UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM
CONDUTORES IÔNICOS POLIMÉRICOS**

Prof.Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

**Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo, para
o Concurso de Livre-Docência.**

**Serviço de Biblioteca e Informação - IFQSC
FÍSICA**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos

1989

À Victoria,

À Carolina e à Verônica

AGRADECIMENTOS

No desenvolvimento do meu trabalho científico, muitas pessoas foram envolvidas, as quais gostaria de agradecer.

Ao Prof.Dr. Luiz Nunes de Oliveira, pelas profundas discussões e pela colaboração na interpretação dos complexos comportamentos de relaxação nuclear, observados nos condutores iônicos.

Aos Drs. C. Berthier e W. Gorecki, da Universidade de Grenoble, pelo decisivo apoio brindado, tanto durante o meu estágio de Pós-Doutoramento no seu Grupo, como após meu retorno a São Carlos.

Ao Dr. M. Armand, do LIES de Grenoble, pelas valiosas sugestões feitas no desenvolvimento do trabalho e também pelo fornecimento das matérias primas para a preparação das amostras aqui em São Carlos.

Aos meus colegas, Maria Cristina Terrile, Renê Ayres Carvalho, Claudio José Magon, Alberto Tannús e Tito José Bonagamba, pela amizade e companheirismo.

A Cristina Ligo, secretária do Grupo, pela constante dedicação nas tarefas administrativas.

A Seção de Desenho, na pessoa de Samuel, pelos serviços prestados.

Ao Corpo Docente, Técnicos e Pessoal Administrativo do Departamento de Física e Ciência dos Materiais, do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, que contribuíram de maneira direta ou indireta no desenvolvimento de meu trabalho científico.

Dirijo um agradecimento especial ao Prof. Horacio Panepucci, que convidou-me a ingressar no DFCM; pelo contínuo apoio, interesse e incentivo demonstrado.

O presente trabalho foi realizado com o auxílio financeiro do CNPq e FINEP.

INDICE

	pag.
RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
INTRODUÇÃO	1
CAPITULO I: Eletrólitos poliméricos, uma revisão.	6
I-1. O poli(óxido de etileno)	
I-2. A formação dos complexos	
I-3. Condutividade	
I-4. Os complexos abordados neste trabalho	
CAPITULO II: Relaxação spin nuclear	46
• II-1. Relaxação na presença da interação dipolar	
II-2. Influência do movimento	
II-3. Funções de densidade espectral	
CAPITULO III: Técnicas Experimentais	90
III-1. Preparação das amostras	
III-2. Condutividade	
III-3. Ressonância Magnética Nuclear	
III-3.1. Tempos de relaxação nuclear	/
III-3.1. Forma de linha: método dos momentos	
III-3.3. Coeficiente de difusão	
III-4. Difusão quasi-elástica de neutrons	
CAPITULO IV: Resultados e Discussão	119
IV-1. Propriedades estruturais	
IV-2. Propriedades dinâmicas	
IV-2.a. Scattering de neutrons	
IV-2.b. Relaxação nuclear	
IV-2.c. Função de correlação não exponencial	
CAPITULO V: Conclusões e Perspectivas	159
APÊNDICE A: A expressão empírica de Havriliak e Negami.	164
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo por Ressonância Magnética Nuclear, condutividade e scattering quasi-elástico de neutrons nos condutores iônicos poliméricos POE - LiClO_4 e POE - H_3PO_4 , onde POE é o poli(óxido de etileno).

A primeira parte do mesmo é dedicada a uma revisão das propriedades físico-químicas destes complexos, dando-se uma visão abrangente do conhecimento atual dos mecanismos de transporte iônico.

Nossos resultados indicam que a condutividade é governada pelos movimentos segmentários da cadeia polimérica. A análise do segundo momento das linhas de ressonância e os estudos de relaxação nuclear, nos permitiram estimar distâncias médias entre átomos da molécula e os prótons da cadeia, assim como estimar a intensidade das interações que estão envolvidas nestes complexos.

Um dos objetivos fundamentais dos estudos de relaxação nuclear em condutores iônicos é a determinação da função de correlação. O comportamento da relaxação spin-rede do fósforo em POE - D_3PO_4 , em função da frequência e da temperatura, foi interpretado, usando-se uma função de correlação não exponencial; a "stretched exponential": $\exp |-(t/\tau)^\beta|$ com $\beta = 0.27$. Este resultado reflete a natureza desordenada do material e a complexidade do processo de condução iônica nestes sistemas.

ABSTRACT

This work presents a study of a Nuclear Magnetic Resonance, Conductivity, and Quasi-Elastic Neutron Scattering in the polimeric solid ionic conductors PEO: LiClO_4 and PEO- H_3PO_4 , where PEO is poly(ethylene oxide).

This first part of this work is devoted to a review of the physico-chemical properties of these complexes, giving a wide view of the state of the art with respect to ionic transport mechanism.

Our results show that the conductivity is governed by the segmental motion of the polimeric chain. The analysis of the second moment of the resonance lines and the nuclear relaxation studies allowed us to estimate mean distances between the molecular atoms and the protons of the chain, as well as to estimate the intensity of the interactions involved in these complexes.

One of the most important objectives of the studies of nuclear relaxation in ionic conductors is to determine the correlation function. The phosphorus spin-lattice relaxation behaviour in PEO-D PO_3 as a function of frequency and temperature was interpreted using a non-exponential correlation function: the stretched exponential $\exp |-(t/\tau)^\beta|$ with $\beta = 0.27$. This result reflect the random nature of the material and the complexity of the process of ionic conduction in these systems.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Solubilidade de sais no polímero POE.

Tabela 2: Secções eficazes de difusão coerente e incoerente de neutrons.

Tabela 3: Classificação dos neutrons.

Tabela 4: Resultados dos segundos momentos.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Escala geral de condutividades medidas a temperatura ambiente.
- Figura 2: Dependência térmica da condutividade de complexos com sais de lítio.
- Figura 3: Condutividade de condutores iônicos típicos.
- Figura 4: Vista esquemática de uma bateria de estado sólido construída com um eletrólito polimérico.
- Figura 5: Diagrama esquemático de uma célula foto eletroquímica que utiliza um eletrólito polimérico depositado sobre um substrato de silício.
- Figura 6: Ilustração esquemática de (a) um sensor de hidrogênio, e (b) um sensor de umidade, que utilizam um eletrólito polimérico.
- Figura 7: Termograma do Poli(óxido de etileno).
- Figura 8: Estrutura cristalina do Poli(óxido de etileno).
- Figura 9: Espectros de infravermelho de POE e os complexos POE: LiBF_4 e POE: NaBF_4 .
- Figura 10: Estrutura do complexo POE: NaI .
- Figura 11: Diagrama de fases do sistema POE: LiClO_4 .
- Figura 12: Condutividades típicas dos complexos tipo I, II e III.
- Figura 13: Ilustração dos mecanismos de condução do tipo "vehicular" e do tipo "Grotthus".
- Figura 14: Condutividade do sistema $\text{POE}(\text{LiClO}_4)_x$.
- Figura 15: Condutividade do sistema $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$.
- Figura 16: Variação dos isoterms da condutividade em função da composição, em $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$.
- Figura 17: Modelo de solvatação proposto para o sistema $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$.
- Figura 18: Variação térmica da taxa de cristalinidade determina-

da por RMN do ^1H e ^{31}P em POE- D_3PO_4 .

Figura 19: Função de correlação.

Figura 20: Densidade espectral BPP (A) e de Havriliak-Negami (B, C, D).

Figura 21: Densidade espectral de Cole-Cole (A e B) e Davidson e Cole (C e D).

Figura 22: Densidade espectral de Fouss-Kirkwood (A, B) e de Frohlich (C).

Figura 23: Procedimento gráfico para encontrar a função de densidade espectral.

Figura 24: Ilustração esquemática de um diagrama de impedância complexa.

Figura 25: Ilustração esquemática de uma experiência de RMN.

Figura 26: Método dos ecos de spin.

Figura 27: Medida da relaxação spin-rede no sistema rotante.

Figura 28: Método da RMN pulsada de:

a) eco sólido

b) técnica de gradientes de campos pulsados.

Figura 29: Diagrama esquemático do processo de scattering de neutrões com um núcleo em repouso.

Figura 30: Espectro quasi-elástico de neutrons no caso de um movimento difusivo.

Figura 31: Espectro quasi-elástico de neutrons no caso de um processo de difusão rotacional.

Figura 32: Influência do fator de Debye-Waller sobre a intensidade dos espectros característicos de uma difusão translacional e de uma difusão rotacional.

Figura 33: Variação térmica da forma de linha e da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em POE puro.

Figura 34: Espectros de scattering quasi-elástico de neutrons em função do momento transferido Q , em $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.66}$. Análise da largura a meia altura versus Q^2 .

- Figura 35: Coeficiente de difusão do próton determinado por método de RMN e scattering de neutrons.
- Figura 36: Dependência térmica da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)$, $\text{POE}(\text{D}_3\text{PO}_4)$ e POE deuterado (H_3PO_4).
- Figura 37: Dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede do ^1H e ^7Li em $\text{POE}(\text{LiClO}_4)_{0.125}$.
- Figura 38: Dependência térmica da condutividade e do tempo de correlação de RMN em $\text{POE}(\text{LiClO}_4)$ e $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)$.
- Figura 39: Dependência térmica das taxas de relaxação do ^1H em $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.42}$ e $\text{POE}(\text{D}_3\text{PO}_4)_{0.42}$.
- Figura 40: Recuperação não exponencial da magnetização do ^1H em $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.42}$.
- Figura 41: Dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede do ^{31}P em $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.42}$.
- Figura 42: Dependência térmica das taxas de relaxação do ^{31}P em $\text{POE}(\text{D}_3\text{PO}_4)_x$.
- Figura 43: Resultados dos ajustes das densidades espectrais BPP; Davidson-Cole e, Havriliak-Negami.
- Figura 44: Gráfico da função "stretched exponential".
- Figura 45: Gráfico dílog da relaxação spin-rede versus σT em $\text{POE}(\text{D}_3\text{PO}_4)_{0.42}$.
- Figura 46: Resultado do ajuste da função de correlação "stretched exponential" na relaxação do ^{31}P em $\text{POE}(\text{D}_3\text{PO}_4)_{0.42}$.

INTRODUÇÃO

A expressão, "polímeros condutores" é dada a uma família de materiais que paulatinamente tem ganho uma maior importância nesta década. Os polímeros, macromoléculas que apresentam em sua estrutura unidades químicas idênticas e repetidas (monômeros), foram inicialmente reconhecidos por suas propriedades isolantes. Somente mais tarde foi descoberta a possibilidade de induzir-se condutividade, geralmente de natureza eletrônica, como uma característica intrínseca do material macromolecular^(1,2).

Recentemente foram reconhecidos sistemas onde a condutividade se origina de movimentos de íons numa matriz polimérica, na ausência de qualquer solvente^(3,4). Nestes condutores poliméricos sólidos, conhecidos também como eletrólitos poliméricos, a macromolécula atua como um solvente para um sal, o qual fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, originando uma condutividade iônica. Estes condutores plásticos diferem dos gels iônicos tradicionais onde a condutividade iônica está relacionada com a presença de água ou de um solvente polar⁽⁴⁾.

Este trabalho está baseado em parte sobre pesquisas realizadas no Laboratoire de Spectrometrie Physique de Grenoble (França) em 1986/87, e continuadas em nosso Grupo em São Carlos após essa data. O objetivo do mesmo consiste em estudar-se este novo tipo de condutor iônico, dando-se uma visão do nosso conhecimento atual, relativos a mecanismos da condução iônica; das propriedades físico-químicas e de algumas das aplicações propostas para estes sistemas.

Antes de discutirem-se as propriedades destes eletrólitos poliméricos, vamos comentar brevemente os mecanismos

da condutividade observada em polímeros condutores em geral.

O desempenho dos polímeros frequentemente se relacionam com uma série de características significativas. Uma destas propriedades, particularmente, distingue sempre os metais dos plásticos: a condutividade. Enquanto os metais apresentam elevados valores de condutividade - entre $10^4 - 10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$ - os polímeros eram essencialmente isolantes, e suas condutividades não passavam de $10^{-14} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Assim os metais foram sempre os materiais privilegiados nos domínios da eletricidade e da eletrônica, ficando para os polímeros os papéis de isolantes e dielétricos.

Esta situação começou gradualmente a mudar à medida que foram descobertas neles propriedades adicionais, tais como: a condutividade elétrica, a piezoeletricidade e a piroeletricidade. Já nos anos 50 conseguem-se polímeros condutores extrínsecos através da dispersão de metais pulverizados nos polímeros. Nestes casos a condutividade elétrica ($\sim 10 (\Omega\text{cm})^{-1}$) resultava da transferência de cargas através das ilhas condutoras disseminadas na matriz polimérica.

Esta área dos polímeros condutores ganhou realmente importância há menos de dez anos, após os trabalhos de A.J. Heeger, A. G. Mac Diarmid e H. Shirikawa⁽⁵⁾ no poliacetileno: o primeiro polímero condutor dito intrínseco. Estes não são obtidos pela inclusão física de materiais condutores como no caso anterior; mas pela introdução, por via química, de impurezas não condutoras (dopagem). Assim, no poliacetileno $(\text{CH})_x$, que é constituído por uma cadeia de átomos de carbono ligados entre si, forma-se um conjunto de ligações π distribuídas alternadamente na cadeia. A estas ligações está associado um orbital, dito π , o qual recobre a cadeia do poliacetileno, que possui então um super-orbital inteiramente delocalizado, onde os elétrons podem deslocar-se. Para obter-se condutividade, criam-se defeitos neste

super-orbital dopando-se este material; criando-se assim "excedentes" ou "falta" de elétrons no mesmo. A carga, negativa ou positiva, segundo o caso, pode se deslocar ao longo da cadeia do polímero graças à existência dos super-orbitais devido a conjugação das ligações pi. Assim os poliacetilenos dopados atingem valores de condutividade quase metálicas, da ordem de $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (1,2). (figura 1).

Em 1973, P.V. Wright e seus colaboradores⁽⁶⁾ abriram um novo campo de pesquisa na área dos condutores iônicos do estado sólido, quando mostraram que sais de metais alcalinos podiam dissolver-se em materiais poliméricos, formando um complexo. Em 1978, M. Armand e colaboradores⁽⁷⁾ reconheceram o potencial destes sistemas como eletrólitos sólidos poliméricos em baterias de estado sólido de alta densidade de energia ($> 120 \text{ Wh/Kg}$) e potência ($> 100 \text{ W/Kg}$). Polímeros da família dos poli éters, como poli(óxido de etileno), P(OE) ou poli(óxido de propileno), PPO, formam, sob certas condições, complexos com sais alcalinos ou ácidos inorgânicos, mostrando uma condutividade essencialmente iônica^(4,7).

Estas soluções sólidas são materiais onde fases cristalinas estão embebidas numa fase amorfa. Uma outra fase, semicristalina, de baixa temperatura de fusão ($\sim 60^\circ \text{C}$) também pode estar presente. A condutividade iônica, a qual segue a teoria de volume livre⁽⁸⁾, ou equivalentemente a lei de WLF (Williams - Landel - Ferry)⁽⁹⁾, está associada com a fase amorfa. A figura 2 mostra a dependência térmica da condutividade para uma série de complexos de polímeros e sais de lítio⁽⁴⁾. Presume-se que a condutividade iônica observada seja originada dos movimentos cooperativos das cadeias poliméricas, que permitem aos cátions (Li^+) deslocarem-se de um estado de complexação a outro⁽³⁾. Por esta razão, as altas condutividades são observadas a temperaturas acima da temperatura de fusão da fase

ESCALA DE CONDUTIVIDADES ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)

Figura 1: Escala de condutividades medidas a temperatura ambiente, ilustrando a enorme variação que existe entre isolantes ($\sigma < 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), semicondutores ($\sigma < 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e condutores ($\sigma > 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Metais como o cobre e a prata são 10^{24} vezes melhores condutores que o isolante teflon, por exemplo.

semicristalina; sendo que a baixas temperaturas as condutividades observadas são muito baixas (figura 2).

A conformação destes complexos foi determinada por experiências de raios-X e espectroscopia ótica. Estas, confirmaram a existência de uma estrutura helicoidal onde os átomos de oxigênio repartidos ao longo da cadeia polimérica tem seus "dobletes" eletrônicos voltados ao interior da hélice, onde se acomodam os cátions do sal, enquanto que os ânions são rejeitados ao exterior dela^(10,11).

Os condutores iônicos tradicionais de estado sólido são em geral eficientes somente a altas temperaturas, da ordem de 200 a 500 °C. Os complexos poliméricos apresentam uma condutividade apreciável já a temperaturas moderadas (figura 2). Na figura 3, por exemplo, são mostradas as condutividades em função da temperatura para vários condutores iônicos, tanto cristalino, como cerâmicos, comparando-os com as dos vidros e as dos polímeros condutores.

Os eletrólitos podem ser classificados como eletrólitos cristalinos ou amorfos, apesar de alguns deles apresentarem ambas características^(12,14). Os eletrólitos sólidos cristalinos, historicamente os primeiros a serem estudados, são compostos não estequiométricos, onde o conceito de defeitos pontuais na rede é a origem da interpretação da condutividade observada. Os eletrólitos amorfos agrupam os materiais vítreos e os elastômeros. Um material é dito vítreo se utilizado abaixo da temperatura de transição vítrea, (T_g), ou seja, ele pode ser considerado como formado por macromoléculas "congeladas". A condutividade iônica a temperatura ambiente é da ordem de 10^{-3} a $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, e a sua variação em função da temperatura segue uma lei de Arrhenius. Por último, os eletrólitos poliméricos são constituídos, como já foi dito, por um polímero orgânico atuando como solvente, no qual um complexo, como o $\text{P(OE)}_8\text{LiClO}_4$ por exem-

Figura 2: Dependência térmica da condutividade de alguns polímeros que formam complexos com sais, como: LiCl₄, LiBF₄ e LiCF₃SO₃⁽⁴⁾. Os polímeros são: (1) Poli(óxido de etileno); (2) poli(óxido de propileno); (3) Poli(ethylene adipate); (4) Poli(ethylene succinate); (5) Poly-phosphazane; (6) Poly (N-methylaziridine).

Figura 3: Condutividade em função do inverso da temperatura de condutores iônicos típicos, incluindo os eletrólitos cristalinos e os amorfos (vítreos e poliméricos)^(4,13).

plo, apresenta uma condutividade da ordem de $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente⁽¹⁰⁾.

O interesse técnico e científico despertado após os trabalhos pioneiros de Wright e Armand não tem parado de crescer, motivado nas enormes potencialidades de utilização destes materiais em dispositivos práticos. O fato de poder-se utilizar estes eletrólitos poliméricos na forma de filmes flexíveis, permite desenhar a geometria de dispositivos. Esta, e outras vantagens como a ausência de problemas de corrosão e a estabilidade termoquímica, definida pela região de temperatura na qual o eletrólito sólido não sofre nenhuma reação de decomposição, tornam estes materiais atrativos para aplicações em baterias ultrafinas^(15,16), telas eletrocromicas⁽¹⁸⁾, células fotoeletroquímicas⁽¹⁹⁾ e sensores gasosos⁽²⁰⁾.

Na figura 4, por exemplo, é mostrada esquematicamente uma das primeiras aplicações propostas para estes materiais, como baterias de estado sólido^(15,16). A vantagem da existência do filme flexível de grande superfície, reside na capacidade de deformação do polímero, assegurando assim uma boa interfase eletrodo-eletrólito, além de minimizar o tamanho e a resistência elétrica do eletrólito. Protótipos de baterias de lítio tem sido desenvolvidas utilizando poli(óxido de etileno) de alto peso molecular, associado aos sais LiCF_3SO_3 ou LiClO_4 . (ver artigo de B. Scrosati na ref. 17).

Outra interessante aplicação, proposta por Skotheim e colaboradores⁽¹⁹⁾, consiste em uma célula fotoeletroquímica de estado sólido (figura 5). Este dispositivo fotovoltáico está baseado na junção de um fotoeletrodo semicondutor e um eletrólito contendo um par redox (I^-/I_3^-). Para um semicondutor de tipo n, a iluminação produz buracos fotogerados, o que provoca um fluxo de elétrons desde o semicondutor até uma carga externa, de forma a reduzir as espécies oxidadas na superfície iluminada. Utilizam-se

ELETRODO NEGATIVO
(50-75 μm)

ELETROLITO POLIMÉRICO
(50-100 μm)

ELETRODO POSITIVO
(50-75 μm)

COLETOR DE CORRENTE
($< 25 \mu\text{m}$)

- ÁTOMO DE OXIGÊNIO (DOADOR DE ELÉTRONS)
- ÁTOMO DE CARBONO ($-\text{CH}_2$)

Figura 4: Vista esquemática do funcionamento de uma bateria de estado sólido com as dimensões típicas dos diferentes elementos. Ela é constituída de uma folha ou liga de lítio como ânodo, um complexo entre P(OE) e um sal de lítio (Li^+X^-) como eletrólito polimérico, e TiS_2 ou V_6O_{13} como eletrodo positivo. Tipicamente as temperaturas de operação são da ordem de 100 $^\circ\text{C}$, e o material pode ser ciclado uma centena de vezes com uma densidade de corrente de 0.1 - 2.0 mA/cm^2 (15,16).

figura 5: Diagrama esquemático de uma célula foto eletroquímica que utiliza um eletrólito polimérico depositado sobre um substrato de silício. A camada de Pt/ITO (Indium Tin Oxide) tem por objetivo conduzir a corrente. Com estas células se obtém foto voltagens da ordem de 0.6 Volts⁽¹⁹⁾. Para detalhes sobre seu funcionamento, veja o texto.

filmes extremamente finos ($\sim 1000 \text{ \AA}$) essencialmente transparentes a luz incidente, que alcançam densidades de correntes da ordem do mA.

Outra aplicação que tem despertado uma grande atenção é na área do eletrocromismo⁽¹⁸⁾. O eletrocromismo é a propriedade que tem um material para modificar seu espectro de absorção sob a influência de um campo ou de uma corrente elétrica. Se esta variação se situa em uma faixa de comprimentos de onda correspondentes a luz visível, ela pode ser utilizada na área de visualização. O campo destas aplicações vai desde as grandes telas matriciais planas onde é utilizada a variação da condutividade com a temperatura dos polímeros eletrolíticos para realizar um comando térmico matricial, até janelas ditas "inteligentes", que podem mudar de cor ou controlar da refletividade ao infravermelho, pela aplicação de um campo elétrico. A importância desta última aplicação transcende a simples estética, pois visa a uma racionalização no consumo energético.

Uma última aplicação destes eletrólitos poliméricos que tem conseguido destaque está na área dos sensores gasosos e de umidade. Complexos de polivinil-álcool (PVA) e ácido fosfórico, tem sido testados com sucesso como sensores de hidrogênio (figura 6). Enquanto que certos complexos de poli(óxido de etileno) e sais alcalinos apresentam uma variação significativa da impedância (de 10^3 a $10^7 \Omega$) quando expostos a ambientes com umidade (0 - 90%)⁽²⁰⁾ (figura 6). Os efeitos da absorção de água na mobilidade iônica é um problema em aberto de grande importância, o qual estamos estudando atualmente em nosso laboratório em São Carlos.

O estudo das propriedades destes condutores iônicos, o melhoramento de seus desempenhos e a síntese de novos materiais, constitui atualmente um campo de pesquisa muito ativo, envolvendo

Figura 6A: Ilustração esquemática de um sensor de hidrogênio que utiliza uma membrana condutora de prótons. Um lado do dispositivo é exposto a um fluxo de referência de hidrogênio, e o outro lado ao ambiente a ser analisado. Os prótons migram do lado com hidrogênio puro, através da membrana polimérica, a região de baixa pressão de hidrogênio no outro lado. Os elétrons, que não podem passar pela membrana, passam pelo circuito eletrônico, indo recombinar-se com os prótons, e uma voltagem dependente da concentração de hidrogênio é medida.

Figura 6B: Diagrama esquemático de um sensor de umidade que utiliza um eletrólito polimérico, complexo entre P(OE) e sais alcalinos (LiClO₄, LiBr, LiCl, LiF, NaI, NaClO₄, NaF, KI, etc.). Ele está constituído de um substrato de alumina α-Al₂O₃ (a), um eletrodo de ouro (b), e a membrana polimérica (c)⁽²⁰⁾.

hoje em dia, laboratórios de pesquisa em praticamente todos os países desenvolvidos. Grandes grupos, como o Anglô-Danes, baseado em Harwell, e o Franco-Canadense, envolvendo o Instituto de Pesquisas Hydro-Quebec (IREQ), a Sociedade Elf-Aquitaine (SNEA) e o Laboratoire d'Ionique et de Electrochimie du Solide de Grenoble (LIES), já estão desenvolvendo baterias em grande escalas, utilizando estes eletrólitos poliméricos⁽¹⁵⁾.

Apesar de que este interesse na síntese dos eletrólitos poliméricos tem sido motivado pela sua potencialidade em aplicações tecnológicas, muitos problemas interessantes de natureza fundamental estão em aberto. Toda esta área está ainda em um primeiro estágio de pesquisas. Os eletrólitos poliméricos amorfos representam uma forma nova de condutores iônicos de estado sólido, que numa escala macroscópica comportam-se como sólidos, mas a níveis moleculares tem modos locais de relaxação semelhantes as das soluções líquidas. Seus mecanismos de condutividade iônica ainda não estão esclarecidos, nem os modelos propostos são universalmente aceitos⁽³⁾.

Praticamente toda a literatura sobre estes novos materiais pode encontrar-se nos Proceedings das conferências da SSI (Solid State Ionics), publicados em volumes especiais pela revista do mesmo nome. Dois recentes artigos de revisão e um livro resumem o atual estado das pesquisas:

- M. Armand, Annual Review Materials Sc., vol. 16, 245-261 (1986).
- C. A. Vincent, Progr. Solid State Chem., vol. 17, 145-261 (1987).
- J. R. Mac Callum, C. A. Vincent (editores) - "Polymer Electrolyte Reviews 1", Elsevier Applied Science Publ. (Londres, 1987).

Nesta tese tentaremos ilustrar a contribuição da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), conjuntamente com a

condutividade e o "scattering" de neutrons, para obter uma melhor compreensão dos mecanismos de condução iônica nestes sistemas. O interesse neste estudo não é somente devido ao fato de envolver um assunto de grande atualidade, mas também pela riqueza da física que apresenta: migração iônica em um meio dinamicamente desordenado, competência de diversos mecanismos de relaxação, problemas associados com a baixa dimensionalidade dos movimentos, etc.

A técnica de RMN tem provado ser um excelente método para obter informações sobre as posições relativas dos átomos e conformações moleculares utilizando o método dos momentos, até em um meio amorfo. Mas o potencial da técnica de RMN se manifesta sobretudo ao extrair o caráter microscópico de movimentos atômicos, iônicos e moleculares^(13,14,60-63). Os tempos característicos da RMN - entre 10^{-4} e 10^{-8} seg - são adequados para o estudo dos movimentos resultantes de uma ativação térmica como nos condutores iônicos, já que eles são da mesma ordem de grandeza dos tempos médios de residência de um átomo em um dado sítio, ou dos tempos médios dos saltos entre um sítio e outro, no caso de uma migração iônica, ou dos tempos característicos dos movimentos moleculares de tipo translação/rotação. Desta maneira, a RMN constitui-se numa verdadeira sonda microscópica, sensível tanto aos movimentos locais, como aos movimentos de difusão, enquanto que a condutividade, por exemplo, não deteta mais que o segundo tipo destes movimentos.

Há mais de 30 anos que se aplica a técnica de RMN para investigarem-se problemas de difusão em sólidos. Isto está baseado na suposição de que a função de correlação decai devido ao processo de difusão, relaxando em um tempo comparável com o tempo característico de "saltos" da espécie móvel. Mas, para extrair-se informação detalhada da dinâmica iônica dos estudos de relaxação

é necessário escolher-se uma função de correlação adequada para descrever-se o processo de transporte iônico. Determinar a forma desta função é o objetivo fundamental de boa parte dos estudos de RMN em condutores iônicos⁽¹³¹⁾. É a este aspecto que daremos particular ênfase, ao discutirmos os resultados da relaxação nuclear nos condutores iônicos poliméricos abordados neste trabalho.

O plano da tese é o seguinte: No capítulo I faremos uma revisão sobre os eletrólitos poliméricos, descrevendo de maneira sucinta, a estrutura, conformação, morfologia e diagramas de fases destes complexos, além de discutir modelos propostos para explicar as condutividades observadas. No capítulo seguinte, abordaremos alguns aspectos da teoria da Ressonância Magnética Nuclear, em particular, o método dos segundos momentos da linha de ressonância, que dá informação de tipo estrutural, e o estudo da relaxação nuclear, que dá informação sobre os processos dinâmicos. Como as taxas de relaxação nucleares são expressadas em termos da função de densidade espectral, faremos uma análise das principais funções utilizadas, para explicar dados de RMN. No capítulo III, descreveremos as técnicas experimentais utilizadas neste estudo, como as medidas de condutividade pelo método da impedância complexa; os métodos de RMN, incluindo a análise do segundo momento e as técnicas pulsadas para determinação de tempos de relaxação; e a técnica de difusão quasi-elástica de neutrons, a qual oferece a possibilidade de observar movimentos de tipos difusivos, constituindo então um método de investigação complementar a RMN. Os principais resultados para o condutor de lítio POE - LiClO_4 e o condutor protônico POE - H_3PO_4 são apresentados e discutidos no capítulo IV. Finalmente, as conclusões e as perspectivas futuras, são resumidas no capítulo V.

CAPÍTULO I

ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS, UMA REVISÃO

"Só se sabe a profundidade da poça ao se cair nela"

Apresentamos neste capítulo uma revisão das propriedades físico-químicas dos condutores iônicos poliméricos (ou eletrólitos poliméricos). Em primeiro lugar, serão discutidas as propriedades e características do polímero poli(óxido de etileno). A seguir, serão discutidos alguns aspectos relativos a formação dos complexos poliméricos e a sua condutividade. Finalmente, apresentaremos as principais características dos dois sistemas abordados neste estudo, os complexos POE-LiClO_4 e $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$.

I-1. O Poli(óxido de etileno) - POE

Nestes condutores iônicos poliméricos, a própria macromolécula atua como um solvente para um sal (ou um ácido) o qual fica parcialmente dissociado na matriz polimérica. O precursor dos polímeros que apresentam a propriedade de solvatar o cátion (ou o ânion) de um sal é o Poli(óxido de etileno) - POE. Ele tem por fórmula química: $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})$. As propriedades solvatantes deste polímero estão associadas a presença da função éter ($\text{R} - \text{O} - \text{R}$). Esta solvatação do cátion pela macromolécula

está garantida pelos doubletes eletrônicos livres dos átomos de oxigênio repartidos ao longo das cadeias⁽⁷⁾. É interessante notar que a concentração de pares eletrônicos no POE ($3.15 \times 10^{22}/\text{cm}^3$), é comparável à da água ($6.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$) e amônia ($2.8 \times 10^{22}/\text{cm}^3$).

O POE tem uma das unidades monoméricas mais simples, dando lugar a uma grande variedade de comportamentos em relação a condutividade iônica devido a sua morfologia semicristalina. Ele é um polímero linear, estéreo regular (ou seja, com simetria em relação a configuração volumétrica) e semicristalino. A temperatura ambiente, o POE de alta massa molecular ($M_w \sim 10^6$) é um polímero termoplástico, resistente e altamente cristalino (80%). É completamente solúvel em água em todas as proporções, sendo que as fases aquosas vão desde soluções com menos de 1% por peso do polímero, a gels contendo em torno de 20%, até materiais elásticos resistentes, nos quais a água atua como agente plastificante.

Abaixo de sua temperatura de fusão (~ 335 K) o polímero apresenta-se como uma mistura de fases amorfas e cristalinas, esta última na forma de plaquetas planas. Os estudos dos mecanismos e cinética de cristalização mostram que este é um processo complexo, que depende da massa molecular do polímero, da história térmica da amostra e vários outros fatores⁽²²⁾. A temperatura de transição vítrea ($T_g = -60$ °C) de sua fase amorfa indica uma boa flexibilidade das cadeias. Esta transição aparece como uma descontinuidade no coeficiente de dilatação, (o qual é raramente observado em polímeros semicristalinos) e como uma descontinuidade no calor específico, observado por calorimetria diferencial (D.S.C.)⁽²³⁾ (figura 7).

Abaixo da temperatura de transição vítrea, a reorganização das cadeias a longas distâncias se faz muito lentamente para permitir o processo de recristalização. A fase

Figura 7: Termograma do Poli(óxido de etileno) puro indicando dois eventos: a variação a baixas temperaturas que corresponde a temperatura de transição vítrea $T_g = 225$ K, temperatura na qual nascem certos movimentos nas cadeias poliméricas que aumenta os graus de liberdade do sistema, e uma relação endotérmica, que aparece como um pico, cuja área é proporcional a quantidade de matéria fundida e ao calor latente de fusão. A temperatura de fusão, $T_f = 335$ K, foi extrapolada deste pico.

amorfa é chamada vítrea para $T < T_g$, e elastômera (quase líquida) para $T > T_g$.

A estrutura da fase cristalina do POE foi determinada por Tadokoro e col.⁽²⁴⁾, Arkie e col.⁽²⁵⁾ e Takahachi e col.⁽²⁶⁾ baseados em dados de difração de raios-X. Eles propuseram uma estrutura de forma helicoidal, configuração também encontrada em outros polímeros estéreo regulares. A rede tem uma simetria $P2_{1/a}$, e compreende quatro hélices paralelas segundo o eixo c (figura 8). Seus parâmetros são: $a = 8.05 \text{ \AA}$, $b = 13.04 \text{ \AA}$ e $c = 19.48 \text{ \AA}$, este último indicando o eixo da cadeia⁽²⁶⁾. A distância de repetição segundo o eixo c, $19.48 \text{ \AA}$, corresponde a duas voltas da hélice, contendo sete unidades monoméricas $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$. O diâmetro da hélice (distância máxima c-c perpendicular ao eixo c) é da ordem de $3.7 \text{ \AA}$. Podem existir consideráveis distorções da simples simetria helicoidal, devido às variações nos ângulos de rotações internas em torno do esqueleto. Estas distorções são atribuídas a influência de forças intermoleculares, enfatizando o alto grau de flexibilidade da cadeia macromolecular. Maiores detalhes sobre os parâmetros da estrutura da fase cristalina do POE podem ser encontradas na seção IV-1.

I-2. A formação dos complexos

A presença do dobrão eletrônico livre de cada oxigênio ao longo da cadeia, além da configuração estrutural, conferem a este polímero um forte poder de solvatação⁽⁴⁾. Esta é a propriedade responsável pela formação de numerosos complexos com sais de metais alcalinos e ácidos inorgânicos. A complexação de um sal (MX) está governada pelas interações cátion (M) - oxigênio

Figura 8: Estrutura cristalina do Poli(óxido de etileno) puro, onde as esferas grandes indicam os átomos de carbono, as pequenas, os hidrogênios e as escuras, os átomos de oxigênio.

a) vista paralela ao eixo da hélice.

b) vista normal ao eixo da hélice.

da cadeia, que devem vencer as interações cátion (M) - ânion (X), as quais determinam a energia reticular do sal (723 KJ/mol no LiClO_4). A formação de um complexo corresponde então, a uma competição entre a energia de solvatação e a energia da rede do sal. Shriver e colaboradores⁽²⁷⁾ mostraram a existência de um limite superior na energia reticular do sal ($\sim 850 \text{ KJ/mol}$ para os derivados de Li), por baixo da qual os complexos podem ser formados.

Devido a que o principal interesse nos eletrólitos poliméricos está no seu potencial de utilização em baterias de estado sólido e outros dispositivos, a maior parte dos estudos tem envolvido sais de lítio (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 e LiSCN) e em menor grau, sais de sódio (NaI , NaSCN , NaClO_4). A tabela 1 resume o conhecimento atual dos sistemas que formam complexos com o POE⁽³⁾. Esta tabela dá uma indicação sobre a existência ou não de um complexo entre um sal metálico e o POE.

As cadeias dos complexos adotam uma estrutura helicoidal ligeiramente diferente do POE puro. Estudos sistemáticos de espectroscopia Raman e Infravermelho foram realizados tanto em POE puro^(11,24,28,19), como em complexos POE-MX ($M = \text{Li}, \text{Na}$)⁽¹¹⁾. Como mostra a figura 9, numerosas bandas novas na região $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, envolvendo os oxigênios do grupo éter afetados pelo cátion alcalino, indicam que a conformação do polímero na presença do sal é semelhante, porém não idêntica a do POE puro.

Estas experiências de espectroscopia confirmam a existência de uma estrutura helicoidal onde os átomos de oxigênio repartidos ao longo das cadeias, tem seus doubletes eletrônicos voltados ao interior da hélice, onde se acomodariam os cátions, enquanto os ânions seriam rejeitados ao exterior dela. Este é o caso, por exemplo, do complexo POE-NaI⁽³⁰⁾ (figura 10). Deve-se lembrar que a grande flexibilidade do esqueleto do POE possibilita outras conformações do polímero, de aproximadamente

Figura 9: Espectros de infravermelho de:

A) Poli(óxido de etileno) puro

B) P(OE):LiBF₄ ; |O/Li| = 4.5

C) P(OE):NaBF₄ ; (Ref. 11).

Figura 10: Duas projeções da estrutura tridimensional do complexo POE:NaI ($|O/Na| = 3$), mostrando que os íons sódio estão localizados realmente ao longo do eixo da hélice, acomodando-se entre elas, com um espaçamento de meio período da fibra (0.399 nm).

as mesmas energias. Assim é possível imaginar estruturas como a proposta para o complexo POE-KSCN, onde, em contraste com o caso anterior, o POE adota uma estrutura helicoidal desordenada, sendo que os cátions não são agora cercados pelos oxigênios do grupo éter, senão que estabilizados pelas interações com os oxigênios de mais de uma cadeia polimérica⁽³¹⁾.

Muita atenção tem sido prestada às possíveis interações cátion-polímero, as quais podem compensar, ao menos parcialmente, a energia da rede durante o processo de dissolução do sal. Se conhece porém, muito pouco sobre o papel dos ânions e sobre as interações íon-íon. A existência destas interações interiônicas pode ter importantes implicações no processo de transporte iônico. Para a fase com baixas concentrações de sal, os íons juntam-se formando pares iônicos, enquanto que em altas concentrações é mais provável ocorrerem a formação de grandes agregados iônicos⁽³⁾. Os mecanismos de condução devem então levar em conta, tanto os movimentos de clusters iônicos carregados, quanto as trocas de cátions e ânions entre pares. As forças eletrostáticas interiônicas tem também um papel significativo na regulação do movimento iônico.

Em ambas as estruturas cristalinas mencionadas acima, POE-KSCN e POE-NaI, se encontra uma separação cátion-ânion muito pequena^(30,31), o que implica em fortes interações interiônicas. Em estudos de espectroscopia Raman nos complexos P(OP): $M^+ SCN$ ($M^+ = Li; Na; K$)⁽³²⁾ se observa uma dependência em certas bandas do espectro com os diferentes cátions, o qual também é consistente com uma presença de fortes interações cátion-ânion. Em contraste, no estudo de infravermelho distante, nos complexos NaX^- ($X^- = I; SCN; CF_3SO_3$) não se observou nenhuma alteração nas bandas segundo o ânion⁽¹¹⁾. Isto indicaria a ausência de interações cátion-ânion neste caso.

Estas interações íon-íon parecem ser importantes para

compreender as variações da condutividade e a difusão, em função da concentração do sal nestes sistemas. Contudo, estes efeitos podem ser mascarados pelas interações íon-polímero, as quais afetam significativamente os movimentos segmentários das cadeias, devido aos ligantes que imobilizam o sistema, influenciando diretamente no transporte iônico.

A maior parte destes complexos com base no poli(óxido de etileno) tem tendência a conservar o caráter semicristalino do POE puro. Há uma coexistência de uma fase "cristalina" e de uma fase amorfa ou elastômera ($T > T_g$), com as suas proporções variando em função da temperatura. A temperatura de fusão do complexo cristalino é, em geral, mais elevada que aquela do POE puro. Dependendo da natureza do sal, da sua concentração e intervalo de temperatura, podemos ter complexos inteiramente elastômeros (amorfos), como é o caso, por exemplo, de alguns sais de Li, K ou Cs. Os compostos com sais de sódio, pelo contrário, tem uma forte tendência a cristalizar. Devemos lembrar ainda, que a cinética de recristalização de um complexo fundido, pode ser extremamente lenta.

Quando os eletrólitos são formados a partir de polímeros amorfos, a dissolução de uma espécie eletro ativa, conduz a formação de soluções contínuas até a saturação, e a variação da condutividade com os diversos parâmetros, como a temperatura ou a concentração de dopantes, pode ser explicada a partir de modelos relativamente simples. Nos eletrólitos semicristalinos, a situação é bem mais complexa, devido ao fato de coexistirem as fases amorfas e cristalina. Nestes casos, o conhecimento do diagrama de fases do sistema é indispensável para chegar-se a compreender o comportamento da condutividade. De uma forma geral, este diagrama de fases permite, para uma concentração dada, a determinação das regiões de temperaturas onde o sistema se encontra na fase amorfa.

Os diagramas são construídos com ajuda de diversas técnicas^(10,33). As medidas das temperaturas de fusão das diferentes concentrações são obtidas pela análise de calorimetria diferencial (D.S.C.). Certos pontos dos diagramas são determinados acompanhando visualmente a fusão, com ajuda de um microscópio ótico de polarização. Concentrações particulares, como por exemplo, as composições dos complexos estequiométricos, são confirmadas por difração de raios-X. Finalmente, a determinação por RMN das taxas de cristalinidade (proporção de núcleos na fase cristalina e na fase amorfa) completam a construção destes diagramas.

Não obstante, não se pode falar rigorosamente de diagrama de fases a não ser que os sistemas estudados estejam em equilíbrio; o que para certos compostos está longe de ocorrer. Fatores como a cinética e a temperatura de cristalização, o tamanho dos micro cristais, etc, podem ter uma influência importante sobre a temperatura de fusão (a diferença entre duas medidas de T_f por técnicas diferentes pode chegar até 10 °C)⁽¹⁰⁾.

Como foi dito acima, na região de temperatura de nosso interesse, a maior parte dos eletrólitos poliméricos contém mais de uma fase. A baixas temperaturas ($T < 330$ K) coexistem geralmente três fases: POE puro cristalino, um complexo cristalino rico em sal e uma fase amorfa. A ~ 330 K, se funde POE cristalino, e o complexo cristalino dissolve-se progressivamente na fase amorfa^(4,7). A figura 11, mostra o diagrama de fases do sistema POE-LiClO₄⁽¹⁰⁾, no qual se formam os compostos cristalinos estequiométricos, P(OE)₃LiClO₄ e P(OE)₆LiClO₄. Esta última fase, funde-se a 65 °C e forma, com POE, um eutético, cuja temperatura de fusão é 50 °C, e cuja composição aproximada é P(OE)₁₀ LiClO₄. Ou seja, nesta composição eutética nós podemos levantar a temperatura desde 0 até 50 °C sem ter separação de fases, chegando-se diretamente à fase amorfa. Não é observado nenhum

Figura 11: Diagrama de fase do sistema $\text{P}(\text{OE}):\text{LiClO}_4$, onde (●) indica as transições observadas por microscopia, e (+) as observadas por medidas de condutividade. O requadro mostra um diagrama esquemático das fases geralmente presentes: L - líquida (ou seja, fase amorfa); CC - complexo cristalino; CP - polímero "cristalino"; X_e = composição do eutético como fração molar; T_e - Temperatura do eutético.

eutético entre os compostos intermediários indicados acima. Foi verificado experimentalmente que a composição $\text{P(OE)}_8 \cdot \text{LiClO}_4$, preparada sob condições estritamente anhidridas, é totalmente amorfa a temperaturas acima da difusão do POE⁽³⁴⁾. Esta foi a principal razão de se ter escolhido esta composição para o nosso estudo por RMN.

I-3. Condutividade

Os estudos sistemáticos da condutividade iônica nestes complexos polímero : sal, tem sido realizados por diversos grupos^(3,7,10,35,36) tendo sempre como objetivo principal, a obtenção de eletrólitos sólidos de bom desempenho, a fim de conseguir baterias de alta densidade de energia. As medidas de condutividade, em função da temperatura, de 30 até 120 °C (ou até 160 °C), são realizadas geralmente em vácuo para evitar contaminação por umidade, colocando-se a membrana polimérica entre dois eletrodos de aço inox. A análise da dependência da frequência das partes real e imaginária da impedância, permite separar a condutividade do eletrólito, dos efeitos dos eletrodos, de maneira que o valor a frequência zero pode ser determinado⁽⁷⁾ (veja o Capítulo III, seção III-2).

A medida de uma condutividade por análise da impedância complexa não permite separar as contribuições eletrônicas e iônicas em um material. O valor obtido é a condutividade total. Estudos de condutividade eletrônica em materiais macromoleculares indicam que nos compostos que não possuem ligações conjugadas, como é o caso do poli(óxido de etileno), a contribuição eletrônica a condutividade é da ordem de $10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente^(37,38)

A maior parte dos sólidos cristalinos devem a sua condutividade a existência de defeitos pontuais na rede cristalina^(13,14). Neste caso, a dependência do logaritmo da condutividade (σ) em função do inverso da temperatura (T), é linear, comportamento perfeitamente traduzido pela lei clássica de Arrhenius:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_A/KT} \quad (I-1)$$

onde E_A representa a energia de ativação do processo, e K_B é a constante de Boltzmann.

Nos condutores iônicos poliméricos em geral, não se obtém uma variação linear de $\ln \sigma$ vs $1/T$ (figuras 2 e 14). A curvatura típica da condutividade é normalmente explicada com ajuda de duas leis que são formalmente equivalentes:⁽²³⁾

- a lei de William - Landel - Ferri (WLF)⁽⁹⁾ inspirada nas variações com a temperatura de parâmetros viscoelásticos de polímeros, e

- a lei de Vogel - Tamman - Fulcher (VTF)⁽⁴⁰⁾ utilizada para descrever a viscosidade em líquidos superfrios e em meios desordenados. A expressão fenomenológica é:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/(T - T_0)K) \quad (I-2)$$

onde σ_0 e E são constantes, e T_0 é uma temperatura de referência identificada com a temperatura de transição vítrea do sistema. Esta equação empírica é muitas vezes escrita de forma diferente, onde a constante E é substituída por ΔE , uma certa energia aparente de ativação, e σ_0 contém um termo $T^{-1/2}$. Na prática, o intervalo de temperaturas onde são realizadas as medidas de condutividade, não são suficientemente amplos para testar se a inclusão deste termo pré-exponencial dependente da

temperatura está realmente justificado. Em todo caso, como a maior parte dos autores preferem utilizar esta fôrma, nós também a adotaremos:

$$\sigma = A T^{-1/2} \exp[-\Delta E/K(T - T_0)] \quad (I-3)$$

Propriedades de transporte e relaxação: $D.T^{-1/2}$ (difusão), $D^{-1}T^{1/2}$ (viscosidade), $\sigma T^{1/2}$ (condutividade) e $\epsilon T^{1/2}$ (constante dielétrica), variam como $\exp(-\Delta E/K(T - T_0))$. Uma justificativa física deste tipo de lei foi dada por Cohen e Turnbull⁽⁸⁾ na base do conceito de volume livre. Este conceito considera as partículas de um meio líquido oscilando em uma célula de volume médio $\bar{V}$, pouco diferente do seu volume próprio V_0 (definido pelo seu raio de Van der Walls). A diferença média entre estes dois volumes é chamado volume livre V_e ,

$$V_e = \bar{V} - V_0$$

Para uma temperatura superior a transição vítrea (T_g), o volume livre é uma função linear da temperatura:

$$V_e \propto V_0(T - T_0)$$

onde T_0 é a temperatura "ideal" da transição vítrea. Considerando que o transporte é garantido por rearranjos cooperativos no interior do líquido, esta temperatura T_0 corresponde, em um contexto termodinâmico, a temperatura onde se anula o excesso de entropia da configuração (modelo de Adam e Gibbs⁽³⁹⁾). As temperaturas T_g e T_0 são então, indicadoras de um mesmo fenômeno físico, mas somente T_g é acessível pela experiência. Empiricamente se encontra que $T_g \approx 1.3 T_0$ ⁽⁴¹⁾.

Assim, a diferença fundamental entre lei de volume livre

e outros processos de difusão, é que o deslocamento da partícula não é devido a saltos de uma barreira de potencial, o que conduz a uma energia de ativação, senão que é devido a uma redistribuição do volume livre no meio, sem mudança de energia. A equação (I-3) pode ser obtida, calculando-se o coeficiente de difusão D a partir da probabilidade de se encontrar uma molécula em um dado volume, e utilizando a equação de Nernst - Eistein para relacionar σ e D ($\sigma = ne^2D/K_B T$).

Nos eletrólitos poliméricos são observados três tipos de comportamentos da condutividade em função da temperatura⁽⁷⁾:

- tipo I: onde a condutividade segue uma lei de volume livre em todo o intervalo de temperatura estudado (figura 12a). Numerosos complexos de P(OE) a base de sais de lítio, potássio e cézio, além dos compostos a base de P(OP), pertencem a esta categoria.
- tipo II: onde a condutividade segue um regime Fulcher acima de uma determinada temperatura e Arrhenius abaixo dela (figura 12b). Pareceria natural atribuir esta transição à fusão da fase cristalina, mas este comportamento se observa também em P(OE)-NaI, apesar da presença de uma fase cristalina a altas temperaturas. A existência de compostos deste tipo é controvertida, em particular em $P(OE)_8LiClO_4$ onde se tem observado comportamento de tipo II ou III, dependendo das condições de preparação⁽⁴²⁾.
- tipo III: onde a condutividade é do tipo Arrhenius em todo o intervalo de temperatura, mas com uma mudança de energia de ativação a uma temperatura determinada (figura 12c). Esta mudança corresponde a fusão do P(OE) puro, presente nos complexos a baixas temperaturas. Essa região apresenta uma fraca condutividade e uma alta energia de ativação ($E_a \sim 1.5$ eV). A altas temperaturas, a condutividade é alta, e a energia de ativação é da ordem de 0.5 eV. Exemplos de compostos deste tipo são: $P(OE):LiCF_3SO_3$, $P(OE):NaI$ e $P(OE):NaSCN$.

Os modelos mencionados acima são todos modelos baseados

Figura 12: Condutividade em função da temperatura nos complexos $\text{P(OE)}_{4.5}\text{LiClO}_4$ (comportamento do tipo I); $\text{P(OE)}_8\text{LiClO}_4$ (tipo II) e $\text{P(OE)}_{4.5}\text{NaI}$ (tipo III).

em teorias quasi-termodinâmicas (entropia de configuração, volume livre) que permitem parametrizar de forma conveniente o comportamento observado nos materiais. A relevância dos vários modelos dinâmicos de polímeros para as teorias de condutividade iônica em eletrólitos poliméricos, foi recentemente revisada por Ratner⁽⁴³⁾. Não obstante a simplicidade conceitual do modelo de volume livre, ele não tem obtido grande sucesso⁽³⁾. Maior repercussão tem obtido o modelo de Gibbs⁽³⁹⁾, baseado na entropia da configuração, que descreve essencialmente o movimento da matriz polimérica. Se os íons do eletrólito polimérico estão fortemente unidos ao polímero, então o movimento iônico estaria de fato acoplado e correlacionado com o da matriz. Por outra parte, os íons podem fazer também movimentos de translação independentes dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas. Teorias baseadas neste modelo permitem compreender as bases físicas reais dos parâmetros nas equações de transporte, e em certas circunstâncias, predizer seus valores⁽⁴³⁾.

Somente um modelo microscópico tem sido desenvolvido especificamente para descrever o processo de transporte nestes condutores iônicos poliméricos, conhecido como teoria DBP ("dynamic bond percolation"), proposto por Druger, Nitzan e Ratner em 1983⁽⁴⁴⁾. Ela também supõe que os processos de transporte são controlados pela mobilidade segmentária das cadeias poliméricas. A condutividade seria devida a combinação deste movimento, além de movimentos independentes dos próprios íons. O movimento iônico é descrito como um processo de percolação, onde os saltos teriam lugar numa escala de tempo muito menor que a correspondente para processos de reorganização da matriz polimérica. A implementação da teoria a fim de correlacioná-la com dados experimentais, aguarda ainda um modelo realista do processo de saltos iônicos (que leve em conta as interações) e uma expressão que leve em consideração a informação

dos processos de relaxação.

Recentemente, o conceito de geometria fractal introduzido por Mandelbrot⁽⁴⁵⁾ foi desenvolvido por Le Mehaute⁽⁴⁶⁾ para explicar as mudanças devidas a cristalização em eletrólitos poliméricos, em termos de alterações nas dimensões fractais do sistema. Mas, após os trabalhos de Berthier e colaboradores⁽³⁴⁾, sabe-se que a condutividade iônica nestes sistemas é uma propriedade da fase amorfa, acima da temperatura de transição vítrea, sendo por isso que os estudos com o objetivo de entender o comportamento da condutância, se tem concentrado em materiais amorfos homogêneos.

Está claro que a mobilidade dos íons provenientes dos sais dissolvidos na matriz polimérica, não ocorre por defeitos na fase cristalina. Os argumentos utilizados para explicar as altas condutividades iônicas alcançadas nos cristais superiônicos, não são, naturalmente, aplicáveis aqui. Nos condutores iônicos poliméricos, os movimentos iônicos tem lugar somente na fase elastômera (amorfa), sendo que o complexo cristalino atua somente como um reservatório do sal.

Num polímero amorfo acima da temperatura de transição vítrea, as moléculas apresentam modos internos de movimentos bastante rápidos, de forma que as rotações dos ligantes produzem movimentos segmentários nas cadeias. O processo da condução, ou seja, a difusão das espécies carregadas, pode ser descrito em termos de uma migração catiônica através da estrutura helicoidal das ligações dos oxigênios, envolvendo um processo permanente de solvatação/desolvatação do cátion pela macromolécula, e tudo isto assistido pelos movimentos segmentados do polímero^(7,11,47).

O assunto do transporte iônico em eletrólitos poliméricos amorfos, está ainda em seus primeiros estágios de desenvolvimento e não dispomos ainda de um mecanismo detalhado para a condutividade iônica que seja universalmente aceito.

Existem grandes controvérsias, tanto no que diz respeito a dissociação iônica no polímero, como na determinação dos portadores de carga. Ao que parece, os eletrólitos poliméricos ficam no meio termo, entre um sólido iônico e um líquido, quanto a dissociação das espécies. Num sólido iônico a dissociação é total, sendo a condutividade limitada pela alta energia de ativação dos saltos, em movimentos de curtas distâncias, dando baixas mobilidades. Em líquidos, ao contrário, há fortes interações íon-íon, provocando associações entre os íons, com a existência de pares iônicos, aglomerados e "multipletes" iônicos do tipo $M_2 X^+$, MX_2^- . Nos políeters, estimações indiretas sugerem uns 10% de dissociação, mas as medidas de condutividade de LeNerst e colaboradores foram intepradas como se a dissociação fosse total. Estes dados podem também ser interpretados supondo a existência de aglomerados ou clusters. Neste caso, argumenta-se que a condutividade seria devida a combinações de dois processos: o movimento de clusters iônicos carregados e a saltos de íons de um cluster a outro⁽³⁾. Este último mecanismo guarda certa semelhança ao modelo de "Grotthus" proposto para o movimento de prótons em soluções⁽⁴⁹⁾ (figura 13). Recentemente apareceram evidências deste mecanismo de transporte no condutor protônico do tipo "aminosils", que são vidros condutores preparados através de um processo sol-gel.

Em relação a determinação dos portadores de carga, diferentes técnicas são utilizadas para medir os números de transporte (ou transferência) t^+ e t^- , que correspondem a fração de corrente transportada por ambas espécies iônicas. Uma hipótese diz que somente os cátions seriam móveis ($t^+ = 1$). Outra propõe que, pelo contrário, os principais portadores de carga seriam os ânions ($t^+ \rightarrow 0$), já que eles não estão ligados tão fortemente por uma coordenação ao polímero, tendo então maior capacidade para mover-se através do sistema^(3,48). Pareceria no

Figura 13: Ilustração dos mecanismos de condução protônica do tipo "vehicular" (no alto) e de tipo Grotthuss (em baixo)⁽⁴⁹⁾. No mecanismo "vehicular", o próton é transportado por uma molécula móvel. No mecanismo Grotthuss, as moléculas estão fixas e cumprem alternativamente o rol de doadora e de receptora do próton. Para o próton progredir na cadeia, precisa da rotação do doador ou do receptor.

entanto, pelas experiências de coeficiente de difusão pelo método de RMN dos gradientes pulsados de campo magnético (veja seção III-3-3), que tanto os cátions, como os ânions tem números de transporte comparáveis⁽³⁾. Isto não significa necessariamente que seus mecanismos de transporte sejam semelhantes. Os valores medidos do número de transporte catiônico, t^+ , no POE-LiClO₄ dão entre 0.2 e 0.4, valor semelhante ao encontrado em líquidos.⁽³⁾

Sejam os íons individuais que se movimentem ou sejam aglomerados carregados, há inúmeras questões aguardando respostas em relação ao mecanismo de transporte iônico nestes sistemas. Há certo consenso no entanto, de que as espécies não dissociadas não seriam móveis nos eletrólitos poliméricos.

I-4. Os complexos abordados neste trabalho

Neste trabalho estudamos as propriedades dinâmicas de dois complexos de POE: o condutor de lítio, POE(LiClO₄)_{0.125} e o condutor protônico anídrido, POE(H₃PO₄)_x.

O sistema POE(LiClO₄)_x é um dos mais pesquisados para aplicações como eletrólitos em baterias⁽¹⁵⁾, e portanto é também um dos sistemas melhor caracterizados⁽³⁾. A dependência térmica da condutividade para $x = 0.05, 0.167$ e 0.125 é mostrada na figura 14.

A figura 15 mostra a dependência térmica da condutividade dos complexos P(OE)_nH₃PO₄, para várias composições de ácido. A figura 16, mostra, por outra parte, a variação dos isoterma da condutividade em função da composição, para várias temperaturas. Observa-se um máximo de condutividade para a composição de razão O/H entre 0.7 e 0.80 ($[O/H]$ = fração de fósforos (como PO₄) por unidade monomérica). O diagrama de fases

Figura 14: Dependência térmica da condutividade do $\text{P(OE)(LiClO}_4)_x$ para $x = 0.05, 0.167$ e 0.125 . As medidas foram realizadas descendo a temperatura a partir da fusão total do complexo.

Figura 15: Dependência térmica da condutividade iônica dos complexos POE- H_3PO_4 , mostrando a evolução do tipo da condutividade com a composição do ácido.

Figura 16: Variação das isotermas da condutividade em função da composição, para várias temperaturas, no complexo OE- H_3PO_4 .

proposto para este sistema, mostra que podemos associar uma composição eutética à razão O/H ~ 0.7, produzindo-se a uma temperatura de aproximadamente 370 K.

O mecanismo da solvatação do ácido no polímero, não é tão simples, como no caso dos sais de metais alcalino, onde supomos que a espécie carregada positivamente (cátion) está solvatada pelos doubletes livres, presentes nos átomos de oxigênio da hélice. No caso destes condutores protônicos num meio perfeitamente anhidrido, é provável que o ácido fosfórico se dissocie na forma:

A solvatação pelo POE se realiza então sobre a espécie H_4PO_4^+ . A figura 17 mostra o modelo de solvatação proposto para os complexos POE - H_3PO_4 .

A determinação da taxa de cristalinidade, ou seja, a proporção de núcleos pertencentes a fase cristalina e a fase amorfa respectivamente, foi efetuada por RMN no complexo POE - D_3PO_4 na concentração O/D = 0.5. A utilização de ácido ortofosfórico deuterado obedece a necessidade de se separar os prótons (^1H) do polímero daqueles do ácido. O princípio desta determinação está na diferença dos tempos de relaxação spin-spin observados em cada fase. Na fase cristalina o decaimento do sinal de precessão livre de RMN (veja seção II-1 e III-3.2) segue uma função gaussiana ($e^{-t^2/2\sigma^2}$) onde, tipicamente, $\sigma \sim 10 - 20 \mu\text{s}$. Na fase amorfa, o decaimento do FID é exponencial (e^{-t/T_2}), com T_2 entre 0.1 - 10 ms. A taxa de cristalinidade é obtida então, da medida das amplitudes de ambos sinais na origem ($t = 0$).

A figura 18 mostra a evolução da taxa de cristalinidade dos prótons (^1H) e dos fósforos (^{31}P) em função da temperatura. A forma geral do traçado coloca em evidência duas mudanças de fase,

Figura 17: Modelo hipotético de solvatação das espécies carregadas positivamente pelo polímero POE proposto por F. Defendini e M. Armand⁽⁵⁰⁾.

Figura 18: Variação térmica da taxa de cristalinidade dos prótons (^1H) e dos fósforos (^{31}P) determinados por RMN.

a 296 K e 342 K respectivamente. Estas transições estão associadas, a fusão da composição eutética e à dissolução progressiva dos micro-cristais do composto definido ($O/H=0.4$) na fase amorfa. O desaparecimento do último micro-cristal se produz a uma temperatura de 342 K, confirmando o valor obtido para $O/H = 0.5$ por DSC e por microscopia ótica de luz polarizada, onde estes micro-cristais são facilmente observados.

A figura 18 indica também que uma fase amorfa de ~10% sub-existe a baixas temperaturas, como ocorre na maior parte dos complexos a base de POE. Após a fusão da fase eutética (296 K), a proporção de fase cristalina que fica não é maior de 60%, o que significa que a proporção da eutética no complexo é considerável. Esta análise da taxa de cristalinidade ilustra bem a contribuição da técnica de RMN na caracterização básica destes complexos.

Capítulo II

RELAXAÇÃO SPIN NUCLEAR

"When you cannot measure it, when you cannot express it in numbers, your knowledge of it is a meagre and unsatisfactory "kind". (Lord Kelvin, 1907)

Desde começo dos anos 50 a ressonância magnética nuclear se tem transformado numa técnica clássica para o estudo das propriedades microscópicas de sólidos e de líquidos^(51,52). Fundamentalmente, dois tipos de informações podem ser obtidas:

- as informações de tipo "estático" relacionadas a frequência de ressonância do núcleo observado. Os desvios da frequência de Larmor $\omega_L = \gamma_n H_0$, (onde γ_n é a razão giromagnética do núcleo e H_0 o campo magnético), dependem das interações entre as funções de ondas eletrônicas do sólido (ou da molécula) estudada, com o spin nuclear, (I). No caso de spin $I = 1/2$, somente existem as interações de tipo magnética. Para spins com $I > 1/2$ devem ser consideradas as interações eletrostáticas, como o momento quadrupolar do núcleo.

Também o estudo da forma da linha dá informações estruturais (por exemplo: distâncias inter-atômicas). Na ausência de um campo hiperfino, a forma de linha é inteiramente determinada pelas interações dipolares magnéticas entre spins nucleares.

- as informações de caráter dinâmico, obtidas a partir das

funções de correlação das relaxações de spin nuclear. Estas funções refletem, sejam as flutuações dos campos locais, aos quais estão submetidos os spins nucleares, sejam aquelas, criadas pelas interações spin-spin nucleares.

Neste capítulo faremos uma breve introdução sobre os princípios básicos da teoria de RMN, desenvolvendo as expressões para as taxas de relaxação nuclear como função das densidades espectrais. A dependência em frequência da função densidade espectral constitui uma descrição direta das propriedades mecânico-estatísticas básicas, associadas aos movimentos microscópicos dos spins. Vamos discutir sucintamente as principais funções utilizadas na interpretação de resultados de relaxação nuclear, tanto em condutores iônicos sólidos, como em macromoléculas poliméricas.

Não consideraremos aqui, os casos de polímeros em solução, nem os métodos de caracterização de polímeros orientados, heterogêneos ou reticulados, para os quais sugerimos os artigos de revisão de Mc Brierty e Douglas^(21,53).

Os experimentos de relaxação de spin nuclear em matéria condensada dão informações relacionadas a processos dinâmicos, como por exemplo os movimentos translacionais e rotacionais, ou os movimentos internos de sub-grupos macromoleculares. O domínio de frequências disponível é bastante amplo, indo dos movimentos muito lentos (~ 10 Hz), até os movimentos relativamente rápidos ($\sim 10^{12}$ Hz), dependendo, como veremos mais tarde, da taxa de relaxação que seja medida. As experiências de relaxação nuclear em líquidos, são mais difíceis de serem interpretadas do que em sólidos, porque os efeitos dos movimentos translacionais, rotacionais e intramoleculares, são geralmente difíceis de serem separados. Nos sólidos se dispõe de um grau maior de seletividade, uma vez que podemos escolher certos parâmetros experimentais, como a temperatura por exemplo, para observarmos

tipos específicos de movimentos. Uma boa ilustração desta capacidade de discriminar diferentes mecanismos de relaxação pode ser encontrada, por exemplo, nos estudos em $(\text{NH}_4^+ - \text{H}_3\text{O}^+)-\beta''$ -alumina, onde se consegue separar os processos de reorientação intraiônica dos grupos NH_4^+ e H_3O^+ , da difusão rápida^(54,55).

Em geral, as taxas de relaxação spin nuclear (R) podem ser expressas como a soma de funções densidades espectrais, calculadas com frequências específicas:

$$R = \sum J(\omega_i) \quad (\text{II-1})$$

Estas densidades espectrais são a transformada de Fourier das funções de correlação temporal. O número de termos da soma mencionada acima e as frequências ω_i dependem dos detalhes do movimento, das interações que estiverem sendo moduladas e das taxas de relaxação que estiverem sendo medidas.

Para compreender-se o significado físico desta função, consideremos, por exemplo, um par de spins originalmente muito afastados um do outro. Se os aproximarmos a uma distância inter-nuclear normal em uma molécula, teremos uma energia de interação que é constante para um dado arranjo molecular particular. Se agora fazemos esta energia de interação dependente do tempo por causa do movimento aleatório dos spins, a energia de interação estará distribuída em frequência e no tempo. A dependência com a frequência da potência (variação temporal dessa energia) é justamente a densidade espectral. E as taxas de relaxação estão diretamente relacionadas ao valor desta função, na frequência de precessão (de Larmor) do núcleo.

Determinar a forma desta função densidade espectral é o objetivo fundamental em muitos de nossos estudos em condutores iônicos rápidos^(56,111). É através dela que podemos determinar a

função de correlação do movimento e ganhar assim informações sobre os processos dinâmicos a nível microscópico. Determinar a forma da função densidade espectral é, para as experiências de relaxação, o equivalente dinâmico da determinação da forma de linha em experiências de espectroscopia.

II-1. Relaxação na presença da interação dipolar

Na ausência de acoplamentos quadrupolares, o hamiltoniano de spin nuclear se reduz à soma dos hamiltonianos Zeeman e dipolar:

$$H = H_O + H_D \quad (II-2)$$

onde

$$H_O = -\sum_{\alpha, i} \underbrace{\gamma_{\alpha} \hbar I^{\alpha, i}}_{J_{\alpha, i}} H_O = -\sum_{\alpha, i} \gamma_{\alpha} \hbar H_O I_z^{\alpha, i} \quad (II-3)$$

Este termo Zeeman caracteriza a interação dos spins de momento magnético $\gamma_{\alpha} \hbar I^{\alpha, i}$ e operador de spin nuclear $I^{\alpha, i}$, com um campo magnético aplicado $\vec{H}_O = H_O \hat{z}$. Os índices α e i , indicam a natureza isotópica do núcleo considerado e suas posições.

O hamiltoniano dipolar H_D intervêm como uma perturbação

e envolve a interação entre dois spins. Este termo segue da teoria eletromagnética clássica:

$$H_D = \sum_{\alpha\alpha'ij} \hbar \gamma_\alpha \gamma_{\alpha'} \left(\frac{\vec{I}^{\alpha,i} \cdot \vec{I}^{\alpha',j}}{r_{ij}^3} - \frac{(\vec{I}^{\alpha,i} \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}^{\alpha',j} \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (\text{II-4})$$

onde $\vec{r}_{ij}$ é o vetor que dá a posição do spin j em relação ao spin i .

A interação dipolar é geralmente, o mecanismo de relaxação nuclear dominante em sólidos para $I = 1/2$. Em líquidos isotrópicos, esta interação é essencialmente nula, por causa do movimento isotrópico. Assim, em fluidos isotrópicos, as interações dipolares não afetam as frequências ou intensidades dos espectros de RMN. Porém, no caso de haver orientações moleculares preferenciais, as interações dipolares são parcialmente anuladas.

A forma de linha e as taxas de relaxação podem ser calculadas a partir da evolução da matriz densidade, σ , do sistema de spins. A matriz densidade é um operador estatístico e seus elementos descrevem os estados possíveis de um sistema.

A equação de evolução da matriz densidade se escreve:

$$\sigma(t) = -i [H, \sigma(t)]$$

Se o sistema está em equilíbrio a temperatura T , o operador estatístico σ é $\sigma_0 = \text{Exp}(-\hbar H / KT)$, com H independente do tempo. Se $H = H_0$, os níveis de energia do sistema são os níveis Zeeman, com $E = m \hbar \gamma H_0$ ($m = -I, -I+1, \dots, I$).

As aproximações utilizadas no tratamento desta equação

diferem: segundo se a hamiltoniana dipolar depende ou não do tempo. Ela é dependente do tempo como resultado dos movimentos atômicos ou moleculares, que mudam suas posições relativas. Neste caso a interação será modulada, e ocorrerá a relaxação nuclear. A hamiltoniana dipolar independe do tempo na ausência de movimentos atômicos, regime chamado de rede rígida, que vamos tratar a seguir.

Regime de Rede Rígida

Quando se desce a temperaturas suficientemente baixas (abaixo de T_g no caso dos eletrólitos poliméricos) todos os movimentos atômicos e moleculares ficam "congelados" na escala de tempos da RMN ($\sim 10^{-5}$ s). Este é o regime de "rede rígida" no qual a forma do espectro de ressonância é governado pela grandeza das interações dipolares magnéticas entre todos os pares de spin i e j do sistema de spins nucleares presentes na amostra. Esta interação depende da distância r_{ij} entre os spins e da orientação do vetor $\vec{r}_{ij}$ em relação ao campo magnético externo. Graças a esta dependência em $\vec{r}$, a análise quantitativa do espectro experimental é de grande importância nos estudos estruturais em sólidos.

Vamos supor que o sistema de spins está em equilíbrio termodinâmico, e que a matriz densidade é diagonal, de forma que levaremos em conta somente a parte secular do hamiltoniano dipolar: (H'_D comuta com H_0)

$$\sigma_{eq} = 1 - \frac{\hbar H_z + \hbar H'_D}{KT} \approx 1 + \frac{\gamma \hbar H_0 I_z}{KT} \quad (II-5)$$

Consideremos a matriz densidade descrita no sistema

referencial girante, com a frequência de Larmor, ou seja:

$$\tilde{\sigma}(t) = e^{i H_0 t} \sigma(t) e^{-i H_0 t} \quad (\text{II-6})$$

no equilíbrio

$$\tilde{\sigma}_{eq} = \sigma_{eq}$$

Após um pulso de RF de $\pi/2$, $\tilde{\sigma}$ toma a forma:

$$\tilde{\sigma}(0) \approx 1 + \frac{\gamma \hbar H_0 I_x}{KT} \quad (\text{II-7})$$

A evolução temporal de σ é governado agora, pela equação:

$$\dot{\tilde{\sigma}} = -i [H'_D, \sigma(t)] \quad (\text{II-8})$$

ou seja,

$$\tilde{\sigma}(t) = e^{-i H'_D t} \sigma(0) e^{i H'_D t} \quad (\text{II-9})$$

A envolvente do sinal de precessão livre (FID) observado experimentalmente, na ausência de inomogeneidade de campo magnético, corresponde a:

$$f(t) = \langle \tilde{I}_x(t) \rangle = T_r \left\{ \tilde{\sigma}(t) I_x \right\} \quad (\text{II-10})$$

$$= \frac{\gamma \hbar H_0}{KT} T_r \left\{ e^{-i H'_D t} I_x e^{i H'_D t} I_x \right\} \quad (\text{II-11})$$

Pode-se mostrar⁽⁵¹⁾ que a forma de linha, $g(\omega)$ é a transformada de Fourier de $f(t)$. Seus momentos, são definidos por:

$$M_n = \frac{\int \omega^n g(\omega) d\omega}{\int g(\omega) d\omega} \quad (\text{II-12})$$

Os momentos de ordem ímpar são nulos por razões de simetria; enquanto que os de ordem par, são calculáveis⁽⁵⁷⁾. As expressões analíticas podem ser encontradas na literatura até oitava ordem para redes cristalinas cúbicas⁽⁵⁹⁾ e quarta ordem para policristais⁽⁵⁸⁾.

No caso da interação dipolar, o segundo e quarto momento da linha de ressonância podem expressar-se como:

$$M_2 = \frac{T_r \{ [H'_D, I_x]^2 \}}{T_r \{ I_x^2 \}} \quad (\text{II-13})$$

$$M_4 = \frac{T_r \{ [H'_D, [H'_D, I_x]]^2 \}}{T_r \{ I_x^2 \}}$$

Em sólidos, $M_4 = 3 M_2^2$,⁽⁵¹⁾ e a aproximação mais utilizada, como será discutido mais adiante, é de considerar que a forma de linha é gaussiana:

$$f(t) = f(0) e^{-t^2/2\sigma^2} \quad (\text{II-14})$$

$$M_2 \equiv \langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{1}{4\pi^2 \sigma^2}$$

A expressão do segundo momento é dada pela fórmula de Van Vleck⁽⁵⁷⁾:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{ik})^2}{r_{ik}^6} +$$

(II-15)

$$+ \frac{1}{3} \gamma^2 \hbar^2 \sum_n \gamma_n^2 S(S+1) \sum_l \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{jl})^2}{r_{jl}^6}$$

onde r_{ij} é a distância entre os núcleos i e j , e θ_{ij} é o ângulo entre o vetor $\vec{r}_{ij}$ e o campo magnético externo. O primeiro termo representa a interação homonuclear entre spins I (rotulados de i e j). O segundo termo representa a soma sobre todas as outras espécies nucleares n , de spin S e razão giromagnética γ_n , da interação heteronuclear entre os spins I (rotulados j), e os outros spins (rotulados l). As somas envolvem todos os spins, a partir do spin j .

Na ausência de movimento, o ângulo θ_{ij} é aleatório em uma amostra policristalina amorfa. Devemos então fazer uma média em (II-15) sobre todas as orientações possíveis do vetor $\vec{r}_{ij}$ em relação ao campo magnético. O cálculo da integral:

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi (1 - 3\cos^2\theta)^2 \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4}{5} \quad \text{(II-16)}$$

leva a expressão seguinte para o primeiro termo de II-15:

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j r_{ij}^{-6} \quad (\text{II-17})$$

Na presença de movimentos nucleares devemos fazer uma média, para o termo $(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$, sobre todas as orientações tomadas no transcurso do movimento; e calcular, num material amorfo ou policristalino, a média sobre as orientações em relação ao campo magnético externo. Neste caso:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j \frac{\overline{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}}{r_{ij}^6} \quad (\text{II-18})$$

onde o parentese representa a média sobre o movimento e a barra a média sobre as orientações no pó.

Como já foi mencionado, é a dependência em r^{-6} , que pode dar à medida do segundo momento, um caráter cristalográfico preciso. Ela tem sido utilizada com sucesso, por exemplo, no estudo de hidretos metálicos para localizarem-se os átomos de hidrogênio⁽⁶⁰⁾, e em estudos de sistemas fluoritas, do tipo AF_2 ⁽⁶¹⁾ e ABF_6 ^(62,63,104).

4

II-2. Influência do movimento

Chamaremos de "campo local" o campo magnético criado em determinado spin dado, pelo conjunto dos outros spins, e indicaremos por h_1 seu valor quadrático médio.

No regime de rede rígida discutido anteriormente, a forma de linha reflete a distribuição de campo local, de forma que o tempo característico das flutuações devidas às interações

spin-spin é da ordem de σ (eq. II-14).

Quando átomos portadores de um spin nuclear se deslocam, seus movimentos modulam a interação dipolar. Quando as flutuações do campo local se tornam muito rápidas, o spin observará somente o seu valor médio. A interação dipolar que ele sente, será também dependente do tempo, o que é a fonte de um mecanismo de relaxação spin-rede muito eficaz e que provoca um estreitamento na linha de ressonância acima de uma certa temperatura. Como a interação dipolar é uma interação de alcance bastante curto (veja a expressão II-4), seus efeitos de relaxação são sensíveis a natureza microscópica dos movimentos. Este afinamento da linha de ressonância deve-se ao fato de o campo local, visto por cada spin, flutuar rapidamente por causa do movimento. Somente se observará seu valor médio, que é, evidentemente, menor que seu valor instantâneo. A evolução da forma da linha durante o processo de estreitamento, pode ser obtida semi-qualitativamente, independentemente de qualquer modelo de movimento ou difusão⁽⁵¹⁾.

Lembremos que o espectro de absorção $h(u) = h(\omega - \omega_0)$ é a transformada de Fourier da função de precessão livre $f(t)$ que descreve o sinal observado numa experiência pulsada

$$h(u) = \int_0^{\infty} f(t) \text{Exp} (i\omega t) dt \quad (\text{II-19})$$

$$f(t) = \text{Exp} \left(- \int_0^t (t - \tau) g(\tau) d\tau \right) \quad (\text{II-20})$$

onde $g(\tau)$ é a função de correlação das flutuações $\omega(\tau)$ do campo local:

$$g(\sigma) = \langle \omega(0) \omega(\tau) \rangle \quad (\text{II-21})$$

com $g(0) = \langle \Delta\omega^2 \rangle = M_2$, valor do segundo momento no regime de rede rígida. Se τ_c é o tempo característico do movimento, por exemplo, o tempo médio de salto entre dois sítios no caso de uma difusão, $g(\tau)$ varia como mostra a figura 19⁽⁵²⁾:

Figura 19: Comportamento da função de correlação das flutuações do campo local durante um movimento de difusão, por exemplo.

Dependendo do valor de τ_c podemos considerar os dois casos limites seguintes:

i) se τ_c é suficientemente longo para que a condição $\langle \Delta\omega^2 \rangle \tau_c^2 \gg 1$ seja cumprida (regime de baixas temperaturas), podemos substituir $g(\tau)$ por $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ em II-20, para $\tau < \tau_c$, obtendo-se

$$f(t) \sim \exp\left(-\frac{\langle \Delta\omega^2 \rangle}{2} t^2\right) \quad (\text{II-22})$$

$$h(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle \Delta\omega^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\langle \Delta\omega^2 \rangle}\right) \quad (\text{II-23})$$

A forma da linha é gaussiana com segundo momento $M_2 = \langle \Delta\omega^2 \rangle$. Esta é a linha no regime de rede rígida.

ii) se τ_c é suficientemente curto para que a condição $\langle \Delta\omega^2 \rangle \tau_c^2 \ll 1$

seja verificada (regime de altas temperaturas) poderemos escrever, para $t \gg \tau_c$:

$$\int_0^t (t - \tau) g(\tau) d\tau \sim t \int_0^t g(\tau) d\tau \quad (\text{II-24})$$

e teremos então:

$$f(t) = \text{Exp} \left(-t \int_0^t g(\tau) d\tau \right) \quad (\text{II-25})$$

Aqui se supõe habitualmente que a integral do lado direito da equação (II-25) converge, hipótese justificada no caso de uma difusão tridimensional. Seu valor é da ordem de $\langle \Delta \omega^2 \rangle \tau$ (veja figura 19). Assim,

$$f(t) \sim \text{Exp} \left(-\alpha \langle \Delta \omega^2 \rangle \tau_c t \right) \quad (\text{II-26})$$

onde α é uma constante da ordem da unidade. A transformada de Fourier conduz a:

$$h(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha \langle \Delta \omega^2 \rangle \tau_c}{\alpha \langle \Delta \omega^2 \rangle \tau_c + (\omega - \omega_0)^2}$$

A linha é Lorentziana, e de largura

$$\delta \omega \approx 2\alpha \langle \Delta \omega^2 \rangle \tau_c$$

Neste caso, e somente neste caso, podemos definir um tempo de relaxação spin-spin T_2 igual a constante de tempo de precessão livre (II-26).

$$\frac{1}{T_2} = \delta\omega = \alpha < \Delta\omega^2 > \tau_c$$

Tipicamente, se $\sqrt{< \Delta\omega^2 >} \sim 10^4$ Hz e $\tau_c \sim 10^{-8}$ s, a largura da linha de ressonância é de alguns Hertz.

As expressões gerais de T_1 e T_2 podem ser obtidas com o formalismo da matriz densidade, considerando-se o efeito de uma perturbação aleatória⁽⁵²⁾

$$\dot{\tilde{\sigma}}(t) = -i \left[\tilde{H}_D(t), \tilde{\sigma}(t) \right] \quad (\text{II-27})$$

Observamos que agora está incluída a parte não secular da hamiltoniana, o que permite o tratamento da relaxação spin-rede. O hamiltoniano dipolar é descrito como uma soma de produtos de operadores de spin e de funções aleatórias que dependem das posições relativas dos núcleos, ou seja: $F_m(t) = \alpha_m \frac{Y_2^m(\vec{\Omega}_{ij})}{r_{ij}^3}$

A equação II-27 conduz à:

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dt} = -\int_0^\infty \left[\tilde{H}(t'), \left[\tilde{H}_D(t' - t) \tilde{\sigma}(t) \right] \right] dt \quad (\text{II-28})$$

No caso específico dos polímeros fundidos, onde os

movimentos locais das unidades monoméricas são tão rápidos como nos líquidos ordinários, a média temporal do acoplamento dipolar de spin não é nulo. A causa são os refreamentos na cadeia ("chain constraints") responsáveis pela anisotropia do movimento da cadeia polimérica. Isto conduz a existência de um acoplamento dipolar residual, que governará então a dinâmica de spins neste caso⁽⁶⁴⁾.

Agora podemos calcular:

$$\frac{d \langle I_\alpha \rangle}{dt} = T_r \left\{ \frac{d\sigma}{dt} I_\alpha \right\} \quad \alpha=x,y,z \quad (\text{II-29})$$

e encontrar as expressões para taxas de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) e spin-spin (T_2^{-1}). No caso de um sistema com uma única espécie de spins, as expressões de T_1^{-1} e T_2^{-1} , definidas por:

$$\frac{d \langle I_x \rangle}{dt} = \frac{1}{T_2} \langle I_x \rangle \quad (\text{II-30})$$

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = \frac{1}{T_2} (\langle I_z \rangle - I_0) \quad (\text{II-31})$$

onde I_0 é o valor médio de I_z em $t = 0$, são:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ J^{(1)}(\omega_L) + J^{(2)}(2\omega_L) \right\} \quad (\text{II-32})$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ \frac{3}{8} J^{(0)} + \frac{15}{4} J^{(1)}(\omega_L) + \frac{3}{8} J^{(2)}(2\omega_L) \right\} \quad (\text{II-33})$$

onde ω_L é a frequência de Larmor, e as funções $J^{(n)}(\omega)$ são as densidades espectrais da flutuação no tempo das funções $F_{ij}^{(n)}(t)$ que representam a parte espacial da interação dipolar. Elas são obtidas da transformada de Fourier das funções de correlação $G^{(n)}(t)$ das funções $F_{ij}^{(n)}(t)$ (eq. II-28):

$$J^{(n)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(n)}(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{II-34})$$

$$G^{(n)}(t) = \sum_i \overline{F_{ij}^{(n)}(0) F_{ij}^{(n)}(t)} \quad (\text{II-35})$$

Esta função de correlação é considerada uma função de memória, pois mede durante quanto tempo uma dada propriedade de um sistema persiste até ser anulada pelo movimento microscópico das moléculas no sistema. Esta função tem valor elevado para tempos curtos, e decai para zero, à medida que t aumenta. Como o espectro de frequências de $G(t)$ é uma quantidade mensurável, (ou seja, ela é real), a parte real de $G(t)$ é invariante a inversão temporal. $G(t)$ é invariante também em relação a escolha do tempo de referência τ' ($\tau' = 0$, na eq. II-35), e a derivada em relação ao tempo de $G(t)$ na origem ($t = 0$) é nula⁽⁷⁸⁾.

Utilizando um método pulsado próprio, pode-se medir também a taxa de relaxação spin-rede no sistema girante (veja capítulo 3). Esta taxa é afetada pelos movimentos que ocorrem na frequência de Larmor no sistema girante, ou seja, $\omega_1 = \gamma H_1$, onde H_1 é o campo de RF. Tratando, como anteriormente, a interação dipolar como uma perturbação da interação Zeeman, obtemos a expressão:

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ J^{(0)}(2\omega_1) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right\} \quad (\text{II-36})$$

Esta expressão só é válida para $\omega_1 \gg \langle \Delta\omega^2 \rangle^{1/2}$. Em caso contrário, deve aplicar-se a teoria de colisões fortes de Slichter e Ailion⁽⁶⁵⁾.

Esta técnica é muito sensível a movimentos ultra lentos, tipicamente na região de KHz, em contraste com a região dos MHz das medidas de relaxação no referencial do laboratório. Assim, as taxas de relaxação T_1^{-1} , T_2^{-1} e $T_{1\rho}^{-1}$ ocorrem a diferentes frequências. Para uma experiência de RMN com prótons, ^1H , ($\gamma = 4.257 \text{ KHz/G}$), num campo magnético convencional ($H_0 \sim 10 \text{ KG}$), T_1^{-1} será mais sensível a movimentos correspondentes a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0 \approx 42 \text{ MHz}$; $T_{1\rho}^{-1}$ detetará movimentos correspondentes a frequências de RF, tipicamente, $\omega_1 = \gamma H_1 \sim 20 - 40 \text{ KHz}$; e T_2^{-1} apresentará uma maior sensibilidade para os movimentos caracterizados por frequências ainda mais baixas, da ordem de $\gamma H_{loc} \sim 10 \text{ Hz}$.

Assim, podemos ver que o estudo da dependência com temperatura e, eventualmente com a frequência, de T_1 , $T_{1\rho}$ e T_2 , permite através das equações acima, conhecerem-se as densidades espectrais associadas aos movimentos atômicos. Existem, como veremos a seguir, muitos modelos propostos, que explicam resultados, tanto de relaxação de spin nuclear, como relaxação dielétrica, sendo alguns deles de natureza simplesmente empírica.

As vezes observam-se grandes desvios entre o comportamento predito por modelos teóricos e o comportamento observado experimentalmente. Isto ocorre com certa frequência nos estudos de RMN em condutores iônicos rápidos. Provavelmente estas anomalias se expliquem pela grande simplicidade dos modelos utilizados, frente a considerável complexidade estrutural dos materiais estudados, já que não são considerados parâmetros como

a baixa dimensionalidade dos movimentos, ou a forte correlação no movimento dos íons, ou a distribuição de barreiras de energia devido à desordem estrutural, etc. Reduzindo-se a dimensionalidade do movimento, por exemplo, as densidades espectrais $J(\omega\tau)$ divergem para $\omega\tau$ tendendo a 0. Isto é uma consequência do fato de que a probabilidade para um átomo retornar a seu ponto de partida num tempo t , ou ainda, a probabilidade de encontrá-lo a uma distância r da origem, varia como $t^{-d/2}$ para os tempos longos. Este comportamento assintótico se reencontra depois, nas funções de correlação das funções $F^{(n)}(\vec{r}_{ij})$, levando a divergências na origem de $J(\omega)$. No caso de uma difusão unidimensional de átomos num conjunto de sítio idênticos, esta divergência está no termo $\omega^{-1/2}$ (para baixas concentrações)⁽¹³³⁾.

Estas e outras anomalias observadas quando o movimento iônico está confinado a uma ou duas dimensões, tem sido discutidas em detalhe por Richards^(14,66).

A seguir, vamos discutir as principais funções de densidade espectral utilizadas para ajustar resultados de relaxação nuclear, tanto no estado sólido, como em macromoléculas. Muitas destas funções tem uma origem empírica e são utilizadas com frequência com o simples propósito de parametrizar o problema.

Mas, é possível fazer-se uma avaliação direta da função de densidade espectral (e a função de correlação) a partir dos dados experimentais, através de uma análise das taxas de relaxação spin-rede em função da temperatura e da frequência. Vamos discutir também, este procedimento que se aplica quando existe um único tempo de correlação e consequentemente a um único processo de relaxação.

II-3. Funções de densidade espectral

Como muitas das funções de densidade espectral utilizadas nos estudos de relaxação de spin nuclear tem sua origem em experiências de Relaxação Dielétrica, vamos comentar brevemente, as diferenças nas interpretações dos resultados em ambas experiências.

Num experimento de Relaxação Dielétrica (R.D.), dipolos elétricos da molécula são perturbados em sua configuração de equilíbrio, por um campo elétrico externo, produzido por uma diferença de potencial dependente do tempo aplicado a um capacitor. Após removido o campo, se mede o retorno ao equilíbrio, através da susceptibilidade elétrica. A taxa com a qual os dipolos elétricos relaxam, depende do grau com que as transições dipolares dependentes do tempo sejam moduladas pelo movimento molecular. Para o caso simples onde o movimento é descrito pela estatística de Poisson (ou seja, é aleatório), o movimento molecular é caracterizado por um pico ("peak loss frequency") ω_p , que varia com a temperatura. Em resumo, podemos dizer que a experiência de R.D. é uma medida do número médio de dipolos que se reorientam na frequência da medida.

No experimento de relaxação nuclear mede-se spins nucleares em vez de dipolos elétricos, e há muitos tipos de experimentos diferentes. Assim, a ordem Zeeman é determinada pelo campo magnético externo (os níveis Zeeman de ^1H está tipicamente no intervalo 5-100 MHz); a ordem dipolar alarga os níveis Zeeman (distribuições gaussianas de largura entre 1-100 KHz para ^1H) e o sistema girante é criado aplicando um campo magnético girante. Em todos estes casos, as experiências são realizadas removendo-se o sistema do seu equilíbrio termodinâmico através de um campo magnético oscilante produzido por uma corrente alternada num indutor. Após a remoção deste campo,

observa-se o retorno ao equilíbrio através de uma voltagem induzida no indutor. No caso simples em que o movimento pode ser caracterizado pela estatística de Poisson, o único parâmetro é o tempo de correlação, que varia com a temperatura. Resumindo, a experiência de relaxação nuclear é uma medida indireta do número médio de unidades móveis nas várias frequências.

É evidente que há diferenças importantes entre a relaxação de RMN e a D.R.^(21,67). Elas apontam a movimentos moleculares diferentes, já que as duas técnicas são sensíveis aos movimentos de vetores diferentes: enquanto a R.D. monitora vetores dipolares elétricos, a RMN monitora vetores internucleares (e ângulos) completamente diferentes. A relaxação dielétrica envolve a modulação de interações do tipo "spin-rotation" ou "chemical shift", enquanto que a relaxação nuclear envolve a modulação de interação dipolar ou quadrupolar. Além disto, não existe um análogo ao mecanismo da difusão de spin da RMN em R.D. Contudo, não há problemas sérios de usarem-se funções de densidade espectral originadas de experiências de R.D. em trabalhos de RMN, porém os resultados de ambas as técnicas nos mesmos materiais, devem ser comparados com certa cautela.

No caso de Relaxação Dielétrica, a susceptibilidade (complexa) é:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i \chi''(\omega) = \chi'(0) H(\omega) \quad (\text{II-37})$$

onde $H(\omega)$ é a densidade espectral (complexa). Se o pico de R.D., ω_p é identificado com o inverso do tempo de correlação de RMN, τ , então:

$$J(\omega) = \left(\frac{2}{\omega}\right) \text{Im} | H(\omega) | \quad (\text{II-38})$$

Esta correspondência, $\omega_p = \tau^{-1}$, pode não ser apropriada para um particular tipo de movimento. Ela é feita somente com o propósito de relacionar as densidades espectrais utilizadas em ambos estudos.

Existe uma grande variedade de funções de densidade espectral, utilizadas para ajustar dados experimentais. As propriedades de algumas delas, foram recentemente revistas por P.A. Beckmann⁽⁶⁷⁾. Vamos discutir brevemente, cinco destas funções, que estão entre as mais utilizadas em estudos de relaxação nuclear em sólidos iônicos ou em polímeros.

Para permitir comparações, todas as funções de densidade espectral, $J(\omega\tau)$ vs τ , onde $\tau = f(1/T)$ estão graficadas nas mesmas escalas, e para três frequências diferentes ($\omega_0/2\pi = 8, 40$ e 200 MHz).

a) Densidade Espectral Lorentziana (BPP)

O primeiro modelo utilizado para descrever a relaxação nuclear na presença de movimentos moleculares, foi proposto em 1948, por Bloembergen, Purcell e Pound (modelo "BPP"). Sem fazer hipótese sobre o tipo de movimento observado, mas supondo-se simplesmente que a função de correlação de spin decai exponencialmente com o tempo:

$$G(t) \propto e^{-t/\tau} \quad (\text{II-39})$$

os autores obtém, por transformada de Fourier, uma densidade espectral Lorentziana:

$$J_{\text{BPP}}(\omega, \tau) = \frac{2\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II-40})$$

Encontra-se o mesmo resultado, no caso de uma rotação isotrópica de uma molécula, quando a resolução de uma equação de difusão que descreve esta rotação conduz a um decaimento exponencial da correlação entre os spins. Esta densidade espectral está graficada na figura 20(A).

Esta forma particular de densidade espectral, onde o parâmetro τ é o tempo de correlação, (que é uma medida do tempo entre as flutuações do campo), resulta de flutuações realmente aleatórias, que conduzem a um quadro físico onde as chances de não experimentar uma flutuação por um tempo t , decai monotonicamente, de acordo com a eq. II-39. O modelo utilizado em grande parte dos casos supõe que a mudança no estado molecular, seja uma rotação ou uma translação, será infinitamente rápida, ficando nesse estado por um tempo τ até que ocorra a flutuação seguinte.

A densidade espectral (complexa) da Relaxação Dielétrica correspondente a movimentos aleatórios caracterizados pela estatística de Poisson, é:

$$H(\omega) = \frac{1}{1 + i(\omega/\omega_0)} \quad (\text{II-41})$$

Esta expressão é conhecida como a densidade espectral de Debye⁽⁶⁸⁾.

O tempo de correlação τ deve estar teoricamente ligado a um observável experimentalmente, como a temperatura ou a pressão. Quando os movimentos são termicamente ativados, costuma-se expressar o tempo de correlação por uma relação de Arrhenius, resultante da teoria de processos termicamente ativados:

$$\tau = \tau_0 \exp (E/K_B T) \quad (\text{II-42})$$

No caso de sistemas poliméricos, esta relação é ligeiramente modificada, introduzindo-se a temperatura "ideal" de transição vítrea do sistema, T_0 (seção I-3).

$$\tau = \tau_0 \exp (E/K_B (T - T_0)) \quad (\text{II-43})$$

O parâmetro τ_0 é o tempo de correlação correspondente a uma temperatura infinita, independente (ou fracamente dependente) da temperatura. O parâmetro E é uma energia de ativação, efetiva ou aparente, a qual pode ser relacionada às energias de ativação fisicamente relevantes ou às barreiras de potencial do movimento.

A função densidade espectral Lorentziana (II-40) passa por um máximo quando $\omega\tau = 1$. As expressões para as taxas de relaxação nuclear são obtidas substituindo-se (II-40) em II-32, 33 e 36, com $J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6 : 1 : 4$. Assim,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= C \left\{ \frac{\tau}{1 + (\omega_L \tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega_L \tau)^2} \right\} \\ \frac{1}{T_2} &= C \left\{ \frac{3}{2} \tau + \frac{5}{2} \frac{\tau}{1 + (\omega_L \tau)^2} + \frac{\tau}{1 + (2\omega_L \tau)^2} \right\} \\ \frac{1}{T_{1\rho}} &= C \left\{ \frac{3}{2} \frac{\tau}{1 + (2\omega_1 \tau)^2} + \frac{5}{2} \frac{\tau}{1 + (\omega_L \tau)^2} + \frac{\tau}{1 + (2\omega_L \tau)^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-44})$$

onde $\omega_L = \gamma H_0$ é a frequência de Larmor no campo magnético externo, $\omega_1 = \gamma H_1$ é a frequência de precessão no campo de RF, e $C = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1)/a^6$.

No limite de altas temperaturas, as três taxas de relaxação são iguais:

$$T_2^{-1} = T_{1\rho}^{-1} = T_1^{-1} = 5C\tau \quad \omega_L \tau \ll 1 \quad (\text{II-45})$$

A baixas temperaturas, T_1 depende da frequência de Larmor:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{\omega_L^2 \tau} \quad \omega_L \tau \gg 1 \quad (\text{II-46})$$

A mais baixas temperaturas ainda:

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{\omega_1^2 \tau} \quad 2\omega_1 \tau \gg 1 \quad (\text{II-47})$$

Como mostra a figura 20-A, a forma da curva é simétrica em relação a seu máximo. A energia de ativação, obtida da inclinação das partes retilíneas da curva, é em princípio, a mesma obtida da medida de condutividade, já que esta é inversamente proporcional a τ :⁽¹⁴⁾

$$\sigma = \left(\frac{N}{V}\right) \frac{v e^2 l^2}{6K_B T} = \left(\frac{N}{V}\right) \frac{e^2 D}{K_B T} \quad (\text{II-48})$$

onde N é o número de íons móveis contidos num volume V , T é a temperatura absoluta, e v^{-1} é o tempo médio para um íon se transladar uma distância meio " l ".

A ordem de grandeza do termo pré-exponencial τ_0 em II-42, é obtida escrevendo a condição $\langle \Delta\omega^2 \rangle \tau^2 \approx 1$ na

Felders⁽⁷⁴⁾ calculou as funções de correlação para movimento translacional tipo "saltos" levando em conta o caráter discreto de uma estrutura cristalina.

O modelo microscópico de "encontros" para movimentos de difusão correlacionados induzido pela migração aleatória de vacâncias proposto por Wolf e col.⁽⁷⁵⁾ e Figueroa e col.⁽⁷⁶⁾ descreve notavelmente bem a dependência de T_1 com a temperatura e a orientação em BaF_2 . Richards^(14,66,77) analisou os efeitos da baixa dimensionalidade no movimento de difusão translacional em condutores superiônicos. J.L. Bjorkstam e M. Villa⁽⁷¹⁾ aplicaram o modelo de Avogadro e Villa⁽⁷⁹⁾ de difusão bi-dimensional, para interpretar os dados de ^{23}Na e ^{27}Al em beta-aluminas. Estes autores⁽⁷⁸⁾ discutiram amplamente o uso de vários tipos de funções de correlação, mostrando que a forma matemática das densidades espectrais resultantes das funções de correlação está intimamente relacionada com a natureza física do processo de difusão. Como as densidades espectrais são da forma $j(\omega) = \tau_c f(\omega\tau_c)$, os autores propõem as relações:

$$T_1^{-1} \propto \begin{cases} \tau_c (\omega \tau_c)^{\gamma-1} & \omega\tau_c \ll 1 \\ \tau_c (\omega \tau_c)^{-\beta-1} & \omega\tau_c \gg 1 \end{cases} \quad (\text{II-49})$$

as quais são uma generalização das respectivas expressões BPP (equações II-45, 46), com $\gamma = \beta = 1$. De acordo com isto, a energia de ativação aparente obtida dos dados de RMN seria βE e γE nas regiões de baixas e altas temperaturas. Este modelo fenomenológico prediz uma dependência em frequência (se $\gamma < 1$) na região de altas temperaturas, o que não corresponde ao comportamento geralmente observado.

Recentemente H. Funke⁽⁸⁰⁾ discutiu a relaxação devida a um processo de saltos correlacionados "para frente e para trás",

temperatura onde começa o afinamento da linha, ou a condição $\omega_0 \tau = \text{cte.} \approx 1$ na temperatura do mínimo de T_1 (máximo em T_1^{-1}). Na teoria clássica de difusão, τ_0 é identificado com o inverso da frequência de oscilação da partícula no fundo de seu poço de potencial, ou seja, da ordem da frequência de um fonon ótico: $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$. (13,14)

O modelo de BPP, teoricamente fundamentado com o trabalho de Kubo e Tomita⁽⁶⁹⁾, aplica-se relativamente bem a substâncias, tais como líquidos simples, cujos movimentos moleculares podem ser descritos por um único tempo de correlação. Em sistemas mais complexos ou em materiais onde existe uma difusão rápida (como os condutores superiônicos, por exemplo), observam-se desvios qualitativos importantes em relação a teoria de BPP. Aqueles mais comumente observados são^(70,133):

- 1) forma assimétrica da curva $\ln T_1$ vs $1/T$;
- 2) incoerência entre os resultados de T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$. A razão T_1/T_2 no mínimo de T_1 difere do valor previsto pelo modelo BPP de 1.6;
- 3) desacordo entre a energia de ativação medida por RMN e aquela medida por condutividade ou medidas de difusão;
- 4) dependência de T_1 com a frequência seguindo uma lei $T_1 \propto \omega_L^2$, com $\alpha \neq 2$ para $\omega_L \tau \gg 1$; e $\alpha \neq 0$ para $\omega_L \tau \ll 1$;
- 5) valores do termo pré-exponencial τ_0 sem sentido físico, ou seja, fora do intervalo vibracional $10^{+12} - 10^{+14} \text{ s}^{-1}$.

Estas e outras anomalias observadas nos estudos da relaxação nuclear em condutores iônicos rápidos tem sido recentemente discutidas por J. L. Bjorkstam e col.^(70,78), R. Slade⁽⁷²⁾ e D. Brinkmann⁽¹³³⁾. Numerosos autores tem derivado funções de correlação para mecanismos específicos. Torrey⁽⁷³⁾ fez um cálculo rigoroso das expressões das taxas de relaxação supondo movimentos independentes dos spins na rede, num processo aleatório exato, com resultados semelhantes ao do modelo BPP. P.

onde um defeito carregado (íon ou vacância) no sítio A de uma rede em $t = 0$, salta a um sítio vacante B vizinho. Mas, por causa da interação repulsiva entre íons, ele pode fazer um salto (correlacionado) para trás. Porém, se a "nuvem" de defeitos relaxa em relação ao sítio B recém ocupado, (o qual seria alcançado pelos saltos de outros defeitos da nuvem), o salto terá sucesso. Neste modelo, a taxa de relaxação é expressa em termos da probabilidade $W(t)$ de que no tempo t o íon esteja no sítio B. A função de densidade espectral resultante mostra um significativo desvio da dependência ω^{-2} (eq. II-46) dando perto de ω^{-1} . Qualitativamente isto segue da observação de que $W(t)$ não decai como no modelo BPP porque para tempos curtos existe uma probabilidade (pequena) de ocorrerem saltos "para trás", em contraste da situação para tempos longos. O modelo de Funke também dá o comportamento dinâmico "universal" proposto por Ngai⁽¹²⁷⁾, o qual pode ser explicado com base numa função de correlação não exponencial. Isto será detalhadamente discutido no capítulo IV.

Retornando ao modelo BPP, existem basicamente duas razões de porque a densidade espectral observada não tenha a forma Lorentziana. Primeira, que o movimento não seja propriamente aleatório, o que acontece se os movimentos são correlacionados⁽⁸¹⁾. Segundo, que dentro da amostra existam regiões onde os movimentos são aleatórios, cada uma das quais caracterizada por uma densidade espectral $J_{BPP}(\omega, \tau)$. Porém cada sub-região está caracterizada por um tempo de correlação diferente. Este pode ser o caso de sólidos amorfos, onde há uma "distribuição" de regiões ou de domínios. A soma de densidades espectrais do tipo da eq. II-40 não terá mais a forma dada pela eq. II-40, e da mesma forma, a função de correlação resultante não será mais exponencial, pois a combinação linear de funções de correlação (eq. II-39) resulta em uma função de correlação não-

exponencial.

A necessidade de se usar uma distribuição de tempos de correlação, ou uma função de correlação não-exponencial em experiências de relaxação nuclear, é ainda hoje, motivo de discussões e pesquisas⁽⁶⁷⁾. Como, de um ponto de vista formal, estes dois casos são indistinguíveis, pode-se escrever:

$$J(\omega, \tau, X_1, \dots) = \int_0^{\infty} \Lambda(\tau, X_1, \dots) \left[\frac{2\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] d\tau \quad (\text{II-50a})$$

onde $\Lambda(\tau, X_1, \dots)$ é a distribuição de tempos de correlação τ , e X_1 é um conjunto de parâmetros que caracterizam a distribuição de τ . Nem todas as funções de densidade espectral tem associada uma distribuição $\Lambda(\tau, X, \dots)$. Algumas são de natureza simplesmente fenomenológica, e com frequência são utilizadas unicamente para parametrizar um dado comportamento observado. Colocar estas densidades espectrais numa base mais formal ou interpretá-las como casos particulares de teorias mais gerais é uma importante área de pesquisas atuais.

Introduzindo-se o parâmetro $Z = \ln(\tau / \tau_0)$, a função de distribuição $\theta(Z)$ é definida por:⁽⁶⁷⁾

$$\theta(Z) dZ = \Lambda(\tau) d\tau$$

(II-50b)

$$\theta(Z) = \tau e^Z \Lambda(f(\tau))$$

b) Densidade espectral de Havriliak-Negami⁽⁸²⁾ (HN)

Esta densidade espectral é de caráter fenomenológico, possuindo muitas das propriedades da função desenvolvida por Dissado e Hill⁽⁸³⁾ para relaxação dielétrica. O modelo dinâmico no qual esta última função está baseada supõe a existência de uma distribuição, de barreiras de energia e a presença de movimentos correlacionados. A densidade espectral de Havriliak-Negami, (HN), que tem sido utilizada com certo sucesso na interpretação de dados de relaxação dielétrica⁽⁸²⁾, é:

$$H_{HN}(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega/\omega_p)^\delta]^\epsilon} \quad (\text{II-51})$$

onde $0 < \delta < 1$ e $\epsilon < \delta^{-1}$. Esta função se reduz a função de Debye (II-41) quando $\epsilon = \delta = 1$. O parâmetro δ é uma medida das correlações e o produto $\delta\epsilon$ é uma medida da extensão das barreiras. A função de densidade espectral para relaxação nuclear $J(\omega)$ é obtida da eq. II-38, colocando-se $\tau = \omega_p^{-1}$ (veja apêndice A):

$$J_{HN}(\omega, \tau, \epsilon, \delta) = \frac{2}{\omega} \operatorname{sen} \left[\epsilon \arctang \left\{ \frac{(\omega\tau)^\delta \operatorname{sen} \delta\pi/2}{1 + (\omega\tau)^\delta \cos(\delta\pi/2)} \right\} \right]. \quad (\text{II-52})$$

$$\cdot [1 + 2(\omega\tau)^\delta \cos(\delta\pi/2) + (\omega\tau)^\delta]^{-\epsilon/2}$$

A figura 20-B, C e D, mostra a dependência de $\ln J_{HN}$ vs $\ln \tau$ com a frequência e os parâmetros ϵ e δ . A altas temperaturas ($\omega\tau \ll 1$):

Figura 20: Gráfico Dialog da função de densidade espectral $J(\omega)$ versus o tempo de correlação τ para as frequências de Larmor de 8 (no alto), 40 (no meio) e 200 MHz (abaixo). Normalização: $a = \omega^{-1} = 2\pi$ (8 MHz), tal que $(J_{BPP})_{\max} = 1$ a 8 MHz.

A) densidade espectral de Bloembergen-Purcell-Pound.

B) densidade espectral de Havriliak-Negami em função da frequência de Larmor.

C) em função do parâmetro ϵ

D) em função do parâmetro δ

$$J_{HN} \sim 2\epsilon [\text{sen}(\delta\pi/2)] \tau^\delta \omega^{-(1-\delta)} \quad \text{---} \quad (\text{II-53})$$

e a baixas temperaturas:

$$J_{HN} \sim 2 [\text{sen}(\epsilon\delta\pi/2)] \tau^{-\delta\epsilon} \omega^{-(1+\delta\epsilon)} \quad (\text{II-54})$$

Esta densidade espectral se reduz a de Cole-Cole se $\epsilon = 1$, e a de Davidson-Cole, se $\delta = 1$, como veremos a seguir.

c) Densidade espectral de Cole-Cole

A função distribuição de Cole-Cole é

$$\theta_{CC}(Z, \delta) = \frac{1}{2\pi} \text{sen}(\delta\pi) \left[\frac{1}{\cosh(\delta Z) + \cos(\delta\pi)} \right] \quad (\text{II-55})$$

onde o parâmetro $\delta (0 < \delta < 1)$ caracteriza a largura da distribuição. A densidade espectral de relaxação nuclear pode ser obtida de J_{HN} (eq. II-52), com $\epsilon = 1$:

$$J_{CC}(\omega, \tau, \delta) = \frac{2}{\omega} \text{sen}\left(\frac{\delta\pi}{2}\right) \left[\frac{(\omega\tau)^\delta}{1 + (\omega\tau)^{2\delta} + (2\cos\delta\pi/2)(\omega\tau)^\delta} \right] \quad (\text{II-56})$$

As figuras 21 A e B mostram a dependência de $L_n J_{CC}$ vs

Figura 21: Gráfico Dialog da função de densidade espectral de Cole-Cole (A e B) e Davidson-Cole (C e D) versus o tempo de correlação τ para as mesmas frequências e normalização que a figura 20.

Int com a frequência e o parâmetro δ . Este parâmetro é uma medida do grau de movimentos correlacionados e também da distribuição de tempos de correlação (ou energias de ativação). $\delta = 1$ implica uma única energia de ativação e movimentos não-correlacionados. $\delta = 0$ implica uma distribuição máxima de energias de ativação e um grau considerável de movimentos correlacionados. Os limites para altas e baixas temperaturas são:

$$J_{CC}(\omega, \tau, \delta) = 2(\sin \delta\pi/2) \tau^\delta \omega^{-(1-\delta)} \quad \omega\tau \ll 1 \quad (\text{II-57})$$

$$J_{CC}(\omega, \tau, \delta) = 2(\sin \delta\pi/2) \tau^{-\delta} \omega^{-(1+\delta)} \quad \omega\tau \gg 1 \quad (\text{II-58})$$

A densidade espectral de Cole-Cole tem sido amplamente utilizada em estudos de relaxação dielétrica^(84,85).

d) Densidade espectral de Davidson-Cole⁽⁸⁶⁾:

Esta função tem sido utilizada com sucesso para interpretar resultados de relaxação nuclear. Ela se obtém da distribuição:

$$\theta_{DC}(Z, \epsilon) = \begin{cases} \frac{\sin(\epsilon\pi)}{\pi} \left(\frac{1}{e^{-Z} + 1} \right)^\epsilon & Z < 0 \\ 0 & Z > 0 \end{cases} \quad (\text{II-59})$$

onde $0 < \epsilon < 1$.

Esta distribuição corresponde a densidade espectral de relaxação dielétrica:

$$H(\omega) = \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\epsilon} \quad (\text{II-60})$$

A densidade espectral para relaxação nuclear segue de $J_{\text{HN}}(\omega)$ com $\delta = 1$:

$$J_{\text{DC}}(\omega, \tau, \epsilon) = \frac{2}{\omega} \frac{\text{sen}[\epsilon \arctan(\omega\tau)]}{(1 + \omega^2\tau^2)^{\epsilon/2}} \quad (\text{II-61})$$

Agora, $\delta = 1$ e $\epsilon \neq 1$ implicam movimentos não correlacionados, além disso, uma distribuição de energia de ativação e conseqüentemente uma distribuição de tempos de correlação. Assim, o desenvolvimento fenomenológico original desta densidade espectral de Davidson-Cole é consistente com a recente teoria microscópica desenvolvida por Dissado e Hill⁽⁸³⁾. Muitos estudos de relaxação dielétrica envolvem macromoléculas (polímeros), onde os movimentos correlacionados são importantes, porém uma boa parte dos estudos de relaxação nuclear envolve sistemas simples, onde não se espera existir movimentos correlacionados. É compreensível então que a densidade espectral de Davidson-Cole tenha uma ampla aplicação em estudos de relaxação nuclear de moléculas simples.

A figura 21 C e D mostra a dependência de $\ln J_{\text{DC}}$ vs $\ln \tau$ com a frequência e o parâmetro ϵ . Os limites para altas e baixas temperaturas são:

$$J_{DC}(\omega, \tau, \epsilon) = 2\epsilon\tau \quad \omega\tau \ll 1 \quad (II-62)$$

$$J_{DC}(\omega, \tau, \epsilon) = 2(\sin(\epsilon\pi/2))\tau^{-\epsilon}\omega^{-(1+\epsilon)} \quad \omega\tau \gg 1$$

A baixas temperaturas então, prediz-se uma dependência com a frequência: $J_{DC} \sim \omega^{-1-\epsilon}$. O resultado BPP, $J_{BPP} \sim \omega^{-2}$, é obtido com $\epsilon = 1$.

e) Densidade espectral de Fuoss-Kirckwood⁽⁸⁷⁾

A distribuição de tempos de correlação de Fouss-Kirkwood tem também sua origem na interpretação de taxas de relaxação dielétrica. Ela também tem sido utilizada em estudos de scattering de neutrons e de relaxação nuclear em polímeros. A distribuição é:

$$\theta_{FK}(Z, \beta) = \left[\frac{\beta \cos(\beta\pi/2)}{\pi} \right] \left(\frac{\cos h(\beta Z)}{\sin h^2(\beta Z) + \cos^2(\beta\pi/2)} \right) \quad (II-63)$$

com $0 < \beta < 1$.

Aqui o parâmetro β caracteriza a largura da distribuição (simétrica) θ_{FK} e Λ_{FK} . A densidade espectral para relaxação nuclear é:

$$J_{FK}(\omega, \tau, \beta) = \frac{2\beta}{\omega} \left[\frac{(\omega\tau)^\beta}{1 + (\omega\tau)^{2\beta}} \right] \quad (\text{II-64})$$

Então, quando $\beta \rightarrow 1$, $\theta(Z) \rightarrow \delta(0)$, a função Delta de Dirac, e $J_{FK} \rightarrow J_{BPP}$.

A figura 22, A e B, mostra a dependência de $\ln J_{FK}$ vs $\ln \tau$ com a frequência e com o parâmetro β . Esta distribuição foi utilizada, por exemplo, por P. Lindner e col., no estudo de RMN dos movimentos moleculares no polímero Polistireno⁽⁸⁸⁾.

Os limites para altas e baixas temperaturas são:

$$J_{FK}(\omega, \tau, \beta) = 2\beta \tau^\beta \omega^{-(1-\beta)} \quad \omega\tau \ll 1 \quad (\text{II-65})$$

$$J_{FK}(\omega, \tau, \beta) = 2\beta \tau^{-\beta} \omega^{-(1+\beta)} \quad \omega\tau \gg 1$$

Como os limites de $J(\omega)$ para τ grandes e pequenos são os mesmos nas densidades espectrais Lorentziana, de Cole-Cole e de Fuoss-Kirkwood, as três funções apresentam comportamentos muito semelhantes se a experiência for realizada somente numa única frequência. Os dados poderão ser ajustados com quaisquer destas funções. Para uma dada amostra, δ ou β será geralmente constante, não sendo possível distinguir entre J_{FK} e J_{CC} , se a dependência da frequência não for levantada.

Figura 22: Gráfico Dialog da função de densidade espectral de Fouss-Kirkwood (A em função da frequência de Larmor e B em função do parâmetro β) e de Frolich (C) vs o tempo de correlação τ , para as mesmas frequência e normalização que a figura 20.

f) Densidade espectral de Frohlich ou distribuição retangular

Este modelo simples tem sido utilizado para interpretar dados de relaxação nuclear em sólidos⁽⁸⁹⁾. Ele supõe que as energias de ativação do movimento estão repartidas de maneira equiprovável entre dois limites: E_1 e E_2 . A distribuição de tempos de correlação pode expressar-se da forma seguinte:

$$\Lambda(\tau) = \Lambda(E) \frac{dE}{d\tau} = \frac{K_B T}{\tau} \frac{1}{E_2 - E_1} \quad (\text{II-66})$$

O primeiro termo vem da relação de Arrhenius, que liga o tempo de correlação a energia de ativação; o segundo é o valor da constante da distribuição de energias, obtida pela condição de normalização desta função. A integral conduz a densidade espectral

$$J(\omega, \tau_1, \tau_2) = \frac{2K_B T}{\omega(E_2 - E_1)} [\text{Arctang}(\omega\tau_2) - \text{Arctang}(\omega\tau_1)] \quad (\text{II-67})$$

Por razões práticas, utiliza-se o parâmetro $\tau = \sqrt{\tau_1 \tau_2}$, e se introduz o parâmetro ϵ associado a largura da distribuição retangular, $\epsilon = (E_2 - E_1)/K_B T < 1$, então:

$$J(\omega, \tau, \epsilon) = \frac{1}{\epsilon \omega \ln(\tau/\tau_0)} \left\{ \arctan\left[\omega\tau\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^\epsilon\right] - \arctan\left[\omega\tau\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{-\epsilon}\right] \right\} \quad (\text{II-68})$$

onde τ_0 é o fator pré-exponencial do tempo de correlação II-42:

A figura 22-C mostra a dependência de $\text{Ln}J_{\text{FRD}}$ vs $\text{ln}\tau$ com a frequência. No limite $\omega\tau_1 < \omega\tau_2 \ll 1$, $J_{\text{FRD}}(\omega, \tau_1, \tau_2)$ é independente da frequência, como mostra a figura 22-C, a valores pequenos de τ . No limite $1 \ll \omega\tau_1 < \omega\tau_2$ temos o comportamento característico que é observado em valores grandes de τ e para a maior frequência ω . Se τ_1 e τ_2 são suficientemente diferentes, então a condição $\omega\tau_1 \ll 1 \ll \omega\tau_2$ se satisfaz, e:

$$J_{\text{FRD}}(\omega, \tau_1, \tau_2) = \frac{\pi}{\omega \ln(\tau_2/\tau_1)} \quad (\text{II-69})$$

que corresponde ao caso da região intermediária na figura 22-C.

Como um dos objetivos da experiência de RMN é determinar as energias de ativação que caracterizam a cinética do movimento, devemos ser cuidadosos ao apurar as inclinações (e os valores das energias de ativação) de certas distribuições. Geralmente a introdução de uma distribuição simétrica, como a de Fuoss-Kirkwood ou a lei de Cole-Cole, leva a necessidade de corrigir a energia de ativação aparente para valores maiores. A distribuição assimétrica de Cole-Davidson, por sua parte, leva a um deslocamento da posição do máximo de $J(\omega)$ quando é alterado o parâmetro de largura. Connors⁽⁹⁰⁾ examinou os efeitos das distribuições de tempos de correlação em vários sistemas poliméricos, numa tentativa de racionalizar as diferenças entre as diversas energias de ativação obtidas de medidas de RMN e RD. Richards discute, por outra parte, as diferenças entre as energias de ativação e nos valores do termo pré-exponencial τ_0 (eq. II-42) medidas por RMN, condutividade e espectroscopia ótica, em diferentes condutores iônicos sólidos⁽¹⁴⁾. O problema das anomalias no termo pré-exponencial foi extensivamente

discutido por J.L. Bjorkstam e colaboradores⁽⁷⁸⁾.

Finalmente, vamos discutir um procedimento desenvolvido por nós em 1984⁽⁵⁶⁾, que permite determinar a densidade espectral e a função de correlação a partir das medidas da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura e da frequência. Este procedimento se aplica quando existe um único tempo de relaxação (e não uma distribuição) e um único mecanismo de relaxação. Esta condição tem a vantagem de distinguir a interação dipolar de outras fontes extrínsecas de relaxação e constitui o fundamento do método gráfico alternativo desenvolvido por Halstead e col.⁽⁹¹⁾.

Substituímos a dependência exponencial da função de correlação do modelo BPP por uma função $f(t/\tau)$, ou seja, estamos supondo que a função de correlação de spin depende somente do movimento de um dado núcleo, que se ajusta proporcionalmente com o tempo τ . A densidade espectral é proporcional a transformada de Fourier da função de correlação (equações II-39, 40)

$$\begin{aligned} J(\omega) &= C \int f(t/\tau) e^{i\omega t} dt \\ &= C \tau \int f(z) e^{i\Omega z} dz \end{aligned} \quad (\text{II-70})$$

onde $\Omega = \omega\tau$ e $z = t/\tau$. Da equação II-32 obtemos:

$$T_1^{-1} \sim \tau \left\{ \int f(z) [C_1 e^{i\Omega z} + C_2 e^{2i\Omega z}] dz \right\} \quad (\text{II-71})$$

Analisaremos os limites para grandes e pequenos valores de Ω para mostrar que eles determinam as formas assintóticas da densidade espectral, $J(\omega \rightarrow \infty)$ e $J(\omega \rightarrow 0)$.

a) $\Omega \ll 1$. Como se espera que $f(z) \rightarrow 0$ para $z \gg 1$, a integral da eq. II-71 é significativa somente para $\Omega z \ll 1$. Assim

$$T_1^{-1} \sim (C_1 + C_2) \tau \int f(z) dz \quad (\Omega \ll 1)$$

que é conveniente escrever:

$$T_1^{-1} \sim \tau \int f(z) e^{i\Omega z} dz \quad (\Omega \ll 1) \quad (\text{II-72})$$

b) $\Omega \gg 1$. A contribuição dominante na integral II-71 será no intervalo $0 < z < \Omega^{-1} \ll 1$. Então

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &\sim \tau C_1 \int f(z=0) e^{i\Omega z} dz + \tau C_2 \int f(z=0) e^{2i\Omega z} dz \\ &\sim \tau C_1 \int f(z=0) e^{i\Omega z} dz + \frac{1}{2} \tau C_2 \int f(z=0) e^{i\Omega z} dz \\ &\sim \tau \left(C_1 + \frac{1}{2} C_2 \right) \int f(z=0) e^{i\Omega z} dz \\ &\sim \tau \int f(z) e^{i\Omega z} dz \end{aligned} \quad (\text{II-73})$$

Comparando a eq. (II-70) com (II-72, 73) temos que nos limites $\Omega \ll 1$ e $\Omega \gg 1$, o produto $(T_1 \tau)^{-1}$ é a densidade espectral $J(\omega)$ dividida por τ .

Este procedimento foi aplicado ao estudo de relaxação do ^{19}F no condutor superiônico $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, o qual exhibe mínimos fortemente assimétricos de T_1 em função do inverso da temperatura⁽⁹²⁾. A título ilustrativo, vamos repetir aqui esta análise.

Para graficar T_1^{-1} como função de Ω precisamos primeiro a energia de ativação, a qual foi extraída da região onde ocorre o estreitamento da linha ("motional narrowing") (300

- 400 K): $U = 0.34 \text{ eV} = 4000 \text{ K}$. A seguir escolhemos uma temperatura arbitrária, $T_0 = (4000/2.1)\text{K}$, e uma frequência de Larmor $\bar{\omega}_0 = 23.6 \text{ MHz}$ (frequência experimental central), graficamos:

$$\log \frac{T_1 \tau}{\tau_0 e^{U/KT}} \quad \text{vs} \quad \frac{1000}{U} \ln \frac{\omega \tau}{\bar{\omega}_0 \tau_0}$$

onde:

$$\frac{1000}{U} \ln \frac{\omega \tau}{\bar{\omega}_0 \tau_0} = \frac{1000}{U} \ln \left(\frac{\omega}{\bar{\omega}_0} \right) + \frac{1000}{KT}$$

$$\log \frac{T_1 \tau}{\tau_0 e^{U/KT_0}} = \log \frac{T_1 e^{U/KT}}{e^{U/KT_0}}$$

Como mostra a figura 23, dentro do erro experimental, o gráfico di-log de $\tau/T_1 \tau$ em função de $\omega_0 \tau / \bar{\omega}_0 \tau_0$ para as três frequências de Larmor medidas, dão a mesma curva. Obtemos assim, as seguintes expressões assintóticas para a densidade espectral:

$$J(\omega) \sim \tau \quad \omega \tau \ll 1$$

(II-74)

$$J(\omega) \sim \tau (\omega \tau)^{-1.06} \quad \omega \tau \gg 1$$

combinando:

Figura 23: Procedimento gráfico que mostra a relaxação spin-rede T_1 está em escala com o tempo de saltos do ^{19}F no condutor superiônico $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, o que determina o comportamento da função de densidade espectral $J(\omega)$. No eixo vertical está o inverso do produto $T_1\tau$ normalizado pelo parâmetro (arbitrário) τ definido no texto. No eixo horizontal é o produto $\omega\tau$ dividido por $\omega_0\tau_0$, sendo $\omega_0 = 23.6$ MHz (arbitrariamente escolhido). A curva reúne os dados coletados nas frequências de Larmor indicadas. O requadro mostra o comportamento da função de correlação obtida a partir da transformada de Fourier de $J(\omega)$. Para efeito de comparação, são mostradas as curvas correspondentes ao modelo BPP.

$$J(\omega) = \frac{C\tau}{1 + (\omega\tau)^{1.06}} \quad \text{-- (II-75)}$$

A função de correlação $f(t/\tau)$, que é igual a transformada de Fourier de $J(\omega)$, pode agora ser avaliada numericamente, determinando-se a constante c , pela condição $f(t = 0) = 1$. O resultado é mostrado também na figura 23. A queda rápida, quase logarítmica, de $f(t/\tau)$ a tempos curtos é responsável pela assimetria observada na curva de T_1 vs $1/T$ quando $\omega_0\tau \gg 1$.⁽⁵⁶⁾

A grande vantagem deste procedimento é que permite determinar de forma direta a função de densidade espectral e conhecer, ao menos qualitativamente, o comportamento da função de correlação, a partir de dados experimentais.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

"Não importa quanto você faça, nunca terá feito bastante"

O estudo das propriedades dos condutores iônicos poliméricos, constitui atualmente um campo de pesquisas muito ativo. A caracterização físico-química destes materiais é realizada utilizando várias técnicas experimentais, entre as quais: a calorimetria diferencial; a espectroscopia ótica; a difração de raios-X; "scattering" de neutrons; EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure"); a relaxação dielétrica; os estudos de condutividade e a ressonância magnética⁽³⁾.

Neste capítulo, após uma breve descrição do método de preparação das amostras, discutiremos aspectos experimentais relevantes de três técnicas: a condutividade, RMN e "scattering" de neutrons. No próximo capítulo discutiremos seus resultados, tentando correlacioná-los entre si.

III-1. Preparação das amostras

A preparação das membranas poliméricas se realiza em

várias operações sucessivas: a dissolução do polímero e do sal num co-solvente, a evaporação deste último, e finalmente, o processo de retirada de outros gases e da umidade^(7,50).

Num primeiro passo, quantidades determinadas do polímero e do sal (400 a 500 mg) são pesados e colocados em solução em um co-solvente. Esta dissolução se realiza de preferência em solventes apróticos, tais como: acetona ou acetonitrila, que apresentam uma cinética de dissolução superior e uma viscosidade inferior a aquela obtida com solventes próticos (metanol).

Uma vez completa a dissolução, a mistura é depositada sobre uma placa de teflon (PTFE) e se procede a evaporação do solvente. Esta se faz numa estufa a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e dura algumas horas. Após a eliminação de boa parte do solvente, pode-se descolar da placa de teflon, o complexo polimérico, que aparece na forma de um filme fino (200 μm de espessura).

A eliminação dos últimos traços de solvente ou umidade é realizada em vácuo durante 24 horas, após o qual, os filmes são conservados e manipulados dentro de uma caixa hermética em atmosfera de um gas inerte e em condições controladas de umidade e oxigênio ($< 1\text{ ppm}$). A eliminação da umidade é de fundamental importância, pois sua presença afeta as propriedades elétricas destes complexos.

Como a acetonitrila não dissolve o ácido fosfórico, para a preparação dos complexos $\text{P}(\text{OE}):\text{H}_3\text{PO}_4$, foi utilizado THF (tetrahidrofurano) como solvente. Neste sistema foram sintetizados três tipos de amostras:

- A) $\text{P}(\text{OE})(\text{H}_3\text{PO}_4)_x$
- B) $\text{P}(\text{OE})(\text{D}_3\text{PO}_4)_x$, com ácido deuterado
- C) $\text{P}(\text{OE})_{\text{D}_4}(\text{H}_3\text{PO}_4)_x$, com $\text{P}(\text{OE})$ deuterado

O $\text{P}(\text{OE})$ deuterado foi preparado por polimerização aniônica⁽¹⁰²⁾ e o ácido deuterado, D_3PO_4 , foi obtido pela adição de quantidades estequiométricas de D_2O e P_2O_5 .

III-2 Condutividade

A medida da condutividade total do eletrólito polimérico foi realizada pelo método chamado de impedâncias complexas⁽⁹³⁾, utilizado tanto nos eletrólitos sólidos, como em compostos amorfos^(94,95). Através de uma representação apropriada da impedância ou da admitância de uma célula eletrolítica, este método permite separar os diversos mecanismos que contribuem a passagem da corrente.

A representação no plano complexo da impedância: $Z = Z' + iZ''$ de uma célula eletrolítica, se apresenta geralmente, na forma de uma sucessão de arcos de círculos (figura 24). O arco de círculo descrito a mais baixas frequências dá conta da polarização do eletrodo, e a sua importância relativa cresce com a temperatura. O arco de círculo descrito a mais altas frequências, é característico do eletrólito (amostra). Em certos materiais pode aparecer um terceiro arco de círculo, entre os dois anteriores, ao qual é atribuído a juntura entre grãos.

Independentemente de todo modelo elétrico⁽⁹⁵⁾, a expressão analítica do arco de círculo correspondente ao eletrólito pode ser colocada na forma:

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{III-1})$$

onde Z_{∞} e Z_0 representam as duas intersecções com o eixo real (figura 24); α e τ são parâmetros característicos do material, independente da geometria da amostra. τ é definido pela relação $\omega\tau = 1$ no máximo do círculo (da amostra) e tem dimensão de tempo. α corresponde ao coeficiente angular da

Figura 24: Exemplo de um diagrama de impedância complexo, colocando em evidência três domínios característicos. O arco de círculo de baixas frequências dá conta da polarização do eletrodo; o do meio é atribuído a junção entre grãos, e o arco de círculo em altas frequências é característico do eletrólito. A impedância complexa é descrita pela equação (III-1) em função de Z_{∞} , Z_0 , ω e τ .

linha que une os centros dos círculos.

O arco de círculo que representa o eletrólito passa geralmente perto da origem ($Z_{\infty} \ll Z_0$). Então a expressão III-1 se reduz a:

$$Z = \frac{Z_0}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{III-2})$$

O diagrama de impedâncias obtido para a célula eletrolítica é descrito por uma superposição de circuitos elétricos equivalentes compostos de resistências e capacitores⁽⁹³⁾. Em efeito, a impedância de tais circuitos se representa no plano complexo, por arcos de círculos ou de semi-retas. O circuito elétrico mais simples que pode ser associado, corresponde ao caso do círculo centrado no eixo real ($\alpha = 0$), e é composto de uma resistência e um capacitor em paralelo. A impedância equivalente é:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (\text{III-3})$$

As expressões que traduzem as propriedades de condutividade e as propriedades dielétricas no caso ideal de um meio linear, isotrópico e homogêneo, que obedece a lei de Ohm, é:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \quad (\text{III-4})$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{l}$$

onde: σ é a condutividade total, ϵ_0 a permissividade do vácuo e ϵ_r a relativa ao meio, l/s é o fator geométrico da amostra (comprimento/diâmetro).

A analogia entre o diagrama de impedâncias e a expressão analítica, exige que $\omega RC = 1$ no máximo do círculo e $Z_0 = R$. Assim, a condutividade σ é deduzida do valor de Z_0 , pela relação:

$$\sigma = \frac{1}{Z_0} \frac{1}{s} \quad (\text{III-5})$$

As vezes, no diagrama de impedância, os arcos de circunferência não aparecem totalmente completos. Outras vezes, os arcos de círculo não descrevem o conjunto de pontos experimentais, pois a baixas frequências Z não tende forçosamente a Z_0 . O arco aparecerá deformado pela superposição da curva seguinte relativa aos fenômenos que ocorrem no eletrodo. Neste caso Z_0 é obtido com um procedimento de extrapolação^(93,94).

O dispositivo experimental é composto por um pequeno dewar que permite aquecer as amostras sob uma atmosfera controlada. No seu interior há dois eletrodos de platina, entre os quais são colocadas as amostras. Para manter corretamente os contatos elétricos, uma ligeira pressão é mantida permanentemente sobre os discos de platina. Um impedancímetro (Hewlett-Packard, HP 4192A) que gera as tensões alternadas no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz acoplado a um micro-processador (HP 9845B), permite a aquisição e a análise dos dados.

III-3. Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção serão descritos brevemente os métodos de RMN

utilizados para:

- i) medida dos tempos de relaxação nucleares;
- ii) determinação de segundos momentos de linhas de ressonância;
- iii) determinação do coeficiente de difusão.

A discussão a seguir, resume os princípios básicos dos assuntos citados acima, os quais podem ser encontrados com um tratamento mais elaborado nas referências 51, 52, 96 e 98.

III-3.1. Tempos de Relaxação Nuclear

Para as medidas dos tempos de relaxação nucleares T_1 , $T_{1\rho}$ e T_2 utilizamos espectrômetros de RMN pulsados. Estes usam métodos transientes de ressonância nuclear para preparar o sistema de spin em um dado estado fora da configuração de equilíbrio térmico; depois do que, é observada a relaxação do sistema para o equilíbrio. As técnicas pulsadas tem a vantagem que ambas as taxas de relaxação, longitudinal e transversal, podem ser medidas de uma forma direta e sem ambiguidades. O procedimento experimental típico, envolve a aplicação na amostra, de uma sequência de pulsos de RF preparatórios, a fim de preparar a magnetização $M(t)$ na sua configuração inicial. Após um tempo τ , uma segunda sequência de pulsos de RF, (a sequência de monitoração), é aplicada na amostra, detetando-se o sinal induzido (FID ou eco). Mudando-se o valor de τ e repetindo-se o procedimento citado, pode-se determinar o tempo (ou taxa) do retorno de $M(t)$ ao equilíbrio (figura 25), ou seja, o tempo de relaxação. A intensidade do campo de RF, H_1 , durante o pulso deve ser bastante grande para remover a magnetização $M(t)$ de seu valor de equilíbrio, e a duração do pulso deve ser curta,

Figura 25: Uma experiência completa de RMN representada no referencial rotante. (a) evolução das componentes longitudinal e transversais da magnetização após a aplicação de um pulso de $\pi/2$. Os núcleos contribuem para a magnetização perdem a coerência de fase, diminuindo assim a magnetização transversal resultante (3-4). Após um tempo comparável a T_2 , a perda de coerência de fase é total (5). Simultaneamente, observa-se a recuperação da componente longitudinal, que retorna ao equilíbrio termodinâmico ilustrado em (1); (b) Evolução da componente transversal após a aplicação do pulso de $\pi/2$; (c) Evolução da componente longitudinal após a aplicação do pulso de $\pi/2$. A medida de T_1 exige a aplicação de um segundo pulso, não mostrado na figura, para monitorar esta evolução e assim determinar T_1 .

comparado com a taxa de relaxação do sistema de spin. Formalmente, $\gamma H_1 > T_2^{-1}$. Tipicamente H_1 é da ordem de 10 Gauss para um pulso de duração de alguns microsegundos, o que requer níveis de potência de RF da ordem de 1 kW.

Um espectrômetro de RMN pulsado consiste basicamente de um gerador de RF; um transmissor que conforma e amplifica os pulsos de RF; o circuito ressonante (que contém a amostra colocada no campo magnético gerado por um eletroímã) e o sistema de detecção⁽⁹⁶⁾. Naquela parte deste trabalho que foi desenvolvida no Laboratoire de Spectrometrie Physique de Grenoble, foi utilizado um espectrômetro Brucker CXP-100 operando a 23 e 34 MHz, e um espectrômetro não comercial, operando a 19 MHz. A aquisição e processamento dos dados foi realizada com um analisador Nicolet LAS 12/70 de resolução temporal de 100 ns/canal. Em São Carlos, as medidas dos tempos de relaxação são realizados num espectrômetro não comercial, semelhante ao descrito por Fukushima e Roeder (página 361 da ref. 96). Nosso ressonador de RMN, assim como a operação de acoplamento e sintonia, foi recentemente descrita numa publicação específica⁽⁹⁷⁾. A aquisição dos sinais de RMN e o processo de acumulação para melhorar a razão sinal/ruído é realizada com um analisador PAR (mod. 4202) de 5 μ s/canal de resolução, o que limita seriamente a análise na região de mais baixas temperaturas (abaixo do ambiente, onde o decaimento do sinal é muito rápido $T_2 \sim 10 \mu$ s).

Para determinarem-se os tempos de relaxação nucleares, foram empregadas sequências convencionais de dois pulsos^(51,96). A descrição destes métodos restringir-se-á ao necessário ao entendimento do procedimento experimental.

a) Medidas de T_1 : sequência $\pi - \tau - \pi/2$

Quando o sistema de spins nucleares está inicialmente no equilíbrio termodinâmico, teremos uma magnetização resultante $\vec{M}_0$ alinhada segundo $\vec{H}_0$. Em $t = 0$, aplicamos um pulso de radiofrequência (pulso π) de duração $\pi/\gamma H_1$, cujo efeito é girar a magnetização em 180° . Durante um tempo variável, τ , deixamos relaxar a magnetização, que tende a voltar a seu valor de equilíbrio com uma constante de tempo T_1 :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (\text{III-6})$$

Com a condição inicial $M_z(t = 0) = -M_0$, obtemos a evolução de $M_z(t)$:

$$M_z(t) = M_0(1 - 2\exp(-t/T_1)) \quad (\text{III-7})$$

Após um tempo τ se aplica um segundo pulso (pulso $\pi/2$) de duração $\pi/2\gamma H_1$, que projeta a magnetização sobre o plano xy (no sistema girante), permitindo fazer a medida através do sinal obtido, proporcional a $M_z(\tau)$.

Permite-se ao sistema voltar ao equilíbrio termodinâmico, esperando um tempo $5T_1$, e se recomeça a sequência $\pi - \tau - \pi/2$ com um outro valor de τ . A repetição deste procedimento permite a determinação do tempo de relaxação spin-rede (figura 25). Tipicamente um pulso de $\pi/2$ tinha uma duração de $\sim 2.2 \mu s$ para 1H , e de $6.1 \mu s$ para ^{31}P . Os de T_1 variam desde 100 ms até 13 seg. nos eletrólitos poliméricos estudados neste trabalho.

b) Medida de T_2 :

Consideremos um pulso $\pi/2$ aplicado a uma amostra. Como foi mencionado acima, no fim da aplicação do pulso temos uma situação de não equilíbrio, na qual a magnetização estará agora perpendicular ao campo externo. A magnetização transversal M_{xy} retorna exponencialmente ao seu valor nulo de equilíbrio com um tempo característico T_2 . Assim podemos determinar este tempo de relaxação transversal diretamente do Sinal de Precessão Livre (em inglês, FID).

Na prática, no entanto, é mais frequente que o decaimento ocorra num tempo menor (T_2^*) resultado da falta de uniformidade do campo magnético, o que dá lugar a uma distribuição de frequências de precessão dos núcleos. Ou seja, alguns núcleos passam a precessionar com uma frequência mais alta que ω_0 , enquanto outros o fazem com uma frequência mais baixa. Como resultado, as diferentes contribuições à magnetização, que se originam de diferentes partes da amostra, ficarão fora de fase uma com as outras.

Quando, durante o período de existência do FID, a perda de coerência de fase dos núcleos do plano transversal resulta da não uniformidade do campo magnético, ela pode ser recuperada através da aplicação de um pulso π , que gera os chamados ecos de spin. A amplitude destes ecos decai exponencialmente com o tempo característico T_2 .

A sequência pulsos de spin-eco, então é:

$$\pi/2 - \tau - \pi$$

e a função do último pulso (π) é recolocar em fase as diferentes contribuições a magnetização, reenfocando-as para

obter-se uma magnetização líquida num tempo 2τ , gerando o chamado eco de Hahn.

Numa experiência de ecos de spin com a sequência de pulsos especificada acima, um eco aparecerá num tempo $t = 2\tau$ (figura 26) de amplitude:

$$M(2\tau) = M_0 \exp \left[- \left(2\tau/T_2 + 2 \gamma^2 D G^2 \tau^3 / 3 \right) \right] \quad (\text{III-8})$$

onde D é o coeficiente de auto difusão, e G é o gradiente de campo magnético. Podemos notar que a amplitude do eco decai exponencialmente somente se o gradiente de campo G é pequeno, ou se a difusão é muito lenta.

Na prática T_2 é determinado diretamente do FID na região de baixas temperaturas (abaixo ambiente) ($T_2 < 100 \mu s$), e do decaimento dos ecos de spin para temperaturas superiores. Nos eletrólitos poliméricos estudados neste trabalho, T_2 varia quase 4 ordens de grandeza entre 227 e 370 K, indo desde 10 μs até 200 ms.

c) Medida de $T_{1\rho}$

Esta engenhosa técnica pulsada, permite observar-se o decaimento da magnetização longitudinal num campo magnético H_1 , alinhado perpendicularmente a H_0 .

A sequência se inicia com a aplicação de um pulso de $\pi/2$ convencional, seguido imediatamente por um pulso de RF, preparado de tal forma que o campo girante H_1 fique alinhado com a magnetização no sistema girante (pulso de "spin-lock"). A magnetização agora experimentará somente o campo H_1 (e não H_0) e podemos assim, determinar o tempo de relaxação spin-rede no

Figura 26: Sequência de pulsos para a formação de ecos de spin representada no referencial rotante. (a) Em $t = 0^-$ a magnetização M_0 está no equilíbrio térmico apontado na direção z (a direção do campo B); (b) mostra a magnetização imediatamente após o pulso de $\pi/2$; em (c) uma componente da magnetização, δM , tem precessado um ângulo extra θ ; (d) mostra o efeito do pulso π em δM ; em (e) vemos que $t = 2\tau$, todos os componentes da magnetização são refocalizadas ao longo da direção $+y$, induzindo o sinal do eco na bobina de RF.

sistema girante.

Esta técnica é sensível a movimentos ultra lentos, porque a taxa de relaxação será agora fortemente afetada pelos movimentos que ocorrem na frequência de Larmor no sistema girante: $\omega_1 = \gamma H_1$. Esta técnica preserva a sensibilidade das medidas a campo alto (região $\omega_0 \sim$ MHz), enquanto sonda a relaxação no regime de baixos campos (região dos KHz).

A medida é realizada desligando-se o pulso de "spin-lock" após um curto período, monitorando-se a amplitude do FID resultante como mostra a figura 27. Se repete o procedimento com diferentes valores de duração do pulso de "spin-locking". A amplitude dos sinais é graficada então, em função da largura do pulso de "spin-locking", para extrair de sua inclinação a constante de tempo do decaimento ($T_{1\rho}$).

Um cuidado especial deve ser tomado para calibrar-se o pulso de "spin-locking". Em primeiro lugar, deve ser calculada a duração do pulso para um valor determinado de H_1 . A seguir se conforma um pulso com a duração determinada no cálculo. Se procura que seja realmente um pulso de $\pi/2$ atuando sobre o atenuador. Por último se verifica o anterior, conformando-se um pulso com o dobro da duração calculada (pulso de π), o que deve dar um sinal (FID) de amplitude nula.

Na prática, o transmissor do espectrômetro precisa de um tempo para conformar o pulso de "spin-locking" após o pulso de $\pi/2$ convencional. Por isso existe permanentemente uma separação ($\sim 2 \mu s$) entre ambos os pulsos.

O valor típico de um pulso "spin-locking" de $\pi/2$ do ^{31}P para um campo girante $H_1 = 5$ Gauss é de $29.1 \mu s$. Compare-se com o valor do pulso de $\pi/2$ de $6.1 \mu s$ na condição de ressonância ($\omega_0 = \gamma H_0$) do sistema de laboratório. Nos eletrólitos poliméricos estudados neste trabalho, $T_{1\rho}$ varia entre 0.2 ms e 50 ms.

Figura 27: Sequência de pulsos para medir o tempo de relaxação spin-rede no sistema girante. A sequência se inicia com a aplicação de um pulso $\pi/2$ convencional, seguido imediatamente por um pulso de RF preparado de forma que o campo rotante H_1 fique alinhado com a magnetização do sistema girante (pulso spin-locking). O campo H_1 atua de forma análogo ao campo H_0 no referencial do laboratório, e a magnetização relaxará ao valor de equilíbrio com uma constante de tempo (exponencial) $T_{1\rho}$.

III-3.2. Forma de linha: método dos momentos

O método tradicional para estudar-se a interação dipolar em sólidos é o método dos momentos. Em geral o momento de ordem n de uma forma de linha $f(\omega)$ em relação a ω_0 é definido (eq. II-11):

$$M_n = \frac{\int_0^\infty (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad (\text{III-9})$$

Para uma linha de ressonância homogênea, os momentos de ordem ímpar são nulos por causa da simetria em relação a frequência central. Em princípio, a descrição completa de uma linha de forma complexa requer a especificação de todos seus momentos, mas como vimos no capítulo II, a linha Gaussiana está completamente caracterizada pelo seu segundo momento, a partir do qual todos os outros momentos podem ser calculados:

$$\begin{aligned} M_2 &= \sigma^2 \\ M_4 &= 3\sigma^4 \\ M_{2n} &= 1.3(2n - 1)\sigma^{2n} \end{aligned} \quad (\text{III-10})$$

onde σ é o parâmetro da Gaussiana (eq. II-14).

O segundo momento de uma linha de RMN é completamente análogo ao momento de inércia clássico de um objeto com a mesma forma que a linha. A definição do momento de ordem n , e a transformação de Fourier que liga a linha de absorção com o sinal de precessão livre (FID), permite desenvolver este último em função dos momentos de ordem par:

$$G(t) = \sum_{n \text{ par}} (-1)^{n/2} \frac{M_n}{n_0} t^{n/2} \quad (III-11)$$

$$= S_0 (1 - M_2 t^2/2 + M_4 t^4/4! - \dots)$$

onde S_0 é proporcional a magnetização inicial M_0 . Está claro que o segundo momento descreve o comportamento do sistema para tempos curtos. Em particular, $(1 - M_2 t^2/2!)$ descreve a forma do sinal de precessão livre (FID) quando ele decai a 89% da sua amplitude inicial⁽⁹⁶⁾.

Experimentalmente, o sinal de precessão livre é obtido aplicando-se sobre a amostra, um pulso de RF de $\pi/2$. A detecção do sinal é feita tanto com o canal de recepção direta, como com o de recepção em quadratura⁽⁹⁶⁾. Este último permite controlar-se permanentemente a fase e verificar-se a exata condição de ressonância. Este sinal pode ser acumulado a fim de melhorar a razão sinal-ruído. Uma vez digitalizado, ele é ajustado a uma Gaussiana, extraíndo-se o parâmetro de momento relevante. Neste caso, não há necessidade de se fazer uma transformada de Fourier, para obter a linha de absorção, pois daria a mesma Gaussiana. A notação usual para M_2 em unidades de campo (Gauss²) é $\langle \Delta H^2 \rangle$, enquanto em unidades de frequência é $\langle \Delta \omega^2 \rangle$. Como ω e H estão relacionados pela relação de Larmor, então $\langle \Delta \omega^2 \rangle = \gamma^2 \langle \Delta H^2 \rangle$.

Como vimos no capítulo II, o segundo momento $\langle \Delta H^2 \rangle$ é uma medida da média quadrática do campo dipolar local, ou seja:

$$M_2 = \langle \Delta H^2 \rangle = H_{loc}^2/3 \quad (III-12)$$

Ao calcular as contribuições ao segundo momento das

interações entre spins iguais ou diferentes (eq. II-15), é conveniente expressar h em unidades apropriadas:

$$h = 1.05 \times 10^{-27} \text{ G}^2 \text{ cm}^3 \text{ seg/rad}$$

(uma discussão completa sobre sistemas de unidades utilizadas em RMN pode ser encontrada na seção VI-E-1, da referência 96).

O maior inconveniente deste método (determinação do segundo momento), reside no chamado "tempo morto do receptor". Após a aplicação de um pulso de RF, a eletrônica da sequência de detecção é perturbada, de tal forma que se perde o início do sinal de RMN. Este tempo morto, que em nosso caso é da ordem de 7 - 10 μ s, torna inutilizável uma parte importante do FID para a determinação do segundo momento, o qual é preponderante nos tempos curtos, como foi mencionado acima.

Para superar esta dificuldade, utilizamos um método alternativo, baseado na formação de um eco. Este método, chamado eco-sólido^(99,100), utiliza a sequência de pulsos:

$$(\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_y - \tau - \text{eco}$$

Se $\tau < T$, a metade do sinal de um eco é observada, sendo igual ao FID (figura 28a). Experimentalmente τ é escolhido de forma a ser igual ao tempo morto do receptor. Assim, este método consegue reduzir o problema do tempo morto, porque o eco-sólido decai a $t > 2\tau$, da mesma forma que o sinal de precessão livre (FID), desde a sua origem (imediatamente após o pulso).

Figura 28: a) sequência de pulso de eco sólido que permite evitar os efeitos do "tempo morto" do sistema de detecção, para determinar a forma do sinal de RMN.

b) sequência de pulsos de RF e gradiente de campo pulsados de Stejskal e Tanner, utilizada para a medida de coeficiente de difusão.

Esta sequência gera um eco cuja amplitude decai exponencialmente em função do produto $\delta^2(\Delta - \delta/3)$, como está ilustrado para o ^1H no complexo $\text{P}(\text{OE deuterado})(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,66}$ a 350 K.

III-3.3. Coeficiente de Difusão

O coeficiente de difusão D pode ser obtido diretamente em uma experiência de RMN com gradientes magnéticos aplicados. Como a amplitude de um eco de spin decai segundo a equação III-8, podemos determinar D , se G e T_2 são conhecidos. O gradiente de campo é aplicado com um par de bobinas numa configuração tipo sela, sendo necessária uma cuidadosa calibração de G em função das correntes nas bobinas.

O método de gradiente de campo contínuo, que utiliza a técnica de ecos de spin ordinária, está limitada a valores de D maiores que $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, porque para determinar valores menores do coeficiente de difusão, é necessário aumentar o gradiente, com a correspondente diminuição na duração do decaimento do FID após o primeiro pulso de $\pi/2$ da sequência de ecos de spin, e a diminuição da largura do eco que segue ao segundo pulso (de π). Há então uma dificuldade prática que é superada com a aplicação do gradiente de campo em forma pulsada⁽⁹⁶⁾. Um método de gradiente pulsado permite que valores de D menores que $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ sejam determinados. Neste trabalho, medimos o coeficiente de difusão do próton (^1H) no complexo $\text{P(OE):H}_3\text{PO}_4$, utilizando a sequência de gradientes pulsados de Stejskal e Tanner⁽¹⁰¹⁾ (figura 28b).

$$(\pi/2)_x - t_1 - \delta - (\tau - t_1) - (\pi)_y - (t_1 + \Delta) - \delta - t_2 - \text{eco}$$

Analisemos brevemente esta sequência de pulsos de RF e de gradientes. Após o pulso inicial de $\pi/2$ não haverá uma perda de coerência de fase significativa até a aplicação do primeiro gradiente pulsado. Este, produz um deslocamento de fase quase

instantâneo, dependendo da posição relativa de cada núcleo na direção do gradiente de campo nesse instante. Após este gradiente a perda de coerência de fase será de novo insignificante, porém o núcleo que difunde, mudará de posição. O pulso de RF de 180° inverte os deslocamentos de fase e, então, o segundo gradiente pulsado produzirá deslocamentos de fase igual àqueles produzidos pelo primeiro gradiente pulsado. Na ausência de difusão, este segundo gradiente, ajudado pelo pulso de RF de π , cancelará os efeitos do primeiro. A presença de difusão, por sua parte, provoca um processo de refocalização incompleto. Como nesta experiência as posições nucleares são "gravadas" pelo primeiro gradiente pulsado, qualquer mudança que ocorra até a aplicação do segundo gradiente será observada porque o processo de refocalização não será completo. Somente as mudanças nas posições que ocorram entre os dois gradientes pulsados são importantes. Este método de gradientes pulsados define exatamente o tempo durante o qual a difusão está sendo observada.

A sequência de Stejskal e Tanner gera então um eco em $t_2 = 2\tau$, cuja amplitude decai segundo:

$$\ln[M(G)/M(0)] = - \gamma^2 D G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) \quad (\text{III-13})$$

onde $M(G)$ e $M(0)$ correspondem às amplitudes do eco na presença e na ausência do gradiente G respectivamente; δ é a duração do gradiente pulsado, e Δ é o intervalo de tempo entre os inícios dos gradientes pulsados (figura 28b).

Esta sequência de gradientes pulsados tem a vantagem sobre os métodos de gradientes contínuo, de que as intensidades dos gradientes que podem ser aplicados são 100 vezes maiores. Estes gradientes não produzem efeitos indesejáveis nos pulsos de RF ou na formação do eco. Além disso, o tempo Δ , durante o

qual é monitorada a difusão, é variável e independe de τ . É desejável ter-se $\Delta \gg \delta$. Deste modo, poderemos distinguir a atenuação do eco devido a difusão, daquela devida a T_2 .

Os principais problemas do método dos gradientes pulsados são o tempo de resposta do "liga/desliga" da fonte de corrente que alimenta a bobina, a qual gera o gradiente. Outra operação delicada é a conformação dos mesmos. Flutuações nos gradientes ou tempos de respostas muito lentos da fonte em relação aos parâmetros da experiência (t_1 , Δ , δ) podem inviabilizar a medida.

Para ilustrar a sensibilidade deste método, assim como as ordens de grandezas envolvidas, apresentamos na figura 28b, o resultado da atenuação da amplitude do eco de ^1H no complexo $\text{P}(\text{OE deuterado})(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.66}$, numa experiência de gradiente pulsado, pela técnica de Stejskal e Tanner. A medida foi realizada a uma temperatura de 350 K, na frequência de ressonância de 84.148 MHz. A bobina de gradiente é alimentada por 20 A, para um gradiente calibrado em 17.62 G/cmA, o que dá uma intensidade do gradiente de $G = 354.4 \text{ G/cm}$. O intervalo de tempo entre o início dos gradientes pulsados é: $\Delta = 16 \text{ ms}$. Do decaimento exponencial da curva na figura 28, obtemos: $\delta^2 (\Delta - \delta/3) = 14.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-3}$. Substituindo-se este valor na expressão III-13, resulta um valor para o coeficiente de difusão $D = 7.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

III-4. Difusão quasi-elástica de neutrons

Em um eletrólito polimérico, a escala de distâncias envolvidas na mobilidade das espécies, ou seja, na condução

ônica, é de 5 a 10 Å. Estas distâncias são geralmente associadas com escalas de tempos da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} s, facilmente observáveis por RMN. A difusão de neutrons constitui um método de pesquisa complementar a RMN porque dá a possibilidade de serem observados movimentos de difusão num domínio espaço-temporal de 10^{-8} a 10^{-12} s (1 a 10 Å).

O neutron é uma partícula elementar de carga nula, spin $1/2$ e massa 1.6×10^{-19} g. Ele é caracterizado por uma energia

$$E_0 = \frac{h^2}{2} \frac{K_0^2}{m_n}, \quad \text{onde } K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{III-14})$$

Quando um fluxo de neutrons incide sobre os núcleos do sistema que se está estudando, uma parte destes neutrons pode ser absorvido e outra parte espalhado em diferentes direções. A interação neutron-matéria envolve mudanças de energia (figura 29):

$$\Delta E = E - E_0 = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{m_n} (K_1^2 - K_0^2) \quad (\text{III-15})$$

Esta é a energia trocada entre o neutron e a amostra durante o processo de scattering. A relação:

$$\vec{K}_1 - \vec{K}_0 = \vec{Q} \quad (\text{III-16})$$

onde $\vec{K}_0$ e $\vec{K}_1$ são os vetores de onda inicial e final dos neutrons, definem o momento total transferido a amostra, $\vec{Q}$. A mudança na energia do neutron durante o processo de scattering corresponde a energia da excitação $\hbar\omega$ com um momento $(\vec{K}_1 - \vec{K}_0)$. Na experiência de scattering de neutrons se mede a energia $\hbar\omega$ e sua intensidade como função do momento.

Figura 29:

O potencial $V(\vec{r} - \vec{r}_i)$ da interação entre um neutrão na posição $\vec{r}$ e um núcleo em $\vec{r}_i$ não é conhecido de forma exata. Porém, como seu alcance é muito curto ($\sim 10^{-12}$ cm) se comparado aos comprimentos de onda do neutrão, podemos substituir este potencial por funções delta, escrevendo a expressão do pseudo-potencial de Fermi⁽¹⁰³⁾.

$$V(\vec{r} - \vec{r}_i) = \frac{2 \pi \hbar^2}{m_n} b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{III-17})$$

Nesta expressão, o parâmetro b , chamado comprimento de difusão, é uma grandeza característica da interação, e independente da energia do neutrão incidente. É um número complexo, onde a parte real e a parte imaginária caracterizam respectivamente a difusão e a absorção do neutrão pelo núcleo. Concretamente, a secção eficaz da difusão, definida por $\sigma = 4\pi b^2$ representa o "tamanho clássico" dos núcleos, tais como são vistos pelo neutrão.

Agora, para um conjunto de espécies atômicas constituídas de vários isótopos, chamamos comprimento de difusão coerente a média $\langle b_i \rangle$ dos comprimentos de difusão sobre o

conjunto dos isótopos, e comprimento de difusão incoerente, o desvio daquela média. Da mesma forma, definem-se as secções eficazes de difusão coerente e incoerentes. A tabela abaixo, mostra os valores para alguns isótopos:

Tabela 2:

átomo	spin	$\sigma_{\text{coe.}}$	$\sigma_{\text{incoe. (barns)}}$
^{16}O	0	4.2	-
^{12}C	0	5.5	-
H	1/2	1.76	79.7
D	1	5.6	2.0

Na prática se envia um fluxo de neutrons monocromáticos, de vetor de onda K_0 , sobre a amostra e se registra os neutrons difundidos entre K_1 e $K_1 + dK_1$. O princípio de difusão de neutrons baseia-se na medida da razão (I/I_0) , onde I_0 é o número de neutrons incidentes por cm e por segundo, e I é o número de neutrons difundidos por segundo entre K_1 e $K + dK_1$. Esta razão pode expressar-se como:

$$(I/I_0) = \iint \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\Omega d\omega_1 = N \frac{K_1}{K_0} S(Q, \omega) \quad (\text{III-18})$$

Nesta expressão, o termo importante é a lei de difusão $S(Q, \omega)$, medida experimentalmente, e que traduz a dinâmica e a estrutura do movimento dos centros difusores. Esta lei de difusão pode também ser decomposta em uma parte coerente associada aos movimentos atômicos coletivos, e uma parte incoerente, representativa dos movimentos atômicos individuais. Nos sistemas hidrogenados, a difusão é dominada pela secção incoerente do próton (^1H) como mostra a tabela acima.

Lembremos também, que por analogia com a mecânica clássica, a difusão será inelástica para $h\omega \neq 0$; será elástica quando ela se produz sem perdas de energias ($h\omega = 0$); ou será quasi-elástica, se $h\omega$ é pouco diferente de zero, ou seja, se a energia do neutron muda muito pouco no processo de scattering. Neste trabalho nos interessa somente a difusão quasi-elástica do próton (^1H).

Como a lei de difusão incoerente está ligada a variação da posição da espécie que difunde (neste caso, o próton), o conhecimento dos movimentos moleculares será o resultado de uma análise de $S(Q, \omega)$. Na medida em que estes movimentos se produzem em escalas de tempo suficientemente diferentes, a lei de difusão incoerente possuirá as contribuições dos movimentos de translação, de rotação ou de vibração.

No caso de um movimento de difusão isotrópica, a contribuição translacional a lei de difusão é: (103,109)

$$S^{\text{TRANS}}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t Q^2}{(D_t Q^2)^2 + \omega^2} \quad (\text{III-19})$$

onde D_t é o coeficiente de difusão translacional. Quando a lei de difusão segue esta forma Lorentziana, a largura a meia altura Γ varia, para ângulos pequenos, linearmente com Q^2 . Para valores muito grandes de Q , as partículas não mais se difundirão de uma forma contínua, aparecendo um desvio na lei DQ^2 , (figura 30):

No caso de um processo de difusão rotacional puro, a lei de difusão incoerente se decompõe num termo elástico, $A_0(Q)\delta(\omega)$, e uma parte alargada. $S(Q,\omega)$ se apresenta na forma de um pico elástico superposto a uma forma quasi-elástica (figura 31). O termo $A_0(Q)$, é chamado fator de estrutura incoerente elástica, e dá informações sobre a geometria do movimento. Numerosos modelos de movimento de reorientação tem sido desenvolvidos para este termo (103,109).

Figura 31

Por último, movimentos de tipo vibracional, envolvem energias bem mais elevadas, pois os tempos característicos destes movimentos são mais curtos (10^{-13} - 10^{-14} s) que aqueles descritos acima. Assim, a difusão vibracional se traduz pela aparição de picos na região inelástica de $S(Q,\omega)$. A contribuição dos modos vibracionais aparece no domínio quasi-elástico por um decaimento exponencial da intensidade total com Q^2 :

$$S^{\text{vib}}(Q,\omega) = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2}$$

O termo $\langle u^2 \rangle$ é chamado fator de Debye-Waller e a figura 32 mostra a sua influência sobre a intensidade dos espectros característicos de uma difusão translacional e de um difusão

rotacional;

As experiências de scattering de neutrons foram realizadas a partir de 14 de julho de 1986, no Instituto Laue-Longevin de Grenoble (França), com a colaboração da Dra. Christiane Poinsignon. Foram utilizados os espectrômetros IN6 ($\lambda = 5.1 \text{ \AA}$, $10^{-13} < \tau < 10^{-9} \text{ s}$) e IN10 ($\lambda = 6.28 \text{ \AA}$; $3 \cdot 10^{-10} < \tau < 4 \times 10^{-8} \text{ s}$) (Tabela 3). Este último espectrômetro permite a observação de movimentos relativamente lentos que podem ser associados a processos de difusão translacional.. Para a obtenção de espectros com uma boa estatística, foi necessário realizar contagens durante um tempo mínimo de 10 horas. Nestas experiências foi detetado o feixe difundido em sete ângulos, correspondentes a valores de momentos transferidos Q , de 0.21, 0.29, 0.41, 1.17, 1.65 e $1.82 \text{ \AA}^{-1}$, no intervalo de temperaturas de 293 - 360 K.

Tabela 3: Classificação dos neutrons

Quant.	unidade	definição	ultra frios	frios	térmicos	epitérmicos
E	meV		25×10^{-5}	1	25	10^3
T	K	E/K_B	29×10^{-4}	12	290	12×10^3
λ	Å	$h/(2mE)^{1/2}$	570	9	1.8	0.29
$\vec{k}$	Å ⁻¹	$(2mE)^{1/2}/h$	11×10^{-3}	0.7	3.5	22
v	m/s	$(2E/m)^{1/2}$	6.9	440	2200	14×10^3

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

"Toda solução cria novos problemas"

O Grupo de RMN em Sólidos de Grenoble foi o pioneiro nas pesquisas por esta técnica nos eletrólitos poliméricos, especificamente nos sistemas $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ e POE-LiClO_4 . O objetivo inicial dos estudos era determinar a distribuição dos íons nas fases cristalina e amorfa (ou elastomérica) do complexo, assim como a contribuição de cada uma destas fases à condutividade iônica observada.

Desta forma é obtida a fração de prótons (do polímero) e de um núcleo do sal (por exemplo: Li) na fase cristalina como função da temperatura (veja por exemplo, a figura 18, no Capítulo I). A conclusão que se pode tirar desses primeiros estudos, foi de que acima da temperatura de fusão do POE puro ($T_f \sim 335 \text{ K}$), o diagrama de fase descreve o equilíbrio entre uma fase estequiométrica cristalina e uma fase elastomérica amorfa, sendo esta última, a responsável pela condutividade iônica. A medida que a temperatura for elevada, a fase cristalina se dissolve progressivamente na fase amorfa, aumentando assim a concentração de portadores de carga.

O sistema $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ tem sido recentemente reexaminado⁽¹³¹⁾ através das medidas das taxas de relaxação do ^7Li , ^{19}F e ^1H . O estudo evidencia novamente a forma composta dos sinais de RMN oriundos das regiões cristalinas e amorfas. Os autores observaram que um número significativo de núcleos de

lítio não parecem contribuir ao sinal de RMN; o que sugere a existência de sítios inequivalentes para estes.

Neste capítulo vamos ver que a estrutura física, totalmente amorfa, dos sistemas que temos escolhido para nossa pesquisa, nem sempre facilita a interpretação dos resultados, embora facilite as medidas, uma vez que evita-se ter um sinal de RMN composto. Os métodos e modelos tradicionais de caracterização para sistemas cristalinos, ou para polímeros em solução, não se adaptam a estes sistemas amorfos, como veremos mais adiante.

Nossos resultados serão discutidos na seguinte ordem: em primeiro lugar a informação de tipo estrutural obtida do estudo da forma da linha de ressonância pelo método dos segundos momentos. A seguir discutiremos as propriedades dinâmicas através da técnica de scattering quasi-elástico de neutrons e das medidas das taxas de relaxação nuclear. Finalmente, tentaremos correlacionar as informações destas técnicas, discutindo seus alcances e validades.

IV-1. Propriedades estruturais

Como foi mencionado no Capítulo II, a análise do segundo momento da linha de ressonância pode, em princípio, dar informação sobre as posições atômicas, já que o método é muito sensível as distâncias interatômicas (Eq. II-15 a 18). Ainda num material desordenado é possível estimar distâncias interatômicas médias.

Antes de discutir os resultados nos complexos, vamos ver o caso do polímero POE puro. A variação térmica da forma da linha de RMN no polímero POE puro aparece na figura 33. A baixas temperaturas, a análise foi realizada aproximando por uma

Figura 33: a) variação térmica da forma da linha dos prótons (¹H) em POE puro, analisada com uma Gaussiana na fase cristalina (σ) e com uma exponencial (acima de 330 K) (T_2);
 b) dependência térmica da taxa de relaxação spin-rede dos prótons (¹H) em POE puro na fase cristalina (●) e amorfa (Δ), a 15 MHz.

Gaussiana a forma analítica do sinal de precessão livre dos prótons, ou seja:

$$G(t) = A e^{-t^2/2\sigma^2} \quad (IV-1)$$

Constatamos uma variação fraca no valor de σ até 330 K. Acima desta temperatura, o sinal de precessão livre não pode mais ser analisado como uma Gaussiana, senão como uma exponencial de constante de tempo T_2 , superior em uma ou duas ordens de grandeza a σ . O resultado mostra que os prótons da fase cristalina começam a ser móveis em $T > 330$ K, (início do afinamento da linha pelo movimento).

Como o Poli(óxido de etileno) é um polímero bem conhecido estruturalmente, vamos utilizar os dados estruturais publicados para o cálculo do segundo momento protônico. De acordo com Takahashi e Tadokoro⁽²⁶⁾, os parâmetros da célula unitária são: $a = 8.05 \text{ \AA}$, $b = 13.04 \text{ \AA}$, $c = 19.48 \text{ \AA}$ e $\beta = 125.4^\circ$, onde β é ângulo entre c e o plano definido por a e b .

A definição física e o princípio do cálculo do segundo momento dados nos capítulos precedentes, dizem respeito a espécies nucleares tanto de spins idênticos, como diferentes. Em realidade, nossa amostra de POE contém outros núcleos susceptíveis de interagir com o spin do próton. Trata-se do isótopo 17 do Oxigênio e 13 do Carbono. Mas como eles tem uma abundância isotópica natural desprezível (0.04 e 1% respectivamente) não serão levados em conta no cálculo.

Utilizando as coordenadas atômicas dos quatro Hidrogênios do POE : (CH_2-CH_2-O) e mais os parâmetros da célula unitária referidos acima, calculamos as distâncias interatômicas:

$$H(1) - H(2) = 1.74 \text{ \AA}$$

$$H(3) - H(4) = 2.80 \text{ \AA}$$

$$H(1) - H(3) = 2.20 \text{ \AA}$$

$$H(1) - H(4) = 3.68 \text{ \AA}$$

$$H(2) - H(3) = 1.80 \text{ \AA}$$

$$H(2) - H(4) = 2.45 \text{ \AA}$$

O cálculo das diferentes contribuições ao segundo momento protônico é organizado da seguinte forma: primeiro avalia-se o segundo momento correspondente ao próton rotulado H(1), resultante das interações H(1) - H(2), H(1) - H(3) e H(1) - H(4), com ajuda das equações II-15 a 18. Depois repete-se o procedimento para os demais prótons e finalmente calcula-se o valor médio de todas estas contribuições.

Assim, para H(1):

$$M_2^{H-H} = \frac{3}{4} \gamma^4 h^2 I(I+1) \frac{4}{5} \sum \frac{1}{r_{HH}^6}$$

$$= 12.8 + 3.13 + 0.14 = 16 \text{ G}^2$$

Analogamente, para H(2): $M_2 = 24.8 \text{ G}^2$, para H(3): $M_2 = 14.3 \text{ G}^2$ e para H(4): $M_2 = 2.5 \text{ G}^2$. Obtemos finalmente $\langle M_2^{HH} \rangle = 14.4 \text{ G}^2$. Este valor está de acordo com o experimentalmente observado no POE puro a baixas temperaturas (figura 33) de $\sigma^{-1} = 10 \text{ s}^{-1}$, o que corresponde a $\sigma^2 = 14 \text{ G}^2$.

Agora vamos considerar os segundos momentos nucleares nos dois sistemas focalizados neste estudo, o POE-LiClO₄ e o POE-H₃PO₄. Os valores medidos encontram-se resumidos na tabela 4. Estes valores foram obtidos seguindo-se o procedimento já explicado de aproximar o sinal de precessão livre com uma Gaussiana. O único problema foi a análise da linha de ressonância do ³¹P em P(OE)(H₃PO₄)_{0.42}, onde a linha apresenta uma forma

intermediária entre uma função Gaussiana e uma Lorentziana. Lembremos que o critério para uma aproximação Gaussiana exige que a razão $M_4/(M_2)^2$ seja perto de 3, sendo M_2 e M_4 os segundo e quarto momentos respectivamente. No caso do POE(H₃PO₄), podemos estimar

$$\frac{M_4}{(M_2)^2} \approx \frac{\gamma_H^6 \gamma_P^2}{(\gamma_H^2 \gamma_P^2)^2} \approx 6$$

onde γ_H e γ_P são os fatores giromagnéticos do próton e do fósforo-31 respectivamente. Isto explica a forma de linha observada; a qual é certamente esperada, dada a forte interação H-P na molécula e a diferença nos valores de γ .

A análise do segundo momento é bem mais complexa agora, devido às várias interações existentes, tanto entre spins iguais, como diferentes.

A tabela dos segundos momentos refletem de certa forma, a intensidade das interações dominantes. No caso do sistema POE-H₃PO₄ estas interações poderiam ser determinadas comparando os resultados das amostras puras e as deuteradas. Neste sistema as interações existentes podem se resumir assim:

POE-H₃PO₄: H - H (prótons da cadeia polimérica)
 H-P, H-H (cadeia - molécula)
 P-P, H-H (intramolecular ou intermolecular)

POE-D₃PO₄: H - H (prótons de cadeia)
 H - P (cadeia - molécula)
 P - P (intermolecular)

POE deuterado - H₃PO₄: H - P, P - P, H - H (intramolecular ou intermolecular)

Como o valor do segundo momento protônico no POE (H_3PO_4) $0.42, \sigma^2 = 19.3 \text{ G}^2$, podemos estimar o valor de T_1 máx.

$$(T_1^{-1})_{\text{max}} = \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_0} = \frac{M_2 \gamma_H^6}{\omega_0} = 65 \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV-2})$$

o qual é comparável ao valor medido (80 s^{-1}).

Lamentavelmente não dispomos dos dados de segundo momento do POE deuterado- H_3PO_4 . Em todo caso, os dados da amostra POE- D_3PO_4 permitem tentarmos alguma análise. Assim, com o segundo momento do ^{31}P neste sistema ($\sigma^2 = 8.7 \text{ G}^2$), podemos estimar a distância média entre o átomo de fósforo e os hidrogênios da cadeia.

Considerando que o cátion D_4PO_4^+ está rodeado por 4 unidades monoméricas constituintes da cadeia polimérica, teremos 16 prótons interagindo com o ^{31}P . Como a interação P - P intermolecular é muito fraca devido as grandes distâncias entre dois átomos de fósforo, a interação dominante é: H - P, entre os prótons da cadeia e o fósforo. Obtemos um valor de $2.57 \text{ \AA}$ para esta distância média entre o fósforo e os H da cadeia. Este valor é comparável a distância média Na-O ($2.45 \text{ \AA}$) no complexo POE-NaI (veja figura 10).

O segundo momento do ^1H na amostra POE(D_3PO_4) a 223 K foi de 18 G^2 , valor maior que o de POE puro, mais perto daqueles encontrados nos complexos de lítio. Este resultado indica a redução da sequência de repetição da hélice polimérica, que fica mais curta, de acordo com o observado também por raios-X⁽³¹⁾.

A análise do segundo momento do ^{31}P em $\text{P}(\text{OE})\text{H}_3\text{PO}_4$ é complicada por causa das múltiplas interações existentes. Com base no resultado anterior ($M_2^{\text{PH}} = 8.7 \text{ G}^2$) e nos dados estruturais disponíveis para a molécula H_3PO_4 , podemos tentar estimar a contribuição intramolecular. O resultado é de 0.05 G^2

para $\tilde{M}_2^{P-P}$, e de 1.7 G^2 para M_2^{P-H} , o que dá um valor total perto de 10 G^2 . Este valor estimado é superior ao resultado experimental (7.8 G^2), o que indica que as distâncias interatômicas são maiores que as estimadas, provavelmente devido a um processo de dissociação parcial na molécula H_3PO_4 , como seria de esperar no processo eletroquímico da complexação. Na verdade a situação é ainda mais complicada, pois na complexação participam as espécies H_2PO_4^- e H_4PO_4^+ , além do H_3PO_4 , de acordo ao modelo hipotético de solvatação proposto por M. Armand e F. Defendini (figura 17).⁽⁵⁰⁾ Isto bloqueia qualquer esforço para o cálculo exato das contribuições ao segundo momento nestes sistemas. Então as estimativas de distâncias interatômicas médias realizadas acima devem ser tomadas com certa cautela. Mas, em todo caso, as ordens de grandeza encontradas são corretas.

Nos complexos de lítio, medidos nas composições estequiométricas, o segundo momento do ^7Li ($8 \pm 2 \text{ G}^2$) permite estimar a distância média entre o cátion Li^+ e o próton da rede. O segundo momento do lítio resulta da contribuição intermolecular Li-Li e da forte interação Li-H. Supondo que esta última interação é dominante, calculamos de forma análoga a anteriormente, a distância média de Li-H; obtendo-se aproximadamente $2.1 \text{ \AA}$, valor que está dentro do esperado. Lamentavelmente não é possível medir o segundo momento do Cl, com o qual teria sido possível estimar-se a distância entre o ânion $(\text{ClO}_4)^-$ e a rede, assim como o grau de solvatação.

Com este objetivo estamos iniciando em São Carlos, um estudo no complexo PEO-LiBF_4 , o qual tem a vantagem de ter todos seus núcleos (^1H , ^7Li , ^{10}B , ^{11}B e ^{19}F) susceptíveis de serem medidos. A estrutura do sólido molecular LiBF_4 é conhecida⁽¹⁰⁵⁾ e recentemente foi realizado um detalhado estudo de RMN incluindo medidas dos segundos momentos, (a fim de resolver a configuração molecular), e medidas de taxas de relaxação para que sejam

determinados os movimentos, a saber: rotações do grupo $(\text{BF}_4)^-$ e difusão iônica do Li^+ (104). Ao escolher este complexo pretendemos resolver muitas das dúvidas que ainda temos sobre a estrutura e o processo de dissociação parcial que ocorre nestes complexos.

IV-2. Propriedades dinâmicas

Antes de discutir os resultados da relaxação de spin nuclear, apresentaremos os resultados do estudo de scattering quasi-elástico de neutrons (QENS), realizado nos complexos $\text{PEO-H}_3\text{PO}_4$.

IV-2.a. Scattering de Neutrons

O estudo foi realizado num espectrômetro de alta resolução (IN10 do ILL), o qual é adequado ao estudo de movimentos lentos, com tempos de correlação entre 4×10^{-8} e 3×10^{-10} seg., e que podem ser associados a processos de difusão translacional. Estes tempos são da mesma ordem que os tempos característicos observados por RMN.

Nos espectros de QENS, a contribuição dos movimentos mais lentos está contida no pico elástico, enquanto aquela correspondente a movimentos mais rápidos está na linha de base. Nesta experiência os espectros foram coletados em sete ângulos, com um tempo de contagem superior a 10 horas em cada um deles; o que é necessário para obter-se uma boa estatística.

A figura 34A mostra um resultado típico de QENS de alta resolução na amostra $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.66}$ a $T = 360$ K. Nesta figura

Figura 34A: Espectros de scattering quasi-elástico de neutrons de alta resolução em $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.66}$ a 360 K. A figura mostra a evolução da largura dos picos Lorentzianos com o momento transferido Q , para $Q = 0.21, 0.29, 1.18$ e $1.82 \text{ \AA}^{-1}$. (+) são pontos experimentais, ajustados pela lei de scattering dada na referência 102. As curvas tracejadas representam a parte quasi-elástica dos espectros.

Figura 34B: Largura a meia altura (Γ) versus Q^2 dos espectros anteriores, e evolução teórica dessa largura segundo uma lei de difusão num potencial de simetria esférica⁽¹⁰⁶⁾.

observa-se claramente a evolução da largura do pico com o momento transferido.

Pelo contrário, no polímero POE puro não foi observado nenhum alargamento dos picos até 350 K dentro do intervalo de energia da observação.

Os espectros do POE-H₃PO₄ da figura 34A apresentam um alargamento geral dos picos quasi-elásticos, os quais podem ser descritos por Lorentzianas de largura DQ^2 para valores grandes de Q e uma dependência em Q do fator de estrutura incoerente elástico, definido como a razão da intensidade do pico elástico e a soma das intensidades elástica e quasi-elástica^(103,109).

A figura 34B mostra que a variação da largura das linhas, a meia altura (Γ) é constante para valores pequenos de Q e depois aumenta linearmente com Q^2 . Um comportamento semelhante foi observado anteriormente no caso da difusão de moléculas pequenas num domínio espacial tridimensional limitado, como o de moléculas de água em volta de centros hidrófilos em sólidos. Volins e Dianoux⁽¹⁰⁶⁾ obtiveram a lei de difusão no caso de um potencial de simetria esférica. Representando por a o raio da esfera que define o domínio dos movimentos, a variação de Γ com $(Qa)^2$ pode ser analisada como segue:

- para valores pequenos de momentos transferidos ($Qa < \pi$), a largura da linha a meia altura Γ é aproximadamente constante, igual a $4.33 D/a^2$, onde D representa o coeficiente de difusão;
- a partir de $Q = \pi/a$, Γ começa aumentar, até seguir a lei em DQ^2 , quando $Qa \rightarrow \infty$.

No primeiro caso, a lei de difusão incoerente contém um pico principal superposto a uma região alargada de baixa intensidade, que ilustra a localização do movimento. No segundo caso, a lei de difusão se reduz à componente alargada, reencontrando-se com a lei de difusão clássica de Fick⁽¹⁰⁷⁾.

Os resultados obtidos para o complexo POE-H₃PO₄ (O/H =

0.66) indicam um aumento de Γ a partir de $Q^2 = 0.33 \text{ \AA}^{-2}$. O comportamento observado em valores pequenos de Q seriam então devidos ao fato de que o centro de massa da cadeia polimérica não se movimenta nessa escala temporal, estando os segmentos, confinados a um volume esférico de raio médio $\pi Q^{-1} = 5.7 \text{ \AA}$. Como $\Gamma = 4.33 D/a^2 = 0.15 \text{ \mu eV}$ (figura 33B), obtemos um coeficiente de difusão $D_{\text{eff}} = 1.35 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, próximo do valor medido a partir dos pontos experimentais para valores grandes de Q , que é de $1.25 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Assim, no complexo $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$, os movimentos dos prótons associados à difusão segmentária parecem estar bem descritos por um modelo de difusão em um potencial de simetria esférica. Por esta aproximação, a difusão pode ser representada pelo deslocamento de prótons (da cadeia ou do ácido) no interior do novelo do polímero complexado, livres para deslocar-se dentro de um raio de $\sim 5 \text{ \AA}$. Esta hipótese é compatível com as dimensões dos domínios destes materiais. Finalmente, conhecendo-se o valor da condutividade ($\sim 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ a 350 K) e do coeficiente de difusão, é possível estimar a concentração de portadores de carga pela relação de Nernst-Einstein ($\sigma = n e^2 D/KT$). Obtemos $9 \times 10^{-3} \text{ mol de H}^+ \text{ por cm}^3$ a 350 K, o que indica, dentro da hipótese de uma condução exclusivamente protônica, que 30% dos prótons participam do transporte de carga.

Os resultados obtidos na amostra $\text{POE-D}_3\text{PO}_4$ são semelhantes, em particular em altas temperaturas. Isto parece indicar que os movimentos segmentários das cadeias é responsável pela maior parte do alargamento quasi-elástico observado, sendo que o movimento de difusão translacional seria essencialmente imputável a contribuição das cadeias do polímero. O resultado pode sugerir também, que os movimentos segmentários das cadeias e a difusão molecular estão fortemente correlacionados. Em particular, nenhuma contribuição devida a saltos de prótons de

uma molécula a outra pode ser evidenciada.

Este estudo foi estendido mais tarde a difusão quasi-elástica (fator de estrutura incoerente) do POE puro, POE-H₃PO₄ e POE-LiClO₄. Os resultados, que podem ser encontrados nas referências 50 e 108, confirmam que a presença de LiClO₄ ou H₃PO₄ diminuem as amplitudes dos movimentos das cadeias, em comparação ao POE puro.

A utilização de espectrômetros com diferentes resoluções permitiu o estudo de movimentos num amplo intervalo de tempos de correlação. Assim, foi possível estimar-se a taxa de saltos dos prótons no POE-D₃PO₄, dentro de um modelo de movimentos de reorientação representado por uma oscilação entre dois poços de potencial, como $\tau^{-1} = 1.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ a 350 K após um processo de refinamento dos espectros.

A figura 35 mostra o coeficiente de difusão D do ¹H medido na amostra P(OE deuterado)(H₃PO₄)_{0.66}, com o método de RMN (descrito na seção III-3.3), junto com o coeficiente de difusão dos segmentos da cadeia polimérica determinado pelas experiências de neutrons na amostra POE(D₃PO₄)_{0.66}. Em ambas as experiências a amostra foi inicialmente fundida a 350 K e as medidas foram realizadas durante o processo de esfriamento, no material amorfo homogêneo.

Os dados de RMN, se referem a molécula, enquanto que os dados de neutrons se referem aos segmentos da cadeia polimérica. Eles mostram uma certa convergência, especialmente em altas temperaturas. A discrepância observada a baixas temperaturas pode ser devida a diferença entre o tipo de movimento que cada técnica observa: difusão molecular de longa distância para RMN e movimentos confinados das cadeias do polímero para neutrons. Assim, estes resultados mostram que o coeficiente de difusão de longo alcance da molécula e o coeficiente de difusão de curto alcance dos segmentos da cadeia são comparáveis em altas

Figura 35: Dependência térmica do coeficiente de difusão do próton (^1H) determinado na amostra $\text{P}(\text{OE deuterado})$ $(\text{H}_3\text{P}\ddot{\text{O}}_4)_{0.66}$, utilizando o método de RMN de gradientes pulsados de campo magnético, e scattering de neutrons na amostra $\text{P}(\text{OE})$ $(\text{D}_3\text{P}\ddot{\text{O}}_4)_{0.66}$.

temperaturas.

IV-2.b Relaxação Nuclear

A figura 36 mostra a taxa de relaxação spin-rede do próton (^1H) como função do inverso da temperatura, em: (1) $\text{P(OE)(H}_3\text{PO}_4)_{0.66}$, (2) $\text{P(OE deuterado)(H}_3\text{PO}_4)_{0.66}$, e, (3) $\text{P(OE)(D}_3\text{PO}_4)_{0.66}$, medida a uma frequência de 34 MHz.

Em todas as experiências de RMN, as amostras eram aquecidas inicialmente a uma temperatura próxima a 350 K, onde o complexo funde completamente. As medidas foram realizadas abaixando-se a temperatura, na fase amorfa homogênea.

A figura 36 resume a discussão sobre as interações presentes nestes complexos, já enumeradas na seção IV-1. No complexo (2), $\text{P(OE deuterado)-(H}_3\text{PO}_4)$, por exemplo, as únicas interações que participam na relaxação protônica são aquelas entre os prótons do ácido fosfórico, a saber $^1\text{H}_a - ^1\text{H}_a$ e $^1\text{H}_a - ^{31}\text{P}$, onde $^1\text{H}_a$ representa o próton do átomo de hidrogênio no ácido. Já no complexo (3), $\text{P(OE)-D}_3\text{PO}_4$ as interações principais envolvem os prótons da cadeia polimérica, a saber $^1\text{H}_p - ^1\text{H}_p$ e $^1\text{H}_p - ^{31}\text{P}$, onde $^1\text{H}_p$ representa o próton do polímero. Finalmente, no complexo $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$, onde nenhuma espécie está deuterada, as quatro interações mencionadas acima estarão presentes, além da forte interação entre os prótons da cadeia e os do ácido, $^1\text{H}_a - ^1\text{H}_p$. A intensidade destas interações dependerá das distâncias entre os núcleos ($\sim r^{-3}$), não sendo portanto equivalentes.

A análise do valor máximo de T_1^{-1} para os três complexos nos permite estimar as intensidades destas interações. De acordo com a equação IV-2, e os dados da figura 36, a intensidade das

Figura 36: Dependência térmica da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) dos prótons em: 1) $P(EO)(H_3PO_4)_{0.66}$ (●); 2) $P(EO)(D_3PO_4)_{0.66}$ (▲) e, (3) $P(EO \text{ deuterado})(H_3PO_4)_{0.66}$ (■) medido na frequência de Larmor de 34 MHz.

interações, proporcionais a $\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}$, são 38, 15 e 25 KHz, nas amostras (1), (2) e (3) respectivamente. Com as informações dos segundos momentos discutidos na seção (IV-1), estimamos em aproximadamente 7 KHz a intensidade das interações $^1\text{H}_a - ^{31}\text{P}$ e $^1\text{H}_a - ^1\text{H}_a$ no complexo (2); e em 15 - 18 KHz entre os prótons do polímero $^1\text{H}_p - ^1\text{H}_p$; valor este que está de acordo com o segundo momento protônico medido no complexo (3). Este último valor é comparável a intensidade da interação entre os prótons do polímero e do ácido, $^1\text{H}_p - ^1\text{H}_a$. Finalmente, a intensidade da interação $^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}$ seria muito fraca (< 1 KHz), resultado que está de acordo com as distâncias P-P esperadas ($\sim 3 \text{ \AA}$). Naturalmente que estes valores são muito aproximados, feitos somente com o objetivo de ter uma idéia da intensidade das interações que estão envolvidas nestes complexos, e poder assim, destacar as interações dominantes.

Um resultado interessante na figura 36 é que a variação de T_1^{-1} com a temperatura é idêntica para as três amostras, com a presença de um máximo em torno de 318 K. Isto parece indicar que os movimentos de reorientação das espécies químicas procedentes do ácido fosfórico estejam ligadas aos movimentos da cadeia polimérica.

Um comportamento semelhante é observado no complexo POE-LiClO₄ (figura 37), onde temos um máximo de T_1^{-1} do ^1H e do ^7Li , não havendo quase nenhuma diferença no comportamento de suas relaxações. A diferença entre os valores máximos das taxas de relaxação do ^1H e do ^7Li para a mesma frequência, está provavelmente relacionada com as diferenças entre a forte interação H-H na cadeia polimérica, comparada com a interação H-Li intermolecular. Para determinar os efeitos do movimento da cadeia polimérica no coeficiente de difusão, graficamos o valor do tempo de correlação do lítio (onde temos mais dados medidos em função da frequência) deduzido dos máximos de T_1^{-1} e T_{1p}^{-1} (onde

Figura 37: Dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede do ¹H (○, □, △) e ⁷Li (+, ●, ■, ▲) em POE(LiClO₄)_{0.125} medidas a 8 MHz (+), 19 MHz (□, ■) e 34 MHz (○, ●). Para as medidas de $T_{1\rho}$, o campo girante $H_1 = 5$ Gauss.

$\omega_0 \tau = \text{cte.} = 1$ e $2\omega_1 \tau = \text{cte.} = 1$) com os dados de condutividade. O gráfico resultante, mostrado na figura 38, mostra que os valores de τ correspondem razoavelmente bem aos dados de condutividade, dentro do erro experimental, mostrando que o coeficiente de difusão é governado pelos movimentos segmentários das cadeias^(110,111). Um resultado semelhante é observado também no POE-(H₃PO₄)_{0.42}, onde o tempo de correlação do próton deduzido dos mínimos de T_1 tem a mesma dependência térmica que a condutividade (figura 38). Neste complexo, os dados da condutividade seguem uma lei VTF (eq. I-3), caracterizada por uma pseudo-energia de ativação $E = 0.050 \pm 0.005$ eV e uma temperatura de transição vítrea ideal $T_0 = 224$ K (o T_g medido por DSC é 242 K).

A dependência quase idêntica em temperatura da relaxação do ¹H e ⁷Li no POE-LiClO₄, mostra que o processo de relaxação dominante é a modulação da interação ¹H - ⁷Li. Isto leva a considerar os termos $\omega_I \pm \omega_S$ e ω_I na densidade espectral (I para ⁷Li e S para ¹H). A interpretação detalhada das taxas de relaxação é então delicada, até para o máximo de T_1^{-1} , os quais corresponderão a condição $(\omega_I + \omega_S)\tau = 1$, o que explicaria o deslocamento a baixas temperaturas do máximo de T_1^{-1} no caso do próton em relação ao do lítio.

A figura 39 mostra a dependência térmica das taxas de relaxação protônica nos complexos P(OE)(H₃PO₄)_x e P(OE)(D₃PO₄)_x, $x = 0.42$. A taxa de relaxação spin-rede, T_1^{-1} , apresenta um máximo em torno de 318 K em ambas as amostras, sendo que a diferença observada no valor da taxa de relaxação resulta do número maior de interações presentes no primeiro complexo. Um máximo na taxa de relaxação spin-rede no sistema girante, $T_{1\rho}^{-1}$, é também observado a 270 K. Nessa frequência ($\omega_1 = \gamma H_1$) entretanto, pareceria que a modulação das interações do ¹H_p - ¹H_a e as intramoleculares no H₃PO₄ tem um papel bem menos importante que

Figura 38: Dependência térmica dos dados de condutividade (normalizada) e do tempo de correlação do ^7Li em $\text{POE}(\text{LiClO}_4)_{0.125}$ e do próton em $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.42}$, deduzido dos dados de relaxação spin-rede.

Figura 39: Dependência térmica das taxas de relaxação protônica em $\text{PEO}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.42}$ e $\text{PEO}(\text{D}_3\text{PO}_4)_{0.42}$, medidas nas frequências de 34 MHz (●, ○) e 23 MHz (■). Nas medidas de $T_{1\rho}$, o campo girante é 5 (▼, ▽) e 10 (▲, △) Gauss. As linhas contínuas servem para mostrar o comportamento.

no processo de relaxação T_1^{-1} , já que os valores dos máximos de $T_{1\rho}^{-1}$ são quase os mesmos em ambos os complexos.

A comparação entre as taxas de relaxação spin-rede obtidas para as mesmas condutividades, para os complexos POE-LiX e POE-H₃PO₄, revela entretanto, a existência de interações bem mais fortes no caso do condutor protônico, provavelmente devido às múltiplas ligações de hidrogênio que se podem estabelecer.

A curva de T_1^{-1} mostra uma mudança significativa perto da região da transição vítrea ($T_g = 245$ K). Um comportamento semelhante na relaxação nuclear abaixo de T_g foi também observado em outros sistemas poliméricos, como o polistireno⁽⁸⁸⁾, sendo interpretado como devido a um processo de difusão de spins a centros de relaxação onde a energia de spin é transferida à rede pelos movimentos locais rápidos da cadeia polimérica.

Abaixo de 255 K a interação nuclear dipolar de "rede rígida" é a fonte do alargamento da linha de ressonância; e o decaimento da magnetização transversal é Gaussiano. O processo de afinamento da linha causado pelo movimento ("motional narrowing") é observado acima de 260 K, quando o decaimento da magnetização adquire progressivamente um caráter exponencial.

Deve-se notar que uma curva exponencial na recuperação da magnetização resultante da sequência pulsada para medir T_1 (seção III-3.1a), foi observada em todo o intervalo de temperaturas estudados nas amostras deuteradas. Porém, para a amostra não-deuterada, P(OE)(H₃PO₄)_x, na composição $x = 0.42$, foi observada uma recuperação da magnetização não exponencial em altas temperaturas (figura 40). Existe na literatura de RMN em polímeros, muitos exemplos de comportamento não exponenciais. Alguns destes casos foram atribuídos à presença de ao menos duas espécies iônicas, uma "ligada" e uma "móvel", o que conduz a um sinal de precessão livre (FID) não exponencial. Em nosso caso, é observado um FID quasi-exponencial (requadro da figura 40); não

Figura 40: Recuperação não exponencial da magnetização do próton (^1H), após um pulso de inversão (π), em $\text{PEO}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.42}$, em 308 e 352 K e frequência de Larmor: 34 MHz. Os valores de T_1 foram obtidos pelo ajuste dos dados a grandes valores de t . No requadro, o sinal de precessão livre (FID) na mesma frequência, a $T = 300\text{ K}$.

sendo encontrada nenhuma evidência de dois tipos de movimento de hidrogênio.

Uma dependência com a frequência de T_1^{-1} para ^1H , nos complexos POE-LiClO_4 e $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$, é observada no lado de altas temperaturas do máximo (figuras 37 e 39). Este comportamento também tem sido observado por outros autores^(88,112). Kimmich pesquisou a dependência com a frequência de Larmor de T_1 em polímeros fundidos, relacionando-a com parâmetros do modelo de reptação desenvolvido por De Gennes⁽¹²⁹⁾. Basicamente a dinâmica de reptação, consiste no movimento aleatório de defeitos ao longo de uma cadeia polimérica, a qual está geometricamente limitada a residir dentro de um tubo, cujo eixo segue uma conformação espiral. O tubo, no interior do qual se desloca a cadeia, está formado pelo conjunto das outras cadeias poliméricas⁽²¹⁾. Os cálculos teóricos de Kimmich⁽¹¹²⁾ estão apresentados em uma forma dificilmente explorável, e seus resultados experimentais no POE fundido podem ser melhor explicados com uma lei de potência: $T_1^{-1}(\omega) \propto \omega^{-1/4}$. Esta dependência em $\omega^{-0.25}$ foi por nós encontrada em mais de quatro décadas de frequência, tanto para o POE puro (a 364 K), como para o ^1H no complexo $\text{P(OE)(LiClO}_4)_0.125$ na região 362 - 386 K⁽¹³⁰⁾.

Vamos discutir agora, a relaxação nuclear do ^{31}P . As figuras 41 e 42 mostram a dependência térmica das taxas de relaxação T_1^{-1} , $T_{1\rho}^{-1}$ e T_2^{-1} para os complexos $\text{P(OE)(H}_3\text{PO}_4)_0.42$ e $\text{P(OE)(D}_3\text{PO}_4)_x$, $x = 0.66$ e 0.42 .

As diferenças com as propriedades de relaxação do ^1H são evidentes. Nenhum máximo de T_1^{-1} é observado no intervalo de temperaturas explorado; porém, um máximo em $T_{1\rho}^{-1}$ é observado a ~260 K, com a mesma amplitude em ambas as amostras. A origem deste máximo pode ser atribuído a modulação da interação entre os prótons da cadeia e o fósforo ($^1\text{H}_a - ^{31}\text{P}$), o que elimina a modulação da interação dipolo-dipolo intramolecular entre

Figura 41: Dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede do ³¹P em POE(H₃PO₄)_{0.42} medidas nas frequências de Larmor de 34 MHz (●) e 23 MHz (○). Para as medidas de $T_{1\rho}$ os valores do campo girante foram 5 (▲) e 10 (Δ) Gauss. As linhas contínuas mostram o comportamento.

Figura 42: Dependência térmica das taxas de relaxação do ^{31}P em $\text{PEO}(\text{D}_3\text{PO}_4)_x$, para as composições $x = 0.66$ ($\circ, \Delta, \square$) e $x = 0.42$ ($\bullet, \blacktriangle, \blacktriangledown$), medidas a 34 MHz. Para as medidas de $T_{1\rho}$, os valores do campo girante foram: $H_1 = 5.6$ (Δ), 5 ($\blacktriangle$) e 10 ($\blacktriangledown$) Gauss.

$^1\text{H}_a - ^{31}\text{P}$ como o mecanismo de relaxação dominante. Este resultado sugere que a modulação da distância entre o próton da cadeia e o oxigênio livre no ácido é o processo dominante, com uma distância mínima de aproximação $\text{H}_a - \text{P} = 2.5 \text{ \AA}$, de acordo com o estimado na seção IV-1.(111).

O fato de que esta interação $^1\text{H}_a - ^{31}\text{P}$ tenha um papel importante no processo de relaxação, indica então, a existência de ligações do oxigênio do ácido com o hidrogênio da cadeia, o que leva a considerar a existência de ácido livre nos complexos. Esta conclusão apoia a hipótese de uma solvatação do ânion H_2PO_4^- pelo ácido livre, de acordo com o modelo proposto por F. Defendini e M. Armand⁽⁵⁰⁾ (figura 17).

Acima de 260 K, $T_{1\rho}^{-1}$ diminui com o aumento da temperatura, atingindo um mínimo a aproximadamente 326 K, passando de uma região com dependência de frequência a baixas temperaturas, a uma independente dela. A partir daí, $T_{1\rho}^{-1}$ aumenta com o aumento da temperatura até o valor mais alto investigado. A presença deste mínimo pode ser interpretado como resultante de dois processos de relaxação, dando origem a dois máximos, um dos quais desafortunadamente cai fora do intervalo de temperatura acessível. Estes dois processos podem estar associados a movimentos rotacionais-translacionais da molécula de ácido fosfórico e às duas formas que ele pode tomar no complexo.

O estudo dos tempos de relaxação do fósforo é particularmente útil, em razão do número limitado de interações que intervêm. No caso da amostra preparada com ácido deuterado, $\text{P(OE)(D}_3\text{PO}_4)_{0.42}$, suprime-se duas fontes de relaxação: a interação intramolecular H-P e a interação $^1\text{H}_a - ^{31}\text{P}$, entre os prótons do polímero e os do ácido, facilitando-se assim, a interpretação dos mecanismos de relaxação.

Sem dúvida que o resultado mais notável destes dados, constitui a comportamento da relaxação spin-rede do ^{31}P no

complexo $P(OE)(D_3PO_4)^{0.42}$. A variação de T_1^{-1} com a temperatura mostra uma dependência do tipo volume livre muito semelhante à da condutividade (figuras 15 e 38), com uma queda abrupta na região de baixas temperaturas. Como observamos na figura 42, a taxa de relaxação spin-rede varia mais de duas ordens de grandeza em um intervalo de temperatura de 100 graus.

Para fazer-se uma interpretação mais quantitativa destes dados de relaxação do ^{31}P , vamos recorrer às expressões para as funções de densidade espectral discutidas na seção II-3. A dependência com a temperatura é introduzida supondo-se uma dependência de Vogel-Tammann-Fulcher para o tempo de correlação (eq. I-3 e II-43).

Vamos testar em primeiro lugar o modelo BPP, o qual supõe uma função de correlação exponencial e prediz uma dependência quadrática com a frequência para a taxa de relaxação spin-rede, na região de baixas temperaturas, onde $\omega\tau_c \gg 1$ (seção II-3.a). Como mostra a figura 43, este modelo consegue descrever em parte a forma do comportamento da relaxação, porém não a dependência com a frequência. O ajuste mostrado foi conseguido utilizando os parâmetros $E = 0.06$ eV, $\tau_0 = 2.22 \times 10^{-10}$ s, $C = 2.19 \times 10^8$ s⁻² e $T_0 = 192$ K, sendo que E e T_0 são parâmetros determinados dos dados de condutividade (figura 15).

Quando o modelo BPP não consegue descrever os resultados, o passo seguinte é utilizar modelos que envolvem distribuições de tempos de correlação. Por exemplo, a densidade espectral de Davidson-Cole introduz um parâmetro com $0 < \epsilon < 1$ (seção II-3.d). Como observamos na figura 43, num ajuste realizado com os parâmetros $E = 0.1$ eV, $\tau_0 = 8 \times 10^{-13}$ s, $T_0 = 192$ K e $\epsilon = 0.2$, não conseguimos descrever nem a forma, nem a dependência com a frequência dos dados. Para reproduzir o comportamento dado, seríamos obrigados utilizar um valor alto para ϵ , o que impede chegar-se a dependência de frequências

observada experimentalmente. Pelo contrário, um valor pequeno de ϵ conduz a curvas assimétricas (figura 21), o que também não é observado experimentalmente. No ajuste realizado, a assimetria da curva não é tão notória porque aumenta-se o valor do parâmetro E , modificando-se também τ_0 e obtendo-se uma solução muito forçada.

Finalmente, a figura 43 mostra o resultado do ajuste realizado com a densidade espectral de Havriliak-Negami, a qual introduz dois parâmetros, δ e ϵ (seção II-3.b). O resultado continua sendo pobre. O ajuste mostrado foi conseguido com os parâmetros $E = 0.06$ eV, $\tau_0 = 1 \times 10^{-10}$ s, $T_0 = 192$ K; $C = 2.6 \times 10^{10}$, $\delta = 0.85$ e $\epsilon = 1.5$. Mais uma vez temos uma solução de compromisso entre a reprodutibilidade da forma dos dados, que exige valores altos para ϵ , e da dependência com a frequência, que exige valores pequenos de $\delta\epsilon$, sendo que δ não pode ser pequeno, porque conduz a curvas fortemente assimétricas de T_1^{-1} vs $1/T$ (figura 20).

O fato de que estes modelos clássicos não dêem conta do comportamento dos dados, nem da dependência com frequência, se deve provavelmente à complexidade do processo de relaxação num material altamente desordenado, como é o caso destes complexos poliméricos. Não devemos esquecer que todas as medidas foram realizadas na fase amorfa do material. O procedimento gráfico para determinar a função de densidade espectral a partir dos dados experimentais, discutido na seção II-3, não pode ser aplicado devido a falta de dados em função da frequência, em particular de $T_{1\rho}$ na região de baixas temperaturas, onde $2\omega_1\tau_c \gg 1$. Devemos chamar a atenção que não era fácil a medida de $T_{1\rho}$ nessa região de temperaturas, onde o sinal de RMN decai em tempos da ordem de 10 μ s, dificultando assim a aplicação da sequência de pulsos necessária (Seção III-3.1c).

A falta de uma função de densidade espectral apropriada para explicar o comportamento não BPP observado na relaxação do

Figura 43: Dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede do ^{31}P em $POE(D_3PO_4)_{0.42}$ medidas na frequência de Larmor de 34 MHz e com $H_1 = 10$ Gauss para as medidas de $T_{1\rho}$. A curva sólida resulta do ajuste do modelo BPP; a tracejada resulta do ajuste da densidade espectral de Davidson e Cole; e a descontinua, resulta do ajuste da expressão de Havriliak-Negami. T_g indica a temperatura de transição vítrea.

^{31}P , nos leva a ter que considerar uma função de correlação não exponencial, como será discutido a seguir.

IV-2.c A função de correlação não exponencial

Uma função conveniente para descrever processos de relaxação em sistemas desordenados é a chamada função de correlação "stretshed exponential" (S.E.):

$$G(t) = \exp \left[- (t/\tau)^{\alpha} \right] \quad (\text{IV-3})$$

onde $0 < \alpha < 1$ (figura 44).

Esta expressão foi proposta pela primeira vez, por R. Kohlrausch⁽¹¹³⁾ para descrever propriedades de visco-elasticidade. Esta mesma função foi utilizada mais tarde por G. Williams e D.C. Watts⁽¹¹⁴⁾ para explicar resultados de relaxação dielétrica. A representação desta função em termos de uma distribuição de tempos de correlação $\rho(\tau)$ pode ser encontrada nos artigos de Lindsey & Patterson⁽¹¹⁵⁾, onde a função S.E. é comparada com a função de distribuição de Davidson e Cole; e no artigo de Helfond⁽¹¹⁶⁾, que determinou a expressão assintótica de $\rho(\delta)$ válida para tempos de relaxação longos. Por outra parte, Jonscher⁽¹²⁸⁾ e Ngai⁽¹²⁷⁾ relacionaram uma grande quantidade de exemplos de materiais onde ocorre um comportamento do tipo "stretched" (ou fractional) exponential".

Recentemente a função "stretched exponential" tem sido utilizada para explicar a relaxação dielétrica em sistemas de Ondas de Densidade de Carga (CDW)⁽¹¹⁷⁾. Também foi utilizada para explicar a relaxação originada na difusão dispersiva de hidrogênio em silício amorfo⁽¹¹⁸⁾; assim como a relaxação da

Figura 44: Gráfico da função de "stretched exponential", $f(t/t_0) = \exp(-|t/t_0|^\alpha)$ para vários valores do parâmetro α . Por razões de escala, o parâmetro, t_0 foi escolhido arbitrariamente igual a 250.

magnetização termo-remanente em materiais tipo spin-glass^(119,120). A expressão (IV-3) é encontrada também, quando a relaxação dielétrica em um material amorfo é tratado com um modelo de difusão de defeitos governado por uma distribuição de tempo de natureza fractal⁽¹²¹⁾. Foi sugerido também, que a relaxação tipo S.E., poderia ser uma propriedade geral de sistemas com um grande número de estados quase degenerados, onde as energias livres são consideradas variáveis aleatórias independentes⁽¹²²⁾. Outros modelos microscópicos que descrevem uma hierarquia de níveis de relaxação também dão origem a um comportamento tipo S.E.

Na área da RMN a função de correlação IV-3, tem sido utilizada, por exemplo, para analisar os dados de relaxação protônica em função da frequência e da temperatura no bronze hidrogenado: $H_x MoO_3$, onde os resultados refletem a complexidade do comportamento do hidrogênio intercalado⁽¹²³⁾. Também a relaxação nuclear do spin-glass $Rb_{1-x}(ND_4)_x D_2 PO_4$, o qual é um sistema fortemente desordenado, caracterizado por campos locais aleatórios, foi descrita pela função de auto-correlação do tipo S.E.⁽¹²⁴⁾, do mesmo modo que a recuperação da magnetização do ^{87}Rb depois de uma sequência de saturação⁽¹²⁵⁾.

Bjorkstam e Villa⁽⁷⁸⁾ recomendam o uso da função S.E. como função de correlação em RMN em sistemas altamente desordenados como são os condutores iônicos sólidos. Como suas principais vantagens, eles citam a de reproduzir o comportamento da relaxação nuclear e a de interpretar corretamente o processo de afinamento das linhas de RMN com uma energia de ativação menor que a de difusão. Estes autores também obtém a equação IV-3 baseando-se na teoria de Lifshitz para o espectro de excitação num sistema desordenado. Eles consideram o condutor iônico como uma mistura de duas "entidades" (que podem ser, por exemplo, dois átomos, dois ligantes, ou duas mobilidades). Devido a natureza

desordenada do sistema, este é idealizado como consistente de sub-conjuntos, ou "clusters", de volume L^d , onde L está associada ao tamanho linear dele. O coeficiente α da S.E. resulta ser função da dimensionalidade do "cluster" através de $\alpha = d/(d + 2)$ (78,133).

A função de correlação chamada "fractional exponential" desenvolvida por K.L. Ngai⁽¹²⁷⁾ é matematicamente idêntica a "stretched exponential", com $\alpha = 1 - n$. A diferença entre ambas as funções, está puramente na interpretação dos parâmetros. Enquanto na "stretched exponential" não há correlação entre E , τ_0 e α , na "fractional exponential" E e τ_0 estão renormalizados por n e por um parâmetro E_c , que reflete os efeitos do meio. Esta função de correlação foi utilizada para interpretar os dados da relaxação spin-rede (T_1 e $T_{1\rho}$) do ^1H num policarbonato sólido⁽¹²⁶⁾. O ajuste é conseguido com um valor $n = 0.8$, o que corresponde a $\alpha = 0.2$ na eq. (IV-3).

Para poder aplicar-se esta função de correlação ao caso da relaxação do ^{31}P em $\text{POE}(\text{D}_3\text{PO}_4)_{0.42}$, devemos em primeiro lugar, deduzir a expressão da taxa de relaxação spin-rede, destacando-se os seus limites de altas ($\omega\tau_c \ll 1$) e de baixas temperaturas ($\omega\tau_c \gg 1$)⁽¹²⁵⁾.

A função de densidade espectral (eq. II-34) para a função de correlação IV-3, é:

$$J(\omega) = \int e^{i\omega t} G(t) dt = \int e^{i\omega t} e^{-(t/\tau_c)^\alpha} dt \quad (\text{IV-4})$$

Fazendo $x = (t/\tau_c)$ e conservando a parte real da identidade de Euler, obtemos:

$$J(\omega) = \frac{2\tau}{\alpha} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{\alpha} - 1} e^{-x} \cos(\omega\tau x^{\frac{1}{\alpha}}) dx \quad (\text{IV-5})$$

Usando: $\cos y = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{y^{2n}}{(2n)!}$

e

$$\Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right) = \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{\alpha} - 1} e^{-x} dx$$

obtemos:

$$J(\omega) = \frac{2\tau}{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \Gamma\left(\frac{2n+1}{\alpha}\right) (\omega\tau)^n \quad (\text{IV-6})$$

Como esta expansão tem convergência lenta, é preferível usar-se as expressões assintóticas. No limite de altas temperaturas ("fast motion regime"), temos:

$$J(\omega) = \frac{2\tau}{\alpha} \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right) \quad \omega\tau \ll 1 \quad (\text{IV-7})$$

e

$$\frac{1}{T_1} \propto \tau \quad (\text{sem uma dependência explícita na frequência})$$

No limite de baixas temperaturas ("slow motion regime"), com uma integração parcial a expressão (IV-5), fazendo a substituição $Z = \omega\tau x^{\frac{1}{\alpha}}$, obtemos a expressão assintótica:

$$J(\omega) \propto \frac{\alpha}{\omega^{\alpha+1} \tau^{\alpha}} \int_0^{\infty} Z^{\alpha-1} \sin Z dZ \quad (\omega\tau \gg 1) \quad (\text{IV-8})$$

Figura 45: Gráfico dilogaritmico dos dados de relaxação spin-rede do fósforo (o) e do próton (+) em $\text{POE}(\text{D}_3\text{PO}_4)_{0.42}$ versus os dados de σT . Em ambas as escalas os pontos graficados foram ajustados dos dados experimentais.

Figura 46: Dependência térmica das taxas de relaxação spin-rede do ³¹P em POE(D₃PO₄)_{0.42}. A curva sólida resulta do ajuste da função de correlação "stretched exponential" com $\beta = 0.27$ supondo que o tempo de correlação τ_c segue um processo termicamente ativado do tipo Vogel-Tammann-Fulcher.

$$\tau_0 = 1.67 \times 10^{-12} \text{ s}$$

Assim, utilizando-se os mesmos parâmetros obtidos a partir da variação térmica da condutividade, mais o coeficiente único da "stretched exponential", estimado de forma independente com ajuda da figura 45, conseguimos reproduzir a dependência térmica das taxas de relaxação T_1^{-1} e $T_{1\rho}^{-1}$, além da correta dependência com a frequência.

O fato de que uma função de correlação não exponencial descreva os dados experimentais, revela a extraordinária complexidade do mecanismo de condução iônica nestes sistemas; traduzindo também, efeitos da dimensionalidade reduzida dos movimentos das espécies moleculares envolvidas, cujas difusões se produzem num meio dinamicamente desordenado, quase "líquido" do polímero fundido.

Tabela 4:

Segundos Momentos medidos

POE puro	^1H : 14 G ² a 290 K
P(OE)(D ₃ PO ₄) _{0.42}	^1H : 18.1 ± 0.1 G ² a 223 K ^{31}P : 8.7 ± 0.2 G ² a 230 K
P(OE)(H ₃ PO ₄) _{0.42}	^1H : 19.3 ± 0.1 G ² a 230 K ^{31}P : 7.8 ± 0.2 G ² a 230 K *
P(OE) ₆ (LiClO ₄)	^1H : 21.8 ± 4.0 G ² a 330 K
P(OE) _{3.5} (LiClO ₄) ₄	^1H : 14.9 ± 1.0 G ² a 360 K ^7Li : 8 ± 2 G ² a 360 K

* forma de linha intermediária entre uma Gaussiana e uma Lorentziana.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

"O verdadeiro sucesso consiste em
vencer o temor ao fracasso"

O conceito de movimento de íons numa matriz polimérica na ausência de qualquer solvente, é relativamente novo e sua importância tem sido reconhecida nos últimos anos. Nos eletrólitos poliméricos estudados nesta tese, é a própria macromolécula polimérica que atua como um solvente, quer seja para um sal (como LiClO_4), ou para um ácido (como H_3PO_4). Estes ficam parcialmente dissociados na matriz, dando origem a condutividade iônica. Assim, estes eletrólitos constituem uma nova classe de condutores iônicos, cujas propriedades mecânicas macroscópicas são como as de um sólido, mas o movimento iônico a nível microscópico pode ser melhor descrito com conceitos de líquidos. Atualmente se pensa que a difusão das espécies carregadas, envolve um processo permanente de solvatação/dessolvatação por parte da macromolécula, tudo assistido pelos movimentos segmentários das cadeias do polímero.

O estudo das propriedades destes eletrólitos e o melhoramento de seus desempenhos, especialmente a condutividade, constitui atualmente, um campo de pesquisas muito ativo, tendo em vista o enorme potencial destes materiais em aplicações práticas.

Nos primeiros capítulos desta tese, tentamos dar uma visão abrangente do conhecimento atual sobre as propriedades destes materiais. Os problemas de Física fundamental que estão em aberto, são muitos e não se dispõe ainda de um modelo detalhado

para o transporte iônico nestes condutores. Há controvérsias tanto no que diz respeito ao grau de dissociação iônica, como na determinação dos portadores de carga.

Neste trabalho foram estudados dois complexos que estão entre os melhores condutores iônicos poliméricos conhecidos: o condutor de Lítio, POE-LiClO₄ e o condutor protônico, POE-H₃PO₄. A utilização conjunta de duas técnicas complementares como a Ressonância Magnética Nuclear e a difusão quasi-elástica de neutrons, tem permitido uma melhor compreensão das interações e das dinâmicas dos íons e da cadeia polimérica existentes nestes materiais.

A análise quantitativa do segundo momento das linhas de ressonância no POE puro, confirmaram os dados estruturais já conhecidos, enquanto que nos complexos permitiram estimar as distâncias médias entre os prótons da cadeia e o fósforo (no complexo POE-D₃PO₄) e o lítio (no complexo POE-LiClO₄).

Os estudos das propriedades dinâmicas foi realizado com a utilização conjunta da difusão quasi-elástica de neutrons e a RMN. Os resultados indicam que no complexo POE-H₃PO₄ a difusão molecular, ou seja, o deslocamento do próton, está fortemente correlacionado aos movimentos da cadeia polimérica. Ambas as técnicas permitem, por outro lado, antecipar, a 80 °C, um valor de 10^{-7} cm²/s para o coeficiente de difusão do próton, e de estimar-se a concentração de portadores de carga nessa temperatura: 9×10^{-3} molH⁺/cm³, indicando que 30% dos prótons participam do transporte de carga, na hipótese de uma condução exclusivamente protônica.

O estudo da relaxação nuclear em ambos os complexos, permitiu discriminar-se as interações presentes, tanto as de natureza intramolecular, como aquelas entre a molécula e o polímero. O comportamento térmico do tempo de correlação extraído dos dados de relaxação, confirma, quando comparado aos dados de

condutividade, que o coeficiente de difusão é governado pelos movimentos segmentários das cadeias.

O resultado mais notável constitui, sem dúvida, o comportamento térmico da relaxação do ^{31}P no complexo deuterado $\text{POE-D}_3\text{PO}_4$. A sua forma sugere a presença de dois processos de relaxação ocorrendo a temperaturas diferentes. Estes estariam associados aos movimentos tipo rotação/translação da molécula de ácido fosfórico ou das outras duas formas que ela pode tomar no processo de dissociação.

A dependência térmica das taxas de relaxação T_1^{-1} e $T_{1\rho}^{-1}$ do ^{31}P , assim como a correta dependência com a frequência, foi descrita utilizando-se uma função de correlação não exponencial, caracterizada por um único parâmetro. Este, e os outros parâmetros envolvidos no ajuste dos dados experimentais, foram obtidos com ajuda dos dados de condutividade.

Um dos objetivos fundamentais dos estudos de RMN em condutores iônicos é determinar a forma desta função de correlação. Acreditamos que nossa contribuição tem permitido ter uma melhor compreensão dos processos envolvidos na condutividade iônica, abrindo o caminho a estudos mais fundamentais dos mecanismos elementares da difusão iônica nestes sistemas.

Na continuação desta linha de pesquisa, escolhemos, como já foi mencionado, o complexo POE-LiBF_4 , o qual oferece a vantagem de ter todos os núcleos susceptíveis de serem medidos por RMN. Assim, as medidas dos segundos momentos dos núcleos ^7Li , ^1H , ^{10}B , ^{11}B e ^{19}F podem dar informações sobre a configuração molecular e o grau de dissociação, enquanto as medidas de relaxação permitirão caracterizar os processos de relaxação, principalmente aqueles associados a difusão do lítio e as rotações do grupo $(\text{BF}_4)^-$. Pensamos que um estudo da relaxação spin-rede em função da temperatura e da frequência em uma amostra

deuterada, onde o termo dominante seria a modulação das interações lítio-lítio, contribuiria de forma decisiva para uma melhor compreensão dos mecanismos de difusão existentes no sistema.

Outro interessante estudo que pretendemos desenvolver, está relacionado ao problema do grau de dissociação da molécula no polímero. O sólido molecular KPF_6 apresenta uma transição de fase a 275 K, passando de uma rede bc com distorção trigonal, a uma rede tipo NaCl. Esta transição se traduz numa descontinuidade na curva de T_1 ⁽⁶³⁾. Seria interessante observar-se se esta descontinuidade aparece quando temos o sistema complexado: $\text{POE}(\text{KPF}_6)_x$. Isto significaria a não existência de uma dissociação completa (na forma $\text{K}^+ + (\text{PF}_6)^-$), ou seja, que ainda complexada, a molécula continua mantendo a sua identidade. A dificuldade está em escolher uma composição x adequada, que assegure a existência de uma fase somente (amorfa) durante todo o intervalo de temperatura, de forma a não confundir uma alteração na curva de T_1 com um processo de cristalização, por exemplo.

Atualmente estamos desenvolvendo um estudo sobre os efeitos da água nestes complexos, tema no qual também existe certa controvérsia. Enquanto alguns autores encontraram que a hidratação aumentava a condutividade, outros, observaram o contrário⁽³⁾. A hidratação também afeta a razão entre as fases cristalinas e amorfas, e a mobilidade iônica. Resultados preliminares⁽¹³²⁾ mostram uma sensível alteração no comportamento da relaxação quando o complexo é exposto a umidade, refletindo mudanças na mobilidade. Dentro deste estudo, pretendemos também, tentar construir um sensor de umidade, como o mostrado na figura 6, fabricando as membranas necessárias em nosso próprio laboratório.

Estes estudos estão sendo realizados em colaboração com os Drs. C. Berthier e W. Gorecki, do Laboratoire de Spectrometrie

Physique (Univ. de Grenoble), e com o Dr. M. Armand, do L.I.E.S., os quais gentilmente nos tem cedido materiais (sais e polímeros), além de terem providenciado um estágio para o nosso técnico químico, nos laboratórios do L.I.E.S.

APÊNDICE A

A expressão empírica de Havriliak e Negami é:

$$H(\omega) = [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta} \quad (A-1)$$

Para obter a densidade espectral de RMN, $J(\omega)$, devemos separar a parte real e imaginária desta expressão:

$$\begin{aligned} [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta} &= [1 + e^{i(1-\alpha)\pi/2} \omega\tau^{(1-\alpha)}]^{-\beta} \\ &= [1 + i.e^{-i\alpha\pi/2} (\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta} \\ &= [1 + i(\cos\alpha\pi/2 - i \sin\alpha\pi/2)(\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta} \\ &= [1 + \sin\alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha} + i \cos\alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta} \end{aligned}$$

o complexo conjugado desta expressão é:

$$[1 + \sin \alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha} - i \cos \alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha}]^{-\beta}$$

O Produto então, é:

$$\begin{aligned} &[(1 + \sin\alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha})^2 + \cos^2\alpha\pi/2[(\omega\tau)^{1-\alpha}]^2]^{-\beta} \\ &\cdot [1 + \sin\alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha} - i \cos\alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha}]^{\beta} \end{aligned}$$

Definimos:

$$\begin{aligned} \rho^2 &= [1 + \sin \alpha\pi/2(\omega\tau)^{1-\alpha}]^2 + \\ &+ \cos^2 \alpha\pi/2 [(\omega\tau)^{1-\alpha}]^2 \end{aligned} \quad (A-2)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\alpha\pi/2}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\alpha\pi/2}\right) \quad (\text{A-3})$$

escrevemos finalmente:

$$\begin{aligned} \text{parte real } (\epsilon'(\omega)) &\rightarrow \rho^{-\beta/2} \cos \beta\theta \\ \text{parte imaginária } (\epsilon''(\omega)) &\rightarrow \rho^{-\beta/2} \sin \beta\theta \end{aligned}$$

As equações acima correspondem as equações (4b), (4c) e (4d), do artigo de Havriliak-Negami⁽⁸²⁾

Obtemos a densidade espectral da relaxação nuclear, tomando a parte imaginária, de acordo com a equação (II-38):

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \frac{2}{\omega} \operatorname{Im}[H(\omega)] \\ &= \frac{2}{\omega} \rho^{-\beta/2} \sin \beta\theta \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

que dá a expressão II-52, após fazermos algumas modificações na definição dos parâmetros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - "Polymères conducteurs", F. Garnier, La Recherche 18(193): 1306 (1987).
- 2 - "Electrically conductive polymers", J.E. Frommer, R.R. Chance, Encicl. of Polymer Science and Engineering, vol. 5, 462-507, (1986), Ed. J. Wiley & Sons Inc.
- 3 - "Polymer electrolytes", C.A. Vincent, Prog. Solid St. Chem., 17, 145-261 (1987).
- 4 - "Polymer electrolytes", M. Armand, Ann. Rev. Mater. Sci., 16, 245-261 (1986).
- 5 - H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 578 (1977); T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 11 (1974).
- 6 - P. V. Wright, J. M. Parker, D. E. Fenton, Polymer, 14, 589 (1973); Brit. Poly. J. 7, 319 (1975); J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., 14, 955 (1976); Polymer 19, 234 (1978).
- 7 - M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot, Second Int. Conf. on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland (1978); "Fast ion transport in solids", (Edit. P. Vashista, J. N. Mundy, G. K. Shenoy), p. 131, North Holland (1979); J. M. Chabagno, Tese, INPG e Univ. de Grenoble (1980).
- 8 - M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. 31(5): 1164, (1959); 34, 120 (1961); 52, 3038 (1970); e D. Turnbull, G. S. Grest, Phys. Rev. B20, 1077 (1979).
- 9 - M.L. Williams, D.E. Landel, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
- 10 - C. D. Robitaille, D. Fouteux, J. Electrochem. Soc., 133(2), 315 (1986).

- 11 - B.L. Papke, M.A. Ratner, D.F. Shriver, J. Electrochem. Soc. 129(7), 1434 (1982); J. Phys. Chem. Solids, 42, 493 (1981).
- 12 - J. O. Thomas, G. C. Farrington (Eds.), Solid State Ionics, 31, 159 (1988).
- 13 - J.B. Boyce, B. A. Huberman, Physics Reports 51(4), 189-265, (1979).
- 14 - M. B. Salamon (Ed.), "Topics in current Physics", vol. 15, Springer Verlag (1979), cap. 6. ✓
- 15 - M. Gauthier, D. Fauteaux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J.M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M.B. Armand, D. Deroo, J. Electrochem. Soc., 132(6), 1333 (1985).
- 16 - A. Hooper, J.M. North, Solid State Ionics 9/10, 1161 (1983).
- 17 - Polymer Electrolyte Review 1, J. R. Mac Callum, C. A. Vincent (Eds.), Elsevier Applied Science Publ., London (1987).
- 18 - D. Pedone, These de Docteur, (1987) e P. Baudry, These de Docteur (1989), Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), Université Scientifique, Technologique et Medicale de Grenoble (France).
- 19 - T.A. Skotheim, Appl. Phys. Lett. 38(9), 712 (1981); T. A. Skotheim, O. Ingranas, J. Electrochem. Soc. 132, 2116 (1985); J. Physique (Paris) 44, C3, 615 (1983).
- 20 - Y. Sadaoka, Y. Sakai, H. Akiyama, J. of Materials Science, 21, 235 (1986).
- 21 - "NMR of solid polymers", V. J. Mc Brierty, D. C. Douglas, Physics Reports, 63(2), 61-147 (1980).
- 22 - "Poly(ethylene oxide)", F.E. Bailey, J.V. Kaleshe, Academic Press, NY (1976).
- 23 - W. Gorecki, These de Doctorat, Laboratoire de Spectrometrie Physique, Université Scientifique et Medicale de Grenoble (1984).

- 24 - H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi, Makromolec. Chem. 73, 109 (1964).
- 25 - J. P. Arlie, P. Segt., A. Skoulios, Makromolec. Chem. 104, 212 (1967).
- 26 - T. Takahashi, H. Tadokoro, Macromolecules, 6, 672 (1973).
- 27 - D. F. Shriver, B.L. Papke, M. A. Ratner, D. Dupon, T. Wong, M. Brodwing; Solid St. Ionics, 5, 83 (1981).
- 28 - J. L. Koenig, A. C. Angood, J. Poly. Sci. A-Z, 8, 1787, (1970).
- 29 - J. Maxfield, I. W. Shepherd, Polymer 16, 505 (1975).
- 30 - S. Okamura, Y. Chatani, Polymer Preprints, Japan, 34, 2089 (1985).
- 31 - T. Hibma, Solid St. Ionics, 9/10, 1101 (1983).
- 32 - D. Teeters, R. Frech, Solid St. Ionics, 18/19, 271 (1986).
- 33 - M. Minier, C. Berthier, W. Gorecki, J. Physique (Paris), 45, 739 (1984).
- 34 - C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J. Chabagno, P. Rigaud, Solid State Ionics, 11, 91 (1983).
- 35 - M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui, N. Ogata, Macromolecules, 20, 569 (1987).
- 36 - H. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, Z. Ohtaki, J. Appl. Phys. 57(1), 123 (1985).
- 37 - "Organic polymeric semi-conductors", Y. M. Pauskin, T. P. Vishnyakova, A. F. Lunin, S. A. Nizova, J. Willey and Sons, New York (1971).
- 38 - R. Dupon, D. H. Whitmore, D. F. Shriver, J. Electrochem. Soc. 128, 716 (1981).
- 39 - G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
- 40 - C. A. Angell; J. Phys. Chem. 68(7), 1917 (1964).
- 41 - "Molten salts characterization and analysis", C.A. Angell, C. T. Moyniman (G. Mamantov Ed.), Dekker, New York (1969).
- 42 - J. E. Weston, B.C.H. Steele; Solid St. Ionics, 7, 81 (1982)

- 43 - M. A. Ratner, em ref. 17.
- 44 - S. Druger, M. A. Ratner, A. Nitzan, Solid St. Ionics, 9/10, 1115 (1983); J. Chem. Phys., 79, 3133 (1983); Phys. Rev. B31, 3939 (1985); Solid St. Ionics, 18/19, 106 e 151 (1986).
- 45 - "Fractal, Form, Chance and Dimension", B, Mandelbrot; Freeman, San Francisco (1977).
- 46 - A.R. P. Le Mehaute, Proc. 6th RISO Int. Simp. on Met. and Mat. Sci., Editores: F. W. Poulsen, N.H. Hessel, Andersen, K. Clausen, S. Kaarup, O. T. Sorensen (Roskilde, 1985).
- 47 - D. F. Shriver, R. Dupon, M. Staines, J. Power Sources, 9, 383 (1983).
- 48 - L. Yang, R. Huq, G. Farrington, G. Chiodelli, Solid State Ionics, 18/19, 291 (1986).
- 49 - K.D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, Angew, Chem. Int. Ed. Engl. 21(3), 208 (1982).
- 50 - F. Defendini, These de Docteur, Institut Nacional Polytechnique de Grenoble, Université Tech. Scient. et Med. de Grenoble (1987).
- 51 - A. Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press (1961).
- 52 - C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Springer Verlag, Berlin (1978).
- 53 - V.J. Mc Brierty, D.C. Douglas, J. Polym. Science, Macromolecular Review, vol. 16, 295-366 (1981).
- 54 - Y. Furukawa, Y. Nakabayashi, S. Kawai, O. Nakamura, Solid State Ionics, 7, 219 (1982).
- 55 - H. Arribart, These de Docteur d'Etat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (1983).
- 56 - J. P. Donoso, L. N. Oliveira, H. Panepucci, A. Cassanho, H. Guggenheim, J. Phys. C: Solid State Phys., 19, 963 (1986).
- 57 - J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948).

- 58 - B. Nowak, J. Kowalewski, O. J. Zogal, J. Mag. Res., 54, 9 (1983).
- 59 - S.J.K. Jensen, E.K. Hansen, Phys. Rev. B7, 2910 (1973).
- 60 - R. M. Cotts, em "Hydrogen in Metals I", p. 227, G. Alefeld e J. Volkl Ed., Springer Verlag (1978).
- 61 - D.E. Barnaal, I.J. Lowe, Phys. Rev. 148, 328 (1966).
- 62 - R. Blinc, E. Pirkmajer, J. Slivnik, I. Zupancie, J. Chem. Phys., 45, 1488 (1966).
- 63 - H.S. Gutowsky, S. Albert, J. Chem. Phys. 58(12), 5446 (1973).
- 64 - J. P. Cohen - Addad, J. Chem. Phys. 60, 2440 (1974); Phys. Rev. Lett. 33(16), 940 (1974).
- 65 - C.P. Slichter, D. C. Ailon, Phys. Rev. 135, A 1099 (1964)
- 66 - P. M. Richards, Solid St. Commun., 25, 1019 (1978).
- 67 - P. A. Beckmann, Physics Reports, 171(3), 85 (1988).
- 68 - R.M. Hill, A.K. Jonscher, Contemp. Phys. 24, 75 (1983).
- 69 - R. Kubo, K. Tomita, Proc. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954).
- 70 - J. L. Bjorkstam, Proc. XXII Congress Ampere, p. 161 (1984).
- 71 - J. L. Bjorkstam, M. Villa, J. de Physique, 42, 345 (1980).
- 72 - R.C.T. Slade, Solid State Commun., 54(12), 1035 (1985).
- 73 - H.C. Torrey, Phys. Rev. 92, 962 (1953); 96, 690 (1954) e H.A. Resing, H. C. Torrey, Phys. Rev. 131, 1102 (1963).
- 74 - P.A. Fedders, O.F. Sankey, Phys. Rev. B18(11), 5938 (1978); B20(1), 39 (1979) e B22, 5135 (1980).
- 75 - D. Wolf, Phys. Rev. B10, 2710 (1974) e D. Wolf, D. R. Figueroa, J.H. Strange, Phys. Rev. B15, 2545 (1977).
- 76 - D.R. Figueroa, J.H. Strange, D. Wolf, Phys. Rev. B19, 148 (1979).
- 77 - P. M. Richards, Phys. Rev. B16, 1393 (1977); E33, 3064 (1986).
- 78 - J.L. Bjorkstam, M. Villa, Solid State Ionics, 18/19, 117, (1986); Solid State Ionics, 9/10, 1421 (1983); Phys. Rev.

- B22(11), 5025 (1980); Magnetic Res. Rev., 6, 1 (1980); J. Magn. Res., 65, 383 (1985).
- 79 - A. Avogadro, M. Villa, J. Chem. Phys., 66(6), 2359 (1977).
- 80 - K. Funke, Solid State Ionics, 28/30, 100 (1988).
- 81 - J.H. Freed, J. Chem. Phys., 66, 4183 (1977).
- 82 - S. Havriliak, S. Negami, J. Polym. Sci. C14, 99 (1966).
- 83 - L. A. Dissodo, R. M. Hill, Philos. Mag. B41, 625 (1980); Nature 279, 685 (1979); Adv. Chem. Phys. 63, 253 (1985).
- 84 - K. Kauzman, Rev. Mod. Phys., 14, 12 (1942).
- 85 - K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
- 86 - D.W. Davidson, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 19, 1484 (1951).
- 87 - R.M. Fuoss, J.G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385 (1941).
- 88 - P. Lindner, E. Rossler, H. Sillescu, Makrosmol. Chem. 182, 3653 (1981).
- 89 - A.M. Albano, P.A. Beckmann, M.E. Carrington, E.E. Fisch, F. A. Fusco, A.E. O'Neill, M.E. Scott, Phys. Rev. B30, 2334 (1984).
- 90 - T.M. Connor, Trans. Faraday Soc., 60, 1574 (1964).
- 91 - T.K. Halstead, K. Metcalfe, T.C. Jones, J. Magn. Res., 47, 292 (1982).
- 92 - J. P. Donoso, H. Panepucci, A. Cassanho, H. Guggenheim, Solid State Commun., 48, 95 (1983).
- 93 - J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657 (1969).
- 94 - R. Schouler, M. Kleitz, G. Giroud, J. de Chimie Physique, 9, 1309 (1973).
- 95 - D. Ravaine, J.L. Souquet, J. de Chimie Physique, 5, 693 (1974); C. R. Acad. Sci. Serie C, 277 (1973).
- 96 - "Experimental Pulse NMR", E. Fukushima, S.B.W. Roeder (Addison-Wesley, 1981).
- 97 - "Variable temperature NMR probes", J.P. Donoso, S. Souto, A. Tannús, Rev. Física Aplicada e Instrumentação (submetido).

- 98 - "Ressonância Magnética Nuclear", V.M.S. Gil, C.F.G.C. Geraldês, Fund. Calouste Gulbenkian (Lisboa, 1987).
- 99 - J.C. Powles, J.H. Strange, Proc. Phys. Soc., 82, 6 (1963).
- 100 - H.W. Spiess, H. Sillescu, J. Mag. Res., 42, 381 (1981).
- 101 - E.O. Stejskal, J.E. Tanner, J. Chem. Phys., 42, 288 (1965)
- 102 - "Textbook of Polymer Science", F. W. Billmeyer Jr., Wiley Interscience (3 ed.) (1984); "The plastic crystalline state", A. J. Leadbetter, R.E. Rechner, edit., J.N. Sherwood (Wiley, NY, 1978).
- 103 - T. Springer, "QENS investigation of diffusive motions in solid and liquids", Springer Tracts in Modern Phys., vol. 64, (1972).
- 104 - E.C. Reynhardt, J.A.J. Lourens, J. Chem. Phys., 80, (12) 6240 (1984).
- 105 - V.G. Zakzhevskii, A.I. Holdyrev, O.P. Charkin, Chem. Phys. Lett., 73(1), 54 (1980).
- 106 - F. Volino, A.J. Dianoux, Molec. Phys. 41(2), 271 (1980).
- 107 - "Point Defects and Diffusion", C.P. Flynn, Clarendon Press (1972).
- 108 - P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defendini, C. Poissignon, M. Armand, em: "Polymer motions in dense systems", Edit. D. Richter e T. Tasso Springer Verlag, Proceedings in Physics (1988).
- 109 - K. Skold, D.L. Price (editores), "Methods of Experimental Physics", vol. 23A. Academic Press (1968).
- 110 - P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defendini, M. Armand, Proc. First International Symposium on Polymer Electrolytes, (St. Andrews, 1987), p. 171.
- 111 - P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defendini, C. Poissignon, M. Armand. Solid St. Ionics, 28/30, 969 (1988).
- 112 - R. Kimmich, Polymer, 18, 233 e 239 (1977); Chem. Phys.

- Lett., 56(2), 275 (1978); Polymer, 20, 132 (1979).
- 113 - R. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig), 12, 393, (1847).
- 114 - G. Williams, D. C. Watts, Trans. Faraday Soc., 66, 80, (1970).
- 115 - C.P. Lindsey, G.D. Patterson, J. Chem. Phys., 73(7), 3348 (1980).
- 116 - E. Helfond, J. Chem. Phys., 78(4), 1931 (1983).
- 117 - G. Kriza, G. Mihaly, Phys. Rev. Lett., 56(23), 2529 (1986)
- 118 - J. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson, Phys. Rev. Lett., 59(9), 1037 (1987).
- 119 - K. Biljakovic, J.C. Lasjaunias, P. Mancesu, F. Levy, Phys. Rev. Lett., 62(13), 1512 (1989).
- 120 - M. Alba, M. Ocio, J. Hamman, Europhys. Lett., 2, 45 (1986).
- 121 - M.F. Shlesinger, J. Stat. Phys., 36, 639 (1984).
- 122 - C. De Dominicis, H. Orland, F. Laine, J. Phys. Lett. (Paris), 46, L463, 1985.
- 123 - Cl. Ritter, W. Muller-Warmuth, R. Schollhorn, J. Chem. Phys., 83(12), 6130 (1985).
- 124 - R. Blinc, D. C. Ailion, B. Gunther, S. Zumer, Phys. Rev. Lett., 57(22), 2826 (1986).
- 125 - W.T. Sobol, I.G. Cameron, M. Pintar, R. Blinc, Phys. Rev. B35(13), 7299 (1987).
- 126 - A.A. Jones, J.F. O'Gara, P.T. Inglefield, J.T. Bendler, A. F. Yee e K.L. Ngai, Macromolecules, 16, 658 (1983).
- 127 - K.L. Ngai, Comments Solid State Phys, 9, 127 e 141 (1979); Phys. Rev. B20, 2475 (1979) e B22, 2066 (1980).
- 128 - A.K. Jonscher, Nature, 267, 673 (1977).
- 129 - P.G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press (1979); J. Chem. Phys., 55, 572 (1971); 72, 4756 (1980); Macromolecules, 9, 587 (1976).

- 130 - W. Gorecki, P. Donoso, C. Berthier, M. Minier, M. Armand, E. Harvey (não publicado).
- 131 - D.P. Tunstall, A.S. Tombin, J.R. Mac Callum, C.A. Vincent, J. Phys. C21, 1039 (1988).
- 132 - P. Donoso, M. Cavalcante, H. Panepucci, Proc. X ISMAR Meeting (Morzine, França, 1989) (a ser publicado em Bull. Mag. Res.).
- 133 - D. Brinkman, Magnetic Resonance Review, 14, 101 (1989).