processamento.

4.1.1 Magneto

O magneto supercondutor, modelo 85/310HR, da *Oxford Instruments*, produz um campo magnético de 20.000 Gauss, ou 2 Teslas, o que resulta em uma frequência de ressonância para o ^1H por volta de 85 MHz, para o ^{13}C em torno de 21,4 MHz e aproximadamente 33 MHz para o ^7Li . Neste trabalho, denominaremos o valor de 85 MHz de HF, ou “high frequency”, e as frequências de 21,4 e 33 MHz, LF, ou “low frequency”.

4.1.2 A Sonda de RMN

A sonda de RMN da *Doty* possibilita a aplicação em dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Tais técnicas foram utilizadas apenas para testes iniciais e calibragem do equipamento.

O sistema de rotação da amostra permite frequências de até 5 kHz e as seqüências de múltiplos pulsos e dupla ressonância podem ser aplicadas a praticamente quaisquer pares de núcleos atômicos, 16,7-34,4 MHz para LF e 76,0-86,0 MHz para HF.

4.1.3 Sintetizadores

Os dois sintetizadores que geram a RF para o experimento de RMN são: um *Wavetek, modelo 5120A*, para baixas frequências (LF), responsável pela excitação dos núcleos que se deseja observar, entre eles ^7Li e ^{31}P , e um *PTS 300*, para altas frequências (HF), responsável pela excitação de núcleos abundantes, ^1H , para a execução de experimentos de dupla ressonância, por exemplo, desacoplamento heteronuclear.

4.1.4 Gerador de Eventos, Digitalizador e “Averager” – LIBRA

A interface entre os equipamentos do espectrômetro e o computador é feita por um sistema denominado *LIBRA*, da *TecMag*. O

LIBRA constitui-se basicamente de um gerador de eventos, que promove o controle de toda a seqüência de pulsos, inclusive o controle da duração e fase de tais pulsos, além de intervalos de tempo envolvidos nos experimentos, e de uma unidade denominada *Sakit*, digitalizadora e “*averager*”, que é responsável pela amostragem, digitalização e soma de sinais provenientes do sistema de recepção.

4.1.5 Transmissores

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

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

Tanto o transmissor de HF quanto o de LF possuem um conjunto de atenuadores a partir dos quais é feito o controle da amplitude da RF de saída, podendo-se atenuar tais amplitudes em até 80 dB em passos de 1 dB. Com esse controle, ajusta-se a intensidade dos pulsos $\pi/2$ da radiofreqüência de desacoplamento.

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

3205 capaz de atuar em uma faixa de radiofrequências que vai de 6 a 220 MHz, permitindo uma potência de saída de até 30W para CW ou 300W pulsado e um ganho de 60 dB. Para o canal HF utiliza-se um amplificador *Henry Radio* sintonizado em 85 MHz com ganho nominal de 55 dB.

4.1.6 Receptor

O receptor também faz parte do *NMRKit*, da *TecMag*, e tem seu funcionamento controlado pelo “*gate control*” do transmissor, o qual sempre o mantém desligado durante a aplicação dos pulsos de alta potência, com um tempo de espera anterior ao pulso de alta potência em 10 μ s e um posterior que é escolhido pelo experimentador conforme a conveniência, 50 μ s. Estes intervalos têm por objetivo proteger o sistema de recepção contra saturação e eventuais danos causados pela alta potência da transmissão. Assim como o transmissor, o receptor é heterodino e utiliza uma frequência intermediária, FI, igual a 11,25 MHz, que é gerada a partir de um sinal de referência do sintetizador. A partir de linhas de controle enviadas do gerador de eventos, o *NMRkit* produz sinais de controle que selecionam a fase da FI também para a recepção, além de controlar a duração dos pulsos de RF provenientes do transmissor, selecionando suas respectivas fases.

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

pré-determinada, para a amostragem, digitalização, soma e, finalmente, para o *MacNMR*, onde é feito todo o seu processamento matemático.

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

4.2 Controlador de Temperatura

As medidas todas foram realizadas no intervalo de 150 a 410 K, respeitando o limite de temperatura da sonda *Doty*. Para o controle da temperatura foi utilizado um controlador PID construído no LEAR.

Para variação da temperatura da amostra no interior da sonda de RMN, utiliza-se um fluxo de gás N₂, ou ar seco, que por meio de uma linha de transmissão é aquecido por uma resistência elétrica para temperaturas acima da temperatura ambiente. Para temperaturas abaixo da temperatura ambiente o fluxo é resfriado, ao passar por uma linha de transmissão, tipo serpentina, submersa em nitrogênio líquido, e novamente aquecido até a temperatura desejada.

O diagrama de blocos do sistema de controle da temperatura da amostra por fluxo de nitrogênio está esquematizado na Figura 4.2. O mesmo consiste em um circuito que força a passagem do nitrogênio gasoso por uma serpentina de cobre submersa em nitrogênio líquido por um aquecedor elétrico, para variações de temperatura abaixo da temperatura ambiente, pela sonda de RMN, e, finalmente, é liberado para o exterior de ímã supercondutor.

O controlador de temperatura opera com uma referência fixa, que corresponde à temperatura desejada para a amostra. Além disso, um termopar envia ao controlador três tipos distintos e complementares de informação: a) a diferença entre a temperatura desejada e a monitorada

pelo termopar; *b*) a duração em que ocorre a alteração da temperatura; e *c*) a taxa temporal de variação da temperatura. Por meio dessas três informações, o controlador é capaz de estabilizar a temperatura no valor previamente escolhido, com um erro médio de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Isso acontece devido a três sistemas independentes, denominados: *i*) controlador proporcional, relacionado com a informação *a*; *ii*) controlador integral, relacionado com as informações *a* e *b*; e *iii*) controlador diferencial, relacionado com a informação *c*. O controlador de temperatura dispõe também de um sensor de fluxo de nitrogênio, utilizado para evitar a danificação do aquecedor elétrico e, provavelmente, componentes da sonda, caso seja acidentalmente interrompido o fornecimento de gás.

Figura 4.2: Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura.

Assim, o equipamento permite analisar amostras sólidas por meio de espectroscopia de alta e baixa resolução, e os espectros podem ser obtidos na forma uni ou bidimensional. Além disso, possibilita a utilização de todas as técnicas convencionais utilizadas para medidas de tempos de relaxação. Todos os experimentos podem ser realizados com variação de temperatura no intervalo de 150 a 410 K.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [¹] Bonagamba, T. J.; Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear, **Tese de Doutorado – IFQSC-USP** (1991).
- [²] Silva, E. G.; Desenvolvimento da Técnica de Desacoplamento Heteronuclear em Banda Larga para Espctroscopia de Alta Resolução por RMN, **Dissertação de Mestrado – IFQSC-USP** (1994).
- [³] Ferraz, L. F. M.; Bonagamba, T. J.; Silva, J. G.; Controlador de temperatura para sondas de RMN; **Anais do IV Encontro de Usuários de RMN (1993)**.
- [⁴] Guedes, F. B.; Estudo dos Compostos Intercalados Li_xMoS_2 e $\text{Li}_x(\text{POE})_y\text{MoS}_2$ Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN, **Dissertação de Mestrado – IFSC-USP** (1997).
- [⁵] Gil, V. M. S.; Geraldles, C. F. G. C.; Ressonância Magnética Nuclear (Fundamentos, Métodos e Aplicações), **Ed. Fundação Caloustre Gulbenkian** (1987).
- [⁶] Souza, P. H.; A Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN Aplicada ao Estudo de Compostos Híbridos Silica-Polipropilenoglicol- LiClO_4 Condutore Iônicos e do Polímero Condutor Eletrônico Poliparafenileno Dopado com FeCl_3 , **Tese de Doutorado – IFSC-USP** (1998).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Forma de Linha

A Figura 5.1 mostra os espectros de ^7Li e ^{31}P para a amostra não dopada de LiMgPO_4 à temperatura de 150 K. O espectro de ^7Li consiste em uma linha central com forma Gaussiana correspondente à transição de spin nuclear $-\frac{1}{2} \Leftrightarrow \frac{1}{2}$, com largura à meia altura de 4,7 kHz, acompanhada de dois satélites em padrão do tipo pó, correspondentes às linhas satélites quadrupolares esperadas para o spin nuclear $^7\text{Li } I = 3/2$, correspondentes às transições $3/2 \Leftrightarrow 1/2$ e $-1/2 \Leftrightarrow -3/2$. Partindo do valor de separação quadrupolar do ^7Li , $\nu_Q \approx 30$ kHz, o gradiente de campo elétrico no sítio de ^7Li foi estimado em $0,7 \text{ V/\AA}^2$ para a amostra não dopada. A forma arredondada dos satélites quadrupolares resulta do alargamento de linha devido às outras interações do ^7Li , predominantemente a interação dipolar homonuclear.

Figura 5.1 Espectros de NMR de (a) ^7Li e (b) ^{31}P em LiMgPO_4 à $T = 150 \text{ K}$.

Separações quadrupolares não foram observadas nas amostras dopadas com ferro, $\text{Li}_{1-3x}\text{MgFe}_x\text{PO}_4$ ($x \neq 0$).

Para as amostras de LiMPO_4 ($M = \text{Mg, Ni, Co}$) não dopadas, Figura 5.2, notamos que a forma da linha central é bem próxima a uma Gaussiana em toda a faixa de temperatura estudada, tanto para o ^7Li quanto para o ^{31}P . No entanto, essas amostras não foram estudadas com mais detalhes devido ao grande alargamento de linha introduzido pelos átomos paramagnéticos de Ni e Co, fato que resultou em baixa

sensibilidade para a realização de experimentos com essas amostras, conforme se pode observar na figura 5.1a.

Figura 5.1a Espectros de NMR de ^7Li em LiMgPO_4 e LiNiPO_4 à $T = 150 \text{ K}$.

As linhas satélites quadrupolares não foram observadas nas amostras dopadas com ferro, $\text{Li}_{1-3x}\text{MgFe}_x\text{PO}_4$ ($x \neq 0$).

5.2 Segundo Momento

Assumindo que a largura de linha do ^{31}P e a largura de linha central do ^7Li nos espectros de RMN resultam apenas da interação dipolar magnética desses núcleos com os núcleos vizinhos, o segundo momento teórico de uma linha para uma amostra policristalina pode ser obtido a

partir das Equações 2.19, 2.20 e 2.21 do Capítulo 2. O segundo momento teórico foi calculado para esses dois núcleos nas amostras não dopadas com Fe LiMgPO₄, levando em consideração as quatro primeiras esferas de núcleos magnéticos vizinhos próximos.

Calculamos também os valores do segundo momento experimental, a partir da Equação 2.22 (Capítulo 2), levando em consideração que as duas linhas, de ⁷Li e ³¹P, têm uma forma predominantemente Gaussiana. A Tabela 5.1 mostra os valores do segundo momento teórico e experimental para os dois núcleos.

Interação Dipolar Magnética	M ₂ ⁷ Li (G ²)	M ₂ ⁶ Li (G ²)	M ₂ ³¹ P (G ²)	M ₂ ²⁵ Mg (G ²)	M ₂ Total (G ²) Teórico	M ₂ Total (G ²) Exp.
⁷ Li	0,948306	0,02586	0,214084	0,002789	1,191	1,39
³¹ P	0,9149	0,00561	0,105344	0,0048	1,031	2,18

Tabela 5.1 Contribuições homonucleares e heteronucleares para o segundo momento.

A pequena diferença entre os valores experimentais e teóricos para o ⁷Li pode ser causada pela anisotropia de deslocamento químico (~10 ppm — 300 Hz) e uma pequena contribuição de segunda ordem da interação quadrupolar para a linha central (~30 Hz). O valor da largura de linha do ⁷Li (4,6 kHz) parece ser a causa da forma arredondada dos satélites quadrupolares.

A largura de linha do ³¹P medida (~ 6,0 kHz) fornece um segundo momento duas vezes maior que o valor calculado. Acreditamos que este resultado seja causado pela larga anisotropia de deslocamento químico para este núcleo (~100 ppm ~3.500 ppm).

5.3 Dependência da Largura de Linha em função da temperatura

Diferente dos estudos de ^7Li e ^{31}P $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$,^[5-7] as características dos nossos espectros, particularmente as separações quadrupolares, não mudam apreciavelmente na faixa de temperatura estudada. A Figura 5.2 mostra a dependência da largura de linha para o ^7Li em função da temperatura para as amostras dopadas ou não com ferro.

Figura 5.2 Larguras de linha de RMN para o ^7Li em função da temperatura.

O grande crescimento da largura de linha com a dopagem com ferro é resultado direto da presença de ferro paramagnético. Por outro lado, desde que a presença de impurezas distribuídas aleatoriamente pode introduzir desordem e então levar a uma distribuição de valores do gradiente de campo elétrico, uma contribuição à largura de linha também pode ser obtida a partir da interação quadrupolar elétrica com o lítio. Também, se a mobilidade do lítio ocorre devido à presença de defeitos na rede, isso pode ser responsável pelo estreitamento da linha com o aumento da temperatura.

As hipóteses podem ser confirmadas pelos dados na Figura 5.3 que mostram a dependência da largura de linha no espectro de ^{31}P com a temperatura. De fato, o crescimento e o comportamento da curva de temperatura são observados neste caso, e a comparação entre as larguras de linha para o ^7Li e ^{31}P para a mesma amostra, usando as Figuras 5.2 e 5.3, mostram que os núcleos têm a mesma dependência com a temperatura.

Figura 5.3 Larguras de linha de RMN para o ^{31}P em função da temperatura.

Desde que o núcleo ^{31}P no íon PO_4 não tem mobilidade e também não tem momento de quadrupólo, as mudanças na largura de linha para ambas as ressonâncias são somente atribuídas ao campo efetivo devido ao momento magnético do ferro com a temperatura.

De fato, como mostrado nas Figuras 5.2 e 5.3, o comportamento global em ambos os casos pode ser descrito por uma função da temperatura como:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\nu^0}{T - T_0} \quad 5.1$$

Em que T_0 vai de 37 K a 82 K sugerindo a existência de um acoplamento antiferromagnético entre os íons de ferro mais próximos, conduzindo assim a uma redução no campo efetivo médio como visto pelo núcleo ressonante.

A Tabela 5.2 resume os valores de todas as amostras estudadas.

x	Núcleo	$T_0(K)$	$\Delta\nu^0(KHz)$
0.033	7Li	37 ± 3	6700 ± 90
0.033	^{31}P	53 ± 7	3680 ± 80
0.067	7Li	82 ± 7	13700 ± 300
0.067	^{31}P	60 ± 20	6200 ± 300
0.1	7Li	47 ± 5	14400 ± 300

Table 5.2. Valores de T_0 e $\Delta\nu^0$.

A Tabela 5.2 mostra que para as composições estudadas, $x = 0,033$ e $0,067$, a relação da largura de linha do 7Li é aproximadamente duas vezes maior que a largura de linha do ^{31}P . Isso é devido ao fato de que o ^{31}P está no centro do tetraedro de oxigênio, e assim necessariamente mais distante dos sítios ocupados pelo ferro. Desta forma, tem um campo local médio menor que os núcleos de 7Li .

Apesar de apenas três diferentes concentrações de ferro terem sido estudadas, foi visto que a largura de linha cresce linearmente com a concentração no início, mas mostra uma tendência de saturar a altas concentrações. Isso é consistente com a interação antiferromagnética assumida, a qual conduzirá à formação de pares ferro-ferro com alta probabilidade em altas concentrações, o que então compensa o efeito da adição de íons de ferro.

5.4 Dependência do Tempo de Relaxação Spin-rede em Função da Temperatura

O tempo de relaxação spin-rede, T_1 , foi medido para todas as amostras no mesmo intervalo de temperatura. As Figuras 5.4 e 5.5 mostram os resultados para o ^7Li e ^{31}P , respectivamente. É claro, a partir dessas figuras que, enquanto T_1 muda de quatro ordens de magnitude com a adição de ferro, ainda assim permanecesse essencialmente independente da temperatura nesta faixa estudada.

Tempos de Relaxação Longitudinal

Figura 5.4 Tempos de relaxação spin-rede para o ^7Li em todas as amostras medidas. Para a amostra pura (LiMgPO₄) os valores não foram indicados por extrapolar a escala (~ 30 KHz).

Figura 5.5 Tempos de relaxação spin-rede para o ^{31}P em todas as amostras medidas.

Considerando que é esperado que as interações de dipolo magnético elétron-núcleo sejam responsáveis pela relaxação spin-rede nas amostras dopadas, pode-se esperar que $1/T_1$ seja proporcional à amplitude do campo de flutuação local nas frequências de Larmor, então:

$$T_1^{-1} = |\gamma_i H_{loc}|^2 J(\omega_i) \quad 5.3$$

Assumindo que essa alta frequência das flutuações do campo local surge da relaxação spin elétron do íon Fe^{+3} , tem-se que $T_1^{\text{Fe}} \approx \tau_c \approx 10^{-10}$ s, isto é, $\omega_i \tau_c \ll 1$ e, portanto, $J(\omega_i) \approx \tau_c$. A amplitude da flutuação do

campo local por ser estimada aproximadamente como sendo produzida pelo momento magnético do íon Fe^{+3} , μ_{Fe} , com uma distância média $a \approx 7\text{\AA}$. Tomando μ_{Fe} igual a cinco magnetons de Bohr, tem-se $H_{\text{loc}} = 5 \mu_{\text{B}}/a^3 = 1,7 \text{ kG}$, portanto fornecendo $\gamma_i H_{\text{loc}} \approx 3 \times 10^6 \text{ Hz}$, e assim $T_1 \approx 1 \text{ ms}$, valor este em concordância aos valores observados nos tempos de relaxação spin-rede para ^7Li e ^{31}P .

A célula unitária do LiMgPO_4 contém quatro sítios para o íon Li^+ . Isso significa que, para altas concentrações de Fe^{+3} , é sempre possível ter dois desses Fe^{+3} na célula unitária ou numa célula vizinha aos núcleos ressonantes ^7Li e ^{31}P , pois eles substituem os íons Li^+ e assim ganham uma enorme energia coulombiana se estiverem localizados na vizinhança dos sítios de Li. Isso mostra que a segunda ou a terceira vizinhança, ligadas por meio do tetraedro de fosfato, favorece a ocupação do Fe^{+3} . Como as distâncias dos segundos vizinhos do Li são $6.9 \text{ \AA}$ e dos terceiros vizinhos são $10.5 \text{ \AA}$, o valor experimental obtido por meio das medidas de T_1 concordam muito bem com esses fatos. Além disso, o acoplamento por meio do tetraedro de fosfato (PO_4) favorece o acoplamento antiferromagnético dos pares de ferro, como assumido anteriormente.

5.5 Dependência da Susceptibilidade Magnética Nuclear em Função da Temperatura

Pronim, Vashman e Sigaryov ^[5-7] reportaram uma abrupta mudança na intensidade da linha de RMN do ^7Li com a temperatura no $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. Nessa referência, a intensidade da linha é mostrada partindo da lei de Curie, um fato que os autores atribuem ao emparelhamento dos spins nucleares do Li. Apesar dessa explicação não parecer fortemente aceitável, foi procurado este comportamento, desde que pudesse implicar a ocorrência de uma mudança estrutural dando lugar a sítios não equivalentes para o íon Li.

Figura 5.6 Susceptibilidade nuclear do ^7Li e ^{31}P no LiMgPO_4 como função do inverso da temperatura. A linearidade dos resultados corresponde a um paramagnetismo esperado.

A Figura 5.6 mostra o resultado das medidas efetuadas integrando a intensidade de linha como função do inverso da temperatura para o ^7Li no LiMgPO_4 . Essas intensidades são proporcionais à magnetização nuclear, e sua dependência com $1/T_1$ demonstra um paramagnetismo nuclear normal esperado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Goñi, A; Bonagamba, T. J.; Silva, M. A.; Panepucci, H.; Rojo, T.; Barberis, G.; ^7Li and ^{31}P nuclear magnetic resonance studies of $\text{Li}_{1-3x}\text{MgFe}_x\text{PO}_4$; **J. App. Phys.**, **84-1** (1998).
- [2] Goñi, A.; Estudio de las fases $\text{ANiPO}_4\text{nH}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{NH}_4$, H , RNH_3 , Li ,... ; $\text{n}=0,1,6$) y compuestos relacionados. Propiedades espectroscópicas y magnéticas; **Tese de Doutorado**; Facultad de Ciencias, Universidad Del País Vasco (1997).
- [3] Muller, O.; Roy, R.; The Major Ternary Structural Families, **Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials**; **Springer, Berlin**, Vol. 4 (1974).
- [4] Nazri, G. A.; Solid State Batteries: Materials Design and Optimization; **Kluwer Academic, Norwell, MA** (1994).
- [5] Pronin, I. S.; Vashman, A. A.; Sigaryov, S. E.; ^7Li and ^{31}P NMR studies of monoclinic $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$; **Phys. Rev B**, **48-22** (1993).
- [6] Pronin, I. S.; Vashman, A. A.; Sigaryov, S. E.; **Sol. State Ionics**, **38**, 9 (1990).
- [7] Vashman, A. A.; Pronin, I. S.; Sigaryov, S. E.; **Sol. State Ionics**, **58**, 201 (1992).

CONCLUSÕES

Os Íons Fe(III), ao substituir o íon Li^+ na estrutura do LiMgPO_4 não contribuem para condutividade iônica, mesmo quando o Li^+ deixa vacâncias na rede.

O Fe(III) quando substituído por Li, puxa os vizinhos do Li^+ para dentro dos canais, deixando as vacâncias muito próximas do Fe.

A Repulsão Coulombiana não permite nenhum salto para aqueles sítios.

Esta estabilidade previne qualquer forma salto pelos íons Li^+ , e, portanto não há contribuição para o aumento da condutividade.

A falta de variação na condutividade é consistente com a susceptibilidade encontrada nas amostras.

As alterações nos tempos de relaxação spin-rede e largura de linha são explicados pela interação magnética com os momentos magnéticos eletrônicos do Fe(III).

Nenhuma mobilidade do Li^+ a partir das vacâncias criadas.

PERSPECTIVAS

Existem perspectivas promissoras de continuar este trabalho, entre elas:

- Estudo de lotes de amostras de outros fosfatos similares, com outras dopagens.
- Utilização da sequência de Eco-Sólido, que em primeiros testes mostrou resultados interessantes.
- Estudo em função do campo magnético. A utilização de um campo magnético maior pode facilitar a obtenção de resultados neste caso.
- Intervalo maior de temperatura. Devido a limites do equipamento, as medidas ficaram limitadas a faixa exposta neste trabalho. Um novo trabalho pode englobar um espectro maior de temperatura.

Acredito que qualquer aluno que venha a dar continuidade neste trabalho não encontrará dificuldades, e decerto que produzirá um excelente trabalho.