UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

Estudo por Ressonância Magnética Nuclear do Condutor Protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot nH_2O$

Caio Eduardo de Campos Tambelli

USP/IFSC/SBI

8-2-001238

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

São Carlos - São Paulo

1998

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Tambelli, Caio Eduardo de Campos
Estudo por Ressonância Magnética Nuclear do Condutor Protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot nH_2O$ - São Carlos 1998.
110p

Dissertação (Mestrado) - EESC/IFSC/IQSC - USP, 1998.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

1.Ressonância Magnética Nuclear. 2.Condutores Protônicos.
I. Título

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

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777
E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **CAIO EDUARDO DE CAMPOS TAMBELLI**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18/9/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *José Pedro Donoso Gonzalez* (FFI-IFSC-USP)

Profa. Dra. *Agnieszka Joanna Pawlicka Maule* (DFQ-IQSC-USP)

Prof. Dr. *Ernesto Chaves Pereira* (UFSCar)

"Dedico este trabalho aos meus pais João e Márcia

e à minha noiva Viviane."

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez, por sua dedicada orientação no decorrer de todo o trabalho, incentivando sempre com grande otimismo e também pela grande amizade.

Ao prof. Dr. Claúdio José Magon pelas boas e interessantes discussões, como também pelo apoio e amizade.

À professora Dra. Margarida Juri Saeki pelas amostras que fizeram a realização deste trabalho, como também pelas boas discussões e amizade.

Ao prof. Dr. Ariovaldo pelas discussões e pela amizade.

Ao prof. Dr. Luis Telmo S. Auler pelo apoio, dedicação, e pela amizade.

Ao prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci pelas sugestões e amizade.

Ao prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela amizade.

Ao prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães pelo incentivo, amizade e compreensão.

Ao prof. Dr. Dario A. Donatti pelo incentivo e amizade.

Ao Dr. José Scheneider pela grande ajuda e amizade.

Aos amigos do laboratório Antonio, Cassio (meu irmão), Roberto, Marcelo pelas boas e interessantes discussões, pelo convívio e pelas boas conversas.

Ao Engenheiro Edson L. G. Vidoto pela grande ajuda com os equipamentos e pela amizade.

Aos técnicos João G. Silva, Odir Canvarollo e José Carlos Gazziro pelo grande apoio e amizade.

Às secretárias do grupo, Leila Lamon e Isabel Ap. Rossato, pela ajuda e colaboração.

Aos amigos, Eduardo, Fabio, Débora, Ivãn, Fabricio, Felix, Maria, Cristiane, Suzana, Marcelo, Marcus, Sérgio, Tony, Dardo, Luís e tantos outros que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À todos os funcionários e docentes do IFSC-USP.

Ao CNPq, FAPESP e FINEP pelo suporte financeiro.

Índice

Índice i

Lista de Figuras iii

Lista de Tabelas viii

Resumo ix

Abstract x

Introdução xi

Capítulo 1 - Condutores Protônicos 1

1.1 - Introdução aos condutores protônicos 1

1.2 - O eletrólito protônico $HPb_2Nb_3O_{10}$ 3

Capítulo 2 - Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear 12

2.1 - Efeito Zeeman 12

2.2 - Precessão da Magnetização 15

2.3 - Condição de Bohr 17

2.4 - Pulsos de radio-freqüência - RF 18

2.5 - Magnetização sob ação do pulso de RF 22

2.6 - Sinal de RMN 25

2.7 - Interação dipolar magnética 27

Capítulo 3 - Relaxação Nuclear 32

3.1 - Tempos de Relaxação 32

3.2 - Densidade Espectral 35

3.3 - Relaxação Dipolo-Dipolo 39

3.4 - Relaxação para o caso de um sistema Bidimensional 45

3.5 - Dupleto de Pake 47

3.6 - RMN de Sólidos (Método dos Momentos) 49

Capítulo 4 - Métodos Experimentais 54

4.1 - Síntese e Obtenção do $HPb_2Nb_3O_{10}$ 54

4.1.1 - Síntese do pentabutóxido de nióbio (via butóxido de amônio) 54

4.1.2 - Síntese da perovsquita $NaPb_2Nb_3O_{10}$ 55

4.1.3 - Obtenção do $HPb_2Nb_3O_{10}$ 55

4.2 - Condutividade do $HPb_2Nb_3O_{10}$ 56

4.3 - Tratamento do $HPb_2Nb_3O_{10}$ 56

4.4 - Espectrômetro de RMN 58

4.4.1 - A sonda de RMN 59

4.5 - Técnicas de Medidas de RMN 62

4.5.1 - Medidas da Forma de Linha 62

4.5.2 - Medidas do tempo de relaxação spin-rede T_1 63

Capítulo 5 - Resultados e Discussões 65

5.1 - Forma de Linha 65

5.2 - Estreitamento da Largura de Linha Provocado pelo Movimento 84

5.3 - Tempo de Relaxação spin-rede 90

5.3.1 - Relaxação em sistemas de dimensionalidade reduzida 93

5.4 - Mecanismo de condução 97

5.5 - Coeficiente de Difusão e Condutividade 101

Conclusões 104

Referências Bibliográficas 107

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura do $HPb_2Nb_3O_{10}$. 4

Figura 1.2 - Influência da umidade na condutividade protônica do $HPb_2Nb_3O_{10}$ calcinado à 650°C em função da temperatura. 6

Figura 2.1 - Diagrama de energia. 14

Figura 2.2 - Magnetização resultante da diferença de população. 15

Figura 2.3 - Precessão da magnetização. 16

Figura 2.4 - Corrente contínua que atravessa a bobina. 18

Figura 2.5 - Corrente alternada que atravessa a bobina. 19

Figura 2.6 - Componentes (B_{1h} e B_{1ah}) circularmente polarizadas do campo magnético oscilante B_1, onde B_{1h} tem velocidade angular ω e B_{1ah} tem velocidade angular $-\omega$. B_{1h} e B_{1ah} rotacionam no plano x-y. 19

Figura 2.7 - Componentes $\vec{B}_{1h}$ e $\vec{B}_{1ah}$ no sistema nuclear. 20

Figura 2.8 - Efeito de B_1 sobre o momento magnético. 21

Figura 2.9 - Sistema girante de coordenadas. 22

Figura 2.10 - Evolução temporal da magnetização sob ação do campo magnético externo B_o e de um campo de RF no sistema nuclear (esquerda) e no sistema girante de coordenadas (direita) para pulsos de 15°, 90° e 180°[30] 24

Figura 2.11 - (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) Tensão oscilatória e (c) respectiva transfomarda de Fourier. 26

Figura 2.12 - O FID e sua transformada de Fourier. 26

Figura 2.13 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de B_o. 28

Figura 2.14 - Separação das linhas espectrais 29

Figura 2.15 - (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear. 30

Figura 2.16 - Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina..... 31

Figura 3.1 - Evolução da magnetização M para o equilíbrio de duas maneiras diferentes..... 33

Figura 3.2 - Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsáveis pela magnetização..... 34

Figura 3.3 - Variação temporal das componentes (a) M_z e (b) M_y após um pulso de 90°. 35

Figura 3.4 - Função aleatória f(t) que flutua muitas vezes num intervalo de tempo t. 35

Figura 3.5 - Densidade Espectral em função da freqüência. 38

Figura 3.6 - Interação dipolar entre μ_1 e μ_2. (Definição geométrica)..... 39

Figura 3.7 - Diagrama de níveis de energia..... 41

Figura 3.8 - Logarítmo das Taxas de relaxação $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ e $1/T_2$, em função do inverso da temperatura. 44

Figura 3.9 - Logarítimo natural da função densidade espectral J em função do inverso da temperatura para o caso de movimentos tridimensionais e bidimensionais. 46

Figura 3.10 - Ilustração qualitativa da origem das linhas de RMN com alargamento homogêneo em sólidos. 50

Figura 3.11 - Segundo momento da contribuição intramolecular em função da temperatura. 52

Figura 4.1 - Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN. 58

Figura 4.2 - A Sonda de RMN. 60

Figura 4.3 - Sistema de sustentação do probe. 60

Figura 4.4 - Sistema de alta e baixa temperatura. 61

Figura 4.5 - Seqüências de pulsos do método saturação recuperação. 64

Figura 5.1 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 20% de umidade..... 65

Figura 5.2 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 35% de umidade..... 66

Figura 5.3 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 50% de umidade..... 66

Figura 5.4 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 65% de umidade..... 67

Figura 5.5 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 80% de umidade..... 67

Figura 5.6 - Áreas das formas de linhas espectrais lorentziana estreita e larga, em função da umidade relativa ambiental para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$. 69

Figura 5.7 - Relação entre o número de espécies protônicas mais móveis e menos móveis, obtidos através da área das linhas lorentziana e gaussiana, em função da umidade relativa ambiental para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$. 70

Figura 5.8 - Espectros de RMN do próton ^1H do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, em função da temperatura. 71

Figura 5.9 - Espectros de RMN do próton ^1H do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$, em função da temperatura. 72

Figura 5.10 - Espectros de RMN do próton ^1H do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1,2H_2O$, em função da temperatura. 73

Figura 5.11 - Espectros de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10}$, das amostras desidratada, com $0,3H_2O$ e com $1,2H_2O$, para as temperaturas de 123K e 283K. 74

Figura 5.12 - Espectros de RMN em 300MHz do $HLa_2NbTi_2O_{10} \cdot 1,5H_2O$ em diferentes temperaturas[20]..... 75

Figura 5.13 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, juntamente com o ajuste das linha lorentziana e gaussiana, à temperatura de 123K. 76

Figura 5.14 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$, juntamente com o ajuste das linha lorentziana e gaussiana, à temperatura de 123K. 77

Figura 5.15 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1,2H_2O$, juntamente com o ajuste das linha lorentziana e gaussiana, à temperatura de 123K. 77

Figura 5.16 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratada, juntamente com o ajuste da linha lorentziana central e das duas linhas gaussianas, à temperatura de 123K. 80

Figura 5.17 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$, juntamente com o ajuste da linha lorentziana central e das duas linhas gaussianas, à temperatura de 123K. 80

Figura 5.18 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1,2H_2O$, juntamente com o ajuste da linha lorentziana central e das duas linhas gaussianas, à temperatura de 123K. 81

Figura 5.19 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado. 85

Figura 5.20 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$. 87

Figura 5.21 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1,2H_2O$. 88

Figura 5.22 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$. 89

Figura 5.23 - Taxas de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$, em função do inverso da temperatura, medidos na freqüência de 36MHz. 91

Figura 5.24 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura medidos nas freqüências de 36MHz e 45MHz do composto $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$. 94

Figura 5.25 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura medidos na freqüência de 36MHz do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$, com seus respectivos ajustes teóricos. 95

Figura 5.26 - Ilustração dos mecanismos de condução protônica do tipo "veicular" (no alto) e do tipo "Grotthus" (em baixo). No mecanismo veicular, o próton é transportado por uma molécula móvel. No mecanismo Grotthus, as moléculas estão fixas e cumprem alternativamente o papel de doadora e receptora do próton. Para o próton progredir na cadeia, precisa da rotação do doador ou do receptor[47]. 98

Figura 5.27 - Ilustração esquemática do processo de difusão protônica tipo Grotthus. Aqui, o íon H_3O^+ é uma molécula doadora de próton e o H_2O é uma molécula aceitadora de próton. Os círculos e os pontos pretos representam os átomos de oxigênio e hidrogênio respectivamente. A difusão do próton envolvido com um circulo, ocorre através da transferência do próton (estágio 2 e 4) e a rotação do H_3O^+ (estágios 1 e 3). A transferência do próton é favorecida pelo hidrogênio entre o H_3O^+ e o H_2O[15]. 100

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Parâmetros de rede do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$. 5

Tabela 3.1 - Transições induzidas pelo hamiltoniano dipolar 42

Tabela 3.2 - Comportamento para as funções espectrais[31] 46

Tabela 5.1 - Largura de linha e área das linhas espectrais, em temperatura ambiente, para as amostras em 20%, 35%, 50%, 65%, e 80% de umidade. 68

Tabela 5.2 - Parâmetros de largura de linha, segundo momento e distância próton-próton, dos ajustes dos espectros à 123K, para o $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$. 78

Tabela 5.3 - Parâmetros de largura de linha, segundo momento e distância próton-próton, dos ajustes dos espectros à 123K, para o $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$. 81

Tabela 5.4 - Energia de Ativação obtido da largura de linha, para as amostras desidratada, hidratada com $0,3H_2O$ e hidratada com $1,2H_2O$. 90

Tabela 5.5 - Tempo de relaxação spin-rede T_1 mínimo, do próton ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$ com sua respectivas temperaturas de transição. 93

Tabela 5.6 - Energia de Ativação e o pré fator do tempo de correlação, obtidos do ajuste da taxa de relaxação, para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$. 96

Resumo

Neste trabalho foi estudado o condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, por Ressonância Magnética Nuclear pulsada do próton ^1H. Tanto o estudo da forma de linha como a relaxação spin-rede, em função da temperatura, refletem a mobilidade das espécies protônicas neste material. O início dos movimentos iônicos e moleculares produzem um forte estreitamento da largura de linha acima de 130 K. Os dados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) mostra um máximo entre 253 K e 273 K que depende da hidratação (n). As energias de ativação obtidas dos resultados de relaxação e largura de linha variam entre 0,14 eV e 0,4 eV, dependendo da hidratação. Os resultados de condutividade e RMN são consistente com um mecanismo de condução do tipo Grotthus, que consiste numa sucessão de movimentos reorientacionais e saltos de prótons. O coeficiente de difusão protônica foi estimado dos parâmetros obtidos de RMN sendo da ordem de 10^{-8} cm^2/s. Este valor leva a uma condutividade da ordem de 10^{-3} S/cm.

Abstract

The protonic conductor $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, was studied by pulsed Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ^1H. The temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate (T_1^{-1}) and line width, reflect the mobility of the protonic species present in this material. The onset of ionic and molecular motions produces a strong narrowing of the line at temperatures above 130 K. The spin-lattice relaxation data, obtained above 200 K, shows a maximum in T_1^{-1}, peaking in the range 253 K to 273 K, depending on the value of n. Activation energies of protonic motions, measured from line width and relaxation data, are n dependent and lies in the range of 0.14 eV to 0.4 eV. Results of NMR and conductivity are consistent with the Grotthus conduction mechanism, consisting of a succession of molecular re-orientations and proton jumps. The protonic diffusion coefficient was estimated from the parameters obtained from NMR relaxation and found to be of the order of 10^{-8} cm^2/s, leading to a conductivity of about 10^{-3} S/cm.

Introdução

Desde a descoberta da condutividade do gelo há mais de 100 anos atrás no Japão, os condutores protônicos sólidos, ganharam um grande interesse. A importância destes materiais deriva do seu potencial em aplicações práticas, como dispositivos eletroquímicos tal como baterias, células combustíveis, sensores químicos, telas eletrocrômicas e supercapacitores, com a propriedade de transporte protônico em processos biofísicos. O número de materiais cristalinos ou amorfos, orgânicos ou inorgânicos, sólidos ou géis, onde o transporte protônico apresenta considerável importância, tem aumentado muito nos últimos anos [1].

Praticamente toda a literatura sobre estes novos materiais pode ser encontrada no proceedings das conferências bianuais da *Solid State Ionics* e no proceeding das conferências de condutores protônicos de estado sólido, também bianuais, todas elas publicadas em volumes especiais da revista *Solid State Ionics.* Estas conferências focalizam a preparação destes materiais, a teoria e modelagem sobre mecanismos de condução e as aplicações tecnológicas como baterias eletroquímicas, sensores gasosos, eletrocromismo e outros. Também são encontrados trabalhos sobre condução protônica nas conferências internacionais da *Material Resarch Societty,* dedicadas a estruturas perovisquita. A última conferência desta área foi realizada no Japão em 1997 e os proceedings foram publicados na revista *Solid State Ionics,* volume 108, em maio de 1998. A última conferência de condutores protônicos foi realizada na Noruega em agosto de 1996, sendo que os proceedings foram publicados na revista *Solid State*

Ionics, volume 97, em maio de 1997. A nona conferência destes materiais estava programada para agosto de 1998 na Eslovenia.

O condutor protônico deste estudo é o composto intercalado $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, que consiste de uma estrutura do tipo perovisquita onde espécies protônicas podem difundir nas camadas interlamilares.

Com o intuito de caracterizar os mecanismos de difusão do condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, utilizou-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear pulsada do próton ^1H. Neste estudo foram feitas medidas da largura de linha, na freqüência de ressonância de 36MHz, no intervalo de temperatura de 90K à 360K. Também foram realizadas medidas do tempo de relaxação spin-rede T_1, nas freqüências de 36MHz e 45MHz, no intervalo de temperatura de 180K à 340K.

O conteúdo deste trabalho está dividido em cinco capítulos. O Capítulo 1, mostrará uma descrição dos condutores protônicos, como também a apresentação do condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, seguindo por uma revisão bibliográfica dos condutores protônicos. No capítulo 2, será introduzido os princípios básicos da Ressonância Magnética Nuclear. No capítulo 3, será dado enfoque aos processos de relaxação nuclear e ao estudo de RMN de sólidos de baixa resolução. No capítulo 4, será descrito o método de preparação, condutividade, tratamento das amostras para as medidas de RMN; o espectrômetro e a técnica de medidas de forma de linha e do tempo de relaxação spin-rede. No capítulo 5, serão apresentados os resuldados de RMN, bem como a discussão dos mesmos. O trabalho é fechado com as conclusões dos estudos.

Capítulo 1 - Condutores Protônicos

1.1 - Introdução aos condutores protônicos

Compostos iônicos, tal como óxidos, nitrítos, sulfitos polímeros, etc, podem ser divididos em três grupos: (I) Isolantes: apresentam uma condutividade iônica residual menor que $10^{-10} S/cm$, (II) condutores iônicos: apresentam uma condutividade entre $10^{-9} S/cm$ e $10^{-6} S/cm$ (III) condutores superiônicos: apresentam uma condutividade entre $10^{-4} S/cm$ e $10^{-2} S/cm$[2].

Nos condutores iônicos, os defeitos (criados termicamente), permitem a difusão dos portadores de carga, já nos condutores superiônicos é numerosa a quantidade de espécies móveis e a estrutura aparece suficientemente afrouxada facilitando a dinâmica e a difusão destas entidades.

Um material é normalmente definido como um condutor protônico sólido, se prótons podem ser transferidos através de um sólido e convertidos em gás hidrogênio no cátodo[3]. Nestes condutores o termo espécie protônica é um termo muito amplo e inclui todas aquelas entidades, que contém hidrogênio, que participam do processo de condução de forma iônica ou molecular. As espécies de condução podem ser: H^+, H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, NH_4^+, OH^-, H_2O, HPO_4^{2-} e outros.

Esta condução protônica se manifesta em diversos materiais como por exemplo, óxidos do tipo perovisquita, percloratos de ozônio, ácidos de fosfato, arsenatos, sulfatos e selenatos, compostos intercalados, zeólitas, β-aluminas, eletrólitos sólidos do tipo

Nascicon $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, contendo espécies protônicas, membranas perfluoratadas e eletrólitos[3].

Os condutores protônicos podem ser classificados de acordo com o método de preparação, dimensionalidade estrutural e pelos mecanismos de condução. No método de preparação existem dois caminhos essenciais: a síntese direta ou pela troca de íons. O primeiro, é normalmente utilizado para hidratos e o segundo, envolve a substituição de íons condutores imergindo a amostra numa solução salina ou ácida.

Os condutores protônicos e os condutores protônicos superiônicos podem ser distinguidos também pelos seus valores de condutividade e energia de ativação. Os tipos de mecanismos de condução são classificados como:

1) *Condutor protônico anidro* - possui alta energia de ativação e a condução ocorre pela presença de defeitos estruturais. As espécies protônicas são prótons ou vacâncias de prótons, exemplos típicos são o KH_2PO_4 e o gelo.

2) *Condutores iônicos contendo uma rede afrouxada* - possui alta concentração de espécies móveis, a qual em baixa temperatura tem alta condutividade e alta energia de ativação. As espécies de condução são íons tais como o H_3O^+ ou NH_4^+. Com o aumento de temperatura a rede não é muito afetada, mas a dinâmica é alterada, de forma que a energia de ativação é fortemente diminuída.

3) *Condutores contendo espécies protônicas num estado quase-líquido* - tal estado pode existir dentro ou na superfície da estrutura. Várias espécies protônicas podem se mover em diferentes taxas utilizando diferentes caminhos, tal como o próton pode saltar de um para outro (saltos de prótons ou mecanismo Grotthuss). Em alguns casos, vários mecanismos podem atuar simultaneamente[3].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Atualmente, estão sendo valorizados sistemas sensíveis que controlam o nível de poluição ambiental. Sistemas como este englobam os sensores eletroquímicos[4], que apresentam vantagens com relação as técnicas convencionais de análise como cromatografia e espectroscopia por dispensar a coleta de amostras e apresentar um menor custo de instalação. Estes sensores eletroquímicos permitem uma resposta imediata e podem ser acoplados a um sistema de segurança que previne eventuais vazamentos de gases tóxicos.

Uma das vantagens de se empregar eletrólitos protônicos em sensores eletroquímicos está na obtenção de prótons como produto da reação utilizada para detecção de poluentes como CO, SO_2 e NO (ex: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e$), que poderão ser conduzidos para o cátodo através desse eletrólito[5].

1.2 - O eletrólito protônico $HPb_2Nb_3O_{10}$

Camadas estruturais de óxidos derivados da estrutura perovisquita, na qual certas espécies iônicas podem ter alta mobilidade dentro das planas camadas, pode ser representada pela série $M[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, reportadas por Dion e col.[6] O composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ é derivado desta série, onde o termo "M" pode ser o H, Na, K, Rb ou Cs, o termo "A" pode ser o Pb, Ba, Ca e etc, e o termo "B" pode ser o Nb, Ti, La e etc, sendo neste caso n=2. O método de preparação deste composto será descrito no capítulo 4.

A estrutura deste composto está representada na figura (1.1), que apresenta uma camada tripla de perovisquita composta de unidades octaédrica repetitivas de NbO_6. Dentro desta camada tripla contém átomos de Pb e no espaço intercalado tem-se a

presença do hidrogênio. No caso de um sistema hidratado tem-se também a presença de moléculas de água no espaço intercalado.

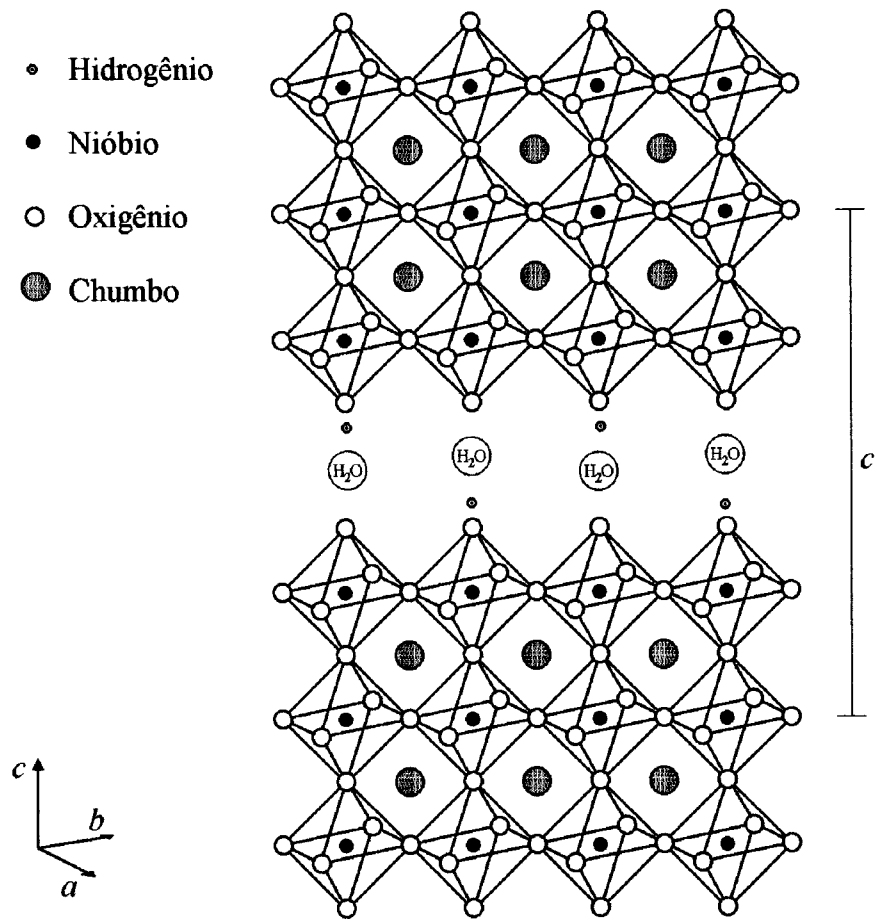

Figura 1.1 - Estrutura do $HPb_2Nb_3O_{10}$.

Em 1988, Subramanian e col.[7], estudaram pela técnica de difração de raio-X utilizando o método do pó, o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ e do $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet xH_2O$ com x variando entre 0 e 3, que depende da pressão parcial do H_2O. Estes autores determinaram os parâmetros de rede do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$, com eixos *a, b* e *c*. Estes valores estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1.1 - Parâmetros de rede do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$.

Composto	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)
$HPb_2Nb_3O_{10}$	7,82	7,86	14,54
$HPb_2Nb_3O_{10} \bullet xH_2O$	7,85	7,92	15,68

Yoshimura e col.[8], estudaram a resposta fotocatalítica do composto $RbPb_2Nb_3O_{10}$ sob irradiação de luz visível (.420nm).

Do mesmo tipo de estrutura, Olsen e col.[9], determinaram a estrutura do composto $BaNb_2Ti_3O_{10}$ utilizando microscopia eletrônica de alta resolução. Sato e col[10], estudaram características estruturais e condutividade iônica do composto $MCa_2NaNb_4O_{13}$ (M = Rb, Na). Toda e col.[11], estudaram a estrutura dos sistemas $K_2La_2Ti_3O_{10}$, $K_2La_2Ti_3O_{10} \bullet 2H_2O$ e $Li_2La_2Ti_3O_{10}$, verificaram que as camadas interlaminares aumentam em aproximadamente 40% com a introdução de $2H_2O$ por fórmula de $K_2La_2Ti_3O_{10}$.

Os valores da condutividade do composto deste trabalho foram cedidos pela professora Dra. Margarida Saeki pertencente ao Departamento de Química da UNESP de Bauru (figura 1.2).

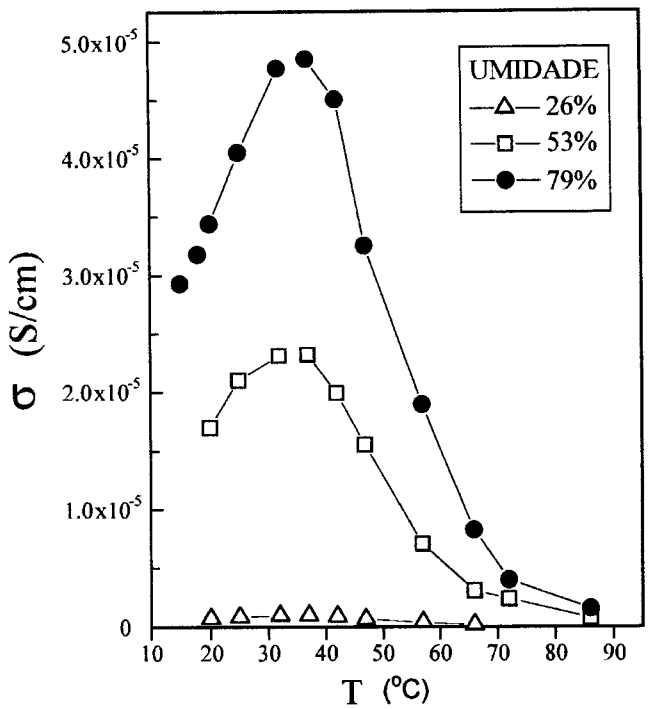

Figura 1.2 - Influência da umidade na condutividade protônica do $HPb_2Nb_3O_{10}$ calcinado à 650°C em função da temperatura.

Estes materiais têm sido estudados nos últimos anos pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A seguir será feita uma revisão, em ordem cronológica, dos principais trabalhos publicados.

Em 1978, Childs e Halstead[12], utilizando a técnica de RMN pulsada do ^1H, estudaram os tempos de relaxação do composto $H(UO_2PO_4)\cdot 4H_2O$, o qual é um condutor rápido de prótons. Das medidas de relaxação entre 77 K e 340 K, os autores obtiveram o valor da energia de ativação similares para T_1 e T_2 da ordem de 0,19eV para o movimento protônico. Os valores de T_1 estão muito próximos de T_2, o qual pode ser explicado através de uma rápida difusão do hidrogênio. Com base nos resultados da relaxação, estimaram um valor para o coeficiente de difusão protônica da ordem de

$10^{-7} cm^2 / s$ à temperatura de 300K. Os resultados sugerem um mecanismo de condução do tipo Grotthus para o processo de difusão do próton.

Em 1979, Butler e Biefeld[13], estudaram os movimentos dos prótons nos compostos $HTaWO_6$ e $HTaWO_6 \bullet H_2O$ utilizando a técnica de RMN pulsada do ^1H no intervalo de temperatura entre 4K e 500K. Os dados mostram que à 4K a molécula de água está praticamente estática e separada do próton, o que indica que o íon H_3O^+ não está presente. Estes autores encontraram que os movimentos reorientacionais da molécula de água começam à 200K e os translacionais à 300K. A análise dos tempos de relaxação T_1 e T_2 levam a uma energia de ativação da ordem de 0,3 eV e uma freqüência característica (ν_o) da ordem de $3 \times 10^{10} s^{-1}$. Este pequeno valor para ν_o sugere um processo de tunelamento protônico neste materiais. Destes parâmetros estimaram um coeficiente de difusão D(300K) = $10^{-10} cm^2/s$.

Em 1982, Choudhry e col.[14], estudaram o condutor protônico $HMO_3 \bullet xH_2O$ (M=Sb,Nb,Ta), por condutividade, TGA, IR, e RMN pulsada do ^1H. O estudo da forma de linha do espectro de RMN indica a presença de três picos, um central e um dupleto, o qual relacionaram com íons H_3O^+. O resultado da largura de linha em função da temperatura foram interpretados como um processo de reorientação do íon H_3O^+ na região de baixa temperatura sendo que na região de temperatura ambiente todos os prótons tomam parte num processo de troca (*exchange*). Esta interpretação é consistente com um mecanismo do tipo Grotthus. A correlação dos resultados sugerem que os melhores condutores protônicos são os hidratados.

Em 1982 e 1983, Arribart e col.[15,16], publicaram estudos de RMN medidos no intervalo de temperatura entre 4 K e 380 K do condutor protônico $H_2Sb_4O_{11} \bullet nH_2O$ (n = 2, 3). A partir da análise da forma de linha à temperatura de 4,2 K identificaram dois

dupletos. O primeiro dupleto apresenta uma separação (ΔB) entre os picos de 12 G, o qual associaram com moléculas de água ($r \sim 1{,}6$Å) e o segundo com $\Delta B \sim 19$ G associaram com íons H_3O^+ ($r \sim 1{,}7$ Å). Através do estudo do segundo momento identificaram também a presença do grupo hidroxila OH^-. A coexistência de íons H_3O^+ com moléculas de água sugere um mecanismo do tipo Grotthus, onde os movimentos reorientacionais do íon H_3O^+ se iniciam à 170 K e a transferência de prótons à 270 K. Porém deve-se ter cautela na interpretação destes resultados, pois estes autores relacionaram o estreitamento da largura de linha ou a transição de T_2 na região de baixa temperatura ($T \sim 200$K) com os movimentos de reorientação, o qual fornece uma energia de ativação da ordem de 0,36 eV, e a transição no comportamento da taxa de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) na região de mais alta temperatura ($T \sim 270$K) com a transferência de prótons, com uma energia de ativação da ordem de 0,075 eV menor que a energia de ativação na região de mais baixa temperatura. Isto indica um comportamento não clássico e pode ser explicado por um processo de tunelamento quântico do próton acima de 270 K. Estes dois movimentos, que ocorrem em série, são responsáveis pela alta condutividade iônica. Nota-se que dos vários trabalhos publicados que tratam de sistemas semelhantes, este é o que melhor descreve o mecanismo do tipo Grotthus num condutor protônico hidratado. Estes autores observaram ainda um aumento na ordem de grandeza da condutividade, quando a hidratação passa de duas moléculas de água para três moléculas de água por fórmula.

Em 1984, Hardwick e col.[17], estudaram o composto $H_3PM_{12}O_{40} \bullet 21H_2O$ (M=W, Mo) por condutividade e RMN pulsada do próton. Os resultados de relaxação foram interpretados utilizando uma distribuição do tempo de correlação, com uma energia de ativação de 0,5eV e uma largura de distribuição de 0,1eV.

Em 1987, Slade e col.[18], estudaram o condutor protônico $H_3PW_{12}O_{40} \bullet 14H_2O$ por espalhamento de neutrons e RMN. Estes autores interpretaram os dados dos tempos de relaxação spin-rede em função da temperatura supondo a existência de dois processos, um relacionado com movimentos reorientacionais na região de baixa temperatura (T ~ 200 K) com energia de ativação de 0,16 eV, e outro com a difusão de prótons (T ~ 250 K) com energia de ativação de 0,37 eV. A partir dos dados estimaram o coeficiente de difusão, $D(295K) = 10^{-7} cm^2 / s$.

Em 1988, Gallier e col.[19], utilizando a técnica de RMN pulsada do ^1H, estudaram o composto $CsOH \bullet H_2O$. A partir dos resultados dos tempos de relaxação em função da freqüência, identificaram a natureza bidimensional da difusão protônica. Os autores sugerem rotações do íon H_3O^+ combinado com saltos de prótons H^+ na direção O-O, o qual está de acordo com o mecanismo do tipo Grothus. Pela medida do coeficiente de difusão, utilizando a técnica de gradiente de campo, obtiveram o valor de $1{,}7x10^{-7} cm^2 / s$ à 400K.

Em 1992, Mangamma e col.[20], estudaram o movimento protônico do sistema intercalado $HLa_2NbTi_2O_{10} \bullet 1.5H_2O$ pela técnica de RMN pulsada do ^1H. Concluíram através dos resultados da relaxação spin-rede (T_1), no sistema rotante ($T_{1\rho}$) e spin-spin (T_2), que os prótons da molécula de água e os prótons fixos existem como espécies separadas e não como íons H_3O^+. Estimaram para o coeficiente de difusão o valor $4{,}7x10^{-7} cm^2 / s$. Observaram um dupleto de Pake em torno de 110K, sendo que a separação dos satélites de 11,4G corresponde a uma distância próton-próton de 1,54Å, que está dentro do observado para água de cristalização com valores de 1,4Å à 1,7Å em diferentes substâncias. Com base nos resultados de RMN, os autores concluíram que o sistema é um bom condutor protônico. Deve-se tomar cuidado com os parâmetros

obtidos, pois estes autores obtiveram o tempo de relaxação spin-spin (T_2) através da largura de linha do espectro e não da medida direta de T_2.

Em 1994, Bhat e col.[21], estudaram por espectroscopia RMN de alta resolução (desvio químico) nas camadas do composto $HNbWO_6 \bullet xH_2O$ (x = 1 e 1,5). Mediram um desvio químico de 7,7 ppm com relação ao TMS para o próton no sistema com x = 1, o qual associaram com a existência de moléculas de água. Sistemas hidratados com moléculas de água normalmente apresentam um desvio químico da ordem de 6 - 8 ppm Para o sistema com x = 1,5 mediram um desvio químico de 11,3 ppm, o qual relacionaram com íons H_3O^+ na estrutura laminar, que está dentro do observado em sistemas com íons H_3O^+ ($\delta \sim 10,5 - 12$ ppm). Com estes resultados identificaram mecanismos de condução diferentes nas duas estruturas. No $HNbWO_6 \bullet 1H_2O$ a condução ocorre via troca de prótons da molécula de água com o grupo OH^-. Já no sistema $HNbWO_6 \bullet 1,5H_2O$ a condução ocorre através da difusão translacional dos íons H_3O^+.

Em 1995, Kunitomo e col.[22], simularam o espectro de RMN do composto $[Na(H_2O)_y]_{0,25}H_{0,21}MoO_3$. No espectro do ^1H, identificaram a presença de dois dupletos superpostos e uma linha gaussiana central. Um dos dupletos, relacionaram com o par de prótons intercalados com uma distância próton-próton de 1,97Å, e o outro relacionaram com o próton da molécula de água, com uma distância próton-próton de 1,6Å.

Em 1996, Binesh e col.[23], estudaram o composto $HNbWO_6 \bullet xH_2O$ (x = 1,5 e 0,5), através da técnica de alta resolução de RMN por ângulo mágico. Para x = 1,5 identificaram uma difusão de íons H_3O^+ dentro das camadas. Ao reduzirem a quantidade de moléculas de água no sistema (x = 0,5), observaram que a camada

interlaminar reduz. Neste caso a condução resulta da troca de prótons (exchange) entre prótons fixos e prótons da molécula de água.

Capítulo 2 - Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear

2.1 - Efeito Zeeman

Os núcleos atômicos possuem momento angular $\vec{J}$ e momento magnético $\vec{\mu}$ paralelos entre si, dado pela expressão:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \tag{2.1}$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo.

A partir da mecânica quântica, tem-se $\vec{J} = \hbar \vec{I}$, onde $\vec{I}$ é denominado de número quântico de spin ou spin[24,25].

Para núcleos com números de prótons Z e o número de massa A, então o número quântico de spin assume os seguintes valores[26]:

a) I = 0, se Z e A forem pares; ex: ${}^{12}_{6}C$, ${}^{16}_{8}O$

b) I = inteiro, se Z for ímpar e A par; ex: ${}^{14}_{7}N$, ${}^{2}_{1}H$

c) I = semi inteiro, se A for ímpar; ex:

$I = 1/2$: ${}^{1}H$, ${}^{13}C$

$I = 3/2$: ${}^{11}B$, ${}^{23}Na$

$I = 5/2$: ${}^{17}O$, ${}^{27}Al$

Quando um núcleo atômico é colocado na presença de um campo magnético externo, $\vec{B} = B_o\hat{z}$, a energia de interação entre o campo e momento magnético é dada por:

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{2.2}$$

A equação de Schrödinger independente do tempo fornece o valor da energia total E, da função Ψ que descreve um sistema quando atua sobre esta função o operador hamiltoniano H[27]:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{2.3}$$

O hamiltoniano de interação magnética é:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{2.4}$$

Substituindo $\vec{\mu}$ pela equação (2.1), obtem-se:

$$H = -\gamma B_o \hbar I_z \tag{2.5}$$

Assim a equação de Schröedinger fica:

$$-\gamma \hbar B_o I_z|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{2.6}$$

O operador I_z atuando sobre a autofunção $|\Psi\rangle$, fornece o autovalor m[28]:

$$I_z|\Psi\rangle = m|\Psi\rangle \tag{2.7}$$

onde m = -I, ... , +I

Desta forma, os possíveis valores da energia são:

$$E = -m\gamma\hbar B_o \tag{2.8}$$

Sendo a frequência de Larmor $\omega_o = \gamma B_o$, então o valor da energia será:

$$E = -m\hbar\omega_o \tag{2.9}$$

Para o caso de um spin I = 1/2, tem-se que m = -1/2, +1/2 de acordo com a regra de seleção, onde $\Delta m = \pm 1$. A energia de interação magnética pode ser dada por:

$$E_{\alpha} = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_o \tag{2.10}$$

$$E_{\beta} = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_o \tag{2.11}$$

Assim a diferença de energia entre os dois níveis é:

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = \gamma\hbar B_o \tag{2.12}$$

A figura (2.1) mostra a separação dos níveis de energia quando se aplica um campo magnético[29]. Este desdobramento é denominado Efeito Zeeman.

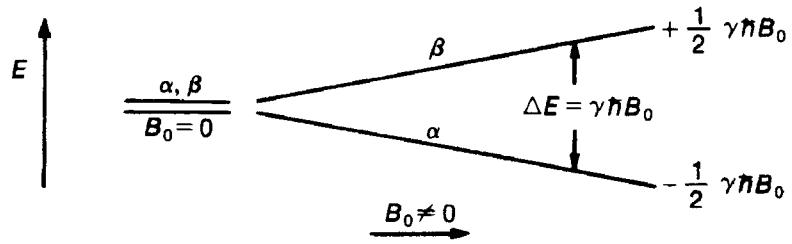

Figura 2.1 - Diagrama de energia.

Uma amostra real, contém aproximadamente 10^{23} núcleos que ocupam os níveis de energia do sistema, esta ocupação é descrita pela distribuição de Boltzman.

$$P_m \approx \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \tag{2.13}$$

onde P_m é a população do nível m e K é a constante de Boltzman.

No caso de um sistema com dois níveis de energia como o hidrogênio ^1H com spin $\pm 1/2$, γ = 42,394 MHz/T à temperatura ambiente (T = 300K) submetido à um campo de 1T., observa-se a presença de duas populações a qual pode ser denominada

por N_α a população do nível de menor energia e N_β do nível de maior energia, portanto a razão N_α/N_β será:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{\exp\left(\frac{-E_\alpha}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{-E_\beta}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{2.14}$$

O cálculo desta razão é igual à 1,0000011. Isto mostra uma diferença muito pequena entre as populações dos dois níveis. Esta pequena diferença produzirá uma magnetização resultante M_o que será responsável pelo sinal de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), figura(2.2).

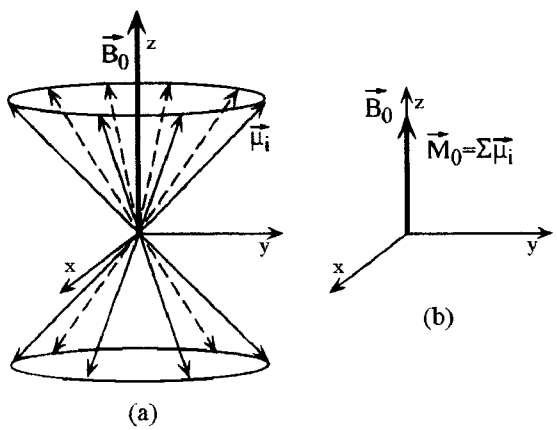

Figura 2.2 - Magnetização resultante da diferença de população.

2.2 - Precessão da Magnetização

Quando um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ está na presença de um campo magnético uniforme $\vec{B}$, este sofre a ação de um torque dado por:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{2.15}$$

Como o núcleo possui momento angular, irá se comportar como um pequeno giroscópio, realizando um movimento de precessão ao redor do eixo do campo magnético.

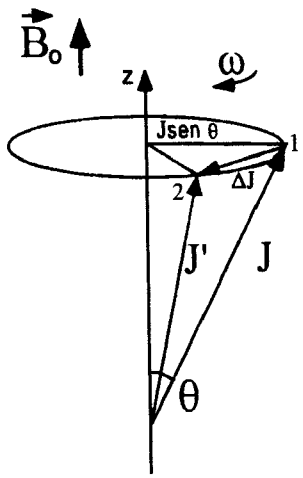

Figura 2.3 - Precessão da magnetização.

Num pequeno intervalo de tempo Δt, o núcleo vai da posição 1, onde seu momento angular é $\vec{J}$ e vai para a posição 2, onde seu momento angular é $\vec{J}'$, com mesma velocidade angular ω, formando com o eixo do campo um ângulo θ constante como mostra a figura (2.3)[26].

Desta forma tem-se uma diferença no momento angular, que pode ser calculada.

$$\Delta\vec{J} = \vec{J} - \vec{J}' = J\omega\,\Delta t(\mathrm{sen}\,\theta) \tag{2.16}$$

Derivando no tempo tem-se:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = J\omega\,(\mathrm{sen}\,\theta) \tag{2.17}$$

Também sabe-se que a variação do momento angular é causada pelo torque, devido à interação do momento magnético com o campo magnético.

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{2.18}$$

Substituindo a equação (2.1) na equação acima, tem-se:

$$\frac{1}{\gamma}\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \tag{2.19}$$

Esta equação descreve o comportamento do momento magnético na presença do campo externo B_o

Assim a partir das equações (2.1), (2.17) e (2.18), chega-se á:

$$\omega_o = \frac{\mu B_o}{J} = \gamma B_o \tag{2.20}$$

onde ω_o é a freqüência de precessão angular denominada freqüência de Larmor.

2.3 - Condição de Bohr

As transições entre níveis sucessivos nos levam à condição de Bohr para a diferença de energia[29].

$$\Delta E = h\nu \tag{2.21}$$

Substituindo o valor da diferença de energia da equação(2.12) na equação acima, tem-se:

$$\gamma \hbar B_o = h\nu \tag{2.22}$$

Obtém-se então:

$$\nu = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \tag{2.23}$$

Nesta equação verifica-se uma relação entre o campo magnético externo B_o e a freqüência das radiações eletromagnéticas capaz de estimular as transições entre os níveis de energia referente à um núcleo com fator giromagnético γ.

Supondo um campo que varie de 1,5 à 12T e os valores de γ de 10^7 à 10^8 rad/Ts, os valores de ν estarão na ordem de dezenas ou centenas de megahertz, o qual está na região das radio-freqüências.

Para estimular estas transições utiliza-se um campo magnético oscilante B_1, na faixa de radio-freqüência ν, que fornecerá ao sistema um estado de não equilíbrio.

2.4 - Pulsos de radio-freqüência - RF

Quando uma corrente contínua atravessa um solenóide, observa-se a presença de um campo magnético gerado no interior da bobina, como mostra a figura (2.4).

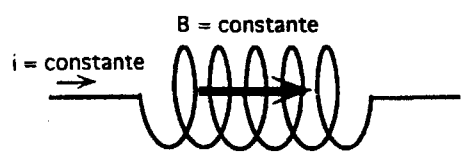

Figura 2.4 - Corrente contínua que atravessa a bobina.

Agora ao introduzir na bobina uma corrente alternada,

$$I = I_o \cos(\omega t) \tag{2.24}$$

observa-se no interior da bobina um campo magnético oscilante $B_1=B_o\cos(\omega t)$, mostrado na figura (2.5).

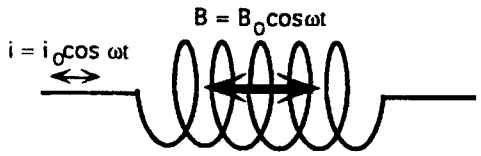

Figura 2.5 - Corrente alternada que atravessa a bobina.

Este campo magnético oscilante $\vec{B}_1$ é linearmente polarizado, que pode ser considerado pela superposição de duas rotações em sentidos opostos, ou seja, pode ser decomposto em duas componentes circularmente polarizada como mostra a figura (2.6).

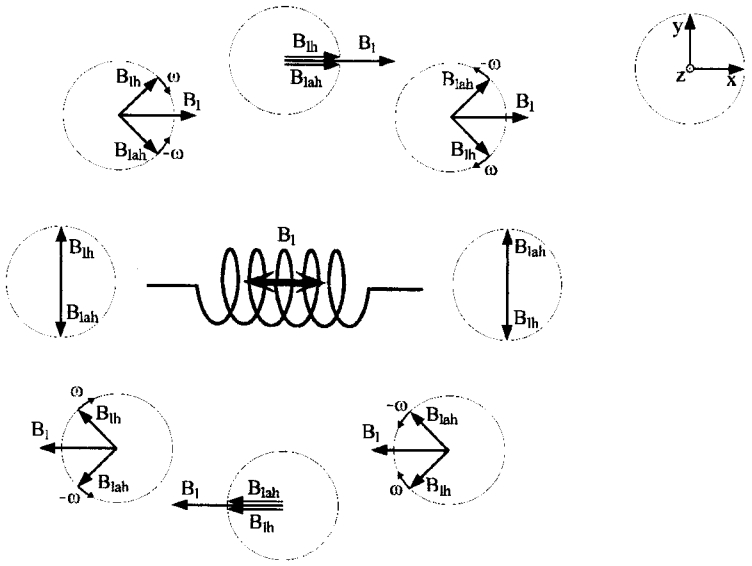

Figura 2.6 - Componentes (B_{1h} e B_{1ah}) circularmente polarizadas do campo magnético oscilante B_1, onde B_{1h} tem velocidade angular ω e B_{1ah} tem velocidade angular $-\omega$. B_{1h} e B_{1ah} rotacionam no plano x-y.

Nota-se aqui que as componentes circularmente polarizadas, possuem uma velocidade angular ω e $-\omega$, pois rotacionam uma em sentido contrário a outra.

A componente $\vec{B}_{1h}$ será adotada como sendo a componente que rotaciona no sentido horário com velocidade angular ω e $\vec{B}_{1ah}$ será a componente que rotaciona no sentido anti-horário com velocidade angular $-\omega$, figura (2.6).

Levando esta idéia ao sistema nuclear, de forma que $\vec{B}_1$ seja perpendicular à $\vec{B}_o$, ou seja, esteja no plano transverso x-y. Observa-se que a componente $\vec{B}_{1ah}$ está rotacionando em sentido oposto ao movimento de precessão de $\vec{\mu}$, ou seja, nunca entrará em fase com $\vec{\mu}$. A outra componente $\vec{B}_{1h}$ rotaciona no sentido do movimento de precessão de $\vec{\mu}$, satisfazendo então a condição de ressonância $\omega = \omega_o$, figura (2.7)[29].

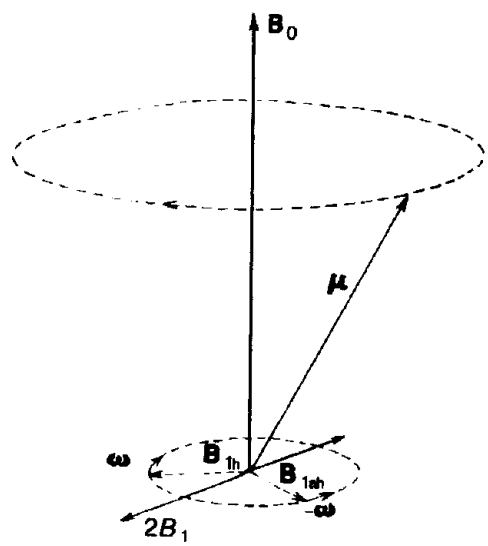

Figura 2.7 - Componentes $\vec{B}_{1h}$ e $\vec{B}_{1ah}$ no sistema nuclear.

O vetor $\vec{B}_{1h}$ com velocidade angular ω tende a alterar o ângulo entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_o$, ou seja, este irá produzir um torque sobre $\vec{\mu}$, como mostra a figura (2.8). Esta é uma pequena perturbação sobre o núcleo, pois $B_1 << B_o$.

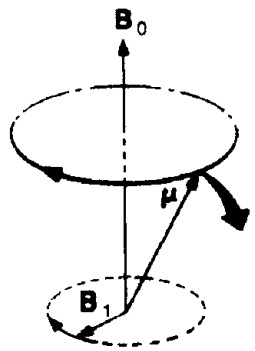

Figura 2.8 - Efeito de B_1 sobre o momento magnético.

A probabilidade de transição entre os estados de maior e menor energia depende das funções de onda Ψ_α e Ψ_β e do operador hamiltoniano $H_1(t)$ dependente do tempo correspondente à perturbação devido ao campo oscilante B_1. O hamiltoniano pode ser dado por:

$$H_1(t) = -\gamma\hbar B_1\left(I_x \mathrm{sen}(\omega t)\hat{x} - I_y \mathrm{sen}(\omega t)\hat{y}\right) \tag{2.25}$$

e deve satisfazer a regra de Ouro de Fermi[24], a qual define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia.

$$P \propto \left|\langle \Psi_\alpha | H_1(t) | \Psi_\beta \rangle\right|^2 \delta(\omega - \omega_o) \tag{2.26}$$

Para que a probabilidade de transição não se anule, aplica-se o campo magnético oscilante B_1 perpendicular ao campo magnético externo B_o, de forma que a hamiltoniana dependente do tempo deve conter as componentes transversais do operador momento de spin I_x e I_y, que podem ser expressas pelos operadores levantamento e abaixamento I_+ e I_-. Assim a integral não se anula se Ψ_α e Ψ_β diferirem de 1 no número quântico, ou seja, a regra de seleção para as transições, onde:

$$\Delta m = \pm 1 \tag{2.27}$$

Além da aplicação do campo B_1, a freqüência angular deve oscilar no plano transversal com $\omega = \omega_o$ como dito anteriormente, fornecendo assim ao sistema uma energia igual à $E = \hbar\gamma B_o$.

2.5 - Magnetização sob ação do pulso de RF

A equação de movimento para o valor esperado da magnetização total é dada por[29]:

$$\frac{d\langle\vec{M}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[H,M]\rangle = \vec{M} \times \gamma\vec{B} \tag{2.28}$$

onde $\vec{B}$ é o campo magnético resultante.

Um novo sistema referencial é agora introduzido, o qual é composto pelas coordenadas x', y' e z' onde z' coincide com o eixo z do sistema do laboratório. Este novo sistema, chamado de sistema girante de coordenadas, executa um movimento de rotação em torno do eixo z', com freqüência angular Ω, figura (2.9). Neste sistema, o campo efetivo é:

$$B_{ef} = B_o - \frac{\Omega}{\gamma} \tag{2.29}$$

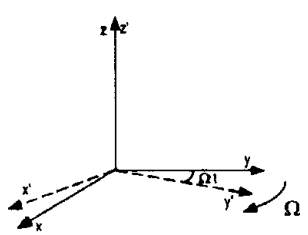

Figura 2.9 - Sistema girante de coordenadas.

Substituindo o campo magnético efetivo na equação (2.28), obtém-se:

$$\frac{d\langle\vec{M}\rangle}{dt} = \gamma\vec{M}\times\left(\vec{B}_o - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma}\right) \tag{2.30}$$

Supondo que Ω possui uma freqüência de rotação igual a freqüência de Larmor, o campo efetivo se anula, logo a magnetização permanecerá estacionária neste sistema.

Sob a ação simultânea dos campos magnéticos externo B_o e de RF B_1, de forma que B_1 rotacione com a freqüência de Larmor e alinhado ao longo da direção x' do sistema girante, o campo efetivo será dado por:

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_o - \frac{\Omega}{\gamma}\right)\hat{z}' + B_1\hat{x}' \tag{2.31}$$

Fazendo $(\Omega/\gamma) = B_o$, o campo efetivo será $\vec{B}_{ef} = B_1\hat{x}'$, o qual se encontra estacionário no sistema girante Assim a magnetização apresentará um movimento de precessão dado por:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M}\times B_1\hat{x}' \tag{2.32}$$

onde o movimento de precessão da magnetização terá uma freqüência $\omega_1 = \gamma B_1$ em torno do campo de RF, figura(2.10)

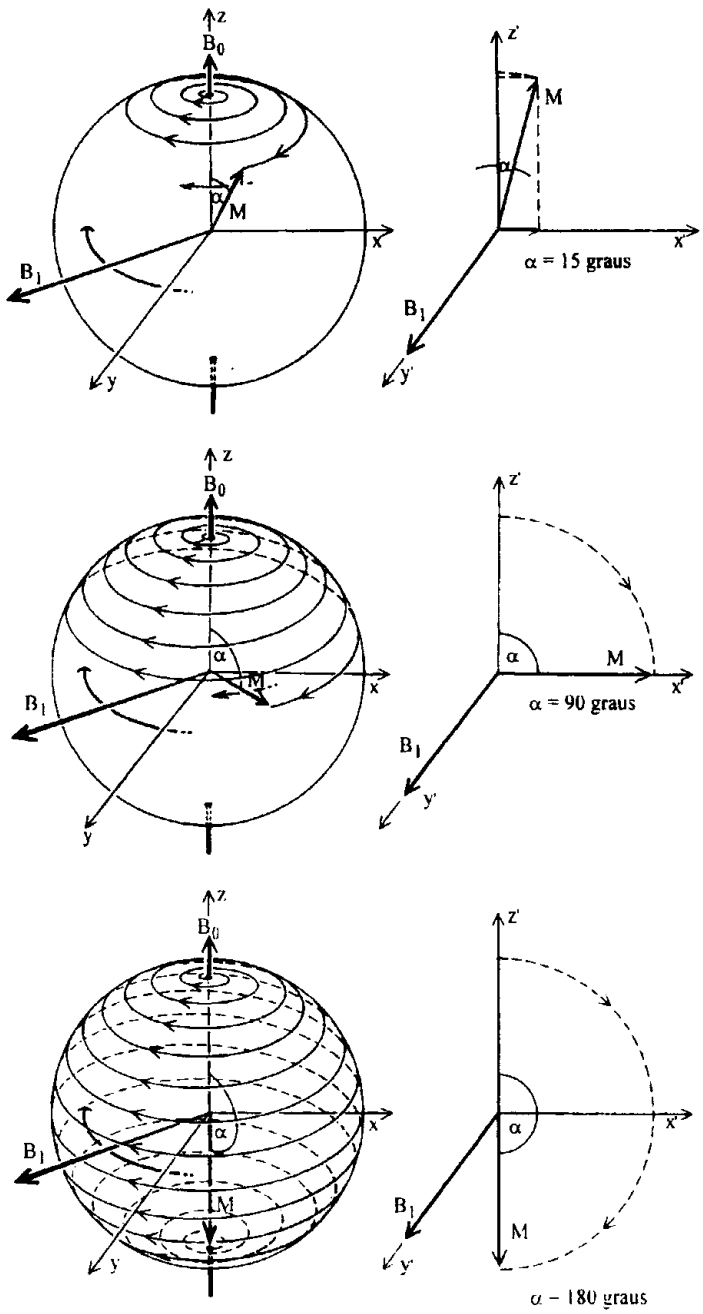

Figura 2.10 - Evolução temporal da magnetização sob ação do campo magnético externo B_o e de um campo de RF no sistema nuclear (esquerda) e no sistema girante de coordenadas (direita) para pulsos de 15°, 90° e 180°[30].

A aplicação de um campo de radio freqüência durante um intervalo de tempo é denominado pulso de RF. Dependendo da intensidade e da duração do pulso, a magnetização deslocará de um ângulo θ, o qual é dado por:

$$\vec{\theta} = \gamma \vec{B}_1 t \tag{2.33}$$

onde t é a duração do pulso.

Um pulso aplicado de forma que a magnetização se desloque de 90°, é chamado de pulso de 90° ou de π/2. A figura (2.10) mostra alguns exemplos para pulsos de 15°, 90° e 180°.

2.6 - Sinal de RMN

Num experimento de RMN, a bobina que gera os pulsos de RF, também é utilizada na detecção do sinal.

Um pulso de π/2 fará com que a magnetização precessione no plano transversal x-y, com a freqüência de Larmor. Uma tensão induzida pela magnetização será detectada na bobina de forma que a força eletro-motriz nos terminais da bobina, que varia senoidalmente em função do tempo[24], segundo a lei de Faraday será dada por:

$$V(t) = A\cos(\omega_o t) \tag{2.34}$$

onde A é uma constante diretamente proporcional ao valor da magnetização de equilíbrio do sistema de spins.

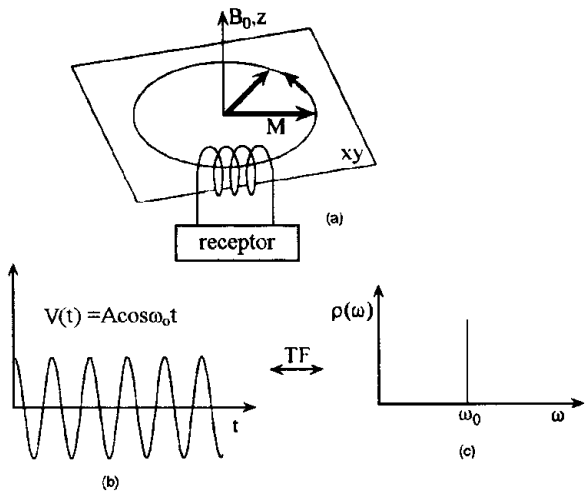

Figura 2.11 - (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) Tensão oscilatória e (c) respectiva transfomarda de Fourier.

Esta força eletro-motriz é o sinal de RMN, sendo que sua freqüência é igual a freqüência de Larmor. Neste caso se o sistema não retornar ao estado de equilibrio, o sinal se manteria infinitamente no tempo, como mostra a figura (2.11), mas o sistema tende a anular-se depois de um tempo, variando de microsegundos a vários segundos. Desta forma, a magnetização após o pulso de RF, livre de qualquer perturbação externa, induz na bobina um sinal que decai com o tempo, o qual é denominado FID (*Free Induction Decay*), figura (2.12)[31].

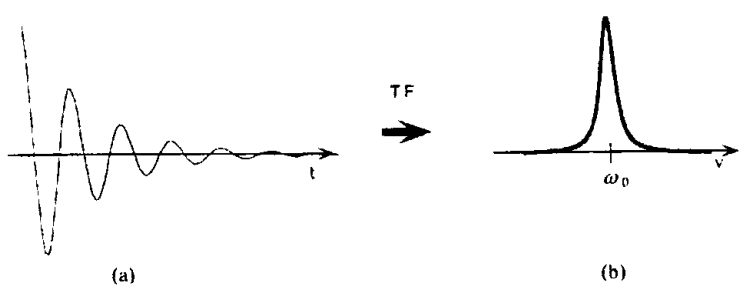

Figura 2.12 - O FID e sua transformada de Fourier.

O espectro de RMN é representado pela transformada de Fourier (T.F.) do FID, que permite identificar as diferentes freqüências, com as suas respectivas amplitudes, as quais se combinam formando uma determinada função temporal. No caso de um sinal com uma única freqüência bem definida ω_o, constante no tempo, a sua transformada de Fourier é uma função delta em ω_o, (figura 2.11). Normalmente um FID contém várias componentes de freqüências diferentes, o que leva a sua T.F. ser diferente de uma função delta, e sim um espectro que pode apresentar várias formas, principalmente tratando-se de sólidos. Já em líquidos a T.F. normalmente é uma função lorentziana, (figura 2.12).

2.7 - Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é a interação direta entre momentos de dipólos magnéticos nuclerares[35]. O momento de dipólo magnético gera um pequeno campo magnético, que atuará na região vizinha. Os momentos de dipólos magnéticos vizinhos sentem esse campo magnético. Desta forma ao colocar os núcleos na presença de um campo magnético externo B_o, ocorrerá uma modificação do campo local visto por cada núcleo, o qual é dada por:

$$B_{local} = B_o + B_{dipolar} \tag{2.35}$$

O campo dipolar depende dos momentos de dipólos magnéticos dos núcleos μ_i, das distâncias internucleares $\vec{r}$ e dos ângulos que os vetores internucleares fazem com o campo externo B_o. Um exemplo desta interação está mostrada na figura (2.13), onde o par de núcleos ^1H e X estão separados por uma distância r_{XH} e inclinada de um ângulo θ com relação ao campo magnético externo.

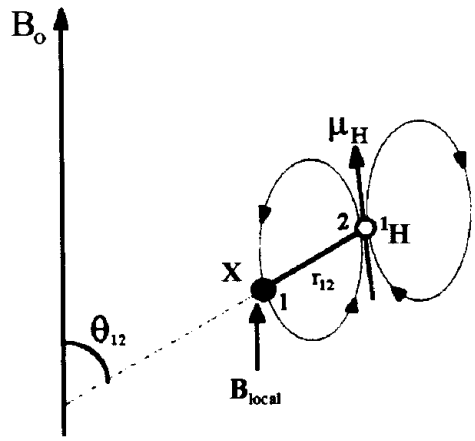

Figura 2.13 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de B_o.

O campo local sentido pelo núcleo X é:

$$B_X = B_o \pm \frac{\mu_H}{r_{XH}^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{2.36}$$

onde o sinal ± depende da situação de spin do núcleo.

Na ausência da interação dipolar, o núcleo estaria interagindo somente com o campo magnético externo, o que apresentaria um espectro com uma única linha centrada na freqüência ω_{oX}, onde $\omega_{oX} = \gamma_X B_o$. Ao considerar a interação dipolar magnética do núcleo X com o ^1H, a freqüência de ressonância será dada em termos do campo local sentido pelo núcleo:

$$\omega_o = \gamma_X B_X = \gamma_X\left(B_o \pm B_{dipolar}\right) \tag{2.37}$$

que resultará num desdobramento da linha de ressonância em duas linhas, correspondendo às duas situações de spins do ^1H, figura (2.14).

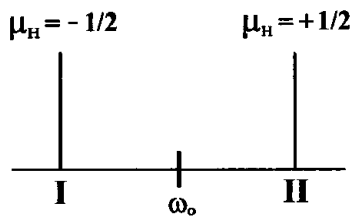

Figura 2.14 - Separação das linhas espectrais

A separação entre as linhas dependerá de μ, r e θ, o que torna possível através do espectro característico da interação dipolar, determinar a distância internuclear de uma amostra cristalina.

Para uma amostra líquida, a contribuição da interação dipolar torna-se nula, devido ao movimento rápido e aleatório dos vetores internucleares, o que resulta num espectro com uma única linha estreita e bem definida, conhecido por espectro de alta resolução.

Para uma amostra sólida o espectro apresenta uma forma alargada, característico de uma interação dipolar magnética. Analisando três valores de θ mantendo r fixo, é possível verificar a dependência das posições das linhas em função de θ:

a) Quando $\theta = 0°$, o termo $(3\cos^2\theta - 1)$, será igual à 2, o que levará a maior separação entre as linhas.

b) Quando $\theta = 90°$, o termo $(3\cos^2\theta - 1)$, será igual à -1, invertendo a posição das linhas com relação a freqüência ω_o.

c) Uma situação interessante ocorre quando θ é igual à 54°74' que anulará o termo $(3\cos^2\theta - 1)$, fazendo com que as duas linhas se sobreponham, formando um espectro semelhante de uma amostra líquida. Esta situação é a condição de ângulo

mágico, uma técnica utilizada para eliminar a contribuição da interação dipolar. A figura (2.15) ilustra estes três casos.

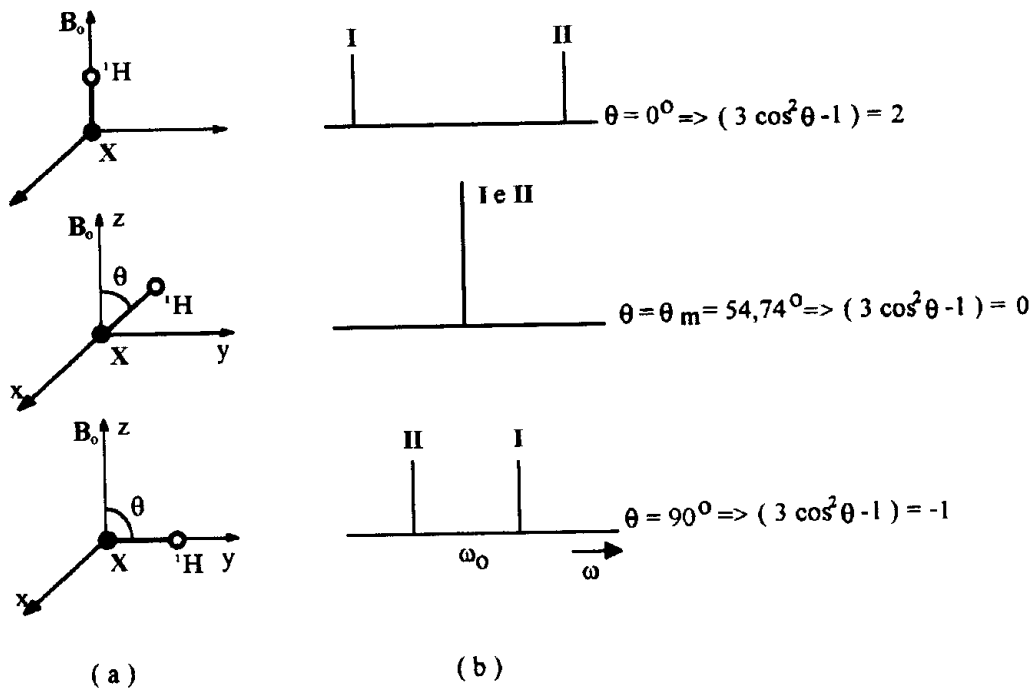

Figura 2.15 - (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear.

Uma amostra policristalina, terá todas as possíveis orientações de θ, o que resultará numa distribuição contínua das linhas no intervalo de freqüência dado por θ=[0°, 90°]. A contribuição do número de par de núcleos que leva a uma determinada freqüência é diferente para cada ângulo θ. Fica mais simples entender, considerando uma esfera de raio r, tendo ao centro um núcleo X, e em toda a sua superfície coloca-se núcleos ^1H. Estabelecendo o eixo-z como referência, identifica-se a presença de dois núcleos de ^1H no eixo-z. No plano perpendicular a esse eixo, encontra-se um número maior de ^1H, o que significa uma contribuição maior do campo dipolar quando θ = 90° e

uma menor contribuição quando $\theta = 0°$. A forma espectral esta mostrada na figura (2.16).

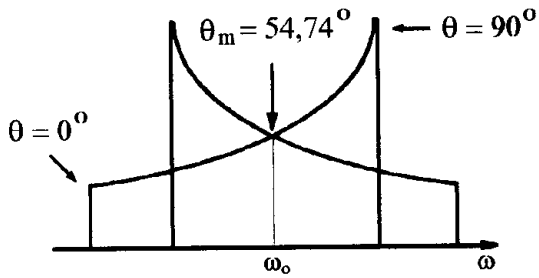

Figura 2.16 - Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina.

Capítulo 3 - Relaxação Nuclear

3.1 - Tempos de Relaxação

Na presença do campo B_1, ou seja, após um pulso de RF, a magnetização do sistema se encontra numa situação de não equilíbrio onde a componente da magnetização longitudinal M_z difere de M_o tanto em direção como em grandeza[29]. Os fenômenos de relaxação tendem então restaurar a magnetização a situação de equilíbrio, fazendo a componente M_z igual à M_o e as componentes transversais M_x e M_y iguais à zero. A partir destas considerações, tem-se:

$$\frac{dM_z}{dt} = -k_1(M_z - M_o) = -\frac{(M_z - M_o)}{T_1} \tag{3.1}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -k_2 M_y = -\frac{M_y}{T_2} \tag{3.2}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -k_2 M_x = -\frac{M_x}{T_2} \tag{3.3}$$

A componente M_z só atinge o valor de equilíbrio quando $M = M_o$, já as componentes M_x e M_y podem atingir antes os respectivos valores de equilíbrio ($M_x = M_y = 0$). Assim, $k_1 \leq k_2$, ou seja, $T_1 \geq T_2$ (figura 3.1).

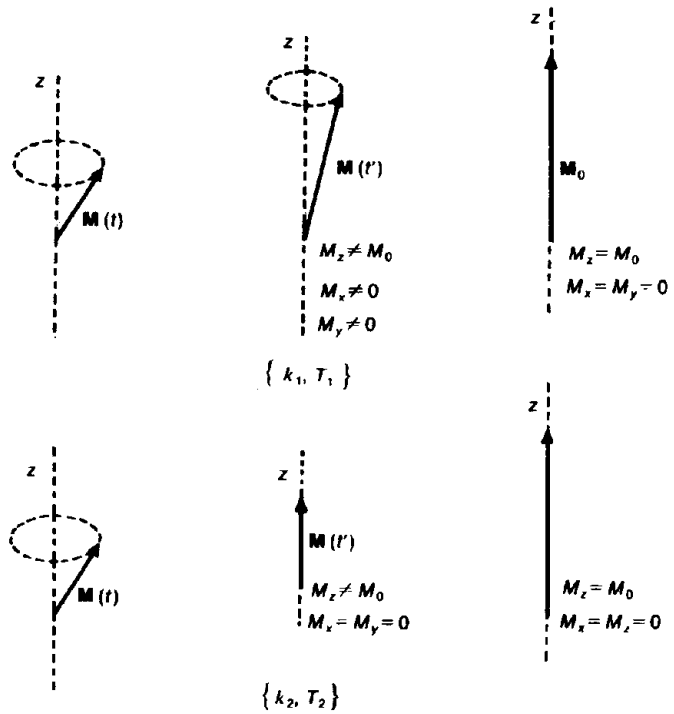

Figura 3.1 - Evolução da magnetização M para o equilíbrio de duas maneiras diferentes.

O tempo T_1 que está relacionado com a componente M_z da magnetização, recebe o nome de tempo de relaxação longitudinal, e T_2 o qual está relacionado com M_x e M_y, recebe o nome de tempo de relaxação transversal.

A recuperação total de M_z está relacionado com a relaxação de spins nucleares excitados por B_1, a qual é acompanhada pela transferência de energia do sistema de spins para a rede. Desta forma T_1 também recebe o nome de tempo de relaxação spin-rede.

Esta relaxação não é um fenômeno de emissão espontânea, mas sim resultado de campos magnéticos flutuantes, com determinada freqüência devido aos movimentos moleculares aleatórios presentes na amostra.

A relaxação transversal do sistema irá ocorrer quando as componentes M_x e M_y se anularem. Para isto basta que o excesso de spins responsável por M passe a ter uma distribuição aleatória no cone de precessão, como está ilustrado na figura (3.2)

Esta perda de coerência, é em muitos casos o resultado de interações diretas entre os spins de núcleos diferentes, com transições simultâneas em sentidos opostos. Assim, T_2 recebe o nome de tempo de relaxação spin-spin.

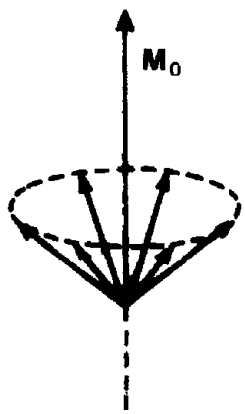

Figura 3.2 - Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsáveis pela magnetização.

A recuperação da magnetização após um pulso de $\pi/2$, pode ser observada na figura (3.3) a qual é governada pelas equações abaixo:

$$M_z(t) = M_0\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right] \tag{3.4}$$

$$M_y(t) = M(0)\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{3.5}$$

$$M_x(t) = M(0)\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{3.6}$$

Um pulso de $\pi/2$ anula a componente M_z, pois iguala os estados α e β, criando uma coerência de fase entre os momentos magnéticos individuais, produzindo uma magnetização M no plano transversal xy.

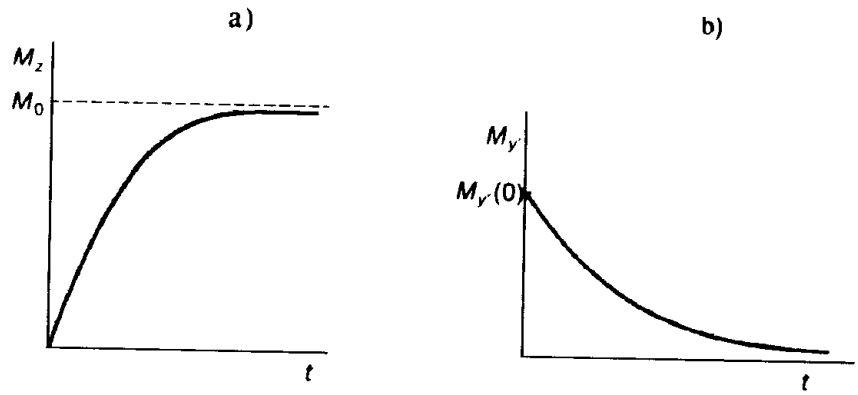

Figura 3.3 - Variação temporal das componentes (a) M_z e (b) M_y após um pulso de 90°.

3.2 - Densidade Espectral

Como descrito anteriormente, o mecanismo de relaxação é constituído pelo movimento relativo dos átomos que provocam uma modulação nos campos locais devido a interação entre os núcleos, produzindo as flutuações de campo magnético e consequentemente a relaxação nuclear. Em geral os movimentos termicamente ativados originam campos que flutuam aleatoriamente, cujas componentes de frequência são semelhantes a um espectro de ruído, figura (3.4).

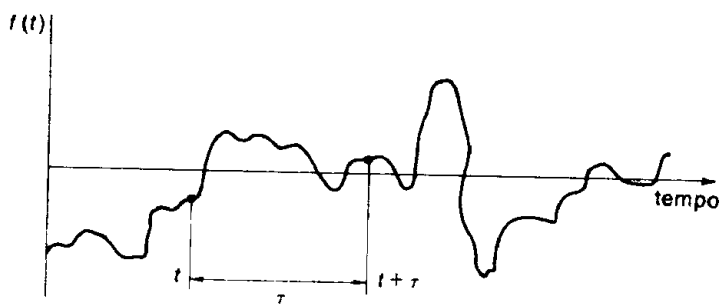

Figura 3.4 - Função aleatória f(t) que flutua muitas vezes num intervalo de tempo t.

Analisando este espectro de ruído em suas componentes de Fourier, obtém-se uma função densidade espectral $J(\omega)$. Em sólidos ou em líquidos muito viscosos, os movimentos moleculares são relativamente lentos de forma que as componentes em ω_o serão fracas e o espectro de freqüências se assemelhará a curva (a) da figura (3.5). Em líquidos de baixa viscosidade, o espectro de freqüências de movimentos pode ser muito largo de forma que nenhuma componente, em particular a ω_o, poderá ter uma grande amplitude, curva (c). Num estado intermediário, no caso de um líquido moderadamente viscoso, a componente em ω_o será um máximo e a relaxação térmica dos spins poderá ocorrer com ótima eficiência, curva (b).

Bloembergem, Purcel e Pound estabeleceram em 1948 um modelo de relaxação para líquidos viscosos, conhecido como o modelo BPP, onde assumem que o movimento dos átomos são isotrópicos e consideram um único processo de difusão caracterizado por um único tempo de correlação[33]. Este tempo de correlação pode ser interpretado como o tempo médio entre os saltos atômicos ou, também como o tempo médio entre as colisões moleculares para uma molécula num dado estado de movimento. Desta forma as flutuações de campo são caracterizadas por uma função de correlação $G(\tau)$, onde uma função aleatória f(t), flutua num dado intervalo de tempo em torno de um valor médio nulo, figura (3.4). Assim a média estatística em relação a t será,

$$G(\tau) = \langle f(t+\tau)f(t)\rangle \tag{3.7}$$

o que significa uma média sobre todos os spins numa região microscópica do espaço. A função f(t) pode estar relacionada com o movimento browniano da molécula de água. Embora $f(t+\tau)f(t)$ difira para cada molécula e para cada valor de t, em média o valor de $G(\tau)$ é o mesmo para todas as moléculas e independente do tempo. Esta função de correlação é considerada uma função memória, pois mede durante quanto tempo uma

dada propriedade de um sistema persiste até ser anulada pelo movimento microscópico das moléculas do sistema. Esta função tem valor elevado para tempos curtos e decai para zero a medida que τ aumenta.

O modelo BPP assume que esta função de correlação decai exponencialmente, isto é, se τ for o tempo de correlação para o movimento molecular, então:

$$G(\tau) = G(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \tag{3.8}$$

Definindo então a densidade espectral $J(\omega)$ como a transformada de Fourier de $G(\tau)$, dada por:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)\, e^{i\omega\tau} d\tau \tag{3.9}$$

O significado físico desta função pode ser compreendido, considerando um par de spins inicialmente bem afastados um do outro. Ao aproximá-los até uma distância internuclear, aparecerá uma energia de interação que será constante para uma dada configuração. Supondo que esta energia seja dependente do tempo por causa do movimento de spins, ela estará distribuída em freqüência e no tempo. A dependência com a freqüência da potência é justamente $J(\omega)$. De fato $G(\tau)$ é uma função no domínio do tempo correspondente à $J(\omega)$ no domínio da freqüência[29,34].

A função de correlação exponencial do modelo BPP produz uma função densidade espectral lorentziana:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \tag{3.10}$$

Esta função densidade espectral lorentziana tem um valor máximo em $\omega = 0$ com valor igual à $2\tau_c$. Se $\omega_0\tau_c << 1$, $J(\omega)$ é uma constante igual à $2\tau_c$. Esta região corresponde

às condições de estreitamento extremo, onde define-se uma freqüência $\omega^* = \tau_c^{-1}$, acima da qual J(ω) é aproximadamente nula e abaixo J(ω) é constante. A figura (3.5) considera a dependência da freqüência de J(ω) para τ_c curtos ($\omega_o\tau_c << 1$) e longos ($\omega_o\tau_c >> 1$). Observa-se que a curva cai bruscamente em $\omega_o\tau_c = 1$. A área sob as curvas, representa a energia de interação a qual é modulada pelo movimento, é constante, dada por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)d\omega = \frac{\pi}{2} \tag{3.11}$$

Isto significa que a variação de τ_c não altera o potencial total dos movimentos moleculares, apenas variando a sua distribuição no intervalo de freqüências ($0 - \tau_c^{-1}$ Hz) Nos casos de τ_c ser curto ou longo as componentes de Fourier à freqüência ω_o serão pequenas e T_1 será longo. Na zona intermediária onde $\omega_o\tau_c = 1$, J(ω) é máximo, logo T_1 será mínimo.

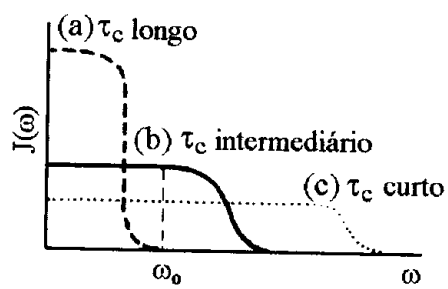

Figura 3.5 - Densidade Espectral em função da freqüência.

3.3 - Relaxação Dipolo-Dipolo

A expressão para a energia magnética entre dois núcleos A e X cujos momentos de dipolos magnéticos são $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, é dada por[29]:

$$E = \frac{\mu_o}{4\pi}\left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3\frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}\right] \tag{3.12}$$

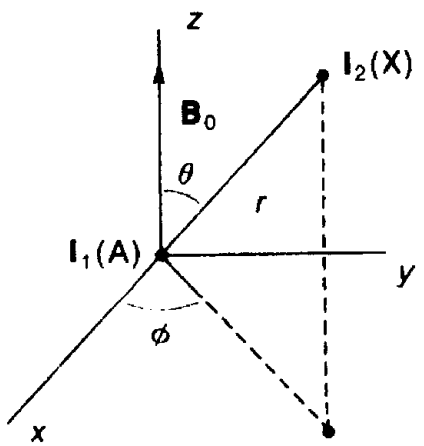

Figura 3.6 - Interação dipolar entre μ_1 e μ_2. (Definição geométrica).

A expressão quântica para a interação dipolar é obtida utilizando $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$.

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3}\left[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3\frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^2}\right] \tag{3.13}$$

Expandindo os produtos escalares e passando para coordenadas polares como mostra a figura (3.6), obtém-se a seguinte equação:

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3}\left[\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}\right] \tag{3.14}$$

onde os termos de $\hat{A}$ a $\hat{F}$ são definidos pelas equações (3.15) a (3.20).

$$\hat{A} = -\,\hat{I}_{1z}\,\hat{I}_{2z}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{3.15}$$

$$\hat{B} = \frac{1}{4}\left[\hat{I}_{1+}\,\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\,\hat{I}_{2+}\right]\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{3.16}$$

$$\hat{C} = \frac{3}{2}\left[\hat{I}_{1z}\,\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1+}\,\hat{I}_{2z}\right]\mathrm{sen}\theta\cos\theta\,e^{-i\phi} \tag{3.17}$$

$$\hat{D} = -\frac{3}{2}\left[\hat{I}_{1z}\,\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\,\hat{I}_{2z}\right]\mathrm{sen}\theta\cos\theta\,e^{i\phi} \tag{3.18}$$

$$\hat{E} = -\frac{3}{4}\,\hat{I}_{1+}\,\hat{I}_{2+}\,\mathrm{sen}^2\theta\,e^{-2i\phi} \tag{3.19}$$

$$\hat{F} = -\frac{3}{4}\,\hat{I}_{1-}\,\hat{I}_{2-}\,\mathrm{sen}^2\theta\,e^{2i\phi} \tag{3.20}$$

Cada um dos termos $\hat{A}$ a $\hat{F}$ contém um fator de spin e um fator geométrico cujos efeitos podem ser discutidos separadamente.

O fator comum,

$$R = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1\,\gamma_2\,\hbar^2}{r^3} \tag{3.21}$$

recebe o nome de constante de acoplamento dipolar, que é responsável pelo grande alargamento dos espectros de RMN de sólidos.

O diagrama de níveis de energia mostra as possíveis transições relacionadas pelos termos dipolares de $\hat{A}$ a $\hat{F}$ para o caso heteronuclear, figura (3.7).

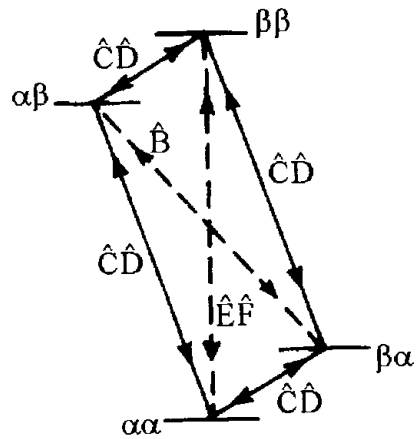

Figura 3.7 - Diagrama de níveis de energia.

Os termos $\hat{A}$ e $\hat{B}$ são aqueles que apresentam $\Delta m = 0$. O termo $\hat{A}$ mantém o sistema no mesmo estado. O termo $\hat{B}$ realiza uma troca entre os estados de spin $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ por conter os operadores I_+ e I_-. Os termos $\hat{C}$ e $\hat{D}$ são responsáveis pelas transições que envolvem $\Delta m = \pm 1$. Os termos $\hat{E}$ e $\hat{F}$ envolvem transições onde $\Delta m = \pm 2$.

No caso das interações intramoleculares, o movimento molecular vai modular os termos $\hat{B}$ a $\hat{F}$, criando então campos magnéticos locais fultuantes, os quais se conterem freqüências adequadas, resultarão na relaxação spin-rede.

Todos os seis termos contribuem para a relaxação, no entanto devido a regra de seleção, as transições induzidas pela RF se limitam às que apresentam $\Delta m = \pm 1$.

Quando os spins do núcleo X forem fortemente irradiados, a relaxação da componente M_z do núcleo A após uma perturbação é exponencial, onde a taxa de relaxação $1/T_1$ é proporcional à densidade espectral. Devido a interação dipolar aparecerão no sistema mais duas freqüências, representada pelas suas probabilidades de transições W_o, W_1 e W_2, onde os índices indicam a variação de m. Relacionando a taxa de relaxação em função da probabilidade de transição, tem-se:

$$\frac{1}{T_1} = W_o + 2W_{1A} + W_2 \tag{3.22}$$

As densidades espectrais e as transições estão mostradas na tabela (3.1).

Tabela 3.1 - Transições induzidas pelo hamiltoniano dipolar

Transição	Termo dipolar	Probabilidade de transição	Densidade Espectral
$\left.\begin{matrix}\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta \\ \alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha\end{matrix}\right\}$	$\hat{C}, \hat{D}$	W_{1A}	$J(\omega_A)$
$\left.\begin{matrix}\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta \\ \alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\end{matrix}\right\}$	$\hat{C}, \hat{D}$	W_{1X}	$J(\omega_X)$
$\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$	$\hat{B}$	W_o	$J(\omega_A - \omega_X)$
$\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\beta$	$\hat{E}, \hat{F}$	W_2	$J(\omega_A + \omega_X)$

As expressões para W_o, W_{1A} e W_2 são:

$$W_o = \frac{1}{20}(2\pi R)^2 \; J(\omega_X - \omega_A) \tag{3.23}$$

$$W_{1A} = \frac{3}{40}(2\pi R)^2 \; J(\omega_A) \tag{3.24}$$

$$W_2 = \frac{3}{20}(2\pi R)^2 \; J(\omega_X + \omega_A) \tag{3.25}$$

onde **R** é a constante de acoplamento dipolar descrita anteriormente.

Substituindo as equações (3.23) a (3.25) na equação (3.22) vem,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{20}(2\pi R)^2\left[J(\omega_X - \omega_A) + 3J(\omega_A) + 6J(\omega_X + \omega_A)\right] \tag{3.26}$$

No caso da interação homonuclear (A=X), vem,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{20}(2\pi R)^2\left[J(\omega_o) + 4J(\omega_o)\right] \tag{3.27}$$

Substituindo a equação (3.10) na equação (3.27), tem-se:

$$\frac{1}{T_1} = C\left[\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_c^2} + \frac{4\,\tau_c}{1+4\,\omega_o^2\tau_c^2}\right] \tag{3.28}$$

onde $C \approx \gamma^4\hbar^2\, I(I+1)/\langle r^6\rangle$ e a taxa de saltos $1/\tau_c$ é dada pela relação de Arrhenius,

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_o}\, e^{-E_a/kT} \tag{3.29}$$

onde τ_o é o pré-fator do tempo de correlação.

Da mesma forma obtêm-se a taxa de relaxação spin-spin $1/T_2$ e a taxa de relaxação no sistema rotante $1/T_{1\rho}$:

$$\frac{1}{T_2} = C\left[\frac{3\tau_c}{2} + \left(\frac{5}{2}\right)\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_c^2} + \frac{2\,\tau_c}{1+4\,\omega_o^2\tau_c^2}\right] \tag{3.30}$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = C\left[\left(\frac{3}{2}\right)\frac{\tau_c}{1+4\omega_1^2\tau_c^2} + \left(\frac{5}{2}\right)\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_c^2} + \frac{2\,\tau_c}{1+4\,\omega_o^2\tau_c^2}\right] \tag{3.31}$$

A figura (3.8) mostra o gráfico das taxas de relaxação $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ e $1/T_2$ em função da temperatura.

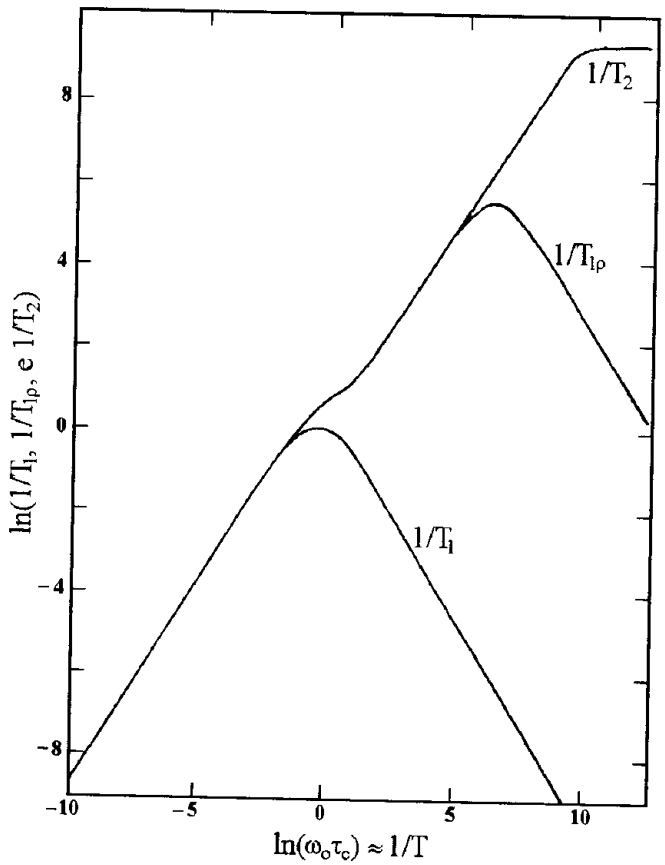

Figura 3.8 - Logarítmo das Taxas de relaxação $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ e $1/T_2$, em função do inverso da temperatura.

Em altas temperaturas onde $\omega_o\tau_c<<1$, as taxas de relaxação são iguais[35]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_2} = 5C\tau_c \tag{3.32}$$

Na região de baixas temperaturas onde $\omega_o\tau_c>>1$, $1/T_1$ têm uma dependência com a freqüência de Larmor.

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{\omega_o^2\tau_c} \tag{3.33}$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} \approx \frac{1}{\omega_1^2\tau_c} \tag{3.34}$$

Quando $\omega_o\tau_c \approx 0.6$, a taxa de relaxação $1/T_1$ possiu um valor máximo. Por outro lado $1/T_{1\rho}$ possui um pico quando $2\omega_1\tau_c \approx 1$. Isto pode ser observado na figura (3.8).

Normalmente um mecanismo de relaxação não domina a faixa inteira de temperatura. Neste caso deve-se ter várias contribuições separadas para a taxa de relaxação, que devem estar de acordo com o movimento iônico. Se por exemplo, dois mecanismos α e β, são independentes um do outro, então a taxa de relaxação spin-rede será:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\alpha}} + \frac{1}{T_{1\beta}} \tag{3.35}$$

3.4 - Relaxação para o caso de um sistema Bidimensional

Quando um sistema apresenta uma configuração bidimensional, o movimento molecular torna-se mais restrito, o que influencia na função densidade espectral através de uma correção logaritimica[36] dada por:

$$J(\omega) = A\tau_c \ln\left[1 + \frac{1}{\omega^2\tau_c^2}\right] \tag{3.35}$$

onde A é uma constante.

Analisando as equações (3.10) e (3.35) referente aos casos tridimensioal e bidimensional respectivamente, pode-se encontrar o comportamento de $J(\omega)$ em altas ($\omega_o\tau_c << 1$) e baixas temperaturas($\omega_o\tau_c >> 1$) o qual está mostrado na tabela (3.2).

Tabela 3.2 - Comportamento para as funções espectrais[31].

Densidade espectral	Altas temperaturas ($\omega\tau_c \ll 1$)	Baixas temperaturas ($\omega\tau_c \gg 1$)
$J_{tri}(\omega)$	$\tau_c \propto e^{\frac{E_a}{kT}}$	$\frac{1}{\tau_c} \propto e^{-\frac{E_a}{kT}}$
$J_{bi}(\omega)$	$\tau_c \ln\left[\frac{1}{\omega\tau_c}\right] \propto e^{\frac{E_a}{kT}}\left[\frac{E_a}{kT} + \ln(\omega\tau_o)\right]$	$\frac{1}{\tau_c} \propto e^{-\frac{E_a}{kT}}$

Em baixas temperaturas a função densidade espectral apresenta o mesmo comportamento para os dois casos, onde $J(\omega)$ independe da dimensionalidade. Em altas temperaturas a função densidade espectral, para o caso bidmensional, apresenta um comportamento diferente do caso tridimensional. Esta diferença pode ser observada na figura (3.9)

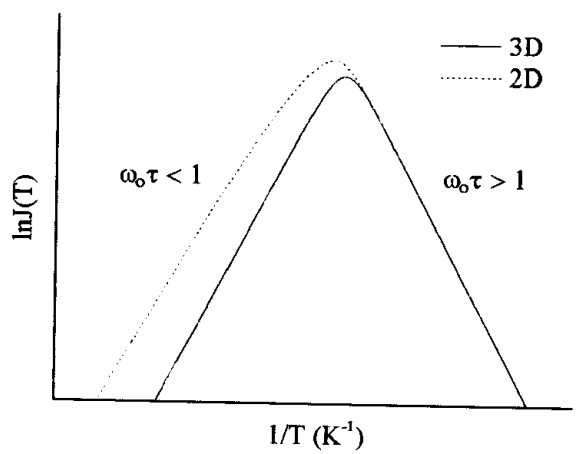

Figura 3.9 - Logarítimo natural da função densidade espectral J em função do inverso da temperatura para o caso de movimentos tridimensionais e bidimensionais.

Das equações (3.28) e (3.35), a taxa de relaxação spin-rede para um sistema homonuclear pode ser dada por:

$$\frac{1}{T_1} = \tau_c C\left[\ln\left(1+\frac{1}{\omega_o^2\tau_c^2}\right) + 4\ln\left(1+\frac{1}{4\omega_o^2\tau_c^2}\right)\right] \tag{3.36}$$

onde $C \propto \gamma^4\hbar^2 I(I+1)/\langle r^6\rangle$. Esta equação é apropriada para uma dinâmica bidimensional.

3.5 - Dupleto de Pake

O Hamiltoniano para um sistema com dois spins idênticos pode ser escrito da seguinte forma[37]:

$$\hat{H} = -\gamma\hbar B_o\left(\hat{I}_{1z} - \hat{I}_{2z}\right) - \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\left(\hat{A}+\hat{B}+\hat{C}+\hat{D}+\hat{E}+\hat{F}\right) \tag{3.37}$$

Considerando o fenômeno observado num campo forte, então o primeiro termo ou o termo Zeeman da equação (3.37) é muito mais importante que o termo dipolar. Desta forma o termo dipolar será tratado como uma perturbação. Deve-se tomar apenas os termos $\hat{A}$ e $\hat{B}$.

Tomando a base $\{|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle\} \rightarrow \{|\alpha,\alpha\rangle, |\alpha,\beta\rangle, |\beta,\alpha\rangle, |\beta,\beta\rangle\}$, que forma um conjunto completo de bases ortogonais do sistema com dois spins, pode-se encontrar os autovalores da energia. A partir das suas combinações lineares têm-se os três estados tripletos e um estado singleto:

$$\text{Tripleto}\begin{cases} |1\rangle = |\alpha,\alpha\rangle \\ |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\alpha,\beta\rangle + |\beta,\alpha\rangle\right) \\ |-1\rangle = |\beta,\beta\rangle \end{cases} \qquad \begin{aligned} E_1^{(0)} &= \langle 1|\hat{H}_z|1\rangle = -\gamma\hbar B_o \\ E_0^{(0)} &= \langle 0|\hat{H}_z|0\rangle = 0 \\ E_{-1}^{(0)} &= \langle -1|\hat{H}_z|-1\rangle = +\gamma\hbar B_o \end{aligned} \tag{3.38}$$

$$\text{Singleto}\left\{|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\alpha,\beta\rangle - |\beta,\alpha\rangle\right)\right. \qquad E_0^{(0)} = \langle 0|\hat{H}_z|0\rangle = 0 \tag{3.39}$$

O estado singleto sendo acoplado ao estado tripleto pelo campo vizinho e não pela interação dipolar, pode ser completamente ignorado.

Calculando as correções em primeira ordem para os níveis de enregia, obtêm-se:

$$E_1^{(1)} = \langle 1|\hat{H}_D|1\rangle = \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.40}$$

$$E_0^{(1)} = \langle 0|\hat{H}_D|0\rangle = -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.41}$$

$$E_{-1}^{(1)} = \langle -1|\hat{H}_D|-1\rangle = \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.42}$$

As energias para os três estados são:

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = -\gamma\hbar B_o + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.43}$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.44}$$

$$E_{-1} = E_{-1}^{(0)} + E_{-1}^{(1)} = +\gamma\hbar B_o + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.45}$$

Logo verifica-se a presença de duas freqüências de ressonância ω' e ω'' dada por:

$$\hbar\omega' = E_{-1} - E_0 = \gamma\hbar B_o + \frac{3\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.46}$$

$$\hbar\omega'' = E_0 - E_1 = \gamma\hbar B_o - \frac{3\gamma^2\hbar^2}{4r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{3.47}$$

Ao fixar um valor para a freqüência (ω) e variar o campo B_o, a ressonância aparecerá nos seguintes valores de campo:

$$B_0 = \frac{\omega}{\gamma} \pm \frac{3\gamma\hbar}{4r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{3.48}$$

Assim o desdobramento espectral conhecido como "dupleto de Pake" será:

$$\Delta B_0 = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{3.49}$$

O estudo deste espectro permite determinar a orientação do vetor internuclear e o parametro estrutural **r**.

3.6 - RMN de Sólidos (Método dos Momentos)

As contribuições para a forma de linha de um espectro de RMN podem ser classificadas como homogêneas ou não homogêneas. Uma forma de linha homogênea é aquela em que não é possível identificar diferentes contribuições em partes diferentes da linha, onde todos os núcleos contribuem de forma idêntica com a sua largura natural, e mesmo que haja diferentes contribuições, estas não podem ser identificadas devido ao acoplamento forte entre elas. Estas linhas são normalmente lorentzianas e suas larguras de linhas são determinadas pelo seu tempo de vida, tal que sua meia largura na meia altura são iguais a $1/T_2 \approx 1/T_1$, devido a homogeneidade magnética ser bastante alta. Uma forma de linha não homogênea, pelo contrário, é aquela em que diferentes partes da linha podem ser identificadas pelas diferentes contribuições. É o caso dos espectros de pó, devido as interações dipolares ou quadrupolares, ou de anisotropia de desvio químico, em amostras policristalina, onde as cristalites com diferentes orientações em relação a B_o contribuem para diferentes partes da forma de linha. Neste caso a forma de linha aproxima-se de uma gaussiana e sua largura é totalmente diferente de $1/T_1$ exceto que isto deve ser igual ou maior[29].

No caso de um monocristal, o alargamento das formas de linha deve-se as múltiplas interações de cada núcleo com a sua vizinhança. O hamiltoniano dipolar para núcleos idênticos é obtido somando-se as interações de todos os pares i e j dos núcleos.

$$\hat{H}_D = \gamma^2\hbar^2 \sum_{i>j} \frac{(1-3\cos^2\theta_{ij})}{r_{ij}^3}\left[\hat{I}_{iz}\cdot\hat{I}_{jz} - \frac{1}{4}\left(\hat{I}_{i+}\cdot\hat{I}_{j-} + \hat{I}_{i-}\cdot\hat{I}_{j+}\right)\right] \tag{3.50}$$

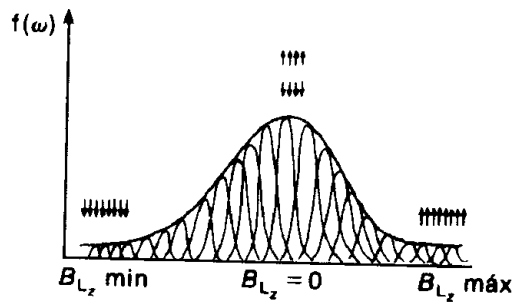

Figura 3.10 - Ilustração qualitativa da origem das linhas de RMN com alargamento homogêneo em sólidos.

A componente B_z dos campos locais terá uma distribuição contínua de valores entre um máximo e um mínimo, o que origina uma dispersão muito grande de freqüências em torno da freqüência de ressonância. A forma de linha dos múltiplos desdobramentos dipolares é em geral uma gaussiana, como mostra a figura (3.10). Normalmente as interações dipolares em sólidos originam sinais muito largos sem estrutura resolvida. Mesmo assim é possível obter as informações estruturais a partir da forma de linha pelo conhecido *método dos momentos*.

O momento de ordem i é definido por:

$$M_i = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \langle\omega\rangle)^i f(\omega) d\omega \tag{3.51}$$

onde $f(\omega)$ é a forma de linha normalizada do sinal e $\langle\omega\rangle$ define o centro da forma de linha,

$$\langle\omega\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega \tag{3.52}$$

O segundo momento para o caso de um cristal simples com múltiplas interações dipolares com núcleos idênticos de spin I será:

$$M_2(\text{homo}) = \frac{3}{4}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{n}\sum_{j,k}\left[\frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})}{r_{jk}^6}\right] \tag{3.53}$$

onde j e k se referem aos núcleos n, r_{jk} são as distâncias internucleares e θ_{jk} é o ângulo entre r_{jk} e B_o. Os outros núcleos do cristal com spin S que não estejam em ressonância, também contribuem para o segundo momento.

$$M_2(\text{hetero}) = \frac{1}{3}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\frac{1}{n}\sum_{j,f}\left[\frac{(1-3\cos^2\theta_{jf})}{r_{jf}^6}\right] \tag{3.54}$$

onde f refere-se a esses núcleos.

Para uma amostra policristalina $\left\langle(1-3\cos^2\theta)^2\right\rangle = 4/5$, logo o segundo momento será:

$$M_2 \equiv \langle\Delta\omega\rangle^2 = \frac{3}{5}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{n}\sum_{j,k}\frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\frac{1}{n}\sum_{j,f}\frac{1}{r_{jf}^6} \tag{3.55}$$

Em muitos casos, a forma de linha é uma gaussiana dada por:

$$f(\omega-\omega_o) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{-(\omega-\omega_o)/2\sigma^2} \tag{3.56}$$

onde σ^2 é a largura média quadrática, onde o segundo momento de uma forma gaussiana é σ^2.

Da função gaussiana, pode-se obter uma relação entre a largura de linha, com o segundo momento, dado por[38]:

$$\sigma^2 = M_2 = 0{,}721\left(\frac{\Delta H_{1/2}}{2}\right)^2 \tag{3.57}$$

onde $\Delta H_{1/2}$ é largura de linha da função gaussiana à meia altura.

Como ilustração segue algumas vantagens do estudo do método dos momentos[39]: (1) Pode-se determinar as distâncias interatômicas nos sólidos, como também obter uma compreensão mais clara do que ocorre dentro da estrutura da amostra. Em 1951, Richards e Smith demonstraram a presença de três prótons equivalentes num sólido hidratado com ácido, consequentemente determinaram a existência de íons H_3O^+ no composto. (2) Estudar os movimentos, onde os momentos são fortemente reduzidos quando a interação dipolar é parcialmente ou completamente modulada pela presença de movimento. A figura (3.11), mostra o gráfico do segundo momento do ^1H no sólido benzeno em função da temperatura (Andrew e Eades 1953). Abaixo de 90K tem-se a rede rígida, onde os movimentos estão completamente congelados. Entre 90K e 120K, observa-se um rápido estreitamento da forma de linha como resultado dos movimentos reorientacionais das moléculas, ou seja, a rotação do anel benzênico em torno do eixo de simetria do C_6 na estrutura do cristal. Outra redução do segundo momento, ocorre no ponto de fusão do benzeno a 287,7k correspondendo a um movimento isotrópico randônico das moléculas. A distância próton-próton, calculada do valor do segundo momento na rede rígida, é 2,495Å.

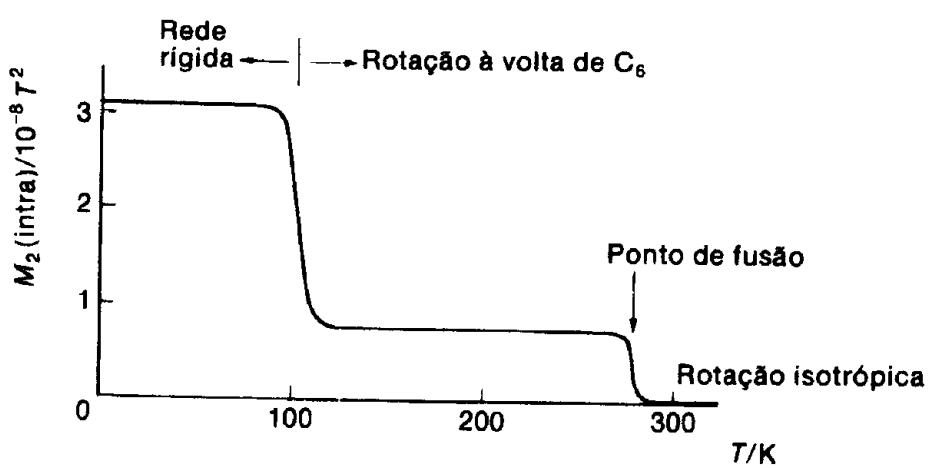

Figura 3.11 - Segundo momento da contribuição intramolecular em função da temperatura.

Utilizando o modelo BPP, pode-se encontrar uma relação com o processo de estreitamento da linha em função da temperatura.

$$\nu_c = \frac{\Delta H(T) - \Delta H_r}{\frac{\pi}{2}\tan\left[\frac{(\Delta H(T) - \Delta H_r)^2}{(\Delta H_{RL} - \Delta H_r)^2}\right]} \tag{3.58}$$

onde ΔH_{RL} é a largura de linha na rede rígida e ΔH_r é a largura de linha residual em altas temperaturas[27].

Graficando o logarítimo da freqüência de salto $\nu_c = 1/\tau_c$ em função do inverso da temperatura, obtém-se uma linha que pode ser descrita pela relação de Arrhenius.

$$\nu_c = \nu_o\, e^{-E_a/KT} \tag{3.59}$$

onde ν_o é a freqüência característica do sistema, o qual pode ser interpretado como uma freqüência vibracional da ordem de um fônom óptico (10^{12} - 10^{13} s^{-1}). Por esta análise pode-se determinar a energia de ativação necessária para que o processo de estreitamento da forma de linha ocorra, o qual está associado com as mudanças estruturais

O coeficiente de auto-difusão é[31],

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle \nu_c}{2d} = \frac{\langle r^2 \rangle}{2d\tau_c} \tag{3.60}$$

onde $\langle r \rangle$ é a distância média de saltos e "d" é um fator para a dimensionalidade do sistema (d = 2 bidmensional e d = 3 tridmensional).

Capítulo 4 - Métodos Experimentais

4.1 - Síntese e Obtenção do $HPb_2Nb_3O_{10}$

Todos os processos de síntese e obtenção do $HPb_2Nb_3O_{10}$ foram realizados pela professora Dra. Margarida Saeki.

Os processos de síntese, obtenção e medidas de condutividade do composto, serão descritos nas seções seguintes[4].

4.1.1 - Síntese do pentabutóxido de nióbio (via butóxido de amônio)

Primeiramente, dissolve-se $NbCl_5$ em benzeno na proporção ~ 30ml/g de $NbCl_5$ seguida por adição de butanol suficiente para 7ml/g. Observa-se uma efervecência devido a eliminação de ácido clorídrico e substituição parcial de cloreto por butóxidos, representada pela seguinte reação:

$$NbCl_5 + xC_4H_9OH \xrightarrow{\text{benzeno}} NbCl_{5-x}(OC_4H_9)_x + xHCl \qquad (4.1)$$

Em seguida, borbulha-se gás amônio (anidro) até não observar mais a precipitação de sal e completar a reação. A formação do pentabutóxido de nióbio pode ser representada pelas seguintes reações:

$$(5-x)NH_3 + (5-x)HOC_4H_9 \longrightarrow (5-x)NH_4(OC_4H_9) \qquad (4.2)$$

$$NbCl_{5-x}(OC_4H_9) + (5-x)NH_4(OC_4H_9) \xrightarrow{\text{benzeno}} Nb(OC_4H_9)_5 + (5-x)NH_4Cl\downarrow \qquad (4.3)$$

O cloreto de amônia (que é um precipitado) é separado da solução utilizando-se uma centrífuga à baixa temperatura (0°C) para diminuir ao máximo a solubilidade do sal.

Com isso elimina-se o máximo de cloreto possível. O benzeno é então extraído por destilação à vácuo e posteriormente a solução é diluída com butanol. O rendimento do nióbio foi determinado por gravimetria, hidrolizando-se um volume conhecido de butóxido e calcinando-se à uma temperatura de 500°C.

4.1.2 - Síntese da perovsquita $NaPb_2Nb_3O_{10}$

A perovisquita foi obtida inicialmente na forma sódica, $NaPb_2Nb_3O_{10}$, para depois realizar a troca iônica do sódio com o próton.

Dissolveu-se inicialmente acetato básico de chumbo [$Pb(C_2H_3O_2)_2 \bullet 2Pb(OH)_2$] em ácido acético.

Separadamente, o *t*-butóxido de sódio é dissolvido em butanol e adicionado à solução de pentabutóxido de nióbio. A solução é então misturada com o acetato básico de chumbo e homogeneizada.

A solução é hidrolizada e posteriormente seca e calcinada à 650°C, levando a formação do $NaPb_2Nb_3O_{10}$. Em seguida os grão obtidos são macerados até a obtenção de um pó fino.

4.1.3 - Obtenção do $HPb_2Nb_3O_{10}$

A obtenção do $HPb_2Nb_3O_{10}$, é efetuada a partir da troca iônica de Na^+ por H^+ com ácido nítrico 0,3M agitando-o por algumas horas. Em seguida é filtrado (filtro de membrana de acetato de celulose de 2μm de poro) e secado elevando-se a temperatura até 400°C para a decomposição do ácido nítrico.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

4.2 - Condutividade do $HPb_2Nb_3O_{10}$

Após o processo de troca iônica, o composto foi novamente macerado até obter uma granulação menor que 50μm. Meio grama desse pó foi prensado a 2,5 toneladas/cm^2 em forma de disco de 1cm de diâmetro, resultando numa pastilha de 2mm de espessura.

As medidas de condutividade foram realizadas pelo método das impedâncias complexas, num intervalo de freqüências de 1Hz à 1MHz com amplitude de 0,025Volts, entre as temperaturas de 15°C à 86°C. Foram utilizados eletrodos de ouro evaporados sobre a superfície da pastilha por "sputtering".

Antes de medir a condutividade, a pastilha foi colocada dentro de uma câmara de umidade controlada, submetida a umidade de 26%, 53% e 79%.

Os resultados estão mostrados na figura (1.2).

4.3 - Tratamento do $HPb_2Nb_3O_{10}$

As amostras, para as medidas de RMN, foram tratadas de vários modos de forma obter as seguintes proporções em umidade relativa:

(1) - $HPb_2Nb_3O_{10}$ - Desidratado

(2) - $HPb_2Nb_3O_{10}$ - 20%

(3) - $HPb_2Nb_3O_{10}$ - 35%

(4) - $HPb_2Nb_3O_{10}$ - 50% ou $0,3H_2O$

(5) - $HPb_2Nb_3O_{10}$ - 65%

(6) - $HPb_2Nb_3O_{10}$ - 80%

(7) - $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet 1,2H_2O$

A amostra (1) foi tratada deixando-a desidratar num forno de filamento resistivo à uma temperatura de 200°C, sob vácuo durante 24 horas. A seguir a amostra, pesando 256mg, foi selada num tubo de quartzo.

A amostra (2) foi tratada dentro de uma câmara de umidade controlada por um higrômetro marca René Graff. Esta câmara é conectada a bomba de vácuo e a um cilindro de nitrogênio, utilizados para baixar a umidade. A seguir a amostra foi deixada repousar dentro da câmara com umidade relativa de 20% por 2 horas, sendo então selada. A quantidade de amostra encapsulada foi 90,3mg. Testes realizados, informaram que a amostra entra em equilíbrio com o ambiente em aproximadamente 20 minutos.

O mesmo procedimento foi realizado com as amostras (3), (4), (5) e (6) pesando 92,3mg, 91,3mg, 91mg e 92mg respectivamente, sendo todas seladas em tubos de vidro. Uma segunda amostra (4) foi também tratada pesando 250mg selada num tubo de quartzo.

A amostra (7) foi inicialmente desidratada à 200°C sob vácuo por 24horas, sendo então pesada. Em seguida foi colocada para hidratar num cadinho dentro de um tubo de ensaio com uma pequena quantidade de água (≈ 10ml) à uma temperatura de 40°C por 48horas. A seguir a amostra pesando 254mg, foi selada num tubo de quartzo. Sua fórmula contém $1,2H_2O$.

Uma outra amostra foi tratada com água deuterada, no entanto devido ao rápido processo de troca entre deutério e hidrogênio, não foi possível manter o deutério neste composto.

4.4 - Espectrômetro de RMN

O espectrometro de RMN é constituído de um eletroímã, um gerador de RF, um divisor de potência, um modulador, um amplificador, uma sonda, um receptor, um digitalizador e um computador. Todo este sistema está mostrado no diagrama de blocos na figura (4.1).

O campo magnético estático é gerado por um eletroímã resistivo da Varian modelo V-7200 equipado com peças cônicas, com separação entre as peças polares de 50mm, capaz de gerar um campo magnético máximo de 15kGauss. Sua alimentação é feita através de uma fonte da Walker Scientific Inc.

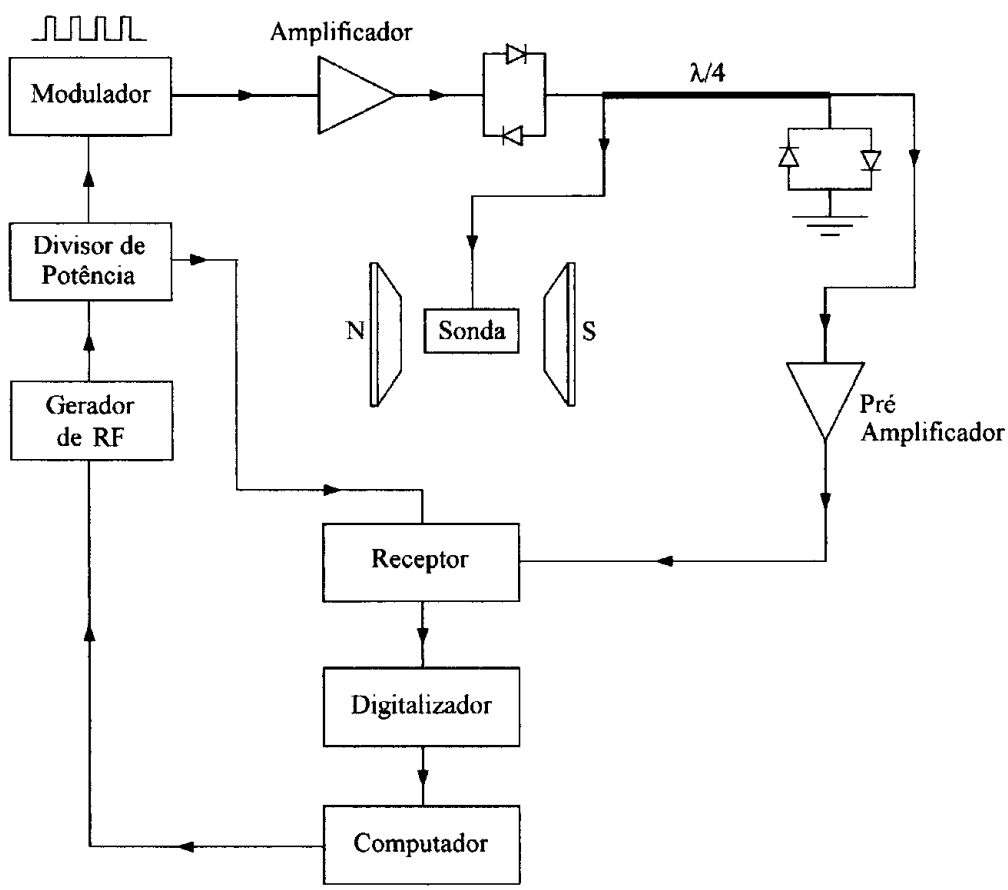

Figura 4.1 - Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN.

O sinal de RF produzido no gerador de RF, modelo PTS160 (0,1-160MHz; 0,1-1Volt) segue para um divisor de potência, que divide o sinal em dois com as mesmas características iniciais. Um dos sinais segue para o receptor (referência), e o outro para um modulador (Tecmag) onde o sinal é modulado na forma de pulsos retangulares. O sinal é amplificado pelo amplificador de RF Matec 525 (100W). Os pulsos passam por um filtro de diodos cruzados para cortar ruídos de pequena amplitude, seguindo então para a sonda onde excitam a amostra[40]. O sinal induzido (FID) retorna por um cabo de $\lambda/4$ de 50Ω. Este cabo tem a propriedade de fazer com que se a impedância em uma das pontas for nula, na outra será infinita, e se deve ao fato do cabo ser de $\lambda/4$ do comprimento de onda do sinal emitido. O sinal induzido ao passar pelo cabo de $\lambda/4$ é um pouco amplificado, seguindo então para o pré amplificador e daí para o receptor, o qual multiplicará este sinal pelo sinal de referência que vem do divisor de potência. O sinal segue agora para o digitalizador Nicolet 430 que pode realizar médias para melhorar a razão sinal/ruído. Os dados são armazenados por um microcomputador PC486DX2, para posterior análise. Todo o sistema de geração de RF e aquisição é controlado pelo microcomputador.

4.4.1 - A sonda de RMN

O aparelho responsável pela excitação e detecção do sinal da amostra é a sonda ou "probe", o qual é composto por um circuito LC. Este circuito contém dois capacitores variáveis C_1 e C_2, que operam na faixa de 0,9 à 12pF, uma bobina com indutância de $2{,}54 \times 10^{-7}$H e fator de qualidade de 249,8. Este circuito deve ser acoplado pelos capacitores C_1 e C_2 de forma obter uma impedância total de 50Ω e estar

sintonizado na freqüência de Larmor do núcleo da amostra. A figura (4.2), ilustra este circuito.

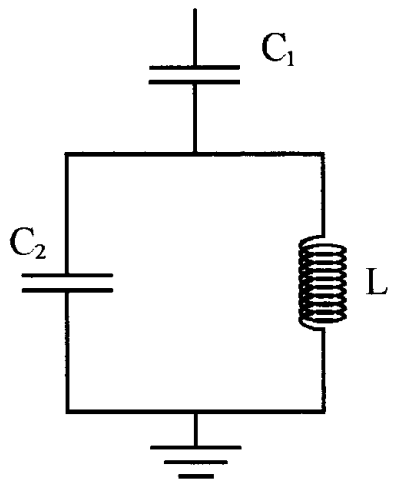

Figura 4.2 - A Sonda de RMN.

O circuito LC foi montado no aparato mostrado na figura (4.3), onde duas barras paralelas sustentam todo o sistema. Um pequeno cilindro de cobre com 17mm de diâmetro por 40mm de comprimento, guarda a bobina de RF. Todo o sistema é introduzido num cilindro de alumínio com 50mm de diâmetro por 450mm de comprimento.

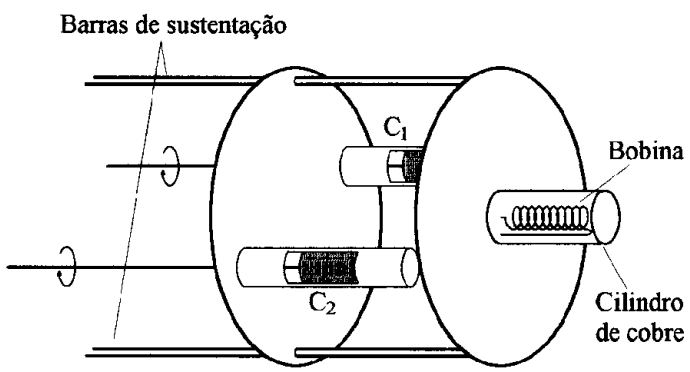

Figura 4.3 - Sistema de sustentação do probe.

Uma resistência de níquel-cromo é colocada em torno do cilindro de cobre, para medidas em temperaturas entre ambiente e 150°C. A resistência é alimentada por uma fonte estabilizada Tectrol modelo TCA (15-30A). A temperatura é controlada por um controlador de temperatura Gefran 3300 acoplado a um termopar cobre-constantan.

Um outro dispositivo acoplado ao cilindro de alumínio é responsável pelo resfriamento através de um fluxo de N_2. A figura (4.4) ilustra este dispositivo.

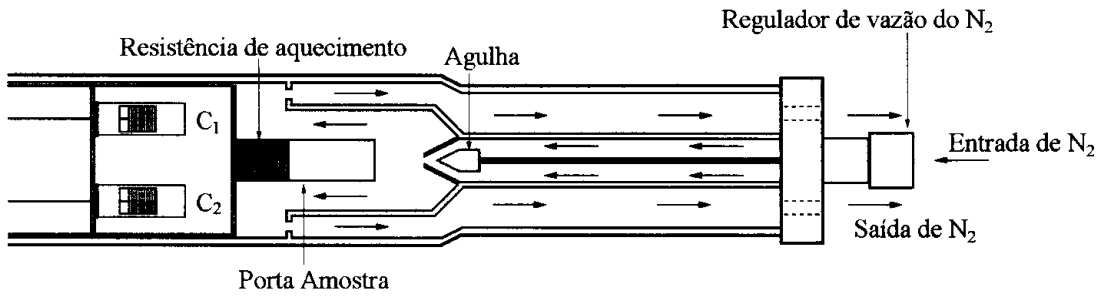

Figura 4.4 - Sistema de alta e baixa temperatura.

Uma válvula de agulha controla a vazão de N_2 de forma manter sempre constante o fluxo de N_2. A temperatura é controlada pelo mesmo controlador que produz uma tensão na resistência de aquecimento para estabilizar o sistema na temperatura desejada. Assim a temperatura pode variar de -196°C à 150°C.

4.5 - Técnicas de Medidas de RMN

Neste trabalho foram realizadas medidas da forma de linha e da taxa de relaxação spin rede $1/T_1$.

4.5.1 - Medidas da Forma de Linha

Para a medida da forma de linha, aplica-se um pulso de $\pi/2$, que roda a magnetização no plano xy ($M_x = M_y \neq 0$) e em seguida o sistema experimenta a relaxação no plano xy, devido a defasagem dos spins como está descrito no capítulo 3 na seção 3.1.

Como o sinal de RMN depende diretamente de dM_y/dt, ou seja a forma de linha depende diretamente de T_2. As equações de Bloch[29] prevêem uma forma de linha lorentziana com uma largura a meia altura dada por:

$$\Delta H_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \tag{4.4}$$

Devido a inomogeneidade (ΔB_o) do campo B_o nos vários pontos da amostra, há significativos desvios em relação a forma de linha. A contribuição não homogênea é dada por:

$$\Delta H_{1/2} = \frac{\gamma \Delta B_o}{2\pi} \tag{4.5}$$

Por analogia com a equação (4.4), defini-se um tempo de relaxação efetivo T_2^* dado por:

$$\Delta H_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \tag{4.6}$$

Mesmo que a forma de linha não seja uma lorentziana, T_2^* inclui contribuições da largura natural e da não homogeneidade do campo magnético:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_o}{2} \tag{4.7}$$

Todas as medidas da forma de linha foram realizadas na freqüência de 36MHz no intervalo de temperatura de 80K à 360K.

4.5.2 - Medidas do tempo de relaxação spin-rede T_1

Para a medida de T_1, utilizou-se o método de saturação recuperação, onde se aplica uma seqüência de 5 pulsos de $\pi/2$. O intervalo entre estes pulsos são de 4μs. Este pulso de deterioração da homogeneidade HS[29], destroi a magnetização tanto transversa como longitudinal $(M_x = M_y = M_z = 0)$, criando-se assim uma situação de saturação. Em seguida o sistema experimenta a relaxação durante um tempo τ e a magnetização M_z é observada por meio de um segundo pulso de $\pi/2$ que dura um tempo T_a, para a aquisição do sinal (FID). Esta seqüência é repetida varias vezes de τ bem pequenos onde a componente M_z é quase nula, até τ suficientes para restabelecer a magnetização de equilíbrio ($M_z = M_o$). A seqüência está ilustrada na figura (4.6) Entre uma aquisição e outra costuma-se esperar um tempo igual à $5T_1$, para certificar que o sistema relaxou completamente. A restauração da magnetização M_z em função de τ mostra um comportamento do tipo exponencial como mostra a figura (3.3). E a partir da equação (3.4) determina-se o tempo de relaxação spin-rede T_1.

$$[(90^{o}_{HS}) - \tau - 90^{o} - T_a]_n$$

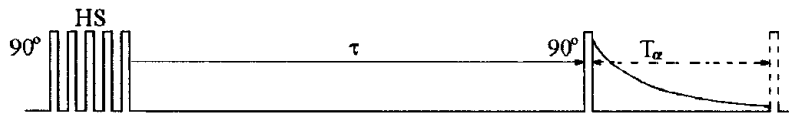

Figura 4.5 - Seqüências de pulsos do método saturação recuperação.

O estudo da taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ em função da temperatura, para o caso bidimensional está descrito na seção (3.4). Este estudo permite determinar os mecanismos de condução do sistema em estudo através da obtenção dos parâmetros energia de ativação e o pré fator do tempo de correlação.

As medidas da taxa de relaxação spin-rede foram realizadas nas freqüências de 36MHz e 45MHz num intervalo de temperatura de 180K à 340K.

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

5.1 - Forma de Linha

Neste capítulo serão mostrados os resultados de RMN do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$, bem como suas discussões.

Primeiramente foi feito um estudo da forma de linha espectral do próton ^1H, medido na freqüência de 36MHz, à temperatura ambiente (300K) das amostras tratadas em 20%, 35%, 50%, 65% e 80% de umidade relativa. As linhas espectrais estão ilustradas nas figuras (5.1-5) respectivamente.

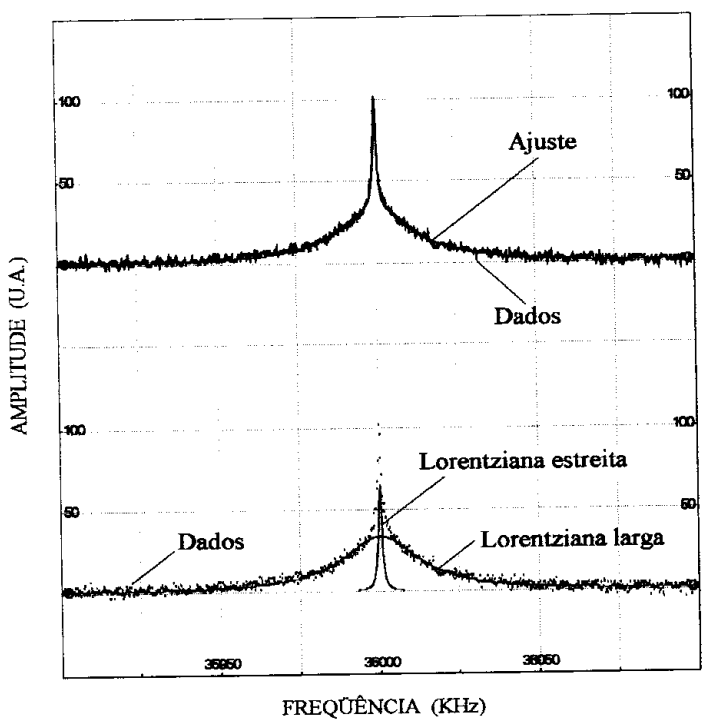

Figura 5.1 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 20% de umidade.

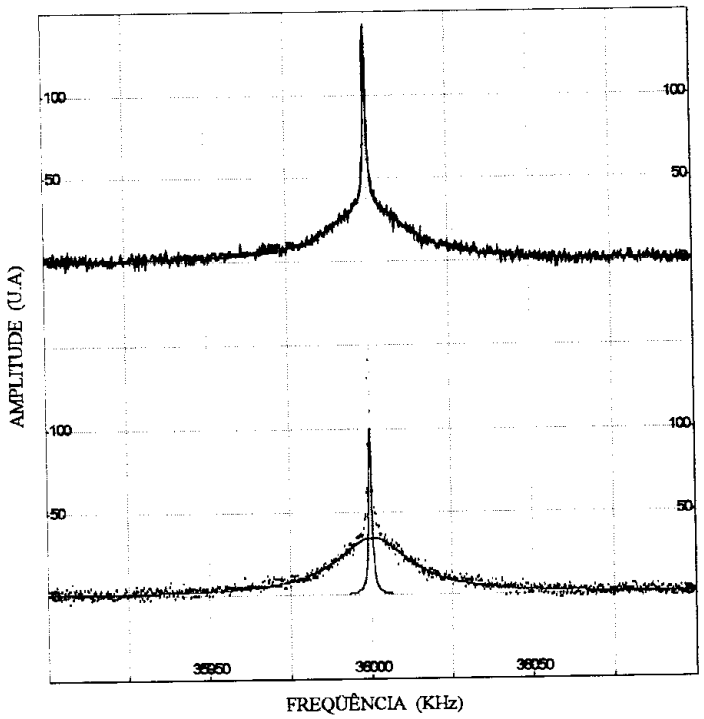

Figura 5.2 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 35% de umidade.

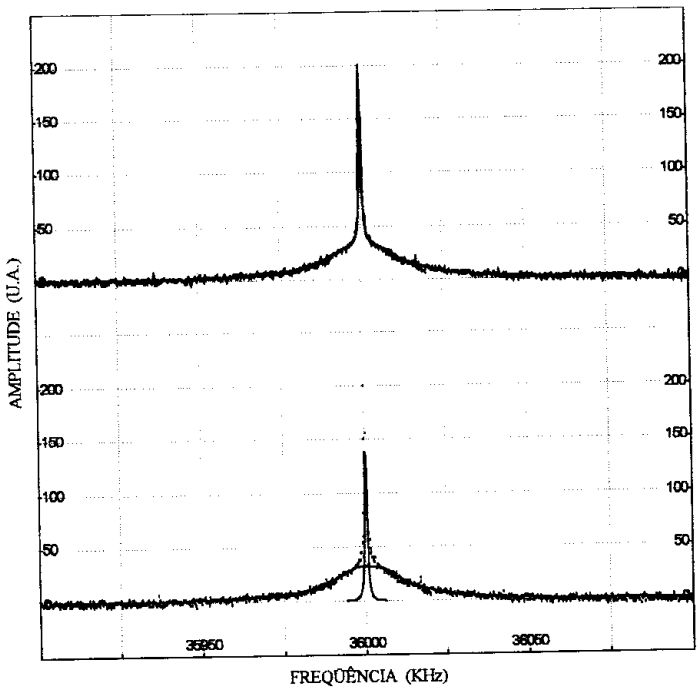

Figura 5.3 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 50% de umidade.

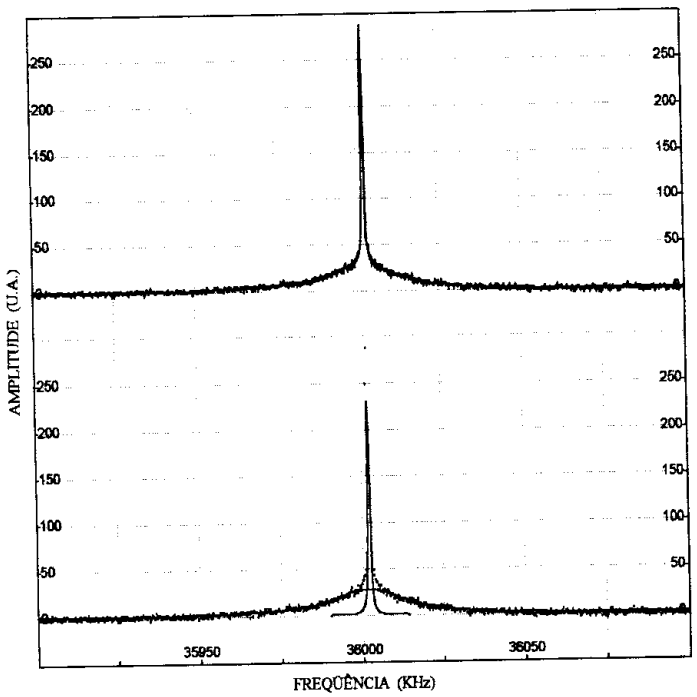

Figura 5.4 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 65% de umidade.

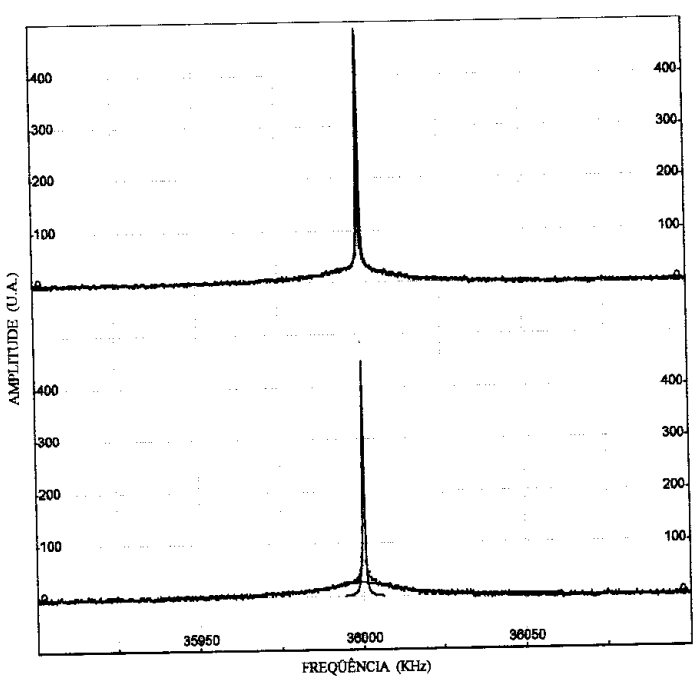

Figura 5.5 - Espectro de RMN do ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ tratado em 80% de umidade.

Observa-se a presença de uma linha estreita central sobreposta a uma linha larga central, dentro da resolução espectral do espectrômetro utilizado nestas medidas.

As espécies protônicas que têm sido observadas em compostos deste tipo, são moléculas de água e íons H_3O^+. Também podem aparecer espécies de maior nível de hidratação, como os íons $H_5O_2^+$ e $H_7O_3^+$. Em 1983, Arribart[16], identificou também a presença de prótons OH^- no composto intercalado $H_2Sb_4O_{11} \bullet nH_2O$.

A partir das formas de linha observadas no condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, questionam-se quais das possíveis espécies protônicas estão presentes e qual o mecanismo envolvido no processo de condução.

O ajuste destas linhas foram realizadas com duas funções lorentzianas sobrepostas, como mostrado nas figuras (5.1-5). A tabela (5.1), mostra os resultados da largura de linha e do cálculo das áreas das linhas com a hidratação.

Tabela 5.1 - Largura de linha e área das linhas espectrais, em temperatura ambiente, para as amostras em 20%, 35%, 50%, 65%, e 80% de umidade.

Umidade Relativa (%)	$\Delta H_{lor.\ Estreita}$ (KHz)	$\Delta H_{lor.\ larga}$ (KHz)	$A_{lor\ estreita}$ (u.a.)	$A_{lor\ larga}$ (u.a.)	Soma das áreas (u.a.)	$\frac{A_{lor.\ estreita}}{A_{lor.\ larga}}$
20	1,35	29,32	140,97	1545,2	1686,2	0,0912
35	1,00	27,95	171,44	1505,9	1677.3	0,1138
50	0,72	27,01	186,89	1423,2	1610,1	0,1313
65	0,66	27,52	279,87	1222,3	1502,2	0,2289
80	0,58	27,23	440,76	1155,3	1596,1	0,3815

Foi observado que a largura de linha da função lorentziana estreita, diminui com a hidratação, enquanto que a largura de linha larga, se mantém praticamente constante.

Este estreitamento, parece indicar um aumento na mobilidade das espécies protônicas nas camadas interlaminares. Observa-se também um aumento na área da linha estreita e uma diminuição na área da linha larga com a hidratação, com uma pequena diminuição na sua soma. Isto pode ser verificado na figura (5.6). Este resultado indica que o número de espécies protônicas, que dão origem a linha estreita, estão aumentando, enquanto que o número de espécies protônicas, que dão origem a linha larga, estão diminuindo.

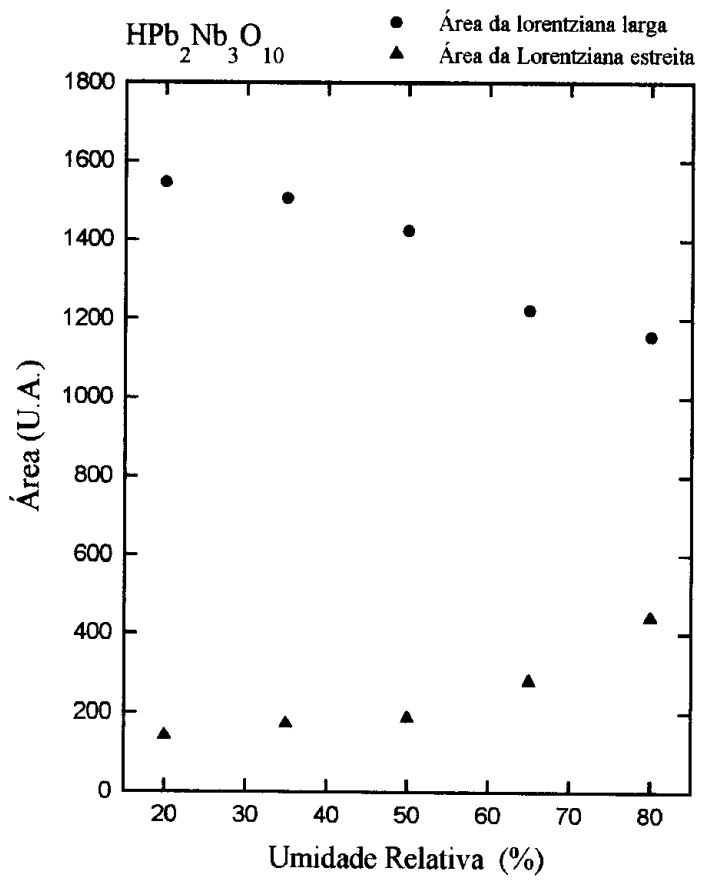

Figura 5.6 - Áreas das formas de linhas espectrais lorentziana estreita e larga, em função da umidade relativa ambiental para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$.

A partir da razão das áreas das linha estreita e larga, pode-se obter uma relação entre o número de espécies protônicas (que originam estas duas linhas), com a hidratação. Este comportamento está ilustrado na figura (5.7).

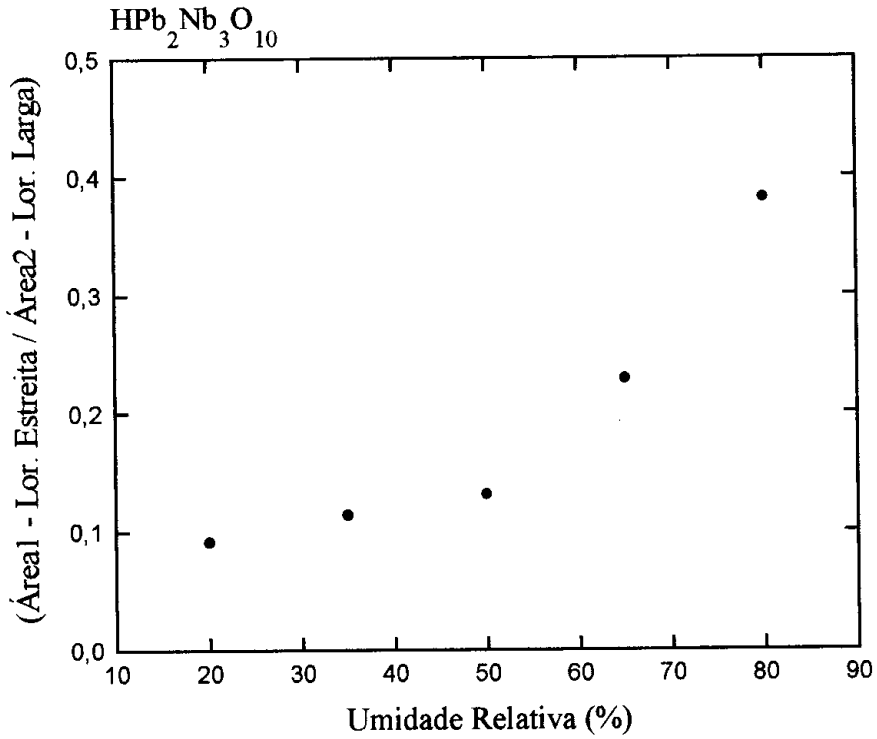

Figura 5.7 - Relação entre o número de espécies protônicas mais móveis e menos móveis, obtidos através da área das linhas lorentziana e gaussiana, em função da umidade relativa ambiental para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$.

As figuras (5.8), (5.9) e (5.10), mostram os resultados da forma de linha do próton ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ (desidratado, $0,3H_2O$ e $1,2H_2O$), na freqüência de 36MHz em função da temperatura.

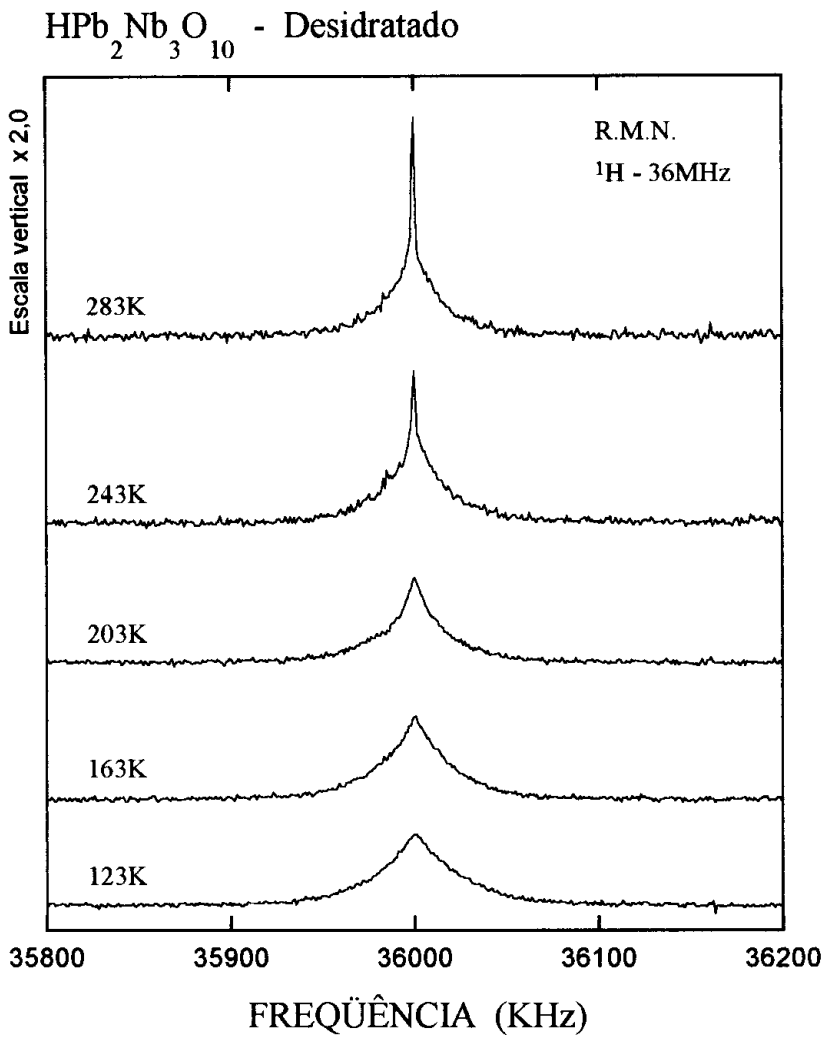

Figura 5.8 - Espectros de RMN do próton ^1H do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, em função da temperatura.

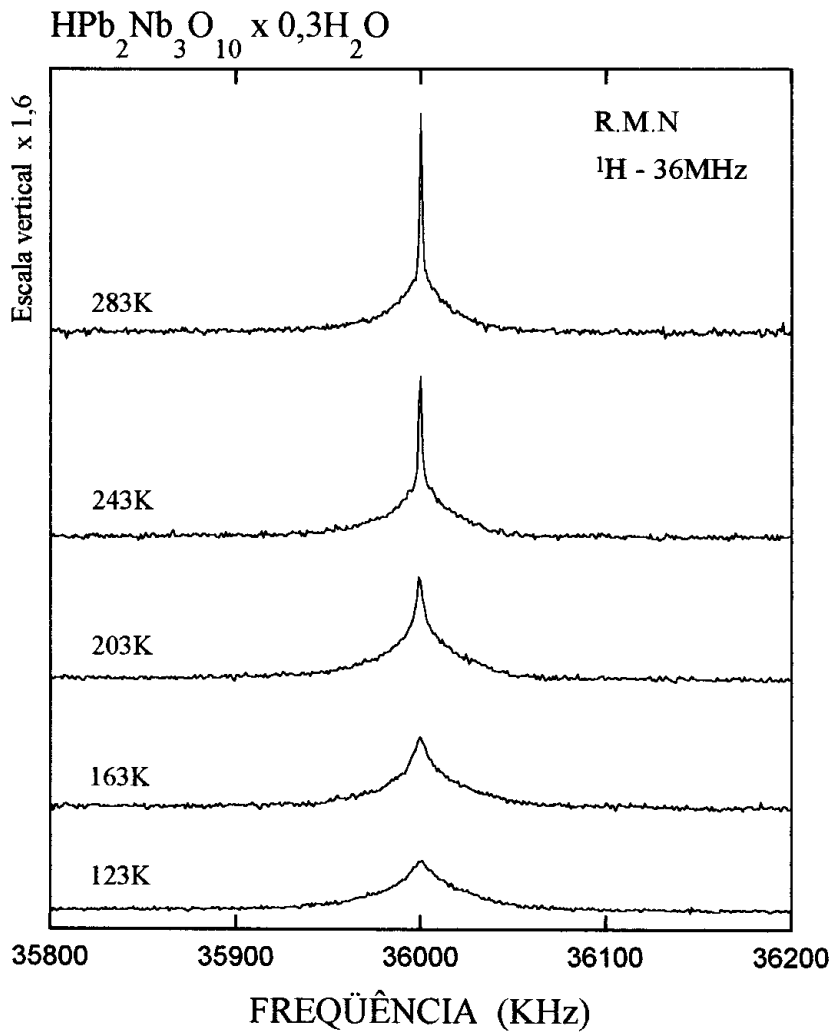

Figura 5.9 - Espectros de RMN do próton ^1H do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$, em função da temperatura.

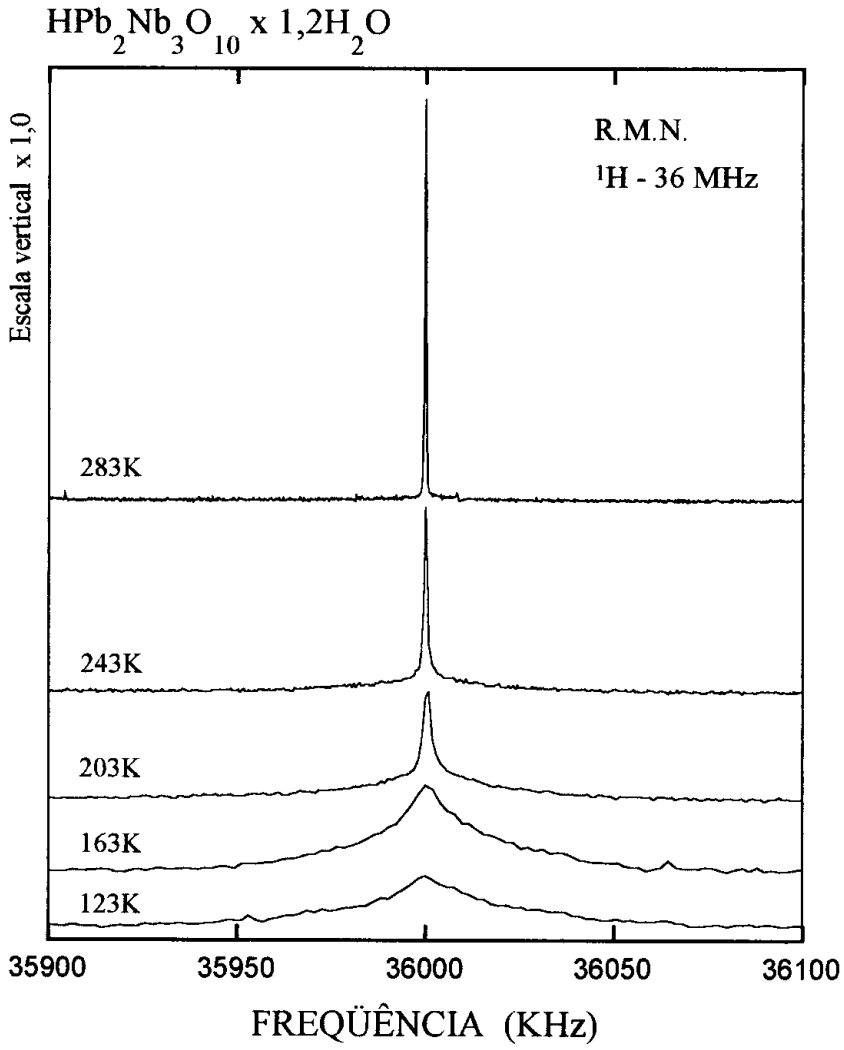

Figura 5.10 - Espectros de RMN do próton ^1H do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1,2H_2O$, em função da temperatura.

Nas regiões de baixas temperaturas (T < 125K), verifica-se a presença de uma forma de linha larga. Comparando os espectro das três amostras (desidratada, $0,3H_2O$ e $1,2H_2O$), foi observado uma grande semelhança nas formas de linhas. Este resultado parece indicar que os movimentos estão praticamente congelados nesta temperatura.

Acima de 125K, foi observado um estreitamento da linha espectral, destacando-se o aparecimento de uma linha central estreita. Na região entre 125K e 283K, a amostra desidratada apresenta um lento estreitamento do espectro com a presença de uma pequena linha central. Na amostra com $0,3H_2O$, a linha se estreita de forma mais rápida, com o surgimento de uma linha central de intensidade um pouco maior. Já a amostra com $1,2H_2O$, o estreitamento da linha espectral ocorre mais rapidamente, com o surgimento de uma linha central de grande intensidade. Observa-se nesta última amostra que a linha larga desaparece completamente na temperatura de 283K, ficando somente uma linha estreita de grande intensidade. A intensidade das linhas espectrais das três amostras, bem como sua forma nas temperaturas de 123K e 283K, pode ser observada na figura (5.11) utilizando uma mesma escala.

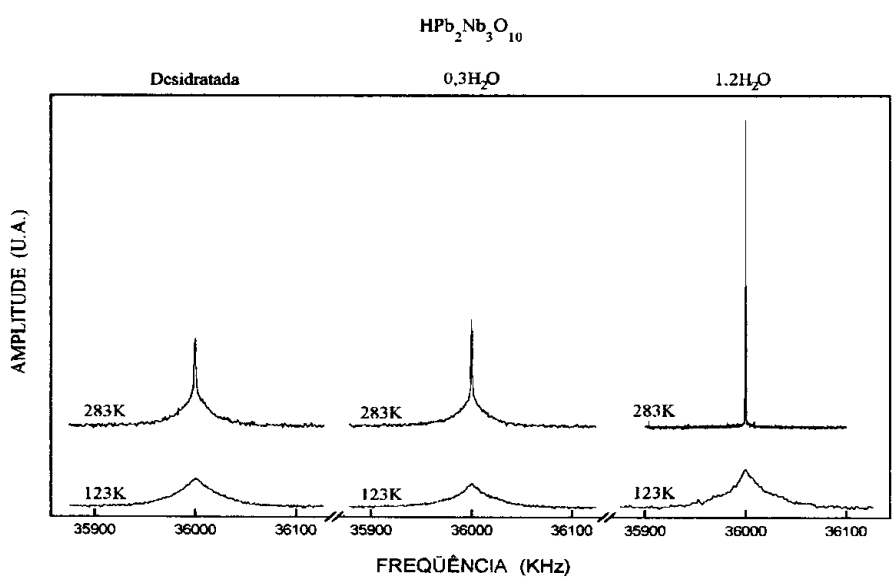

Figura 5.11 - Espectros de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10}$, das amostras desidratada, com $0,3H_2O$ e com $1,2H_2O$, para as temperaturas de 123K e 283K.

Um exemplo destes tipos de espectros, foi obtido por Mangamma[20] para o $HLa_2NbTi_3O_{10} \bullet 1,5H_2O$, ilustrado na figura (5.12). Nestes espectros, na temperatura de 220K, foi observado que a forma de linha é muito semelhante com a forma de linha obtida para as amostras deste estudo. A evolução com a temperatura destes espectros será discutida mais adiante.

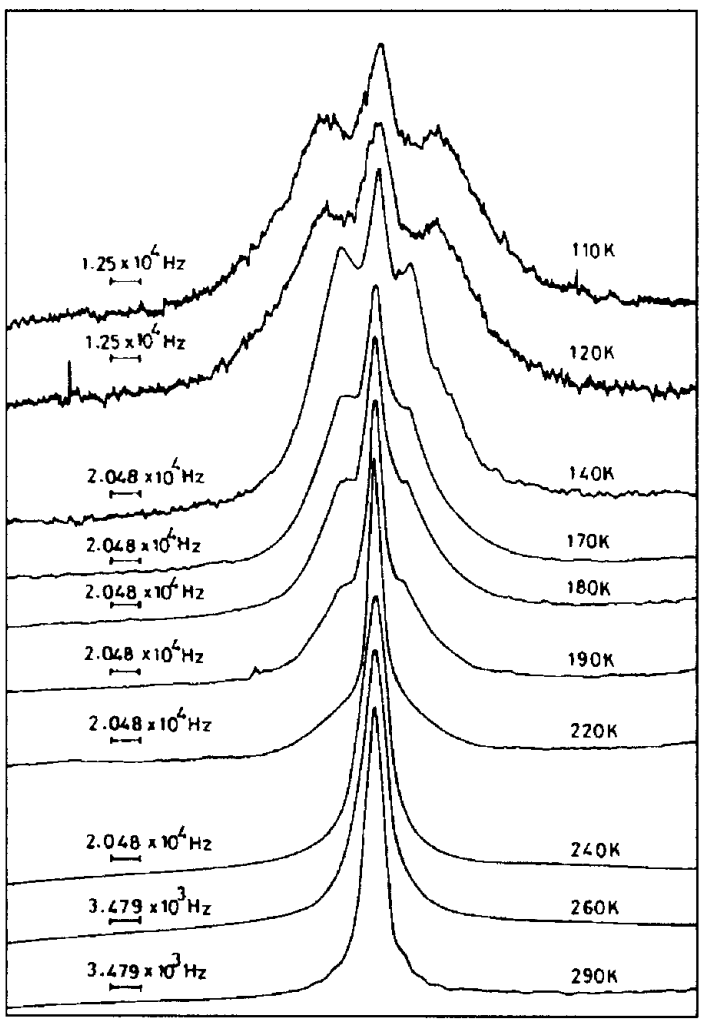

Figura 5.12 - Espectros de RMN em 300MHz do $HLa_2NbTi_2O_{10} \bullet 1,5H_2O$ em diferentes temperaturas[20].

Uma primeira análise seria ajustar os espectros com uma função lorentziana estreita central e uma função gaussiana larga central. Estes ajustes estão mostrados nas figuras (5.13), (5.14) e (5.15) para as amostras desidratada, hidratada com $0{,}3H_2O$ e hidratada com $1{,}2H_2O$ respectivamente. Os parâmetros obtidos dos ajustes estão mostrados na tabela (5.2). O segundo momento, M_2, da linha gaussiana foi obtido utilizando a equação (3.57).

Espectros complexos, como os das figuras (5.13-15), tem sido observado também em outros condutores protônicos, como por exemplo o $H_2Sb_4O_{11} \bullet H_2O$ (Arribart [15,16]) e o $Cs_5H_3(SO_4)_4 \bullet H_2O$ (Fajdiga/Bullat [41])

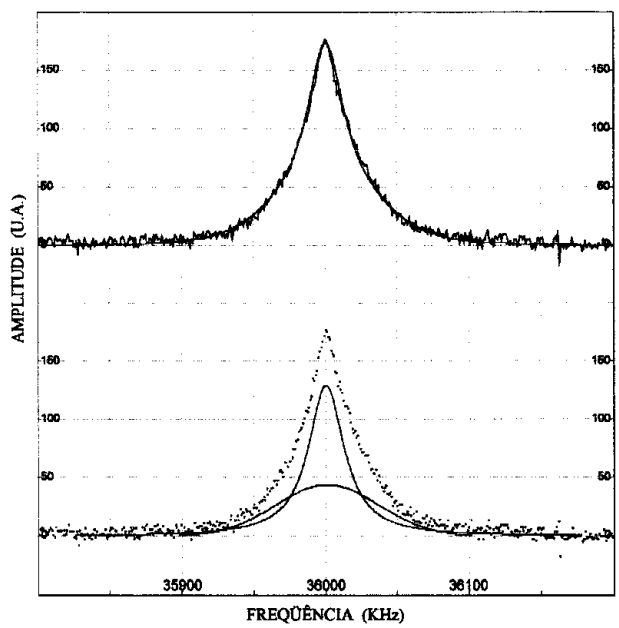

Figura 5.13 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, juntamente com o ajuste das linha lorentziana e gaussiana, à temperatura de 123K.

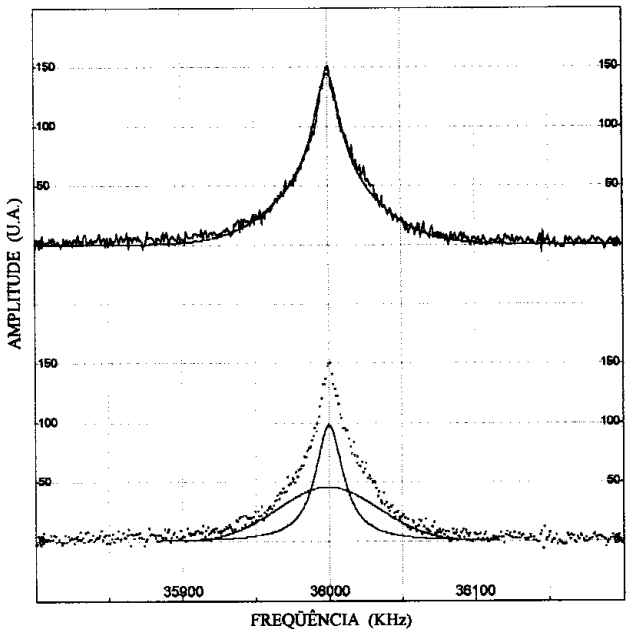

Figura 5.14 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0{,}3H_2O$, juntamente com o ajuste das linha lorentziana e gaussiana, à temperatura de 123K.

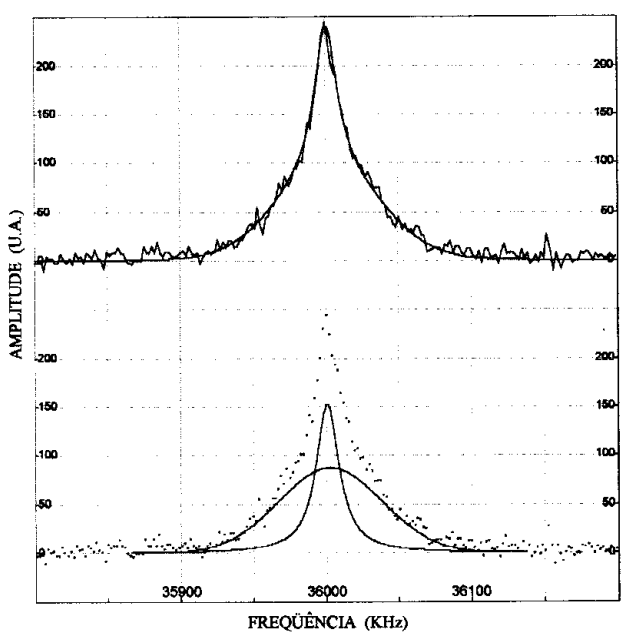

Figura 5.15 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1{,}2H_2O$, juntamente com o ajuste das linha lorentziana e gaussiana, à temperatura de 123K.

Tabela 5.2 - Parâmetros de largura de linha, segundo momento e distância próton-próton, dos ajustes dos espectros à 123K, para o $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0{,}3H_2O$ e hidratado com $1{,}2H_2O$.

$HPb_2Nb_3O_{10}$	ΔH_{lor} (G)	ΔH_{gau} (G)	M_2 (G^2)
Desidratado	$6{,}5 \pm 0{,}5$	$19{,}8 \pm 1$	$70{,}7 \pm 7$
$0{,}3H_2O$	$5{,}4 \pm 0{,}5$	$19{,}1 \pm 1$	$65{,}8 \pm 7$
$1{,}2\ H_2O$	$4{,}5 \pm 0{,}5$	$19{,}7 \pm 1$	$70{,}0 \pm 7$

Os valores obtidos para o segundo momento, M_2, variam entre $66G^2$ e $71G^2$. O segundo momento resulta de duas contribuições, uma intramolecular e outra intermolecular. A contribuição intramolecular (ou intraiônica) está constituída por interações do tipo H-H, entre prótons presentes na molécula de água ou entre prótons no íon H_3O^+, e também por interações H-H entre prótons do ácido primeiro vizinho. As interações intermoloculares (ou interiônicas) neste sistema ($HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$), estão constituídas por interações ^1H-^{17}O, ^1H-^{97}Nb, ^1H-^{207}Pb, e ^1H-^1H de prótons que não são primeiros vizinhos. No limite de "rede rígida", ou seja, na ausência de movimentos iônicos ou moleculares, a contribuição intermolecular para o segundo momento varia entre 1 e $4G^2$ (Bhat[21], Arribart[16]).

O valor de M_2 da linha gaussiana, se deve então em grande parte a contribuição intramolecular. Estes valores de M_2 são muito grandes quando comparados com os encontrados em outros trabalhos para prótons de água. Distâncias H-H intramoleculares em sistemas hidratados (1,55Å e 1,65Å) dão lugar a uma contribuição para o segundo momento, de acordo com a equação (3.55) de Van Vleck, entre $18G^2$ e $26G^2$. Em sistemas hidratados com H_3O^+, a contribuição intramolecular é da ordem de $29G^2$ [42,43]. Em 1984, Hardwick[17] por exemplo encontrou um segundo momento de $31G^2$ no composto $H_3PM_{12}O_{40} . 21H_2O$ (M = W, Mo). Para moléculas de água em carvões é de

$34G^2$ e para zeólitas hidratadas é de $32G^2$. Apenas no caso do gelo, onde existe um empacotamento das moléculas de água muito grande, a contribuição intermolecular para o segundo momento é $37G^2$.

Espectros complexos como observado neste material, tem sido analisados através de uma função lorentziana para a linha estreita central e duas funções gaussianas, ligeiramente separadas, para o ajuste da linha larga[22,41].

Se existirem moléculas de água, espera-se um espectro consistente de duas linhas separadas em 10G-12G. Este espectro característico é conhecido como dupleto de Pake, geralmente observado em sistemas hidratados e também em sistemas de intercalação em condutores protônicos, como o $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$ (Butler[13], Arribart[15], Mangamma[20], Kunitomo[22]). No caso de íons H_3O^+, o espectro consiste de um pico central e duas linhas laterais formando um dupleto [37,43]. Se houver também prótons H^+ isolados, também contribuem para a linha central[15,16].

Seguindo a análise empregada no estudo do sistema $Cs_5H_3(SO_4)_4 \bullet H_2O$[41], pode-se ajustar os espectros, obtidos para o $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, com uma linha lorentziana estreita central e duas linhas gaussianas separadas de ΔB. Estes ajustes estão mostrados nas figuras (5.16), (5.17) e (5.18) para as amostras desidratada, hidratada com $0{,}3H_2O$ e hidratada com $1{,}2H_2O$. Os parâmetros para as linhas lorentzianas e gaussianas, estão mostrados na tabela (5.3).

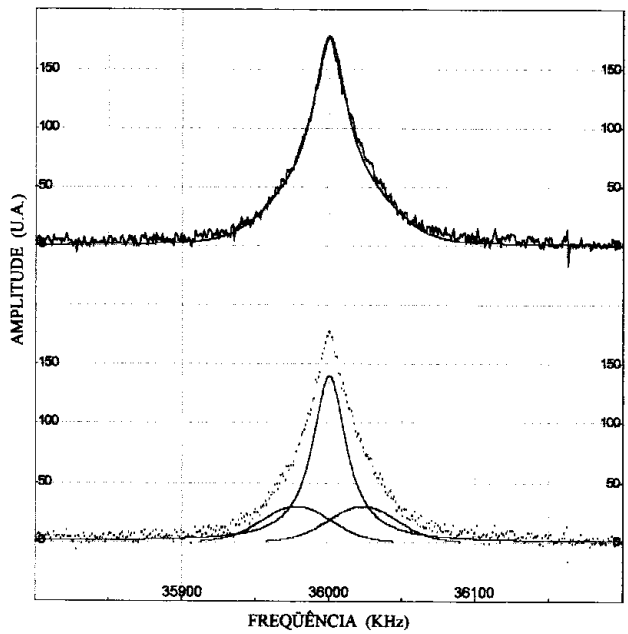

Figura 5.16 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratada, juntamente com o ajuste da linha lorentziana central e das duas linhas gaussianas, à temperatura de 123K.

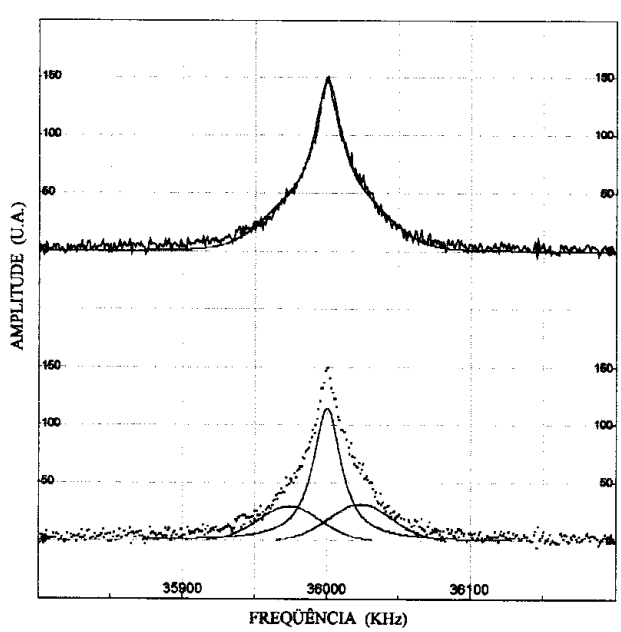

Figura 5.17 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0{,}3H_2O$, juntamente com o ajuste da linha lorentziana central e das duas linhas gaussianas, à temperatura de 123K.

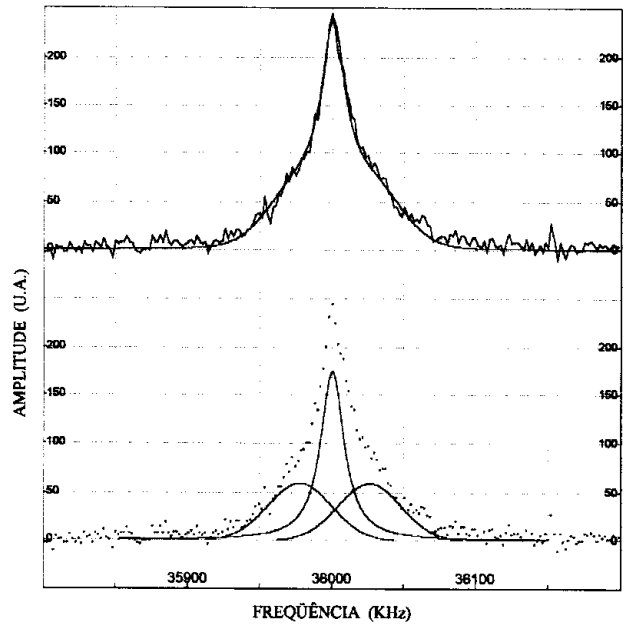

Figura 5.18 - Espectro de RMN do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1{,}2H_2O$, juntamente com o ajuste da linha lorentziana central e das duas linhas gaussianas, à temperatura de 123K.

Tabela 5.3 - Parâmetros de largura de linha, segundo momento e distância próton-próton, dos ajustes dos espectros à 123K, para o $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0{,}3H_2O$ e hidratado com $1{,}2H_2O$.

$HPb_2Nb_3O_{10}$	ΔH_{lor} (G)	ΔH_{gau} (G)	M_2 (G^2)	ΔB (G)
Desidratado	$6{,}5 \pm 0{,}5$	$13{,}0 \pm 0{,}8$	$30{,}5 \pm 6$	$10{,}9 \pm 0{,}9$
$0{,}3H_2O$	$5{,}5 \pm 0{,}5$	$12{,}2 \pm 0{,}8$	$26{,}8 \pm 6$	$11{,}6 \pm 0{,}9$
$1{,}2H_2O$	$4{,}6 \pm 0{,}5$	$12{,}2 \pm 0{,}8$	$26{,}8 \pm 6$	$11{,}4 \pm 0{,}9$

Os ajustes obtidos são bastante satisfatórios. A tabela (5.3) mostra os valores para o segundo momento (M_2) obtido da linha gaussiana. Como foi visto anteriormente, M_2 é constituído por uma contribuição intramolecular e uma intermolecular. Considerando uma contribuição intermolecular de $3G^2$, foi estimado uma contribuição intramolecular da ordem de $24G^2$. Com este valor é possível, empregando a equação (3.55) de Van Vleck, estimar uma distância média próton-próton de 1,56Å. A distância

próton-próton encontrada, está dentro do observado para água de cristalização de várias substâncias (1,4Å à 1,7Å)[20].

Também foi verificado que as duas linhas gaussianas deste ajuste estão separadas em aproximadamente 11G. Este valor é compatível com a separação observada nos espectros de RMN em sistemas hidratados, chamados de dupleto de Pake.

Röder e col.[44], identificaram a presença de um dupleto de Pake, no composto $K_x(NbS_2)(H_2O)_y$, com uma separação entre as linhas satélites de 9,43G, o que representa uma distância H-H de 1,65Å. Estes autores obtiveram um segundo momento da ordem de $21,7G^2$, que representa uma distância de H-H de 1,61Å, identificando assim, a presença de água de cristalização no composto.

Em 1992, Mangamma e col.[20] estudaram o composto $HLaNbTi_2O_{10} \bullet 1,5H_2O$. Em baixas temperaturas (em torno de 110K), identificaram a presença de um dupleto de Pake com uma separação entre as linhas satélites de 11,4G (figura 5.12), que dá uma distância H-H de 1,54Å. Estes autores concluíram a existência de água de cristalização no composto.

Em 1995, Kunitomo e col.[22] estudaram o composto $[Na(H_2O)]H_{0,2}MoO_3$. À temperatura de nitrogênio líquido (77K), observaram a presença de um dupleto de Pake. O espectro foi simulado com dois dupletos superpostos e uma gaussiana central. A partir das separações entre as linhas dos dupletos (9,58G e 5,54G), obtiveram as distâncias r_1=1,64Å e r_2=1,97Å respectivamente. Estes autores relacionaram a distância próton-próton r_1 com prótons da molécula de água e r_2 com prótons intercalados no bronze molibdênio.

Fajdiga e col.[41] associaram a linha larga, observado no espectro do $Cs_5H_3(SO_4)_4 . H_2O$, com as moléculas de água, e a linha estreita com os prótons intercalados (chamado pelos autores de prótons ácidos).

Binesh e col.[23] chegaram a mesma conclusão através das experiências de RMN de ângulo mágico do próton, no composto intercalado $HNbWO_6 . xH_2O$ à temperatura ambiente. Estes autores observaram, ao rodar a amostra à 7KHz, uma linha larga superposta a uma linha estreita. Aumentando ainda mais a freqüência de rotação, observaram que a linha larga estreitava, enquanto que a linha estreita não era afetada. Com base neste resultado, e também nos desvios químicos observados de 10,6ppm da linha larga, identificaram-na com prótons do íon H_3O^+, e a linha estreita com prótons intercalados. É importante mencionar que o desvio químico para a água de cristalização é de 7ppm e o encontrado para o íon H_3O^+ é de 11ppm.

Prótons do grupo OH^- apresentam ressonâncias em dois desvios químicos diferentes: (1) de 4,2 à 5ppm e (2) de 6,8 à 8ppm[20]. O fato dos desvios químicos tão próximos, explica a dificuldade para identificar as espécies protônicas.

Como foi dito anteriormente, hidrata-se o $HPb_2Nb_3O_{10}$ com água deuterada com o objetivo de separar a contribuição dos prótons da água na linha de ressonância. Porém devido ao rápido processo de troca entre hidrogênio e deutério neste composto, não foi possível manter o D_2O. Após aproximadamente 20 minutos, o sinal de RMN observado tinha a mesma amplitude que observado na amostra hidratada com H_2O.

Neste estudo não foi possível fazer a experiência em baixas temperaturas afim de se observar o dupleto de Pake. Este fato se deve a limitação de resolução do espectrômetro e da sonda. Porém na figura (5.18), a forma de linha observada sugere a presença deste dupleto.

Assim, a separação entre as duas linhas gaussianas do $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, é compatível com a presença de um dupleto de Pake resultante de uma interação H-H em uma molécula de água, onde os hidrogênios estão separados por uma distância da ordem de 1,55±0,05 Å.

É importante ressaltar que apenas a análise das linhas espectrais não permitem identificar a(s) espécie(s) protônica(s) de forma única. O valor do segundo momento obtido da linha gaussiana é compatível com a existência de moléculas de água e também de íons H_3O^+.

5.2 - Estreitamento da Largura de Linha Provocado pelo Movimento

As figuras (5.8) a (5.10), mostram a evolução com a temperatura dos espectros. Observou-se um estreitamento da largura de linha com a temperatura. Como descrito na seção (3.6), este fenômeno está associado aos movimentos iônicos ou moleculares, que afetam a interação dipolar responsável pela largura de linha.

A figura (5.19) mostra o estudo da largura de linha no $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$ em função da temperatura. Observou-se um estreitamento da largura de linha da lorentziana central, com o aumento da temperatura para a amostra desidratada.

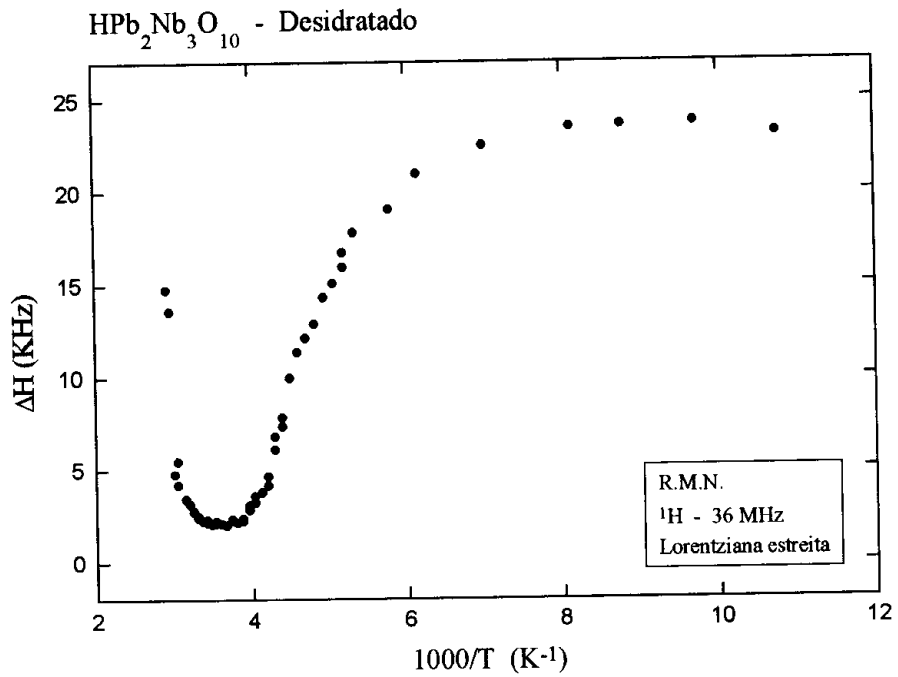

Figura 5.19 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado.

Neste gráfico, pode-se observar que o estreitamento da largura de linha, inicia de uma forma bem lenta à uma temperatura de 125K. A linha começa a estreitar devido a uma média da interação dipolar, provocada por algum tipo de movimento que está se iniciando (iônico ou molecular). Como foi explicado na seção (3.6), um dos mecanismos mais frequentes que produz um estreitamento na linha, são os movimentos de reorientação ou rotação molecular. Com o aumento de temperatura, a interação dipolar é modulada cada vez mais, estreitando assim ainda mais a largura do espectro. A largura de linha atinge um valor estacionário em torno de 270K, chamado largura de linha residual. Em temperaturas elevadas, entre 280 e 310K, onde os movimentos são muito rápidos, a interação dipolar possui um valor muito pequeno. A largura de linha observada porém, é afetada pela não homogeneidade do campo externo B_o. Em mais

altas temperaturas, as moléculas e íons podem chegar a difundir nas camadas interlaminares. Acima de 310K, tem-se a presença de um outro fenômeno. O sinal torna-se cada vez mais fraco e a largura da linha aumenta. Isto pode estar ocorrendo devido as quebras das ligações de hidrogênio e posteriormente pode estar havendo perdas de moléculas de água em temperaturas mais elevadas (~ 350K).

Analisando o comportamento da largura de linha na região de transição, que ocorre em aproximadamente 200K, pode-se determinar para a energia de ativação, através das equações (3.57) e (3.58), o valor de 0,4eV. Estes resultados indicam que esta amostra "desidratada" ainda deve conter água de hidratação em sua estrutura, apesar de ter sido tratada à 200°C sob vácuo. Acredita-se que para desidratar efetivamente, seria necessário um tratamento em temperaturas mais elevadas, da ordem de 600°C sob vácuo.

O estudo da largura de linha da forma lorentziana em função da temperatura para o $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet 0,3H_2O$, está ilustrado na figura (5.20). Nesta amostra o estreitamento é um pouco mais rápido, atingindo a rede residual numa temperatura menor que a da amostra desidratada. O mecanismo que está ocorrendo é o mesmo descrito para a amostra desidratada. Primeiramente temos um movimento de reorientação ou rotação molecular iniciando à 130K, seguido pelos movimentos de difusão. O valor obtido para a energia de ativação desta amostra é 0,38eV.

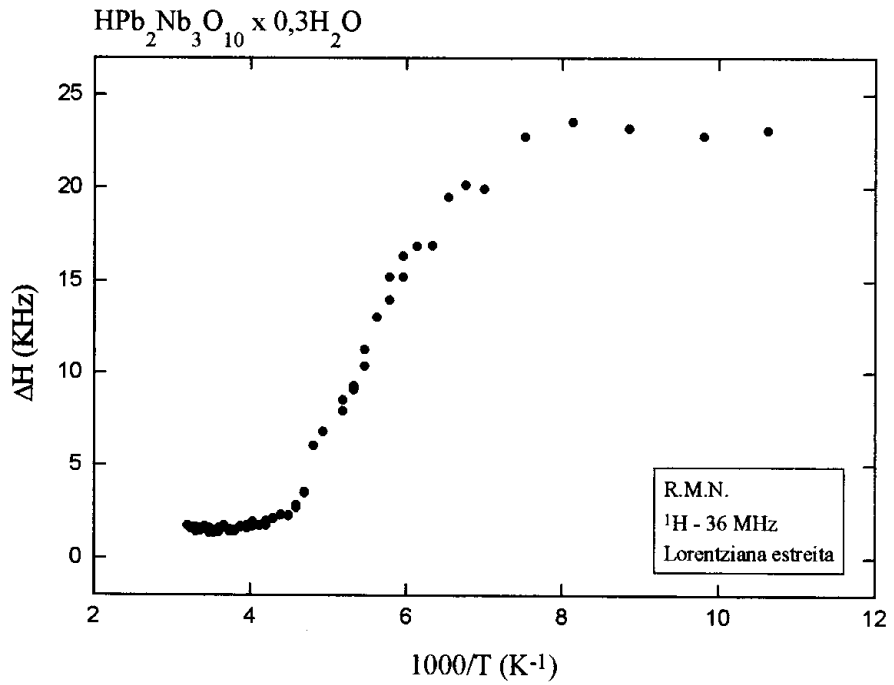

Figura 5.20 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$.

Foi realizado o mesmo procedimento para o $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1,2H_2O$ no estudo da largura de linha da forma lorentziana em função da temperatura. Isto está ilustrado na figura (5.21). Os movimentos de reorientação iniciam de uma forma mais abrupta à temperatura de 140K, com uma transição em aproximadamente 170K. A temperatura de transição foi obtida tomando a média da largura de linha entre a rede residual e a rede rígida, obtendo-se assim para esta largura média, uma temperatura específica, chamada de temperatura de transição. O valor obtido para a energia de ativação desta amostra é 0,18eV. Nestas amostras hidratadas não foi observado um aumento da largura de linha na região de altas temperaturas, como na amostra desidratada. Pode ser que esta temperatura não seja suficientemente alta para observar este comportamento.

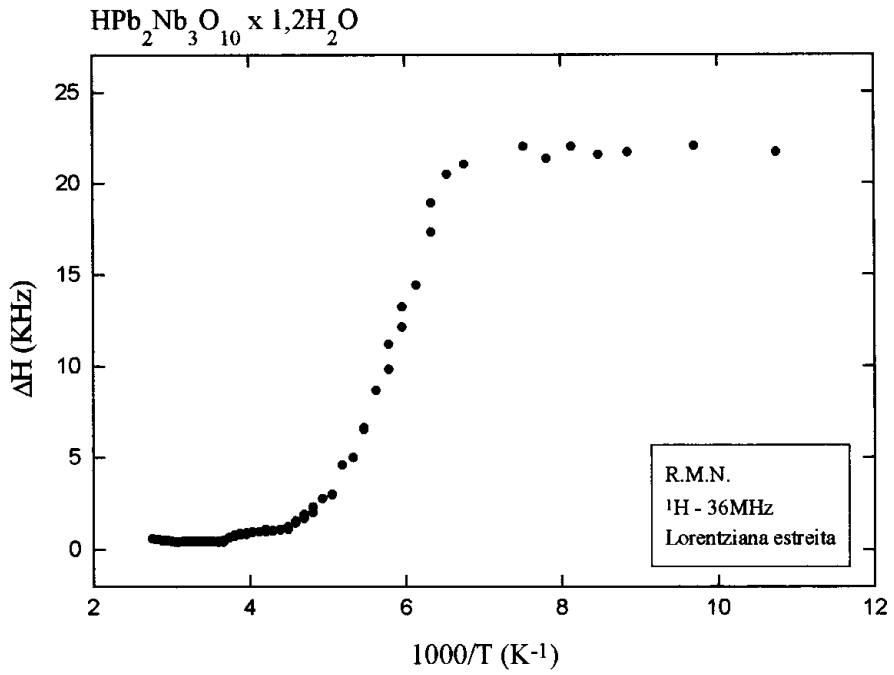

Figura 5.21 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 1,2H_2O$.

A figura (5.22) mostra os gráficos sobrepostos da largura de linha em função da temperatura, para as três amostras. Pode-se observar que a temperatura de transição da amostra desidratada ocorre numa temperatura em torno de 210K, mais elevada que as outras. Já a amostra com $1,2H_2O$, a transição ocorre numa temperatura de 170K. A amostra hidratada com $0,3H_2O$, possui uma temperatura de transição em torno de 185K ficando numa posição intermediária em relação a estas duas amostras. Este deslocamento da temperatura de transição para baixas temperaturas com o aumento da hidratação, parece estar relacionado com um aumento na mobilidade do sistema.

A linha larga também sofre um estreitamento na sua largura, porém é muito difícil de ser analisada devido a natureza complexa da superposição das linhas. Fajdiga e col.[41]

também encontraram dificuldade semelhante na análise de seus espectros, devido a presença de uma linha estreita superposta a uma linha larga.

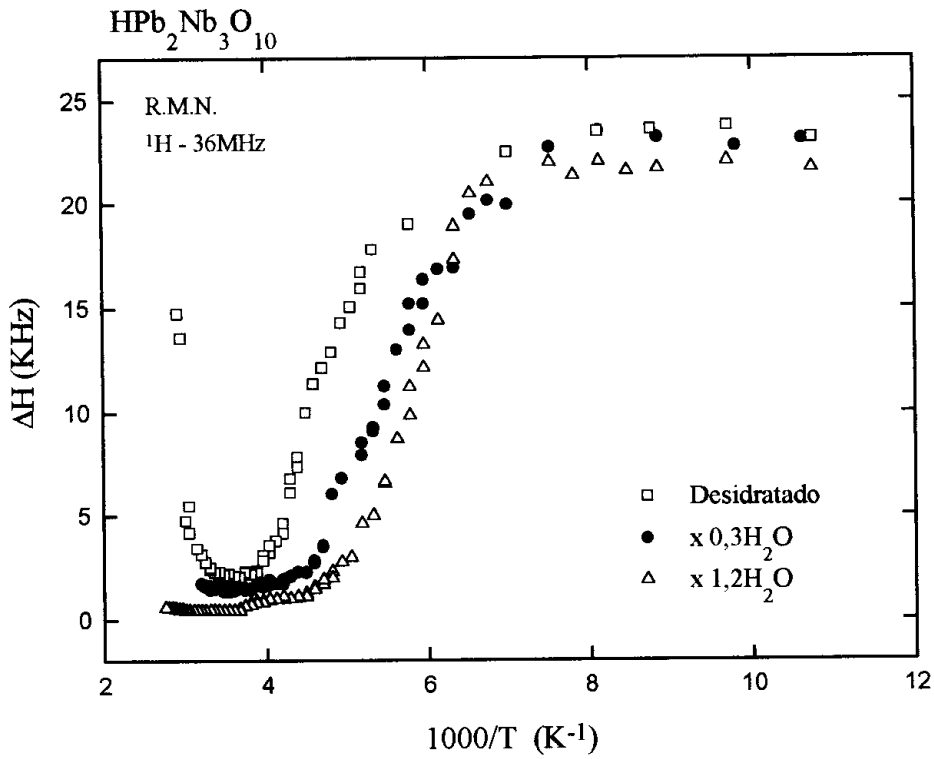

Figura 5.22 Largura de linha da lorentziana estreita em função do inverso da temperatura do $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$.

Os valores para a energia de ativação e temperatura de transição, para as três amostras, podem ser comparados na tabela (5.4).

Tabela 5.4 - Energia de Ativação obtido da largura de linha, para as amostras desidratada, hidratada com $0,3H_2O$ e hidratada com $1,2H_2O$.

$HPb_2Nb_3O_{10}$	E_a (eV)	$T_{transição}$ (K)
Desidratado	$0,40 \pm 0,05$	210 ± 5
$0,3H_2O$	$0,38 \pm 0,05$	185 ± 5
$1,2H_2O$	$0,18 \pm 0,05$	170 ± 5

Os valores da energia de ativação encontrado para os compostos deste estudo, entre 0,18 e 0,4eV, são comparáveis com o valor obtido por condutividade (~ 0,22eV) numa amostra hidratada à 79% de umidade, e também são compatíveis com a energia de ativação (0,34eV) obtida por Fajdiga-Bullat[41] do estreitamento da largura de linha no composto $Cs_5H_3(SO_4)_4 . H_2O$. Foi observado também, que as energias de ativação das amostras deste estudo, estão coerentes com a energia de ativação de 0,27eV observado por Mangamma[20] da análise do estreitamento da largura de linha no composto $HLa_2NbTi_2O_{10} \bullet 1,5H_2O$ (figura 5.12).

5.3 - Tempo de Relaxação spin-rede

As medidas do tempo de relaxação spin-rede, T_1, para próton ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$, foram realizadas na freqüência de 36MHz, em função da temperatura. A figura (5.23) mostra os resultados das taxas de relaxação spin-rede, $1/T_1$, para as três amostras no intervalo de temperatura entre 180K e 340K.

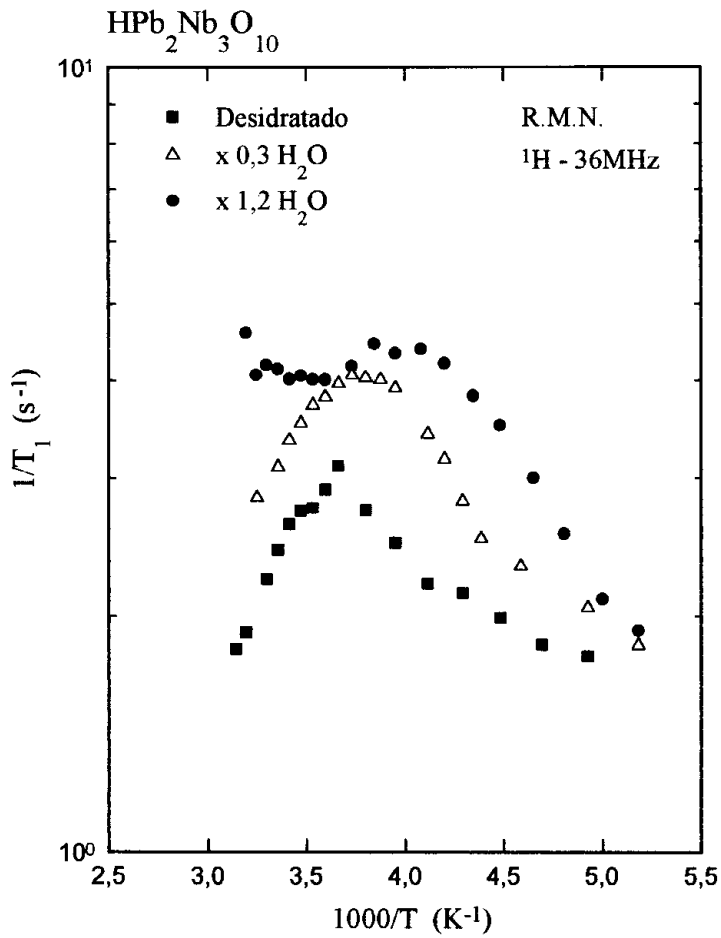

Figura 5.23 - Taxas de relaxação spin-rede $1/T_1$ do próton ^1H para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$, em função do inverso da temperatura, medidos na freqüência de 36MHz.

Observa-se nas três amostras a presença de um máximo na taxa de relaxação spin-rede. Como foi visto na seção (3.3), este máximo na relaxação está associado a existência de movimentos iônicos e/ou moleculares. Pode-se observar também que estes máximos são ligeiramente assimétricos na região de baixas temperaturas em torno de 190K. Observou-se que o tempo de relaxação T_1 vale aproximadamente 540ms para as três amostras à 190K. Com o aumento da temperatura, foi observado que T_1 diminui

atingindo um valor mínimo de 330ms para a amostra desidratada, 245ms para a amostra hidratada com $0{,}3H_2O$ e 230ms para a amostra hidratada com $1{,}2H_2O$, (tabela 5.5). Elevando-se a temperatura T_1 aumenta novamente. Na amostra hidratada com $1{,}2H_2O$, observou-se ainda que o tempo de relaxação volta a diminuir em altas temperaturas. Este comportamento pode estar associado a uma desidratação rápida acima de 300K. Um comportamento semelhante foi observado também por Childs e col.[12] no composto $H(UO_2PO_4) \bullet 4H_2O$, onde a perda de água ocorre no mesmo intervalo de temperatura. Furukawa[45] observou comportamento semelhante na taxa de relaxação nas amostras de β-aluminas hidratadas com H_3O^+ em altas temperaturas.

No capítulo 3 foi dito que a relaxação nuclear resulta da modulação da interação dipolo-dipolo dos spins nucleares pelos movimentos iônicos e/ou moleculares. Para um sistema que contêm um par spin ½, como por exemplo o par ^1H-^1H, em contato com um banho térmico à temperatura T sob influência do campo magnético $B = \omega_o/\gamma$, a relaxação spin-rede tem a forma:

$$T^{-1}(\omega,T) = C\, J(\omega,T) \tag{5.1}$$

onde C é uma medida da interação dipolo-dipolo ($C \approx \gamma^4\hbar^2\, I(I+1)/\langle r^6\rangle$) e $J(\omega,T)$ é a soma da função densidade espectral, que depende da freqüência de Larmor e de outros parâmetros que caracterizam os movimentos. Na figura (5.23), observa-se que o máximo da relaxação se desloca para baixas temperaturas com o aumento da hidratação. Lembrando que a condição do máximo da relaxação é $\omega_o\tau_c \approx 1$ (seção 3.3), este deslocamento da temperatura do máximo de $1/T_1$ para baixa temperatura, indica que a mobilidade está aumentando. Paralelamente, o máximo de $1/T_1$ aumenta com a hidratação (tabela 5.5), o que significa que a constante C aumenta refletindo numa diminuição nas distâncias protônicas internucleares. Ambos os fenômenos, deslocamento

do máximo da relaxação para baixa temperatura e diminuição das distâncias internucleares, contribuem de forma facilitar o processo de condução protônica.

Tabela 5.5 - Tempo de relaxação spin-rede T_1 mínimo, do próton ^1H do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$ com sua respectivas temperaturas de transição.

$HPb_2Nb_3O_{10}$	T_1 mínimo (ms)	$T_{transição}$ (K)
Desidratado	330 ± 10	273 ± 5
$0,3H_2O$	245 ± 10	263 ± 5
$1,2H_2O$	230 ± 10	253 ± 5

5.3.1 - Relaxação em sistemas de dimensionalidade reduzida

Dado a natureza laminar destas estruturas, é de se esperar que os movimentos nestes materiais estejam reduzidos em sua dimensionalidade. Neste caso a relaxação spin-rede pode ser descrita pela expressão (3.36) apropriada para sistemas com movimentos restritos bidimensionais. A figura (5.24) mostra o ajuste da taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ a partir da expressão (3.36) sobre os dados experimentais medidos nas freqüências de 36MHz e 45MHz do próton ^1H para o composto $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0,3H_2O$. Os resultados mostram uma dependência da taxa de relaxação spin-rede com a freqüência na região de alta temperatura ($T > 270K$), característico da relaxação num sistema bidimensional.

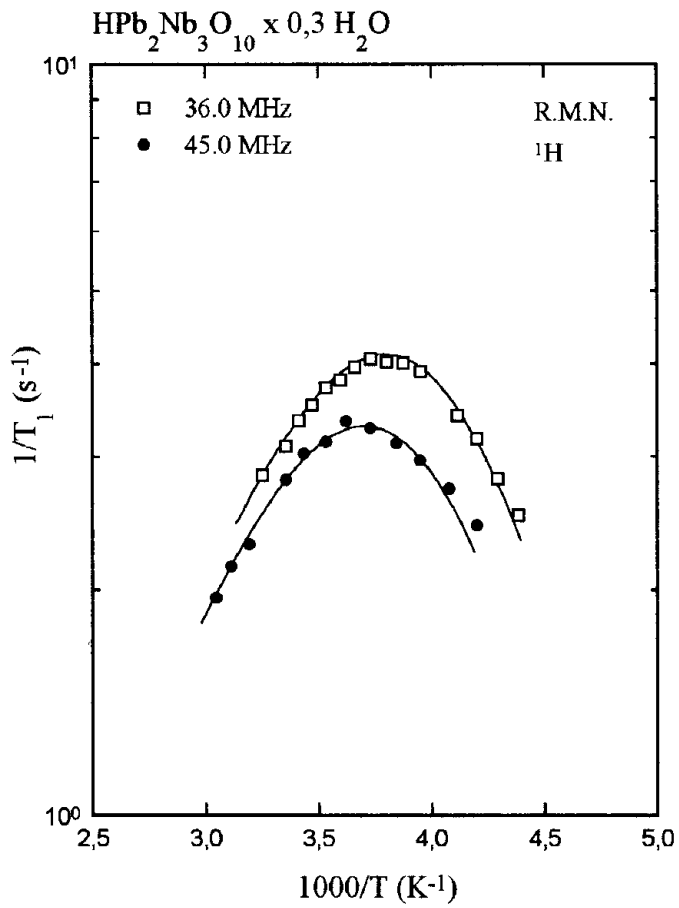

Figura 5.24 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura medidos nas freqüências de 36MHz e 45MHz do composto $HPb_2Nb_3O_{10} \cdot 0{,}3H_2O$.

Este tipo de comportamento também foi observado na relaxação spin-rede para o próton ^1H do composto $CsOH \cdot H_2O$ por Gallier e col.[19]. Estes autores observaram uma dependência da relaxação com a freqüência (12, 25, 60 e 90MHz) identificando-a com o caráter bidimensional do processo de difusão. Em 1992, Mangamma[20] também ajustou os dados obtidos no composto $HLa_2NbTi_3O_{10} \cdot 1{,}5H_2O$ para as taxas de relaxação spin-rede no referencial fixo do laboratório ($1/T_1$), e no sistema rotante ($1/T_{1\rho}$), para relaxação em dimensionalidade reduzida. Porém, nem sempre este fato é observado. Arribart e col.[16], no estudo do condutor protônico $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$, não observaram

qualquer dependência da taxa de relaxação spin-rede com a freqüência na região de alta temperatura como seria de se esperar de um processo de difusão em dimensionalidade reduzida.

O mesmo ajuste deste modelo de relaxação foi realizado para o $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado e hidratado com $1{,}2H_2O$, medidos em uma única freqüência de Larmor (36MHz). O resultado deste ajuste está mostrado na figura (5.25) e os parâmetros da energia de ativação E_a, o pré fator do tempo de correlação τ_o e a constante C estão indicados na tabela (5.6).

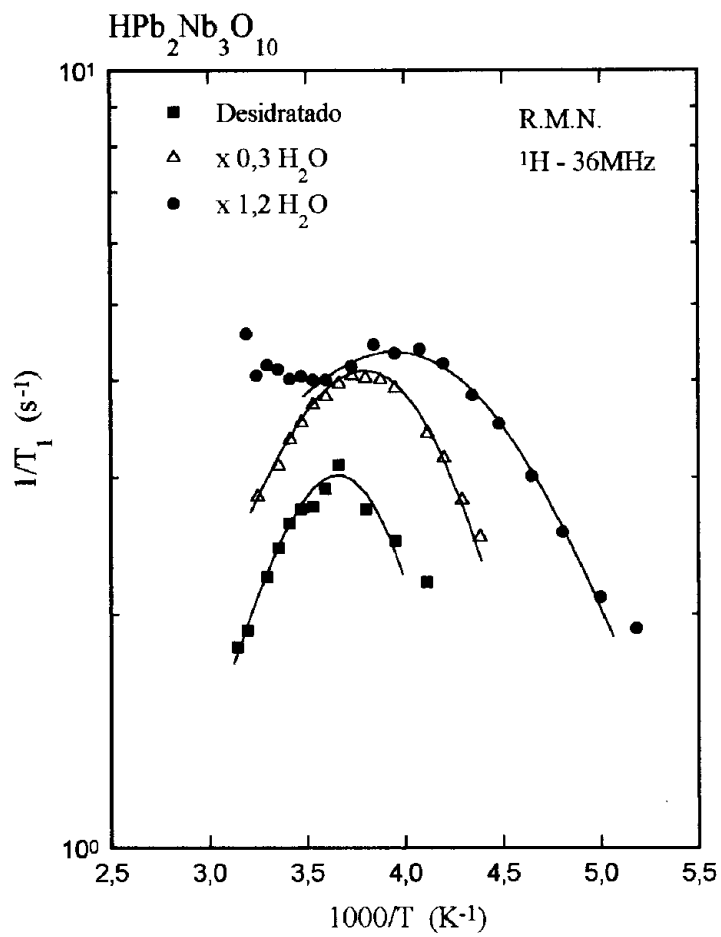

Figura 5.25 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura medidos na freqüência de 36MHz do composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0{,}3H_2O$ e hidratado com $1{,}2H_2O$, com seus respectivos ajustes teóricos.

Tabela 5.6 - Energia de Ativação e o pré fator do tempo de correlação, obtidos do ajuste da taxa de relaxação, para o composto $HPb_2Nb_3O_{10}$ desidratado, hidratado com $0,3H_2O$ e hidratado com $1,2H_2O$

$HPb_2Nb_3O_{10}$	E_a (eV)	τ_o (s)	C (s^{-2})
Desidratado	$0,27 \pm 0,03$	$1,6 \times 10^{-14}$	$2,91 \times 10^{8}$
$0,3H_2O$	$0,21 \pm 0,03$	$1,5 \times 10^{-13}$	$3,97 \times 10^{8}$
$1,2H_2O$	$0,14 \pm 0,03$	$2,5 \times 10^{-12}$	$4,20 \times 10^{8}$

Estes valores para a energia de ativação, entre 0,14 e 0,27eV, são comparáveis com os valores obtidos por outros autores em condutores protônicos do mesmo tipo. Röder e col.[46] realizaram medidas para a taxa de relaxação spin-rede nas freqüências 10,4MHz e 30MHz, do próton ^1H no composto $A_x^+(H_2O)_y[MS_2]^{x-}$ (M = Nb, Ta), e interpretaram seus resultados com a presença de dois tipos de movimentos moleculares da água em sítios não equivalentes. As energias de ativação associadas com estes movimentos são 0,16eV e 0,44eV. Utilizando o modelo BPP, Furukawa e col.[45] no estudo do $H_3O^+\beta$-Aluminas, encontraram uma energia de ativação de 0,2eV para o movimento reorientacional do íon H_3O^+ e um τ_o da ordem de 10^{-11}s. Porém, Arribart e col.[16] no estudo de RMN do próton ^1H no composto $H_2Sb_4O_{11} \bullet nH_2O$, identificaram dois comportamentos para a relaxação, (1) associado aos movimentos reorientaionais na faixa de temperatura entre 180 e 260K, com energia de ativação de $E_1 = 0,36$eV e (2) associado aos movimentos de saltos de prótons H^+ na temperatura entre 280 e 380K, com energia de ativação de $E_2 = 0,16$eV. É importante ressaltar que estes autores obtiveram o valor de E_1 dos dados do estreitamento da largura de linha (traduzidos em valores de T_2) em função da temperatura, enquanto que o valor de E_2 foi obtido dos dados de relaxação spin-rede na região de alta temperatura. Mangamma e col.[20] não conseguiram observar o máximo para a taxa de relaxação spin-rede na freqüência de

300Mhz do próton ^1H no composto $HLa_2NbTi_2O_{10} \bullet 1,5H_2O$. Empregando o modelo para a relaxação spin-rede devido a movimentos em dimensionalidade reduzida (bidimensional), apresentado na seção 3.3, estes autores estimaram os parâmetros para energia de ativação de 0,09eV e τ_o da ordem de 10^{-11}. Realizaram também medidas de $T_{1\rho}$, onde observaram a presença de um máximo para a taxa de relaxação no sistema rotante, na freqüência de 47KHz, e encontram 0,11eV para energia de ativação e 10^{-9}s para τ_o.

5.4 - Mecanismo de condução

Nos condutores protônicos, como os deste estudo ($HPb_2Nb_3O_{10} . nH_2O$), existem dois mecanismos de condução possíveis, o mecanismo veicular e o mecanismo do tipo Grotthus. O mecanismo veicular envolve apenas a difusão do tipo translacional de portadores de carga como um todo. O mecanismo do tipo Grotthus pode ser descrito por uma sucessão de movimentos, os reorientacionais da molécula de água e os movimentos de saltos de prótons nas camadas interlaminares. A figura (5.26) ilustra estes dois mecanismos.

O mecanismo do tipo Grotthus ocorre em compostos nos quais existe uma rede contínua de ligações de hidrogênio que conectam centros doadores de prótons e centros aceitadores de prótons, por exemplo os pares H_3O^+/H_2O ou H_2O/OH^-. Nos condutores protônicos com base de amônia, os pares são do tipo NH_4^+/NH_3. A difusão de longa distância dos prótons se faz então por um mecanismo análogo daqueles existentes nas soluções aquosas sendo constituído de rotações moleculares e de salto de prótons. Deve-

se ressaltar no entanto, que nos sólidos contendo íons H_3O^+ é difícil realizar experiências definitivas que permitem concluir em favor de um ou de outro mecanismo.

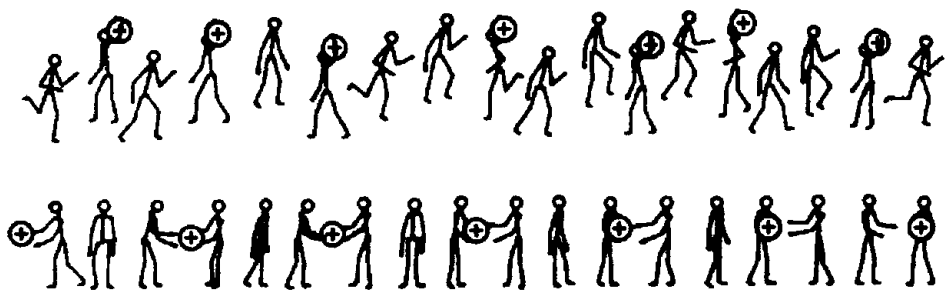

Figura 5.26 - Ilustração dos mecanismos de condução protônica do tipo "veicular" (no alto) e do tipo "Grotthus" (em baixo). No mecanismo veicular, o próton é transportado por uma molécula móvel. No mecanismo Grotthus, as moléculas estão fixas e cumprem alternativamente o papel de doadora e receptora do próton. Para o próton progredir na cadeia, precisa da rotação do doador ou do receptor[47].

O mecanismo tipo Grotthus tem sido identificado em vários estudos. Farrinton e Briant[48] e Furukawa e col.[45], propuseram este mecanismo para explicar a condutividade de H_3O^+:β''-alumina. Segundo estes autores a condução iônica ocorre pela troca de prótons (*proton exchange*) e migração através do plano de condução da β''-alumina. Este processo de troca é extremamente rápido. Childs e col.[12] também propuseram o mecanismo do tipo Grotthus para explicar o processo de condução no $H(UO_2PO_4) \cdot 4H_2O$, o qual **não** envolve difusão molecular (translação). De acordo com estes autores, primeiramente existem movimentos de reorientações de H_3O^+ seguidos de salto de prótons na direção da ligação O-O. Porém, ainda existe uma controvérsia em relação a natureza do mecanismo de condução neste material em particular, se do tipo veicular ou do tipo Grotthus. Este mesmo mecanismo foi empregado por Chowdhry e col.[14] para interpretar a condutividade protônica no $HMO_3 . nH_2O$ (M = Sb, Nb, Ta). De acordo com estes autores, a transferência do próton desde o íon H_3O^+ à molécula de

H_2O, pode ocorrer por movimento de salto ou por um processo de tunelamento quântico entre dois poços de um potencial duplo. Arribart e col.[15,16] empregaram também este mecanismo para explicar os dados de condutividade e de RMN no $H_2Sb_4O_{11} \bullet nH_2O$. Estes autores ilustraram este mecanismo através da figura esquemática reproduzida em (5.27), onde o íon H_3O^+ atua como doador de próton e a molécula de água com aceitadora de próton. Segundo estes autores, o alto valor para a condutividade protônica observada nas amostras hidratadas, assim como o estreitamento da largura de linha, não seriam consistente com o mecanismo veicular, e sim evidenciam um mecanismo do tipo Grotthus no qual os movimentos reorientacionais moleculares são parte do processo de difusão. Finalmente Gallier e col.[19] explicaram também com este mecanismo o comportamento do coeficiente de difusão protônico - medida pela técnica de RMN de gradientes pulsados - e da relaxação spin-rede e spin-spin no $CsOH \bullet H_2O$. Com base em todos estes resultados, pode-se concluir que o mecanismo de condução no composto $HPb_2Nb_3O_{10} . nH_2O$ é do tipo Grotthus, o qual é consistente com os resultados de RMN.

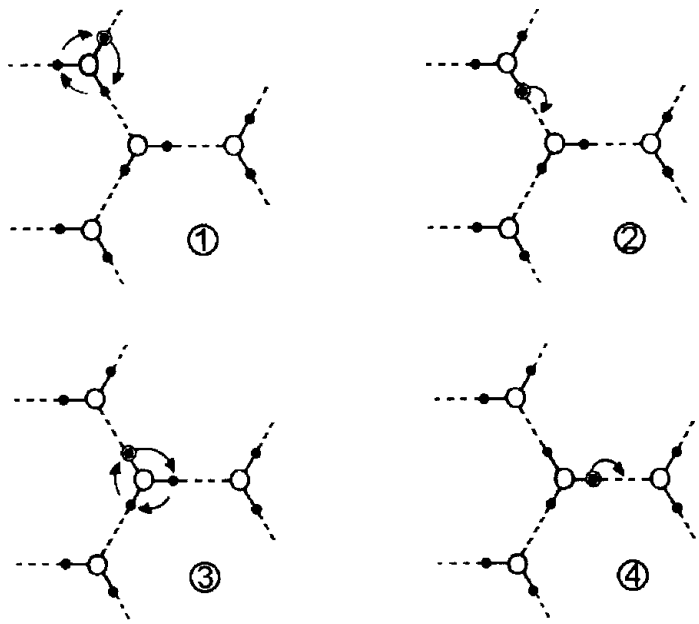

Figura 5.27 - Ilustração esquemática do processo de difusão protônica tipo Grotthus. Aqui, o íon H_3O^+ é uma molécula doadora de próton e o H_2O é uma molécula aceitadora de próton. Os círculos e os pontos pretos representam os átomos de oxigênio e hidrogênio respectivamente. A difusão do próton envolvido com um circulo, ocorre através da transferência do próton (estágio 2 e 4) e a rotação do H_3O^+ (estágios 1 e 3). A transferência do próton é favorecida pelo hidrogênio entre o H_3O^+ e o H_2O[15].

Slade e col.[18] ajustaram a dependência térmica da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em $H_3PW_{12}O_{40} \bullet 14H_2O$, considerando dois processos de relaxação: um associado com movimentos reorientacionais e um outro associado com a difusão de prótons H^+, o primeiro na região de baixas temperaturas e o segundo em mais altas temperaturas. As energias de ativação obtidas do ajuste foram de 0,16eV para o movimento de reorientação e 0,37eV para um movimento de difusão em alta temperatura. Arribart e col.[16] no composto $H_2Sb_4O_{11} \bullet nH_2O$, também identificaram nos seus dados um mecanismo de rotação molecular clássico na região do estreitamento da largura de linha (180-260K), caracterizado pela energia de ativação de 0,36eV, e um mecanismo de difusão por saltos (280-380K) com uma energia de ativação de 0,075eV. Seguindo este

mesmo raciocínio e considerando a forma assimétrica da curva de relaxação do composto $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$ (figura 5.23), pode-se pensar também na presença de um mecanismo de reorientação molecular na região de baixas temperaturas e um mecanismo de difusão na região de mais altas temperaturas, sendo este último descrito por um mecanismo tipo Grotthus. Deve-se porém ter cautela com este tipo de tratamento de dados, sobretudo com os parâmetros que podem ser obtidos devido a grande dificuldade de separar estes mecanismos na curva de relaxação observada.

5.5 - Coeficiente de Difusão e Condutividade

Como foi mencionado na seção (3.6), é possível estimar o coeficiente de difusão e a condutividade de condutores iônicos a partir dos parâmetros obtidos da análise dos dados de RMN. O valor do coeficiente de difusão pode ser estimado a partir da relação (3.60), $D = d^2/4\tau$,onde **d** é a distância de saltos e τ é o tempo de correlação descrito por uma relação de Arrhenius. Este modelo foi utilizado por Buttler[13] para estimar a condutividade de $HTaWO_6 \bullet H_2O$. A partir dos parâmetros obtidos dos resultados de relaxação, $E_a \approx 0{,}27$eV e $\tau_o \approx 3 \times 10^{-11}$s e uma distância de salto de 1,7Å, estes autores encontraram um coeficiente de difusão à temperatura ambiente, $D(300K) \approx 10^{-10}cm^2/s$. A condutividade calculada com a relação de Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{N e^2 D}{k_B T} \tag{5.2}$$

onde **N** é a concentração de espécies móveis, **e** é a carga eletrônica e $\mathbf{k_B}$ é a constante de Boltzmann, é de $\sigma(300K) = 2{,}2 \times 10^{-6}$ S/cm. Gallier e col.[19] utilizaram este mesmo modelo para estimar o coeficiente de difusão no $CsOH \bullet H_2O$. A partir dos parâmetros

$E_a \approx 0{,}14$eV e $\tau_o \approx 1{,}2 \times 10^{-11}$s, e considerando uma distância de salto de 2,286Å, estes autores obtiveram D(400K) = 2×10^{-7}cm^2/s, valor que está em bom acordo com aquele medido com a técnica de RMN de gradientes pulsados (*pulsed magnetic field gradient spin-echo*), $D = 1{,}8 \times 10^{-7} cm^2/s$. Mangamma e col.[20] estimaram o coeficiente de difusão protônico no $HLa_2NbTi_2O_{10} \bullet 1{,}5H_2O$ da ordem de $4{,}7 \times 10^{-10} cm^2/s$ à 300K, utilizando também os parâmetros obtidos dos dados de relaxação. Fajdiga-Bullat e col.[41] mediram o coeficiente de difusão protônica no composto $Cs_5H_3(SO_4)_4 \bullet H_2O$, utilizando a técnica de gradientes pulsados, obtendo $D = (2{,}8 - 4{,}4) \times 10^{-8} cm^2/s$ acima de 414K.

No composto $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, pode-se também utilizar a equação (3.60 e 5.2), para estimar o coeficiente de difusão e a condutividade protônica. Aplicando o mesmo procedimento dos autores citados acima, ou seja, a condição de máximo da relaxação spin-rede $\omega_o\tau_c \approx 1$, encontra-se $\tau_o \approx 6 \times 10^{-11}$s para a amostra hidratada com $0{,}3H_2O$, com uma energia de ativação da ordem de 0,1eV. Considerando uma distância de saltos de 1,7Å, obtém-se um coeficiente de difusão à temperatura ambiente de $2{,}4 \times 10^{-8} cm^2/s$. A partir de uma concentração de portadores de carga estimada em $3 \times 10^{22} cm^{-3}$, obtém-se um valor para a condutividade de 4×10^{-3} S/cm na mesma temperatura. Lamentavelmente não foi possível comparar este valor com o medido neste sistema (figura 1.2) devido a diferença no procedimento de hidratação do material. Porém este valor (4×10^{-3} S/cm) é da mesma ordem do medido por Arribart e Piffard[16] no composto $H_2Sb_4O_{11} \bullet 3H_2O$, $\sigma(300K) = 3 \times 10^{-3}$ S/cm. Este último valor de condutividade também pode ser obtido a partir dos parâmetros extraídos dos dados da relaxação nuclear neste material, considerando uma distância de saltos de 1,65 Å. Deve-se porém ter cuidado com as comparações de valores de condutividade, já que esta não

apenas varia exponencialmente com o inverso da temperatura, mas também varia fortemente com o grau de hidratação. Por exemplo, no composto $H_2Sb_4O_{11} \bullet nH_2O$, o valor da condutividade à temperatura ambiente é de 1×10^{-6} S/cm para n=2 e de 3×10^{-3} S/cm para n=3[15,16]. No $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$, observa-se também uma variação muito grande da condutividade com a hidratação (figura 1.2).

O valor estimado para o coeficiente de difusão e para a condutividade no composto $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$ indica que este é um condutor protônico moderadamente bom[1].

Conclusões

Neste trabalho foi estudado o condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10} \bullet nH_2O$ pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear pulsada do próton ^1H, realizando estudos da forma de linha espectral e da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura e da freqüência de Larmor.

A forma de linha espectral observada na região de baixa temperatura (limite de rede rígida) é de natureza complexa. A análise foi realizada ajustando aos espectros experimentais uma função lorentziana central e duas funções gaussianas, estas últimas separadas em aproximadamente 11G. Este espectro reflete a presença de duas espécies protônicas. Da linha gaussiana foi obtido um valor para o segundo momento de aproximadamente $27G^2$. A contribuição intramolecular a este segundo momento foi estimada em $24G^2$ e a contribuição intermolecular em $3G^2$. Foi relacionado a forma de linha gaussiana com a presença de moléculas de água e a forma de linha lorentziana com prótons H^+ intercalados.

A evolução da largura de linha lorentziana central com a temperatura para todas as amostras, mostrou um estreitamento na região entre 130K e 250K, que depende da hidratação do composto. Observa-se que esta transição se desloca para baixas temperaturas com o aumento da hidratação do composto, o que significa um aumento na mobilidade das espécies protônicas que é consistente com o comportamento da condutividade em função da hidratação. Este estreitamento da largura de linha está relacionado com a presença de movimentos que provocam um processo de médias nas interações dipolares. Na região de mais baixas temperaturas, existem movimentos

reorientacionais moleculares e na região de altas temperaturas, acima de 250K, ocorre o processo de difusão. Da análise do estreitamento da largura de linha em função da temperatura, foi obtido uma energia de ativação entre 0,18eV e 0,4eV.

Dos estudos da relaxação spin-rede em função da temperatura, foi observado a presença de um máximo para a relaxação em todas as amostras. Este comportamento está relacionado com a existência de movimentos iônicos ou moleculares. Foi observado que, quando se hidrata o composto, o máximo da taxa de relaxação aumenta e seu valor se desloca para baixas temperaturas, o que indica um aumento na mobilidade das espécies protônicas com a hidratação. Os resultados das taxas de relaxação mostram uma dependência com a frequência de Larmor na região de altas temperaturas, comportamento este, caraterístico de um processo de difusão num sistema bidimensional. O ajuste dos dados de relaxação, para um modelo bidimensional, fornece os valores das energias de ativação entre 0,14eV e 0,27eV.

O mecanismo de condução no composto estudado $HPb_2Nb_3O_{10}.nH_2O$ é do tipo Grotthus, que consiste de uma sucessão de movimentos: os reorientacionais da molécula de água e os movimentos de saltos de prótons nas camadas interlaminares.

Uma estimativa do coeficiente de difusão e da condutividade neste condutor protônico, pode ser obtida através dos parâmetros dinâmicos extraídos dos estudo de RMN. Utilizando uma distância de saltos de 1,7Å, o valor para o coeficiente de difusão à temperatura ambiente é da ordem de $10^{-8}cm^2/s$, o que leva a um valor para condutividade da ordem de 10^{-3} S/cm, indicando que este composto é um condutor protônico moderadamente bom.

Entre as maiores dificuldades experimentais no desenvolvimento do trabalho, pode-se mencionar: (1) manter a hidratação desejada no $HPb_2Nb_3O_{10}$, pois se trata de

um material muito higroscópico que também perde água muito facilmente; (2) amplitude do sinal de RMN é muito fraca na região de baixa temperatura, principalmente nas amostras de menor grau de hidratação. Devido a estas dificuldades, houve a necessidade de trabalhar no limite da sensibilidade do espectrômetro de RMN, sendo necessário a realização de muitas médias na aquisição (entre 20 e 100 médias) para melhorar a razão sinal/ruído.

Dando continuidade a este trabalho, pretende-se realizar medidas no novo espectrômetro Varian - 400MHz com uma sonda apropriada, para tentar separar as linhas espectrais do próton ^1H na região de baixas temperaturas e fazer medidas de ângulo mágico, para identificar os desvios químicos em temperatura ambiente. Será também realizado um estudo com o $HPb_2Nb_3O_{10}.nH_2O$, preparado com uma calcinação em temperatura mais baixa, o que deve resultar num composto de condutividade maior.

Referências Bibliográficas

[1] - Colomban, P.; *Proton Conductors (Solids, membranes and gels - materials and devices)*, Cambridge University Press (1992).

[2] - Potier, A.; *The hydrogen bond and protonic species*, in "Proton Conductors - edited by Colomban, P.", Cambridge University Press (1992).

[3] - Colomban, P. and Novak, A.; *Proton Conductors: Classification and condutivity*, in "Proton Conductors - edited by Colomban, P.", Cambridge University Press (1992).

[4] - Tonhi, E.; *Desenvolvimento de Eletrólitos Protônicos Cerâmicos, sol-gel, para utilização em sensores e baterias eletroquímicas*, monografia - IQSC/USP (1996).

[5] - Guitton, J., Poinsignon, C., and Sanchez, J. Y.; *All Solid State Protonic Batteries*, in "Proton Conductors - edited by Colomban, P.", Cambridge University Press (1992).

[6] - Dion, M., Ganne, M. and Tournoux, M.; *Mat. Res. Bull.*, vol. 16, p 1429 (1981)

[7] - Subramanian, M. A., Gopalakrishnam, J. and Sleight, A. W.; *Mat. Res. Bull.*, vol. 23, p 837 (1988).

[8] - Yoshimura, J., Ebina, Y., Kondo, J. and Domen, K.; *J. Phys. Chem.* Vol. 97, p 1970 (1993).

[9] - Olsen, A. and Roth, R. S.; *Journal of Solid Sate Chemistry* vol. 60, p 347 (1985).

[10] - Sato, M., Kono, Y. and Jin, T.; *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 101, p 954 (1993).

[11] - Toda, K., Watanabe, J. and Sato, M.; *Mat. Res. Bull.*, vol. 31 No. 11, p 1427 (1996).

[12] - Childs, P. E., and Halstead, T. K.; *Mat. Res. Bull.*, vol. 13, p 609 (1978).

[13] - Butler, M. A. and Biefeld, R. M.; *Physical Review B*, vol 19 No. 11, p 5455 (1979).

[14] - Chowdrhy, U., Barkley, J. R., English, A. D. and Sleight, A. W.; *Mat. Res. Bull.*, vol. 17, p 917 (1982).

[15] - Arribart, H., Piffard, Y. and Doremieux-Morin, C.; *Solid State Ioncs*, vol. 7, p 91 (1982).

[16] Arribart, H. and Piffard, Y.; *Solid State Communications*, vol. 45 No. 7, p 571 (1983).

[17] - Hardwick, A., Dickens, P. G. and Slade, R. C. T.; *Solid State Ioncs*, vol 13, p 345 (1984).

[18] - Slade, R. C. T., Thompson, I. M., Ward, R. C. and Poisignom, C.; *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, p 726 (1987).

[19] - Gallier, J., Toudic, B., Stahn, M., Lechner, R. E. and Dachs, H.; *J. Phys. France*, vol. 49, p 949 (1988).

[20] Mangamma, G., Bhat, V., Gopalakrishnan, J. and Bhat, S. V.; *Solid State Ioncs*, vol. 58, p 303 (1992).

[21] - Bhat, S. V., Binesh, N. and Bhat, V.; *Chemical Physics Letters*, vol. 231, p 487 (1994).

[22] - Kunitomo, M., Kohmoto, T., Fukuda, Y., Eda, K., Sotani, N. and Kaburagi, M.; *Physics Letters A*, vol. 199, p 103 (1995).

[23] - Binesh, N., Bhat, V. and Bhat, S. V.; *Solid State Ioncs*, vol. 86-88, p 609 (1996).

[24] - Zucchi, M. R.; *Implementação da Técnica de Espectroscopia in ViVo por RMN e sua Aplicação na Fisiologia do Exercício*, dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP, (1997).

[25] - Slichter, C. P.; *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, New York (1978).

[26] - Zeri, A. C. M.; *Aplicação de Análise Multivariada de dados à Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP (1997).

[27] - Bloes Jr., A. C.; *Estudo por RMN de Condutores Iônicos Poliméricos Formados por Blendas de POE:PEG,* dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP (1998).

[28] - Levine, I. N.; *Quantum Chemistry,* Prentice Hall, Inc. New Jersey (1991).

[29] - Gil, V. M. S. and Geraldes, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e aplicações,* Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).

[30] - Pyket, I. L.; *Scientific Americam,* vol. 246 No. 5, p54 (1982).

[31] - Guedes, F. B.; *Estudo dos Compostos Intercalados* Li_xMoS_2 *e* $Li_x(PEO)_yMoS_2$ *Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN,* dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP (1997).

[32] - Vidoto, E. A.; *Supressão de Bandas Laterais Através da Técnica de Rotação da Amostra em Torno de ângulo Mágico com Freqüência Variável,* dissertação de mestrado, DFI-IFSC/USP (1995).

[33] - Bloemdergen, N., Purcell, E. M., and Pound, R. V.; *Physics Review,* vol. 73, p 679 (1948).

[34] - Carrington, A. and McLachlan, A. D.; *Introduction to Magnetic Resonance - with aplication to chemistry and chemical physics,* Harper & Row Publischer, New York (1967).

[35] - Boyce, J. B. and Huberman, B. A.; *Physics Reports,* vol. 51 No. 4, p 189 (1979).

[36] - Richards, P. M.; *Solid State Communication,* vol. 25, p 1019 (1978).

[37] - Abragam, A., *The Principles of Nuclear Magnetism,* Oxford University Press, Oxford (1989).

[38] - Poole Jr., C. P.; *Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniquues,* Interscience Publishers, New York (1967).

[39] - Hennel, J. W. and Klinowski, J.; *Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance,* Longman Scientific & Technical, England (1993).

[40] - Fukushima, E. and Roeder, S. B. W,; *Experimental Pulse NMR,* Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Canada (1981).

[41] - Fajdiga-Bulat, A. M., Lahajnar, G., Dolinsek, J., Slak, J., Lozar, B., Zalar, B., Shuvalov, L. A. and Blinc, R.; *Solid State Ionics,* vol. 77, p 101 (1995).

[42] - Hennel, J. W. and Pollack-Stachura, M.; *Acta Physica Polonica,* vol. 35, p 239 (1969).

[43] - O'Reilly, D. E., Peterson, E. M. and Williams, J. M.; *J. Chem. Phys,* vol. 54 No 1, p 96 (1971).

[44] - Röder, U., Müller-Warmuth, W., Spiess, W. and Scöllhorn, R.; *J. Chem. Phys.,* vol. 77 No 9, p 4627 (1982).

[45] - Furukawa, Y., Nakabayashi, Y. and Kawai, S.; *Solid State Ionics,* vol 3/4, p 85 (1981).

[46] - Röder, U., Müller-Warmuth, W. and Scöllhorn, R.; *J. Chem. Phys.,* vol. 70 No 6, p 2864 (1979).

[47] - Donoso, J. P.; *Ressonância Magnética Nuclear em Condutores Iônicos Poliméricos,* tese de Livre-Docência, DFCM-IFQSC/USP (1989).

[48] - Farrington, G. C. and Briant, J. L.; *Mat. Res. Bull.,* vol. 13, p 763 (1978).