

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

GABRIEL FELIPE MORGUETTO

Vidros fosfatos de íons alcalinos e alcalinos terrosos

São Carlos
2020

GABRIEL FELIPE MORGUETTO

Vidros fosfatos de íons alcalinos e alcalinos terrosos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Teórica e Experimental

Orientador: Prof. Dr. José Fábian Schneider.

Versão Original

São Carlos
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Morquetto, Gabriel Felipe

Vidros fosfatos de íons alcalinos e alcalinos terrosos
/ Gabriel Felipe Morquetto; orientador José Fábian
Schneider -- São Carlos, 2020.
100 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São Paulo, 2020.

1. Vidros metafosfatos. 2. Efeito de íons mistos. 3.
RMN de estado sólido. 4. Espectroscopia de impedância. I.
Schneider, José Fábian, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Gabriel Felipe Morguetto

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de Concentração: Física Teórica e Experimental.

Aprovado(a) em: 21/02/2020

Comissão Julgadora

Dr(a). José Fábian Schneider

Instituição: (IFSC/USP)

Dr(a). Ana Candida Martins Rodrigues

Instituição: (UFSCar/São Carlos)

Dr(a). Danilo Manzani

Instituição: (IQSC/USP)

*Dedico este trabalho a meus pais, por todo carinho e apoio
em minhas escolhas, e a meus amigos, por
nunca me deixarem desanimar.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Fábian Schneider, por sempre se preocupar com o meu aprendizado e formação, tanto na esfera acadêmica, quanto pessoal. E também por ser sempre paciente e compreensivo comigo.

Ao Prof. Dr. Hellmut Eckert, por todo conhecimento e ajuda em RMN proporcionados em suas aulas e nas conversas informais.

À Prof^a. Dr^a. Ana Cândida Martins Rodrigues e ao LaMaV – UFSCar, pela disponibilização e apoio nos experimentos de impedância complexa.

Aos técnicos do grupo de RMN, João, Odir e Beto pela amizade e pelas boas risadas e apoio durante estes anos.

Ao técnico de laboratório Edson Vidoto, tanto pelo auxílio técnico prestado no conserto de sondas e componentes do espectrômetro de RMN, quanto pelas explicações.

Aos meus pais por me apoiarem incondicionalmente nos meus objetivos, mesmo tendo escolhido um caminho difícil. Sem o apoio deles com certeza eu não estaria aqui hoje apresentando este trabalho.

Aos meus amigos: Bruna, por toda a amizade e pelas empolgantes conversas sobre física e metafísica; Álvaro (Megamente), por ser um modelo de pessoa para mim, um dia ainda serei como ele; Carolina, por todo companheirismo durante as aulas, principalmente as de graduação; Alison, pelas tantas companhias em festas; Ubiratan, por me ensinar mais sobre a vida do que poderia pedir; a todos os meus amigos de alojamento, vocês marcaram a minha vida.

Ao Alojamento da USP – São Carlos, pelo acolhimento durante toda a minha vida universitária e pela possibilidade de conviver com as pessoas mais variadas possíveis.

A todos aqueles que diretamente ou indiretamente me ajudaram nesta trajetória, e que não foram citadas neste agradecimento.

In Memoriam: Sra. Ofélia Crivelli Felipe e Sr. Augusto Felipe.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À CAPES pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) Código de financiamento 001.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelos recursos financeiros através do CEPID, concessão 2013/07793-6.

RESUMO

MORGUETTO, G. F. **Vidros fosfatos de íons alcalinos e alcalinos terrosos**. 2020. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O estudo de vidros fosfatos tem importância tanto básica quanto tecnológica, dada a existência de correlação entre a estrutura da rede vítrea e a dinâmica iônica com propriedades macroscópicas, tais como estabilidade química, condutividade elétrica e temperatura de transição vítrea. Em alguns sistemas vítreos binários é observada a ocorrência do Efeito de Íons Mistos (EIM), um forte desvio da aditividade nas propriedades relacionadas ao transporte, como a condutividade elétrica em corrente contínua (CC), em função da razão de substituição entre os íons móveis. Este é o caso do sistema vítreo Cs-Li metafosfato, no qual observou-se uma redução em 8 ordens de grandeza na condutividade CC com relação ao comportamento aditivo. Dois modelos recentes que tentam explicar as origens do EIM são o “Dynamic Structure Model” e o “Random Ion Distribution Model”. Estes modelos consideram duas condições básicas para a ocorrência do EIM: a existência de sítios estruturais adaptados para a alocação de cada espécie de cátion e sua mistura aleatória na matriz vítrea. Este trabalho pretende desenvolver uma melhor compreensão do EIM e da validade dos modelos empregados, através da análise do EIM no sistema vítreo Cs-Li metafosfato submetido à introdução de uma terceira espécie iônica, o Sr. A partir da análise das mudanças na estrutura e na dinâmica no sistema, foram verificadas as hipóteses dos modelos citados, no sistema $Cs_{0,5-x-y}Li_xSr_y(PO_3)_{0,5}$ com frações molares $0 \leq x \leq 0,375$ e $0 \leq y \leq 0,4$. As informações estruturais nestes vidros foram obtidas através de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de estado sólido de 7Li , ^{31}P e ^{133}Cs . A análise do desvio químico de ^{133}Cs revelou a contração uniforme nos ambientes de coordenação do íon com o aumento da densidade atômica de Cs (N_{Cs}), relacionado a substituição por espécies de menor potencial iônico. Observou-se, ainda, um comportamento linear comum do desvio químico de ^{133}Cs em função da N_{Cs} , com pouca dependência no tipo de modificador (Li ou Sr) substituindo ao Cs, indicativo da mistura aleatória em escala atômica das espécies iônicas. Através de medições da condutividade CC a partir de espectroscopia de impedância, verificou-se a presença EIM no sistema ternário. Com a adição de SrO ao sistema Cs-Li metafosfato, observou-se uma diminuição do desvio da aditividade em função do aumento na concentração de SrO. No entanto, os valores de condutividade CC diminuíram com o aumento na concentração de SrO.

A partir da medição de espectros de RMN estático de ${}^7\text{Li}$ e da observação de “motional narrowing” em função do aumento da temperatura, calculou-se a energia de ativação ($E_a = 0,68 \pm 0,02 \text{ eV}$) relacionada ao processo de difusão térmico e observou-se uma equivalência com o valor obtido por espectroscopia de impedância complexa ($E_{CC} = 0,73 \pm 0,02 \text{ eV}$). Esta semelhança permite identificar o movimento dos íons detectado por RMN com o movimento de difusão que contribui a condução elétrica CC.

Palavras-chave: Vidros metafosfatos. Efeito de íons mistos. RMN de estado sólido. Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

MORGUETTO, G. F. **Phosphate glasses of alkali and alkali-earth ions**. 2020. 100 p. Dissertation (Master Degree in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The study of phosphate glasses has both fundamental and technological interest, given the existence of correlations between the structure of the glass network and ionic dynamics with macroscopic properties, such as chemical stability, electrical conductivity and glass transition temperature. In some binary glass systems, strong deviations from the additivity are observed, as a function of the mobile cation substitution ratio, in transport-related properties such as the dc electrical conductivity. This phenomenon is known as the Mixed Ion Effect (MIE). One of the most intense MIE in conductivity is observed in the Cs-Li metaphosphate vitreous system, with a reduction in 8-order of magnitude with respect to the additive behavior. Two recent models that attempt to explain the origins of MIE are the “Dynamic Structure Model” and the “Random Ion Distribution Model”. Both models consider two fundamental structural conditions for the occurrence of MIE: the existence of structural sites adapted for the allocation of each species of cation, and the random mixture of both cation species in the vitreous matrix. The purpose of the research presented here is to develop a better understanding of the MIE and the validity of the structural hypothesis of the models proposed to explain this effect. Metaphosphate glasses $Cs_{0,5-x-y}Li_xSr_y(PO_3)_{0,5}$ with $x \leq 0,375$ and $0 \leq y \leq 0,4$ were analyzed in this work, in order to determine the effect of the introduction of Sr on the MIE of the dc conductivity in the Cs-Li metaphosphate system. The structural information in these glasses was obtained using solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques on 7Li , ^{31}P and ^{133}Cs nuclei. The analysis of the ^{133}Cs chemical shift revealed the uniform contraction in the ion coordination environments with the increase in the atomic density of Cs (N_{Cs}), related to ion substitution by species with less ionic potential. It was also observed a common linear behavior of the ^{133}Cs chemical shift as a function of N_{Cs} , with little dependence on the type of modifier (Li or Sr) replacing Cs, indicative of the random mixture in atomic scale of the ionic species. Through measurements of dc conductivity from impedance spectroscopy, the presence of EIM in the ternary system was verified. With the addition of SrO to the Cs-Li metaphosphate system, a decrease in the extent of the MIE was observed. However, the overall values of dc conductivity decreased with the increase in the concentration of SrO. From the measurement of 7Li static NMR spectra and

the observation of motional narrowing of the spectral line as a function of the temperature increase, the activation energy ($E_a = 0,68 \pm 0,02 \text{ eV}$) related to the thermal diffusion process was calculated. The agreement of this value with activation energy determined from impedance spectroscopy ($E_{CC} = 0,73 \pm 0,02 \text{ eV}$) allowed to identify the ionic movement at the NMR time-scale with the diffusion movement determining the dc electrical conduction.

Keywords: Metaphosphate glasses. Mixed ion effect. Solid state NMR. Impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|---------------|---|----|
| Figura 2.1 - | Diagrama V-T para um liquido em resfriando | 26 |
| Figura 2.2 - | a) Unidade de tetraedro PO_4 e b) cadeia de fosfatos com tetraedros do tipo Q^2 | 27 |
| Figura 2.3 - | Tetraedros PO_4 com diferentes graus de condensação Q^n | 28 |
| Figura 2.4 - | a) Condutividade CC, b) entalpia de ativação e c) coeficientes de difusão para o sistema $(Na,Cs)_2O \cdot 3 SiO_2$ | 29 |
| Figura 2.5 - | Energia de ativação E_a (triângulos) e condutividade CC (quadrados) para o sistema $Rb_x Li_{(1-x)} PO_3$ vítreo a 300 K. Pontos vazados representam dados experimentais, e os pontos preenchidos, valores calculados. | 31 |
| Figura 2.6 - | Desdobramento Zeeman dos níveis de energia de um spin com $I = 1/2$, em um campo magnético externo B | 33 |
| Figura 2.7 - | Movimento de precessão da magnetização M ao redor do campo estático B | 35 |
| Figura 2.8 - | Movimento de precessão da magnetização M ao redor de um campo estático B_1 , no sistema de coordenadas rotantes | 37 |
| Figura 2.9 - | Efeito das interações Zeeman e Zeeman mais dipolar homonuclear nos níveis de energia de um sistema de dois spins $1/2$ | 40 |
| Figura 2.10 - | Padrão de pó: (a) para um sistema policristalino com vários pares de spin e (b) para um sistema de spins vítreo, com múltiplos spins acoplados | 41 |
| Figura 2.11 - | Tensor de blindagem e representação dos ângulos entre o campo magnético B_0 e o SEP | 43 |
| Figura 2.12 - | Espectro de RMN para um material policristalino, com acoplamento de desvio químico e parâmetro de assimetria igual a 0 | 44 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Figura 2.13 - | a) Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia Zeeman de um spin $I = 3/2$ com correções de 1ª ordem e b) espectro de um cristal simples | 45 |
| Figura 2.14 - | Padrão de pó para $\eta = 0$, com aproximação em 1ª ordem da interação quadrupolar elétrica para um sistema policristalino com $I = 3/2$ e com alargamento dipolar, com $\omega_{IS} \ll \omega_Q$ | 46 |
| Figura 2.15 - | Esquema dos ângulos em um experimento de MAS, onde θ_R é o ângulo de rotação da amostra em relação ao campo aplicado B_0 | 49 |
| Figura 2.16 - | Evolução da magnetização M utilizando técnica de spin-eco. (a) Magnetização no tempo $t=0$, antes da aplicação do primeiro pulso. (b) Magnetização no eixo $-y$, logo após a aplicação do pulso de $\pi/2$. (c) Evolução da magnetização δM durante um tempo τ . (d) Aplicação do pulso de π . (e) Rotação π sobre δM e evolução da magnetização δM . (f) Refocalização do δM e recuperação da magnetização, após mais um tempo τ | 50 |
| Figura 2.17 - | Esquema da sequência de pulsos do experimento de eco estimulado .. | 51 |
| Figura 3.1 - | Resultado típico de um experimento de DSC. As duas linhas verticais tracejadas indicam a região na qual ocorre a transição vítrea, enquanto a reta tracejada inclinada é a reta tangente ao ponto de inflexão desta região. O ponto vermelho é o ponto de inflexão da região, ao qual é atribuído à T_g do material vítreo | 56 |
| Figura 4.1 - | Volume molar separados por a) razão de substituição e b) concentração de SrO., onde as bandas de erro são da ordem do tamanho dos pontos. As retas tracejadas são guias para os olhos. | 64 |
| Figura 4.2 - | Temperatura de transição vítrea dos sistemas em função da concentração de SrO. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos e as bandas de erro são da ordem do tamanho dos pontos | 65 |
| Figura 4.3 - | Seleção de espectros típicos de ^{31}P -RMN dos sistemas vítreos com concentração de SrO de (a) 0,075; (b) 0,15 e (c) 0,3 (fração molar). Os espectros na mesma linha horizontal possuem o mesmo valor de razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$: 0,25, 0,5 e 0,75, de cima para baixo, respectivamente. Os asteriscos identificam bandas laterais de rotação | 66 |

| | | |
|---------------|---|----|
| Figura 4.4 - | Exemplo de ajuste da linha central do espectro de RMN – MAS de ^{31}P para a composição química $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,1 \text{ Cs}_2\text{O} \cdot 0,3 \text{ SrO} \cdot 0,5 \text{ P}_2\text{O}_5$. Linhas tracejadas representam os ajustes de funções Gaussianas pelo MMQ para os diferentes grupos Q^n | 67 |
| Figura 4.5 - | Desvio químico isotrópico médio $\langle \delta_{ISO} \rangle$ e largura total à meia altura FWHM de ressonância de ^{31}P da espécie Q^2 para as séries de vidros. As retas tracejadas são guias para os olhos | 68 |
| Figura 4.6 - | Seleção de espectros de ^7Li -RMN dos sistemas vítreos com concentração de SrO de (a) 0,075; (b) 0,15 e (c) 0,3 (fração molar). Os espectros na mesma linha horizontal possuem o mesmo valor de razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$: 0,25, 0,5 e 0,75, de cima para baixo, respectivamente | 69 |
| Figura 4.7 - | Exemplo típico de ajuste da linha central do espectro de RMN – MAS de ^7Li . Linhas tracejadas e pontilhadas representam os ajustes pelo MMQ | 70 |
| Figura 4.8 - | Extensão do padrão de bandas laterais, desvio químico isotrópico médio $\langle \delta_{ISO} \rangle$ e largura total à meia altura de ^7Li para as séries de vidros. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos | 71 |
| Figura 4.9 - | Seleção de espectros de ^{133}Cs -RMN dos sistemas vítreos com concentração de SrO de (a) 0,075; (b) 0,15 e (c) 0,3 (fração molar). Os espectros na mesma linha horizontal possuem o mesmo valor de razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$: 0,25, 0,5 e 0,75, de cima para baixo, respectivamente | 73 |
| Figura 4.10 - | Desvio químico isotrópico médio $\langle \delta_{ISO} \rangle$ e largura total à meia altura FWHM de ressonância de ^{31}P da espécie Q^2 para as séries de vidros. As retas tracejadas são guias para os olhos | 74 |
| Figura 4.11 - | Ajustes de ^7Li estático para o sistema vítreo LiPO_3 à temperatura de 100 °C. As linhas tracejadas e pontilhadas representam ajustes de funções Voigt pelo MMQ | 75 |
| Figura 4.12 - | Varição da forma de linha de ^7Li estático para o sistema vítreo LiPO_3 em função da temperatura do sistema. Para baixas temperaturas observa-se uma linha de forma Gaussiana enquanto para altas temperaturas, observa-se uma linha Lorentziana | 76 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Figura 4.13 - | Varição da largura de linha do pico central pela variação de temperatura. A curva vermelha representa o ajuste da curva pela equação 4.1 | 77 |
| Figura 4.14 - | Ajustes de RMN- Eco Estimulado ${}^7\text{Li}$ para o sistema vítreo LiPO_3 , para tempos de evolução $t_p = 20 \mu\text{s}$ e $t_m = 100 \mu\text{s}$ e temperatura de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ | 78 |
| Figura 4.15 - | Dados experimentais de RMN-Eco Estimulado ${}^7\text{Li}$ de LiPO_3 na temperatura de 20°C . O ajuste foi realizado pela equação 2.45 | 79 |
| Figura 4.16 - | Tempos de correlação τ , determinados a partir dos experimentos de Eco Estimulado de ${}^7\text{Li}$ em LiPO_3 vítreo, em função da temperatura ... | 80 |
| Figura 4.17 - | Diagrama de Nyquist típico obtido por espectroscopia de impedância complexa para a composição de $x = 0,005$ e $y = 0,3$ à temperatura de $290 \text{ }^\circ\text{C}$ | 81 |
| Figura 4.18 - | Dados de condutividade CC em função da temperatura, para os vidros de composição $(0,5 - x - y)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Cs}_2\text{O} \cdot y\text{SrO} \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5$, seguindo a equação 3.8, para as diferentes composições vítreas. As retas representam ajustes lineares segundo a equação 3.8 | 82 |
| Figura 4.19 - | Dados de energia de ativação em função da razão de substituição $\text{Li}/\text{Li}+\text{Cs}$, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos | 83 |
| Figura 4.20 - | Dados de $\log(\sigma_0)$ em função da razão de substituição $\text{Li}/\text{Li}+\text{Cs}$, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos | 83 |
| Figura 4.21 - | Dados de condutividade CC a temperatura de $33 \text{ }^\circ\text{C}$, em função da razão de substituição $\text{Li}/\text{Li}+\text{Cs}$, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos | 84 |
| Figura 4.22 - | Dados de condutividade CC a temperatura de $33 \text{ }^\circ\text{C}$, em função da razão de substituição $\text{Li}/\text{Li}+\text{Cs}+\text{Sr}$, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------|--|----|
| Tabela 1.1 - | Raios de alguns íons monovalentes e bivalentes em coordenação VI. (* coordenação IV) | 24 |
| Tabela 3.1 - | Temperaturas e tempos de permanência em cada patamar [T – t] segundo a fórmula química $(0,5 - x - y)Li_2O \cdot x Cs_2O \cdot y SrO \cdot 0,5 P_2O_5$ | 54 |
| Tabela 3.2 - | Parâmetros das sequências de pulsos aplicados em cada experimento RMN | 58 |
| Tabela 4.1 - | Densidade dos vidros metafosfatos de alcalinos mistos segundo a fórmula $(0,5 - x - y)Li_2O \cdot x Cs_2O \cdot y SrO \cdot 0,5 P_2O_5$ | 63 |
| Tabela 4.2 - | Parâmetros do processo de “motional narrowing” ajustados segundo a equação 4.1 | 77 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução..... | 21 |
| 2 | Fundamentos Teóricos..... | 25 |
| 2.1 | Vidros: Visão geral..... | 25 |
| 2.1.1 | Vidros fosfatos | 26 |
| 2.2 | Efeito de íons mistos | 28 |
| 2.3 | Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... | 32 |
| 2.3.1 | Fundamentos Básicos | 32 |
| 2.3.2 | Evolução temporal da magnetização..... | 34 |
| 2.3.3 | Aplicação de campos oscilantes de rf | 35 |
| 2.3.4 | Relaxação da magnetização | 37 |
| 2.3.5 | Observação do sinal de RMN..... | 38 |
| 2.3.6 | Interações de spin nucleares | 39 |
| 2.3.6.1 | Interação dipolar..... | 39 |
| 2.3.6.2 | Desvio químico | 42 |
| 2.3.6.3 | Interação quadrupolar elétrica..... | 44 |
| 2.3.7 | Motional Narrowing..... | 46 |
| 2.3.8 | Técnicas de RMN..... | 47 |
| 2.3.8.1 | Rotação em torno do ângulo mágico (MAS) | 48 |
| 2.3.8.2 | Eco de spin | 49 |
| 2.3.8.3 | Eco de spin estimulado..... | 51 |
| 3 | Materiais e Métodos | 53 |
| 3.1 | Preparação das amostras vítreas | 53 |
| 3.2 | Densimetria e calorimetria diferencial de varredura (DSC)..... | 55 |
| 3.3 | Espectroscopia de RMN..... | 57 |
| 3.3.1 | Magneto e sondas de RMN | 57 |
| 3.3.2 | Otimização de parâmetros das sequências de pulso e análise espectral..... | 58 |
| 3.3.3 | ³¹ P - MAS | 59 |
| 3.3.4 | ⁷ Li - MAS | 59 |
| 3.3.5 | ¹³³ Cs – MAS – Spin eco | 60 |
| 3.3.6 | ⁷ Li – MN e Eco estimulado | 60 |
| 3.4 | Montagem dos experimentos de espectroscopia de impedância..... | 61 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | Resultados..... | 63 |
| 4.1 | Volume molar | 63 |
| 4.2 | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 64 |
| 4.3 | Espectroscopia de ^{31}P -RMN de alta resolução | 66 |
| 4.4 | Espectroscopia de ^7Li -RMN de alta resolução | 68 |
| 4.5 | Espectroscopia de ^{133}Cs -RMN de alta resolução pela técnica de spin-eco | 72 |
| 4.6 | Dinâmica do ^7Li (Motional Narrowing) | 75 |
| 4.7 | Espectroscopia de ^7Li por eco estimulado | 78 |
| 4.8 | Espectroscopia de impedância complexa | 80 |
| 5 | Discussão..... | 87 |
| 6 | Conclusão..... | 93 |
| | Referências | 95 |

1 Introdução

Os vidros fosfatos são materiais usados como base para diversos sistemas com grande aplicabilidade tecnológica, por exemplo, em biomateriais, dispositivos ópticos, sensores, baterias de estado sólido e matrizes imobilizadoras de resíduos industriais e radiativos. (1–9) O estudo da estrutura destes sistemas tem importância tanto básica quanto tecnológica, dada a existência de correlação entre a estrutura da rede vítrea (em escala de curto e médio alcance) e propriedades macroscópicas como densidade, resistência mecânica, expansão térmica, estabilidade química, índice de refração, condutividade térmica e elétrica, e temperatura de transição vítrea (T_g). (7–9) O fenômeno de interesse, neste trabalho, é o denominado Efeito de Íons Mistos (EIM).

O EIM em sistemas vítreos, é definido por um forte desvio não-linear das propriedades relacionadas ao transporte, como a condutividade elétrica a corrente contínua (CC), (10–11) quando uma espécie de cátion móvel é substituído por outra, a uma concentração total constante de cátions. A condutividade CC de um sistema vítreo que exibe EIM, apresenta um mínimo profundo em função da substituição do cátion, diminuindo até 8 ordens de grandeza (12) em relação ao resultado esperado do comportamento aditivo. A origem desse efeito é a redução progressiva na mobilidade do cátion à medida que a razão de substituição iônica aumenta.(11) Muitas propriedades relacionadas ao transporte iônico apresentam esse comportamento não-linear, incluindo perda dielétrica, viscosidade, perda mecânica e durabilidade química e T_g . (13–14) Outras propriedades, como volume molar, módulo elástico ou índice de refração, mostram desvios menores pela substituição iônica. (10–11)

Os primeiros modelos formulados para explicar o EIM consideravam drásticas mudanças estruturais no sistema misto (fenômenos de separação de fases ou preferências específicas de interação entre íons diferentes, o que limitaria sua mobilidade). Nenhuma dessas explicações, no entanto, foi confirmada de maneira sólida por evidências experimentais. (15–16) Atualmente, novas abordagens consideram que existem sítios iônicos, na matriz vítrea, que são adaptados para a alocação de cada espécie de cátion. Supondo ainda, que as diferentes espécies de cátions sejam distribuídas aleatoriamente na matriz vítrea, o salto de um íon para um sítio vizinho, adaptado para um íon diferente, é dificultado ou bloqueado, devido a incompatibilidade estrutural ou energética do sítio adaptado a outra espécie iônica. Isto resulta em uma redução do coeficiente de difusão do íon A, pela adição de íons B. Duas descrições desse fenômeno mais aceitas atualmente são o “Dynamic Structure Model” (DSM) (17–20) e o “Random Ion Distribution Model” (RIDM). (16,21–25) Estes

modelos diferem entre si ao considerarem, ou não, a possibilidade de adaptação de alguns desses sítios em alocar espécies de cátions diferentes. Enquanto esse tipo de relaxamento estrutural é parte do processo dinâmico no DSM, (20) o RIDM considera uma estrutura vítrea estática para o salto iônico. (25)

Nos últimos anos, algumas hipóteses estruturais comuns assumidas nesses dois modelos foram confirmadas experimentalmente. (13,22–24,26–27) Análises de difração de nêutrons e raios-X (21–25) em vidros metafosfatos binários, revelaram uma mistura homogênea entre as espécies de cátions monovalentes, com cada uma delas mantendo sua ordem local distinta, similar à observada no vidro com um único íon alcalino correspondente. Estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) em vários sistemas metafosfatos binários, com K-Na, Rb-Na, Rb-Li, Cs-Na, Cs-Li, Cs-Ag, Li-Na e Na-Ag, (13,26–27) foram realizados nos últimos anos usando várias técnicas avançadas de RMN de alta resolução, que permitiram o desenvolvimento de um quadro estrutural consistente do EIM nesses vidros metafosfato. Verificou-se nestes sistemas binários uma mistura e dispersão aleatória entre as espécies iônicas, a partir de experimentos de dupla ressonância para diferentes pares (Li-Na, Li-Cs, Na-Na, Li-Li). (13,26–27) Foi também detectado que, para uma dada espécie de cátion A, a distância média A–O apresenta expansão/compressão monotônica em função da substituição iônica, quando esse cátion é sucessivamente substituído por uma segunda espécie B com um potencial catiônico maior/menor, respectivamente.

A partir do controle do EIM em função das concentrações dos íons inseridos na matriz vítrea, pode-se otimizar uma determinada propriedade do material e torná-lo útil em aplicações tecnológicas. Este trabalho tem, portanto, como objetivo, compreender como fenômenos fundamentais, relacionados à estrutura ou à dinâmica no sistema, influenciam no EIM, bem como a validação dos modelos DSM e RIDM em sistemas mais complexos. Deste modo, considerou-se como partida, um sistema vítreo mais simples e bem caracterizado que apresentasse forte EIM em suas propriedades. Este é o caso do sistema vítreo Cs-Li metafosfato, no qual observou-se, em trabalhos anteriores em nosso laboratório, o maior EIM na condutividade CC descrito na literatura (diminuição em 8 ordens de grandeza) (12) com um valor mínimo na composição intermediária. Dentro das hipóteses do RIDM e do DSM, a diferença no potencial iônico dos íons de Cs⁺ e Li⁺ implica em sítios estruturais diferenciados, adaptados para acomodar seu respectivo íon. Portanto, o forte EIM na condutividade CC, observado no sistema Cs-Li metafosfato, é consistente com as expectativas de ambos os modelos, já que esse par de cátions possui a maior diferença de potencial iônico entre os álcalis facilmente acessíveis comercialmente, vide a Tabela 1.1. Outra hipótese fundamental

dos modelos, confirmada para o sistema Cs-Li, é a de mistura aleatória entre os cátions de Cs⁺ e Li⁺ na rede. (27) Em contraste, em sistemas vítreos metafosfatos em que o potencial iônico dos íons é similar, o EIM não ocorre. Este é o caso dos sistemas Li-Sr e Li-Ba, onde a resposta da condutividade CC é aditiva, ou seja, linear com a adição de Li₂O ao metafosfato de alcalino terroso. (28)

Neste trabalho, para desenvolver uma melhor compreensão do EIM e da validade dos modelos empregados, perturbou-se o sistema Cs-Li metafosfato vítreo através da adição de uma terceira espécie iônica, o Sr²⁺, que possui baixa mobilidade e potencial iônico similar ao de Li⁺ (Tabela 1.1). A consideração do uso de Sr, deve-se também pelo interesse existente na aplicação deste elemento em biovidros e fosfatos de uso clínico, para controle de dissolução do vidro ou da liberação controlada de cátions. (29–33) Deste modo, espera-se analisar o comportamento do EIM no sistema Cs-Li-Sr metafosfato em relação aos dos sistemas modelo binários, Li-Cs e Li-Sr, explorando a possibilidade de controlar a modulação do EIM na condutividade CC. Pretende-se ainda, verificar se as hipóteses estruturais consideradas nos modelos DSM e RIDM, são válidas no sistema ternário.

O sistema vítreo ternário $Cs_{0,5-x-y}Li_xSr_y(PO_3)_{0,5}$ com valores das frações molares $0 \leq x \leq 0,375$ e $0 \leq y \leq 0,4$, foi analisado a partir de técnicas de RMN em núcleos de ⁷Li, ¹³³Cs e ³¹P. Com a medição do desvio químico isotrópico médio ($\langle \delta_{ISO} \rangle$) e da largura de linha à meia altura (FWHM) em função da razão de substituição iônica ou da densidade iônica, podendo-se analisar propriedades de tipo estrutural (mudança qualitativa na organização da rede, da ordem local ou da mistura dos íons móveis) que são subjacentes a ambos os modelos. O comportamento dinâmico dos íons Li⁺ e sua possível correlação com a condutividade CC foram estudados com técnicas de RMN de ⁷Li partir a medição da energia de ativação, através da variação da FWHM do espectro de RMN em função da temperatura. A condutividade CC, por sua vez, foi medida a partir da espectroscopia de impedância, com o intuito de verificar diretamente o efeito da adição de Sr sobre o EIM.

Tabela 1.1 - Raios de alguns íons monovalentes e bivalentes em coordenação VI. (* coordenação IV)

| Íon monovalente | Raio iônico (Å) | Potencial iônico (Å ⁻¹) | Íon bivalente | Raio iônico (Å) | Potencial iônico (Å ⁻¹) |
|-----------------|-----------------|-------------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------------|
| Li ⁺ | 0,59* / 0,74 | 1,69* / 1,35 | Be ²⁺ | 0,34 | 5,88 |
| Na ⁺ | 1,02 | 0,98 | Mg ²⁺ | 0,72 | 2,78 |
| K ⁺ | 1,38 | 0,72 | Ca ²⁺ | 1,00 | 2,00 |
| Rb ⁺ | 1,49 | 0,67 | Sr ²⁺ | 1,16 | 1,72 |
| Cs ⁺ | 1,70 | 0,59 | Ba ²⁺ | 1,36 | 1,47 |
| Ag ⁺ | 1,15 | 0,87 | | | |

Fonte: Adaptada de SHANNON. (34)

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Vidros: Visão geral

De acordo com a definição mais recente dada por ZANOTTO e MAURO (35):

“o vidro é um estado da matéria fora de equilíbrio, não cristalino e que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (SCL), e eles espontaneamente relaxam em direção ao estado do SCL. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar”.

Do ponto de vista macroscópico, a aparência dos vidros é essencialmente igual a de um sólido. Materiais vítreos apresentam, assim como cristais, propriedades físicas como densidade, resistividade elétrica, dureza, calor específico, entre outras, bem definidas para um intervalo fixo de temperatura e pressão. Contudo, ao contrário dos materiais cristalinos, os vidros não apresentam um ponto de fusão único e são desordenados em longas escalas; nesse aspecto se assemelham aos líquidos. O caráter não-cristalino é evidenciado, por exemplo, a partir de experimentos de difração de raios X, que revelam que a estrutura vítrea não exhibe ordem de longo alcance. (36)

Para se entender como ocorre a transição de um sistema líquido a um sistema vítreo, utiliza-se o diagrama V-T, apresentado na Figura 2.1. Considere uma pequena quantidade de material fundido em alta temperatura passando por um processo de resfriamento. Se a taxa de resfriamento for lenta o volume do sistema passa pela temperatura T_m (temperatura de fusão de um cristal), sofre uma variação abrupta e uma pequena quantidade de cristais entrará em equilíbrio termodinâmico com o líquido. A cristalização ocorre caso haja um número suficientemente grande de núcleos presentes no material, e se a taxa de crescimento de cristal for suficientemente alta, levando o sistema ao estado de mínima energia (estado cristalino). Contudo se a taxa de resfriamento for alta, o material líquido passará pela região metaestável SCL, e conseqüentemente, pela região de transição vítrea caracterizada pela temperatura T_g , como mostrado na Figura 2.1. Para chegar ao estado vítreo, ao longo do processo de resfriamento, não se observa descontinuidade no diagrama V-T. A partir da temperatura de transição vítrea (T_g), o líquido super-resfriado é instantaneamente solidificado, se tornando um sólido com estrutura desordenada. Abaixo da T_g , não se considera a possibilidade de rearranjos atômicos em condições termodinâmicas normais. Em geral, vidros com a mesma composição química podem apresentar propriedades distintas, quando preparados por diferentes taxas de resfriamento a partir do material fundido. O resfriamento a taxas mais

rápidas estabiliza a estrutura em valores mais elevados de T_g , enquanto em taxas mais lentas o vidro terá um valor inferior de T_g . (37)

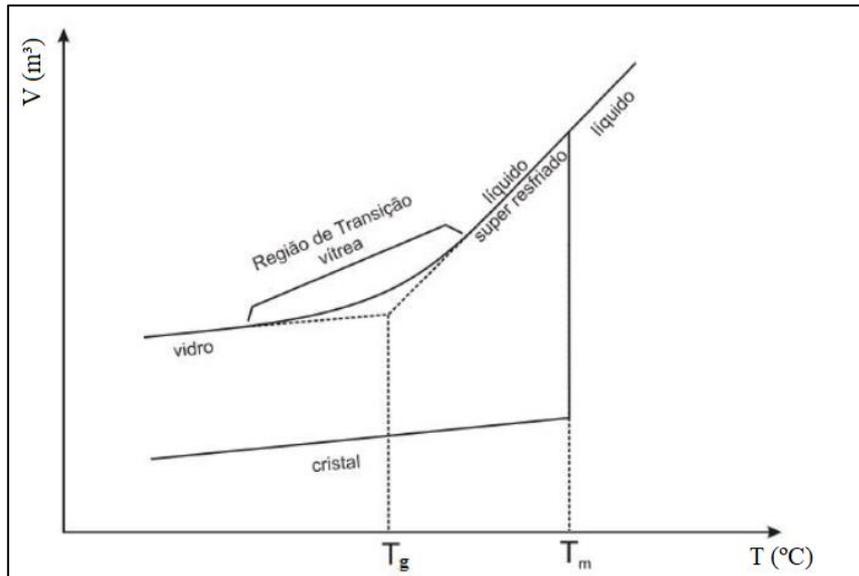


Figura 2.1 - Diagrama V-T para um líquido em resfriando.

Fonte: Adaptada de SHELBY. (38)

2.1.1 Vidros fosfatos

É conveniente classificar os vários componentes de um vidro como formadores de rede vítrea (FRV) ou modificadores de rede vítrea (MRV). Para formar um vidro estável, os FRV são tipicamente as espécies predominantes, uma vez que formam o esqueleto da rede vítrea e fornecem a conectividade necessária para construir uma grande rede desordenada. Os FRV criam uma unidade estrutural localmente rígida (um poliedro rígido centrado em cátions) com conectividade fornecida pelos átomos de oxigênio ligante (BO) nos vértices do poliedro. Os MRV são componentes do sistema que alteram as características de ligação da estrutura do vidro. Nos vidros de óxido, os modificadores usuais são óxidos alcalinos (por exemplo, Li_2O , Na_2O e K_2O) e óxidos alcalino-terrosos (por exemplo, MgO , CaO , SrO e BaO). Os MRV modificam a rede vítrea, convertendo oxigênios do tipo BO para oxigênios não ligantes (NBO), reduzindo a conectividade da rede. Embora nem sempre seja verdade, uma diferença importante entre FRV e MRV é a força da ligação individual na unidade de óxido. Como os FRV formam poliedros rígidos, a ligação FRV-O é muito mais forte e com maior grau covalente do que a ligação MRV-O.

Em vidros fosfatos, as unidades formadoras da rede vítrea são tetraedros de PO_4 , como mostrado na Figura 2.2a. A hibridização sp^3 dos orbitais mais externos do átomo de P dá

origem a uma ligação σ entre os átomos P e O numa unidade tetraédrica PO_4 . O átomo de fósforo realiza uma ligação dupla com um dos átomos de oxigênio vizinhos. O quinto elétron de P é promovido para um orbital 3d, ligando-se aos elétrons 2p de O, resultando assim numa forte ligação $d\pi - p\pi$ entre P e O. Dessa maneira, a estrutura do P_2O_5 vítreo puro é uma rede onde cada tetraedro PO_4 conecta-se a outros três tetraedros. A ligação entre os tetraedros ocorre pelo compartilhamento de três átomos de oxigênio do tipo BO. (39–43) O caráter π associado com a ligação dupla $\text{P}=\text{O}$ é energeticamente desbalanceado, existindo assim uma forte tendência de quebra do elo da rede. A incorporação de óxidos de cátions, que atuam como modificadores de rede, traz mais átomos O, que vão se ligar covalentemente com P. Esta incorporação leva a depolimerização da rede de fosfatos e ao aumento no número de O do tipo NBO), o que aumenta a estabilidade da rede. (40)

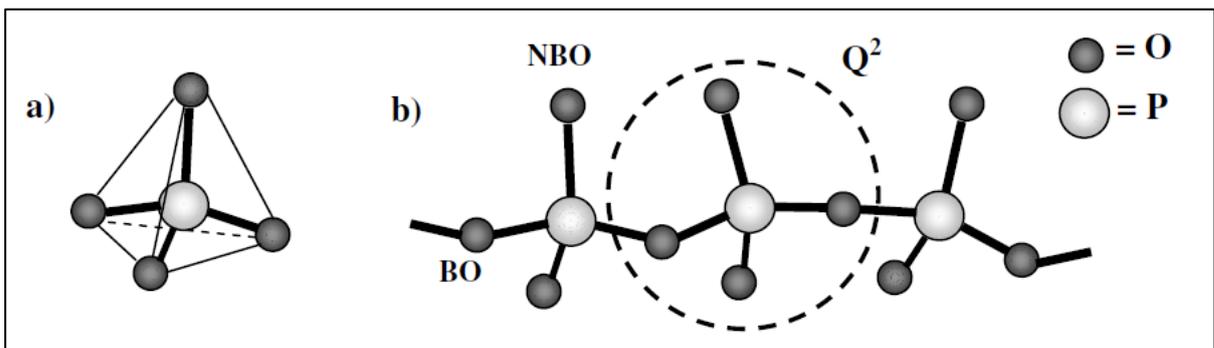


Figura 2.2 - a) Unidade de tetraedro PO_4 e b) cadeia de fosfatos com tetraedros do tipo Q^2 .
Fonte: Adaptada de SHELBY. (38)

Os fosfatos são classificados utilizando-se o grau de condensação, sendo identificados com a notação Q^n , onde “n” representa o número de BO por tetraedro, como é apresentado esquematicamente na Figura 2.3. As redes de vidros fosfatos podem ser classificadas pela razão entre átomos de fósforo e oxigênio ($[\text{O}]/[\text{P}]$), o que determina o tipo de espécies Q^n mais abundantes na rede vítrea. A conectividade entre os tetraedros PO_4 pode variar entre: rede de ultrafosfato (com $2,5 \leq [\text{O}]/[\text{P}] < 3$) com unidades PO_4 do tipo Q^3 , rede de metafosfatos (com $[\text{O}]/[\text{P}] = 3$) com unidades do tipo Q^2 , rede de pirofosfato (com $[\text{O}]/[\text{P}] = 3,5$) com unidades do tipo Q^1 e rede de ortofosfato (com $[\text{O}]/[\text{P}] > 3,5$) com unidades do tipo Q^0 . (39–40,42–43) Para o caso de metafosfatos, é observado a presença de outros graus de condensação além de Q^2 , o que se deve ao fenômeno de desproporção. (44) A reação química de equilíbrio real $2\text{Q}^2 \rightleftharpoons \text{Q}^1 + \text{Q}^3$ que ocorre enquanto a amostra se encontra em estado líquido gera populações destes três grupos, dependentes da temperatura do líquido. No

momento em que a amostra é resfriada rapidamente, esta reação de equilíbrio cessa e “congela” as populações dos grupos, dando origem a desproporção química.

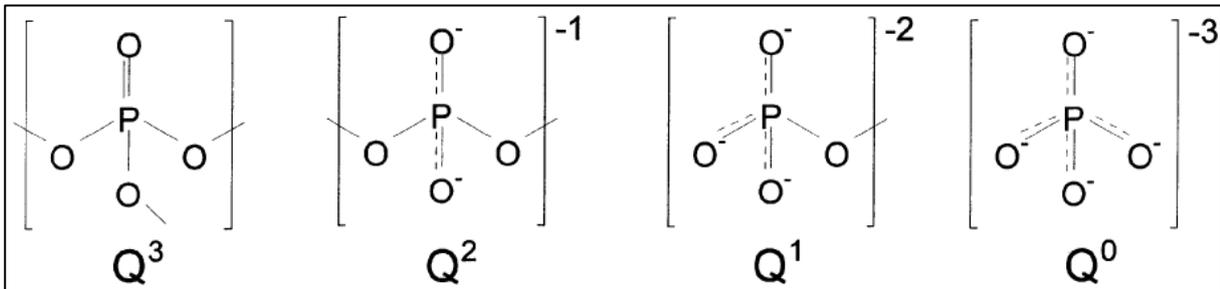


Figura 2.3 - Tetraedros PO_4 com diferentes graus de condensação Q^n .

Fonte: Adaptada de BROW. (39)

Como mencionado anteriormente, a estrutura dos vidros metafosfatos baseia-se em tetraedros Q^2 , formando cadeias longas ou anéis. As cadeias de fosfato são conectadas através de ligações entre NBO e os cátions modificadores de rede. (39,43) Se o potencial iônico do modificador é alto, em certas condições, a ligação modificador-NBO deixa de ser iônica e passa a ter um grau de covalência mais alto. O resultado é uma rede de metafosfato mais rígida, com um concomitante aumento da T_g . (39) As propriedades dos vidros metafosfatos dependem fortemente das ligações entre íon modificador e as cadeias de fosfatos. (39)

2.2 Efeito de íons mistos

Para sistemas vítreos de óxidos binários (com dois íons modificadores), observa-se que propriedades físicas ligadas ao transporte iônico apresentam fortes desvios da aditividade, em função da substituição iônica. Este efeito é denominado Efeito de Íons Mistos (EIM). Em propriedades como a condutividade CC e a perda dielétrica, pode-se observar reduções de duas a oito ordens de grandeza na magnitude destas propriedades com relação à substituição destes íons. (23) Na Figura 2.4(a e b) apresenta-se o comportamento da condutividade CC e entalpia de ativação no sistema vítreo $(\text{Na,Cs})_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$. (20,45) Nota-se que a não linearidade está ligada à diminuição exponencial dos coeficientes de difusão dos íons, como apresentado na Figura 2.4c. Outras propriedades também sofrem desvios da aditividade, com a substituição iônica, como volume molar, densidade, módulo elástico e T_g . De um ponto de vista de aplicações tecnológicas, o EIM pode ser problemático, no caso de eletrólitos ou sensores (que dependem de alta condutividade iônica), ou benéfico, no caso de aplicações que requeiram maior estabilidade e resistência química (pois o transporte iônico é dificultado).

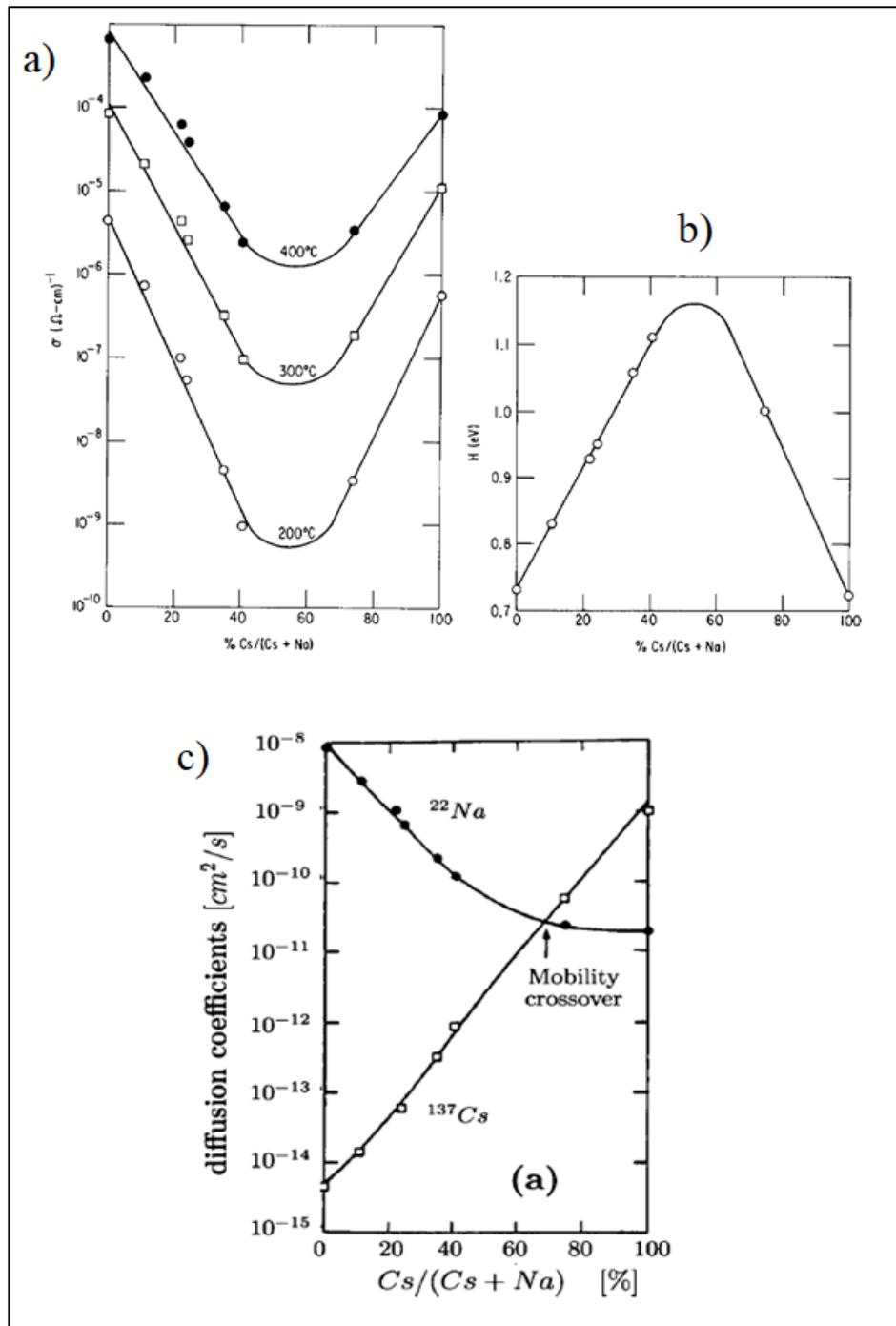


Figura 2.4 - a) Condutividade CC, b) entalpia de ativação e c) coeficientes de difusão para o sistema $(\text{Na,Cs})_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$.

Fonte: BUNDE (20); JAIN. (45)

Uma explicação geral para o EIM tem sido buscada constantemente e muitos autores propuseram teorias com este intuito, porém, o EIM é perceptível em inúmeras propriedades e dessa forma o sucesso de uma teoria depende de sua capacidade de descrever todos fatos

observados experimentalmente. Neste trabalho serão considerados dois modelos mais recentes que tentam explicar o EIM.

BUNDE *et al.* (19–20) propuseram o “Dynamic Structure Model” (DSM), um modelo microscópico da difusão dos íons em sistemas de álcalis mistos, sendo baseado na incompatibilidade entre os ambientes de cátions diferentes. Pode-se distinguir entre dois tipos de cátions, A e B, e dois tipos de vacâncias A e B. O sítio A é um local vago que foi recentemente ocupado por um íon A e o sítio B é um local vago que foi recentemente ocupado por um íon B, estes dois sítios mantêm a sua identidade por um determinado intervalo de tempo (efeito de memória). Se um sítio A ou B está vazio por espaços de tempo maiores que o intervalo de tempo determinado estes sítios relaxam a algum tipo de sítio intersticial, que nem é ajustado para um íon A nem B. Esta diferença leva naturalmente a efeitos de memória, que estão envolvidos com rearranjos limitados das ligações dentro da rede vítrea, e o surgimento de variações nos caminhos dos íons A e B. Em concentrações intermediárias da mistura dos álcalis, ambas as vias não percolam através do sistema, levando ao mínimo observado na condutividade CC e o comportamento anômalo dos coeficientes de difusão.

SWENSON *et al.* (21) propuseram o “Random Ion Distribution Model” (RIDM), um modelo construído diretamente de dados estruturais obtidos experimentalmente, onde o EIM é uma consequência natural das particularidades da estrutura do vidro. Neste modelo os íons alcalinos de sistemas mistos se distribuem aleatoriamente, além de possuírem sítios adaptados para a ocupação de cada espécie iônica (com respeito às distâncias entre as ligações e o número de coordenação), mesmas considerações do DSM. No entanto, o RIDM não considera possível que haja uma relaxação dos sítios de A e B, considerando-os estáticos e adaptados à correspondente espécie iônica (em termos de volume e carga efetiva), ao longo do tempo. Dessa maneira, o EIM é devido a uma grande diferença entre o potencial local de um íon A e o potencial induzido de um íon B, que resulta em uma grande diferença de energia dos saltos iônicos para diferentes sítios alcalinos, resultando em um bloqueio dos caminhos de difusão.

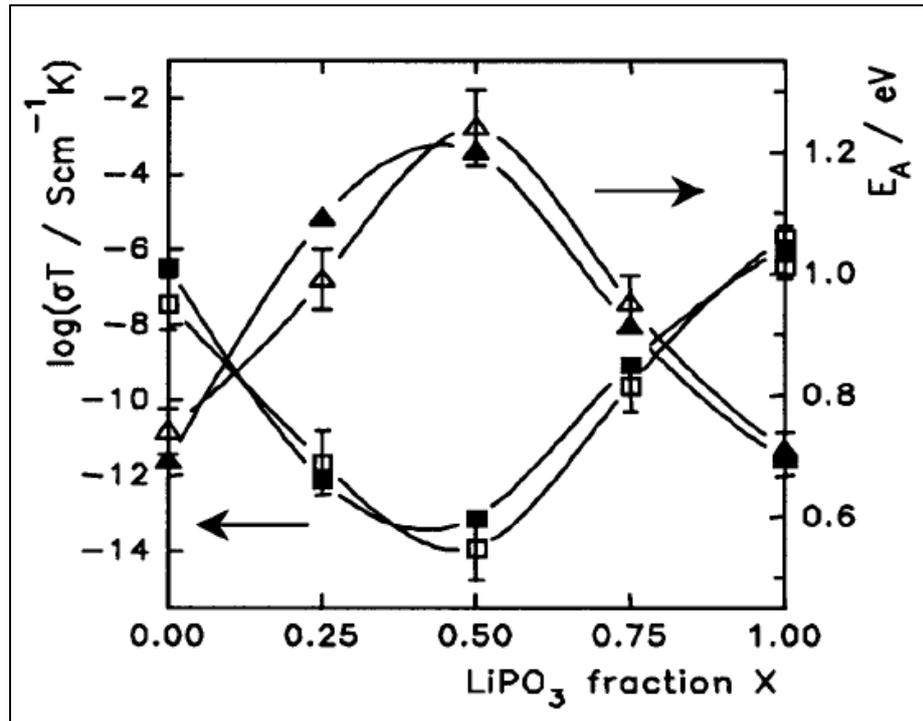


Figura 2.5 - Energia de ativação E_a (triângulos) e condutividade CC (quadrados) para o sistema $Rb_x Li_{(1-x)}PO_3$ vítreo a 300 K. Pontos vazados representam dados experimentais, e os pontos preenchidos, valores calculados.

Fonte: SWENSON. (22)

Um grande sucesso do RIDM é que, como mostrado na Figura 2.5, o modelo é capaz de calcular valores de condutividade CC e energia de ativação que reproduzem os resultados experimentais. (22) Para o caso do sistema $Rb_x Li_{(1-x)}PO_3$, apresentado na Figura 2.5, que exibe um forte EIM na condutividade CC (23), os resultados de simulações de estrutura, pelo método de Monte Carlo reverso para reproduzir os dados de difração de nêutrons, revelaram que a distribuição de cátions é aleatória, mas limitada espacialmente ao longo de regiões de baixa dimensionalidade, que definem os caminhos de difusão para cada espécie. (46) A topologia dos caminhos referentes a cada tipo de cátions é muito diferente, não existem regiões em comum, assim a diferença estrutural entre os dois sítios impede o salto de íons entre eles, provocando um efeito de bloqueio sobre a difusão de íons. Por outro lado, no sistema $Na_x Ag_{(1-x)}PO_3$, que apresenta um fraco EIM (47), os caminhos para ambos os íons são topologicamente semelhantes e se sobrepõem, de maneira a nenhum bloqueio substancial ocorrer. (24)

O estudo dos sistemas metafosfatos de álcalis mistos, utilizando técnicas de RMN de alta resolução, realizado nesta dissertação, tem por objetivo verificar se, no sistema perturbado Li-Cs-Sr metafosfatos, há ocorrência do EIM dadas as diferenças de tamanho, carga e mobilidade (Tabela 1.1), entre os íons modificadores. Além disso, deve-se verificar o

comportamento da estrutura local, com a substituição iônica e analisar a consistência deste comportamento com a mistura uniforme das espécies, hipótese base do RIDM.

2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O fenômeno de RMN ocorre devido ao acoplamento entre o momento magnético do núcleo observado e o campo magnético externo aplicado. Este acoplamento somente ocorre em núcleos que possuam momento angular de spin diferente de zero. A quantização do momento de spin I_z determina um conjunto discreto de níveis de energia magnéticos, o que determina a natureza ressonante da interação dos spins com a radiação eletromagnética. Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos sobre RMN em estado sólido, assim como as técnicas experimentais de RMN utilizadas para a caracterização do ambiente magnético e elétrico ao redor dos núcleos atômicos estudados.

2.3.1 Fundamentos Básicos

Para descrever o acoplamento magnético entre os spins nucleares, parte-se do momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ do núcleo atômico, que pode ser definido em função do momento angular de spin \boldsymbol{J} através da relação

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{J}, \quad (2.1)$$

onde γ à constante giromagnética. (48) Como é possível definir operadores que possuam a mesma álgebra do momento angular, pode-se estabelecer a relação

$$\boldsymbol{J} = \hbar \boldsymbol{I}, \quad (2.2)$$

onde \boldsymbol{I} define um operador adimensional, o momento de spin (48).

Ao inserir-se um núcleo de momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ em um campo magnético \boldsymbol{B} , estabelece-se a interação dipolar magnética descrita pela hamiltoniana do sistema:

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}. \quad (2.3)$$

Se o campo magnético \boldsymbol{B} for definido como $\boldsymbol{B}(z) = B_0 \boldsymbol{z}$, em um determinado sistema de coordenadas, reduz-se a hamiltoniana do sistema a

$$\hat{H} = -\gamma \hbar B_0 I_z, \quad (2.4)$$

a hamiltoniana de interação Zeeman. As energias dos auto-estados desta hamiltoniana são obtidas através dos autovalores do operador de spin I_z como

$$E = -\gamma \hbar B_0 m \quad m = I, I - 1, \dots, -I, \quad (2.5)$$

Sendo $I(I + 1)$ os autovalores do operador I^2 e são mostradas na Figura 2.6. (48)

No caso mais simples, de um núcleo com spin $I = 1/2$, como os núcleos de ^{31}P , obtém-se $m = \pm 1/2$ e, portanto, dois níveis de energia. Estes níveis terão diferença energética de

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0. \quad (2.6)$$

Segundo a relação de Planck, pode-se excitar transições energéticas através da utilização de ondas eletromagnéticas com frequência

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad (2.7)$$

a frequência de Larmor do núcleo. Para campos magnéticos altos, de laboratório, na faixa de unidades de Tesla, resulta uma frequência de excitação na faixa de rádio frequência (rf).

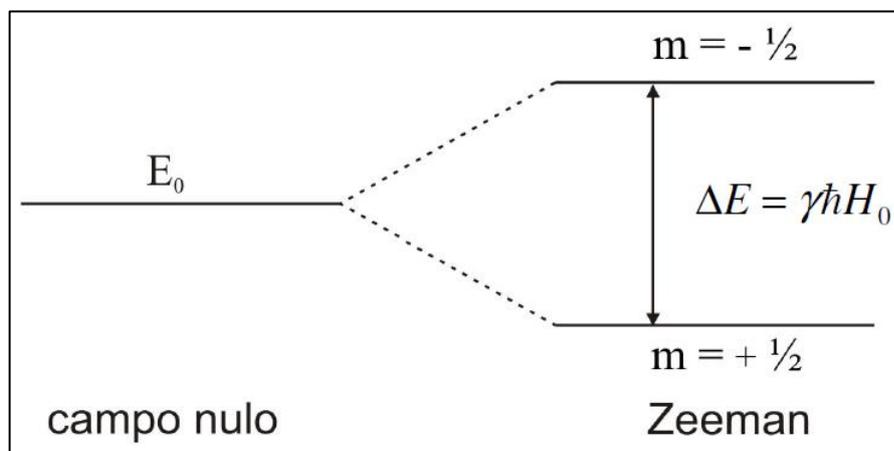


Figura 2.6 - Desdobramento Zeeman dos níveis de energia de um spin com $I = 1/2$, em um campo magnético externo \mathbf{B} .

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Para um sistema de muitos spins, a soma vetorial entre os momentos magnéticos resulta no observável macroscópico, magnetização total do sistema, \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \sum_n \boldsymbol{\mu}_n. \quad (2.8)$$

Considerando-se o caso de um sistema macroscópico de spins de mesmo valor, $I = 1/2$, em equilíbrio térmico à temperatura T e sob a ação de um campo magnético $\mathbf{B}(z) = B_0 \mathbf{z}$, encontrar-se-á os spins em dois níveis de energia: N_+ spins de $m = 1/2$ e energia E_+ , e N_- spins de $m = -1/2$ e energia E_- . Considerando os spins como não interagentes, pode-se aplicar a estatística de Boltzmann ao sistema, de modo a obter a razão entre as populações em cada estado de energia (48)

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (2.9)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

Como o expoente da exponencial da equação 2.9 é sempre negativo, decorre que a razão de populações será sempre um valor menor que 1. Deste modo, para este modelo simplificado, sempre haverá um excesso de spins ocupando o nível E_+ , dando origem a uma magnetização de equilíbrio \mathbf{M}_0 na direção positiva do eixo z .

2.3.2 Evolução temporal da magnetização

Para compreender como ocorre a evolução temporal da magnetização, pode-se utilizar uma abordagem semiclássica, a partir do uso de vetores, ao invés do cálculo dos valores médios esperados com o uso de mecânica quântica. (50) Considerando-se um sistema de muitos spins não interagentes na presença de um campo \mathbf{B} , todos com o mesmo valor de γ , pode-se relacionar o momento angular total do sistema \mathbf{J}_T com a magnetização total \mathbf{M} , da forma:

$$\mathbf{M} = \sum_n \boldsymbol{\mu}_n = \gamma \mathbf{J}_T. \quad (2.10)$$

Para se obter a equação clássica de evolução de \mathbf{M} , em presença de um campo \mathbf{B} , é descrito o torque aplicado à magnetização nuclear macroscópica. Calcula-se a variação do momento \mathbf{J}_T , que resulta na evolução da magnetização \mathbf{M} :

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = \mathbf{M} \times (\gamma \mathbf{B}). \quad (2.11)$$

A equação acima pode ser reescrita em um sistema de coordenadas rotante (SR), de velocidade angular $\boldsymbol{\Omega}$, na mesma direção de \mathbf{B} , da seguinte forma: (48)

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = \mathbf{M} \times (\gamma \mathbf{B} + \boldsymbol{\Omega}). \quad (2.12)$$

As equações 2.11 e 2.12 podem se tornar equivalentes ao definir-se um campo magnético efetivo \mathbf{B}_e como:

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{B} + (\boldsymbol{\Omega}/\gamma). \quad (2.13)$$

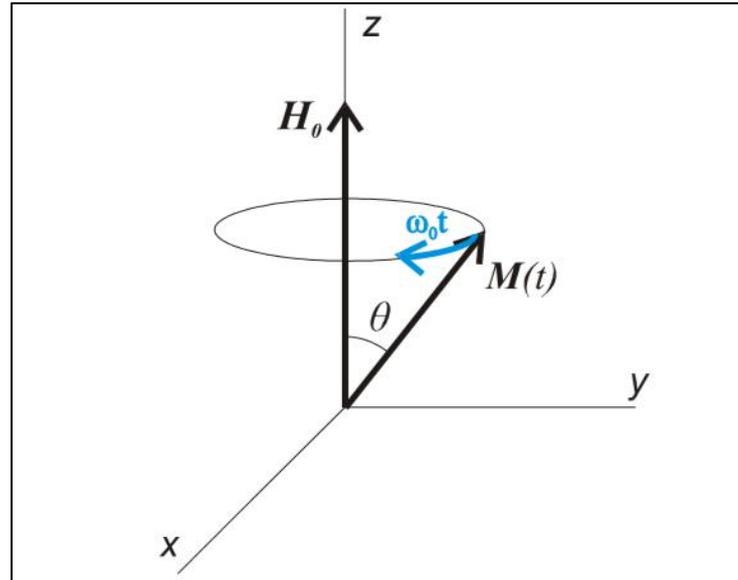


Figura 2.7 - Movimento de precessão da magnetização \mathbf{M} ao redor do campo estático \mathbf{B} .
Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Definindo-se a velocidade angular $\boldsymbol{\Omega}$ como $-\gamma\mathbf{B}(z) = -\gamma B_0\mathbf{z}$, obtém-se um sistema de coordenadas SR no qual o torque magnético é nulo e a magnetização \mathbf{M} mantém-se constante. Enquanto isso, no sistema laboratorial, a magnetização \mathbf{M} precessionará em torno do campo \mathbf{B}_0 , com um ângulo θ fixo (Figura 2.7) e com frequência angular $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma B_0\mathbf{z}$, a frequência de Larmor.

2.3.3 Aplicação de campos oscilantes de rf

Para excitar o sistema de spins e detectar o fenômeno da ressonância é necessário variar a energia do sistema através da aplicação de campos de radiofrequência, retirando o sistema de equilíbrio, para posteriormente observar o retorno ao equilíbrio. O campo oscilante \mathbf{B}_1 pode ser descrito em um sistema SR no qual seja estático, eliminando a dependência temporal do campo aplicado. Aplica-se o campo \mathbf{B}_1 na direção perpendicular à magnetização de equilíbrio, que nas coordenadas do laboratório é dado por:

$$\mathbf{B}_x(t) = B_{x0}\cos(\omega_z t)\mathbf{x}. \quad (2.14)$$

Pode-se decompor este campo oscilante em duas componentes rotacionais, de sentidos opostos, no plano xy, descritas por

$$\mathbf{B}_R(t) = B_1[\mathbf{x}\cos(\omega_z t) + \mathbf{y}\sin(\omega_z t)], \quad (2.15a)$$

$$\mathbf{B}_L(t) = B_1[\mathbf{x}\cos(\omega_z t) - \mathbf{y}\sin(\omega_z t)], \quad (2.15b)$$

onde ω_z , define a frequência de oscilação dessas componentes.

Considerando que o módulo de ω_z coincida com a frequência de Larmor (ω), podem-se definir dois tipos de SR, um que esteja em fase com \mathbf{B}_R e outro que esteja em fase com \mathbf{B}_L . Assim, os SR terão frequência $\Omega = \omega_z = \pm \omega$, onde o valor positivo corresponde a \mathbf{B}_R e negativo a \mathbf{B}_L . Deste modo, a evolução temporal de \mathbf{M} é da forma:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}_e, \quad (2.16)$$

onde o campo efetivo é dado por $\mathbf{B}_e = \mathbf{z} \left(B_0 \pm \frac{\omega}{\gamma} \right) + B_1 \mathbf{x}$. Neste sistema de coordenadas a magnetização precessiona em torno de \mathbf{B}_e . (48)

Ao considerar-se $\boldsymbol{\omega} = \gamma \mathbf{B}_0$ e $\omega_z = \omega$, na condição de que $B_0 \gg B_1$, observa-se que o campo efetivo formará um pequeno ângulo com o campo externo \mathbf{B}_0 e que a precessão da magnetização não se distanciará significativamente do equilíbrio. Assim, componente \mathbf{B}_R não terá efeito significativo sobre a evolução da magnetização. Quanto à componente \mathbf{B}_L , com $\omega_z = -\omega$, observa-se um campo efetivo $\mathbf{B}_e = B_1 \mathbf{x}$, que gera a equação de evolução:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M} = (\mathbf{M} \times \mathbf{x})B_1. \quad (2.17)$$

A partir da equação 2.17 observa-se (Figura 2.8) a precessão da magnetização em torno do eixo x do SR, confinada ao plano zy e formando um ângulo de $\theta(t)$ com o eixo z, dado por:

$$\theta(t) = \gamma B_1 t = \omega_1 B_1. \quad (2.18)$$

Se este campo oscilante tiver um tempo de ação finito, será chamado de pulso de rf, cuja duração τ_{rf} é controlada de forma a girar a magnetização em um ângulo desejado θ_{rf} , o ângulo de “flip”.

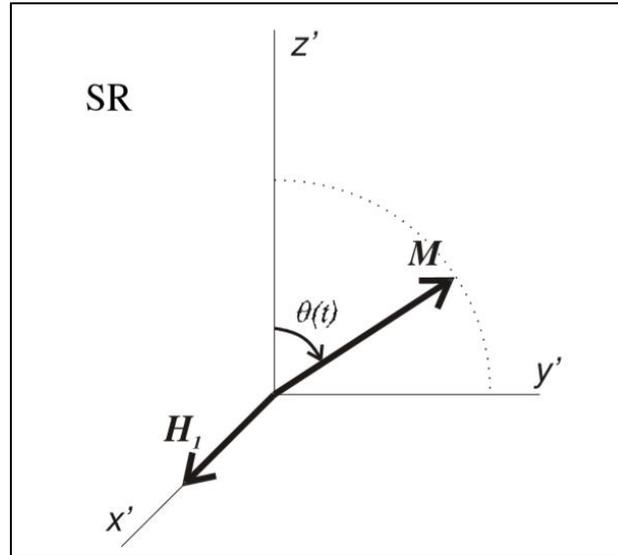


Figura 2.8 - Movimento de precessão da magnetização M ao redor de um campo estático B_1 , no sistema de coordenadas rotantes.

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

2.3.4 Relaxação da magnetização

Após a aplicação de um pulso de rf, o sistema tende a retomar para o estado de equilíbrio. Os tempos que governam a evolução da magnetização, no retorno ao equilíbrio, são chamados tempos de relaxação. Os processos de relaxação podem ser identificados por dois processos fisicamente diferentes.

Relaxação transversal (T_2): conhecida como relaxação spin-spin, é o tempo que a componente de magnetização no plano xy necessita para se anular. Ocorre devido às defasagens irreversíveis entre as frequências de precessão individuais de cada spin, originadas na presença de campos magnéticos locais flutuantes que se somam ao campo externo B_0 . Este processo de relaxação não altera a energia do sistema de spins.

Relaxação longitudinal (T_1): conhecida como relaxação spin-rede, é o tempo que a magnetização, na direção z, necessita para se recuperar, até atingir o valor de equilíbrio M_0 . Ocorre devido a trocas de energia dos spins com a rede, fazendo com que as populações nos estados de spin up e down voltem a condição de equilíbrio térmico. Neste processo de relaxação a energia do sistema de spin diminui.

As equações de Bloch, são equações fenomenológicas que descrevem, de maneira aproximada, o comportamento da magnetização em sistemas de spins fortemente acoplados pela interação dipolar homonuclear. (48)

$$\frac{d}{dt}M_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.19)$$

$$\frac{d}{dt}M_x = \gamma M_y B_0 - \frac{M_x}{T_2}, \quad (2.20)$$

$$\frac{d}{dt}M_y = -\gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2}. \quad (2.21)$$

A evolução temporal de cada componente da magnetização, constituem um sistema simples de equações diferenciais de primeira ordem. Estas equações diferenciais ordinárias levam em conta o torque sobre a magnetização e por parcelas negativas que decrescem a evolução exponencial dos processos de relaxação. Mesmo sendo limitadas, as equações de Bloch permitem obter uma visão qualitativa de um experimento de RMN pulsada.

2.3.5 Observação do sinal de RMN

A partir de um magneto de campo \mathbf{B}_0 uniforme na direção \mathbf{z} e homogêneo sobre a região da amostra, e de uma bobina perpendicular a este campo utilizada para gerar o pulso de rf, excita-se o sistema de spins, de acordo com técnica descrita na seção 2.3.3. Em seguida, a mesma bobina é utilizada como antena receptora do sinal de resposta do sistema de spins. Após a aplicação do pulso de rf, a magnetização é tirada de seu equilíbrio térmico e inicia um movimento de precessão, descrito pelas relações 2.19–2.21. A componente M_x da magnetização oscila na direção da bobina, e pela lei de Faraday, induz na bobina uma tensão oscilatória de mesma frequência da precessão da magnetização, decaindo com o tempo de relaxação transversal T_2 . Esta tensão induzida na bobina é denominada de “free induction decay” (FID) cujo comportamento, em um sistema de spins sob a ação apenas da interação Zeeman é dado por:

$$V(t) = V_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t + \varphi). \quad (2.22)$$

Em sistemas sólidos, cada núcleo interage com campos locais distintos de modo que o FID se torna uma superposição de várias funções descritas pela equação 2.22, cada qual com uma frequência e amplitude V_0 característica. A separação entre estas diferentes frequências superpostas é feita através da utilização da transformada de Fourier, que descreve as funções no espaço de frequência.

2.3.6 Interações de spin nucleares

Embora a interação Zeemann, entre os spins nucleares e o campo externo aplicado seja a interação nuclear dominante, outras interações também agem sobre estes spins, de forma a perturbar os auto-estados de spin da hamiltoniana Zeemann, afetando o sinal de RMN e a forma de linha espectral. As três interações que serão descritas nesta seção, utilizando um tratamento quântico, são a interação de blindagem oriunda da nuvem eletrônica ao redor do núcleo, a interação dipolar magnética entre momentos magnéticos nucleares e interação quadrupolar elétrica entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e o gradiente de campo elétrico local. Através de técnicas de RMN apresentadas na seção 3.6, é possível utilizar estas interações para estudar a vizinhança química do núcleo analisado.

2.3.6.1 Interação dipolar

Os spins nucleares de dois núcleos originam momentos magnéticos que podem interagir pelo acoplamento dipolar magnético. A hamiltoniana desta interação é dada por (48)

$$\hat{H}_D = -\gamma_1\gamma_2\hbar^2 \left(\frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right), \quad (2.23)$$

onde γ_1 e γ_2 são as constantes giromagnéticas dos núcleos 1 e 2, e \mathbf{I}_1 e \mathbf{I}_2 são os operadores de spin e $r = (r_2 - r_1)$ é a distância internuclear.

Como o efeito Zeeman é dominante sobre o sistema, a interação dipolar pode ser estudada a partir da teoria de perturbações de primeira ordem. Assim, considerando apenas a parte secular da hamiltoniana dipolar (parte que comuta com a hamiltoniana Zeeman), fazendo a separação do sistema em interações homonucleares (spins de mesma espécie) e heteronucleares (spins de espécies diferentes), e utilizando uma descrição em coordenadas esféricas, temos (48):

$$\hat{H}_D^{hom} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma_I^2 \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \alpha - 1) [3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2] = -\omega_{II} [3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2] \quad (2.24)$$

$$\hat{H}_D^{het} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \alpha - 1) I_z S_z = -\omega_{IS} I_z S_z, \quad (2.25)$$

onde ω_{II} e ω_{IS} são as constantes de acoplamento dipolar, α é o ângulo relativo entre os spins e \mathbf{S} denota o operador de spin de uma espécie diferente à \mathbf{I} .

Como mostrado na Figura 2.9, para um par de spins $\frac{1}{2}$, há um deslocamento nos níveis e o espectro de frequências apresentará duas linhas nas posições $\omega_0 + \Delta$ e $\omega_0 - \Delta$ onde

$\Delta = 3\omega_{IS}$ para a interação heteronuclear e $\Delta = 2\omega_{II}$ para a interação homonuclear, correspondentes às novas diferenças de energia. (51) Assim, aplicando a teoria de perturbações, a hamiltoniana dipolar provocará uma correção e desdobramento dos níveis de energia Zeeman.

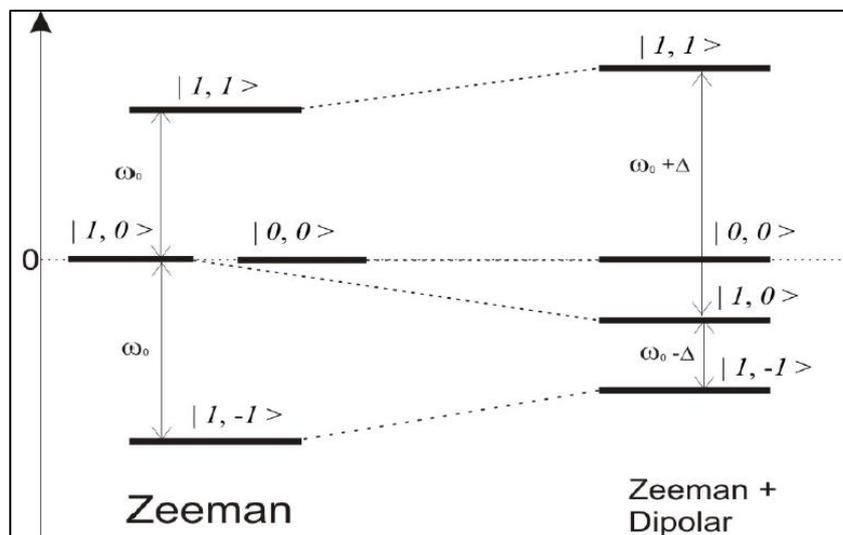


Figura 2.9 - Efeito das interações Zeeman e Zeeman mais dipolar homonuclear nos níveis de energia de um sistema de dois spins $\frac{1}{2}$.

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Na Figura 2.10a, pode-se observar que em um sistema policristalino, onde α pode assumir qualquer valor no intervalo 0 a π , a variedade de orientações de cada cristal provoca um alargamento inhomogêneo, e assim o espectro resultante é chamado de *padrão de pó*. Já na Figura 2.10b, num sistema vítreo, devido a variações no valor de r , a constante de interação dipolar assumirá diversos valores, e o resultado será uma superposição de padrões de pó, gerando um espectro alargado (relacionado a FWHM).

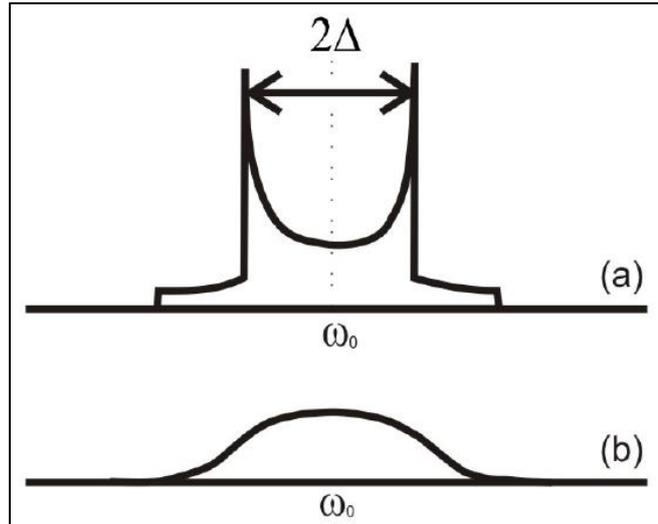


Figura 2.10 - Padrão de pó: (a) para um sistema policristalino com vários pares de spin e (b) para um sistema de spins vítreo, com múltiplos spins acoplados.

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Nestes sistemas não cristalinos, com uma distribuição nos valores de acoplamentos de spins, não é possível obter os valores das constantes de acoplamento dipolar diretamente do espectro. Assim, para quantificar a interação dipolar, VAN VLECK (52) desenvolveu uma técnica denominada método dos momentos, no qual analisa a distribuição de frequências ponderada pela forma de linha espectral $f(\omega)$. O n -ésimo momento da função $f(\omega)$ é dado por (48,53)

$$M_n = \langle \Delta\omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty (\omega - \langle \omega \rangle)^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega}. \quad (2.26)$$

Para o caso do primeiro momento, onde $n = 1$ na equação 2.26, M_1 é simplesmente a frequência central ω_0 , sem nenhuma informação acerca da interação dipolar. Para o caso do segundo momento, onde $n = 2$ a equação 2.26 resulta em um valor que é da ordem do quadrado da largura FWHM. Através de dados empíricos é constatado que para o acoplamento dipolar, a contribuição dos momentos de ordens maiores é muito pequena em comparação à contribuição do segundo momento. (53) Assim, para um sistema policristalino, o segundo momento da interação dipolar entre spins da espécie I e entre spins da espécie I e S é dado por (48,53):

$$M_{2(II)} = \frac{3}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 I(I+1) \gamma_I^4 \hbar^2 N^{-1} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}^6}. \quad (2.27a)$$

$$M_{2(IS)} = \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 S(S+1) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 N^{-1} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}^6}. \quad (2.27b)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, γ_I e γ_S são as constantes giromagnéticas dos núcleos, I e S são os números quânticos de spin de cada espécie, e N o número de núcleos interagentes. As distâncias r_{ij} se referem a pares de spins das espécies I e S . O parâmetro M_2 é de grande utilidade pois possui informações acerca das distâncias internucleares e do número de núcleos interagentes. No entanto, nos experimentos realizados sob “magic angle spinning”, os valores de FWHM obtidos pelos experimentos deste trabalho, não são diretamente relacionados ao momento M_2 . Com o uso de MAS, obtém-se menores valores de FWHM, em relação a experimentos de RMN estáticos, o que conduziria ao cálculo de valores de M_2 menores que os esperados.

2.3.6.2 Desvio químico

A existência de uma nuvem de elétrons ao redor do núcleo gera um campo magnético local, que contribui no campo total percebido pelo núcleo interagente com o campo magnético externo. Deste modo, este acoplamento provoca uma mudança na frequência de ressonância da espécie atômica. Essa interação do campo local (eletrônico) é chamada de desvio químico. A análise do desvio químico possibilita caracterizar as estruturas de materiais, uma vez que tal interação desloca a frequência de ressonância e é uma consequência direta do ambiente químico ao redor do núcleo atômico.

Tipicamente, a distribuição eletrônica não é esfericamente simétrica, dessa forma a resposta da nuvem eletrônica ao campo externo aplicado dependerá da orientação das ligações químicas contendo o núcleo ressonante em relação ao campo. O campo magnético local (\mathbf{B}_{DQ}) gerado pela nuvem eletrônica se relaciona com o campo aplicado (\mathbf{B}_0) através do tensor de blindagem σ da forma (51):

$$\mathbf{B}_{DQ} = \sigma \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.28)$$

O acoplamento de dipolo magnético do spin nuclear com este campo define a hamiltoniana da interação de desvio químico (51):

$$\hat{H}_{DQ} = -\gamma\hbar \mathbf{I} \cdot \sigma \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.29)$$

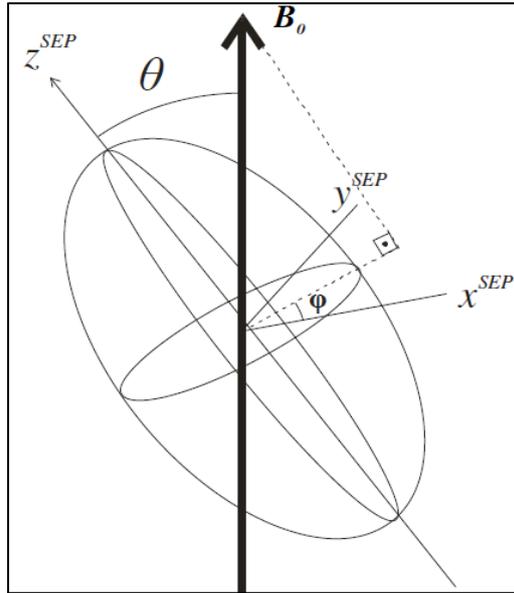


Figura 2.11 - Tensor de blindagem e representação dos ângulos entre o campo magnético \mathbf{B}_0 e o SEP.
Fonte: Adaptada de DUER. (49)

É possível escolher um sistema de coordenadas onde o tensor de blindagem seja diagonal (sistema de eixos principais - SEP), mostrado na Figura 2.11. e assim, simplificamos a hamiltoniana da interação (48):

$$\hat{H}_{DQ} = -I_z \omega_0 \delta_{ISO} - I_z \left(\frac{\omega_0 \Delta}{2} \{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi\} \right) \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \omega_{DQ} &= -\omega_0 \delta_{ISO} - \frac{\omega_0 \Delta}{2} \{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi\} \\ \delta_{ISO} &= \frac{\sigma_{xx}^{SEP} + \sigma_{yy}^{SEP} + \sigma_{zz}^{SEP}}{3} \quad \Delta = \sigma_{zz}^{SEP} - \delta_{ISO} \quad \eta = \frac{\sigma_{xx}^{SEP} - \sigma_{yy}^{SEP}}{\sigma_{zz}^{SEP}} \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde ϕ e θ são os ângulos entre o SEP e sistema do laboratório e δ_{ISO} , Δ e η , são chamados respectivamente de desvio isotrópico, parâmetro de anisotropia e parâmetro de assimetria e ω_{DQ} é a frequência de desvio químico. A partir da equação (12) pode-se deduzir a correção nas energias Zeeman.

Em amostras sólidas na forma de pó, observa-se todas as orientações moleculares possíveis, e uma vez que SEP é fixo no núcleo, isto significa que todos os valores de ϕ e θ são possíveis. Dessa maneira, o espectro de RMN resultante é a superposição de várias linhas centradas em ω_{DQ} , este espectro é chamado de padrão de pó e um exemplo típico é mostrado na Figura 2.12. As linhas das diferentes orientações de ϕ e θ se sobrepõem e formam uma linha contínua. A intensidade resultante das frequências no padrão de pó é proporcional ao número de orientações moleculares com o mesmo valor de desvio químico.

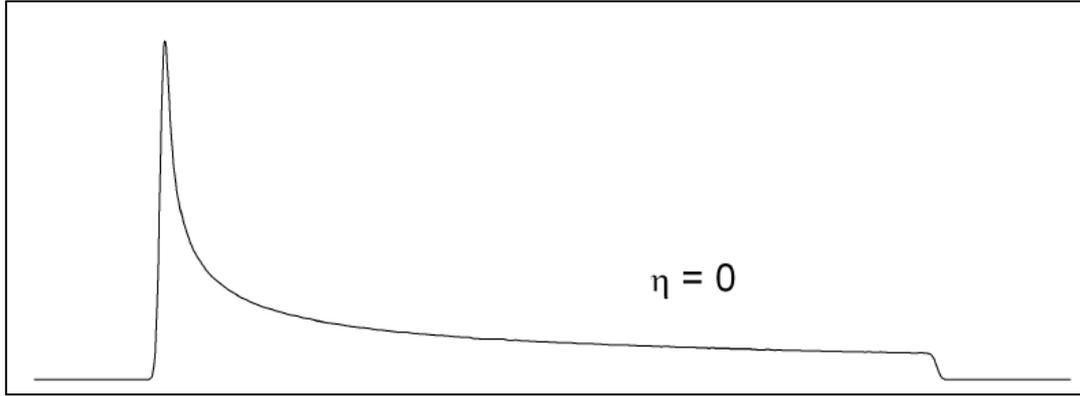


Figura 2.12 - Espectro de RMN para um material policristalino, com acoplamento de desvio químico e parâmetro de assimetria igual a 0.

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

2.3.6.3 Interação quadrupolar elétrica

A interação quadrupolar elétrica surge em núcleos com spin maior que $1/2$ e é devida a não distribuição esférica de carga, o que permite que o núcleo interaja com o gradiente de campo elétrico local. A hamiltoniana quadrupolar pode ser escrita como (49):

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \mathbf{I} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{I} \quad (2.32)$$

onde eQ representa o valor principal do tensor momento de quadrupolo elétrico do núcleo e \mathbf{V} é o tensor gradiente do campo elétrico no sítio do núcleo.

Reescrevendo a hamiltoniana no SEP teremos (49):

$$\hat{H}_Q = \omega_Q \left[\frac{3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)}{4I(2I-1)} \right] \quad (2.33)$$

$$\omega_Q = \frac{eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}}{\hbar} \quad \eta = \frac{V_{xx}^{SEP} - V_{yy}^{SEP}}{V_{zz}^{SEP}} \quad (2.34)$$

onde ω_Q é a frequência quadrupolar e η , o parâmetro de assimetria e V_{ii} são os elementos diagonais do tensor \mathbf{V} no SEP.

Para spins semi-inteiros, a frequência da transição central $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ não sofre deslocamento em primeira ordem pela interação quadrupolar, enquanto as frequências das outras transições são deslocadas, desdobrando o espectro em linhas satélites simetricamente disposta em torno da linha central. Como mostrado na Figura 2.13(a e b), para o caso de um spin $3/2$, e considerando um gradiente de campo elétrico com simetria axial ($\eta = 0$), temos a presença de três linhas, uma central devido à transição $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ e duas linhas satélites devido

as transições $-3/2 \leftrightarrow 1/2$ e $3/2 \leftrightarrow 1/2$. A correção em primeira ordem na energia Zeeman é da forma (49):

$$E_m^{(1)} = \frac{\omega_Q}{4I(2I-1)} (I(I+1) - 3m^2) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) - \eta \cos 2\phi (\cos^2 \theta - 1) \right], \quad (2.35)$$

$$\omega_{\pm 1/2} = \omega_0, \quad \omega_{\pm 3/2} = \omega_0 \pm \frac{\omega_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (2.36)$$

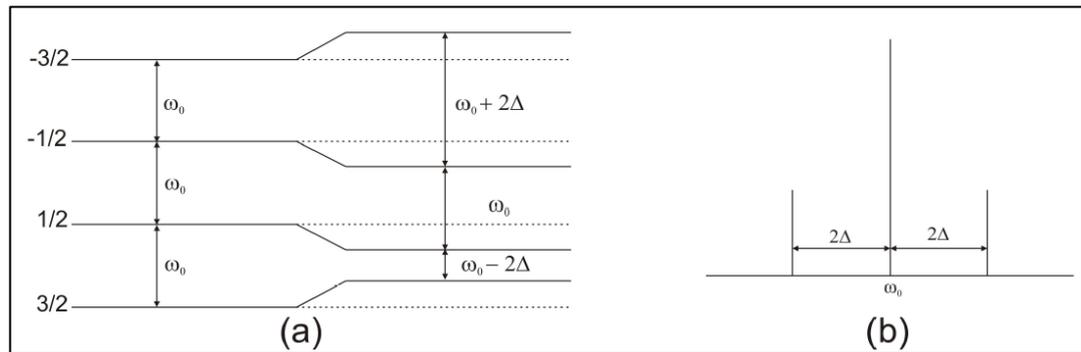


Figura 2.13 - a) Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia Zeeman de um spin $I = 3/2$ com correções de 1ª ordem e b) espectro de um cristal simples.

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Utilizando a teoria de perturbação de segunda ordem na interação quadrupolar, observa-se mudanças nos níveis de energia, com correções dadas por:

$$\begin{aligned} E_m^{(2)} = & -\frac{\omega_Q^2 m}{4I(2I-1)\omega_0} - \frac{1}{5} (I(I+1) - 3m^2) (3 + \eta_Q^2) \\ & + \frac{1}{28} (8I(I+1) - 12m^2 - 3) [(\eta_Q^2 - 3)(3 \cos^2 \theta - 1) + 6\eta_Q \sin^2 \theta \cos 2\phi] \\ & + \frac{1}{8} (18I(I+1) - 34m^2 - 5) \left[\frac{1}{140} (18 + \eta^2) (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \right. \\ & \left. + \frac{3}{7} \eta \sin \theta (7 \cos^2 \theta - 1) \cos 2\phi + \frac{1}{4} \eta^2 \sin^4 \theta \cos 4\phi \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

Desta forma, tanto a linha central quanto as linhas satélites sofrem desvio anisotrópico devido a dependência orientacional do spin nuclear (no SEP) com o campo externo. Como mostrado na Figura 2.14, para uma amostra em pó, onde todas as orientações de θ e ϕ são possíveis, observam-se alargamentos das linhas satélites e central.

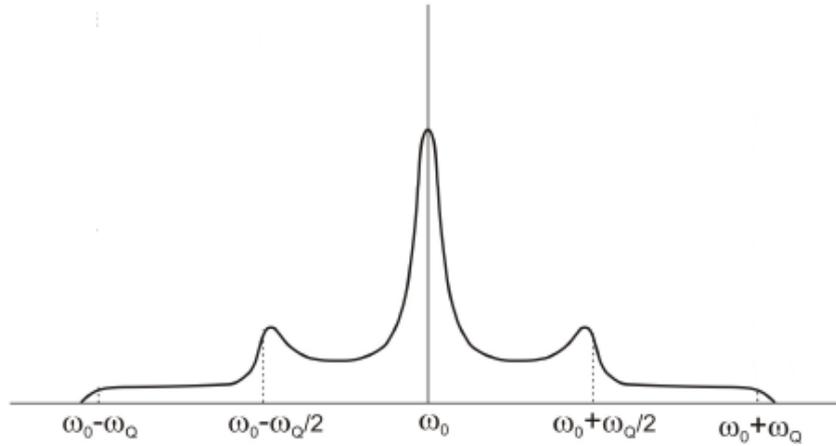


Figura 2.14 - Padrão de pó para $\eta = 0$, com aproximação em 1ª ordem da interação quadrupolar elétrica para um sistema policristalino com $I = 3/2$ e com alargamento dipolar, com $\omega_{IS} \ll \omega_Q$.

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

2.3.7 Motional Narrowing

Quando átomos portadores de um spin nuclear se deslocam, seus movimentos modulam a interação dipolar homonuclear. No momento em que as flutuações do campo local se tornam muito rápidas, o spin observará somente o valor médio do campo local. A interação dipolar que ele sente, será também dependente do tempo, o que é a fonte de um mecanismo de relaxação spin-spin, e que provoca um estreitamento na linha de ressonância acima de uma certa temperatura. Como a interação dipolar é uma interação de curto alcance, seus efeitos de relaxação são sensíveis a natureza microscópica dos movimentos.

Os campos flutuantes, que podem ter origem dipolar ou quadrupolar, podem ser expressos pela função de correlação $G(t)$ do processo de difusão. A transformada de Fourier de $G(t)$ gera a função de densidade espectral $J(\omega)$. A taxa de relaxação T_2^{-1} (governada apenas pelas interações dipolo-dipolo homonucleares) em termos de densidades espectrais é dada por

$$T_2^{-1} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{8} (J_0(0) + 10J_1(\omega_L) + J_2(2\omega_L)). \quad (2.38)$$

onde I é o spin nuclear, J_i ($i=0,1,2$) é a densidade espectral que resulta na transição dos pares de spin, ω_L é a frequência de Larmor do núcleo observado e γ é razão giromagnética nuclear. (54) Se ω_L é muito maior do que a taxa de correlação τ_c^{-1} , que geralmente é próximo da taxa de salto τ_c . Em temperaturas muito baixas, as taxas de salto são muito menores do que os valores de T_2 (limite de rede rígida). Com o aumento da temperatura do sistema, os íons começam a se mover, e a interação dipolar torna-se média. Isso resulta em um lento processo

T_2 (T_2 longo) e o sinal NMR diminui, quando as taxas de salto iônico se tornam da ordem da largura de linha na condição de rede rígida. Isso é chamado de “motional narrowing” (MN). Para ${}^7\text{Li}$ a interação dipolar está na faixa entre kHz até centenas de kHz, geralmente. Em temperaturas mais elevadas, quando as taxas de salto são mais elevadas do que ω_L , $J_1(\omega_L)$ e $J_2(2\omega_L)$ contribuem para o relaxamento. Simultaneamente, a taxa T_2 atinge um platô chamado regime de movimento extremo.

Um modelo que propõe uma forma para a função $G(t)$ foi descrito por Bloembergen, Pound e Purcell (modelo BPP). (55) Neste modelo, a função correlação decai exponencialmente com o tempo

$$G(t) \propto \exp(-t/\tau_c). \quad (2.39)$$

Essa aproximação leva a uma densidade espectral Lorentziana:

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (2.40)$$

Assumindo um comportamento Arrhenius entre o tempo de correlação e a temperatura do sistema T, segundo a relação:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(-E^{MN}/k_B T). \quad (2.41)$$

onde τ_0 define o tempo de correlação para uma temperatura infinita.

Como apresentado na seção 2.3.6.1, o acoplamento dipolar, ou para o processo de MN, a variação no acoplamento dipolar, leva à variação nos valores de FWHM. Assim, através da variação da temperatura do sistema, modifica-se o acoplamento dipolar e o valor de FWHM. Para entender a dependência da FWHM com a temperatura, HENDRICKSON E BRAY (56) propuseram a seguinte função, que permite obter o valor de energia de ativação associado ao processo de MN (E^{MN})

$$\Delta\nu(T) = \Delta\nu_R \left[1 + \left(\frac{\Delta\nu_R}{B} - 1 \right) \exp\left(-\frac{E^{MN}}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (2.42)$$

onde $\Delta\nu_R$ representa a largura de linha de rede rígida, B representa a largura de linha após a ativação do “motional narrowing” e E^{MN} é a energia de ativação associada. A partir dos valores obtidos de E^{MN} , pode-se inferir se os movimentos iônicos acessados, com a mudança em T, no processo de MN, possuem relação com os fenômenos de condução iônica, analisados por espectroscopia de impedância complexa.

2.3.8 Técnicas de RMN

As interações descritas na seção anterior têm dependência orientacional entre o SEP e o campo externo, por isso são denominadas anisotrópicas. Em uma amostra sólida e na forma

de pó, a anisotropia se reflete em um alargamento das linhas espectrais, causando perda de resolução. Este problema pode ser resolvido pela utilização de técnicas de RMN de alta resolução que eliminem ou minimizem a perda de resolução espectral, restando apenas as componentes isotrópicas das interações de spin, independentes da orientação dos tensores de interação. (57)

2.3.8.1 Rotação em torno do ângulo mágico (MAS)

Geralmente, utiliza-se RMN de estado sólido em amostras pulverizadas, que consistem de vários grânulos com orientações aleatórias em relação ao campo magnético aplicado. Os espectros de RMN para amostras sólidas, na forma de pó, são compostos por linhas alargadas (padrão de pó), que possuem informações acerca das interações isotrópicas e anisotrópicas do spin observado. Contudo, se várias interações ocorrem e se diversos sítios não equivalentes estão presentes, pode existir uma sobreposição de todos os estados de energias desdobrados resultando em um espectro de RMN complicado e de difícil interpretação. Em meio líquido, todas as contribuições anisotrópicas se anulam com base no rápido movimento aleatório das partículas, com respeito à escala de tempo de RMN. Assim, espectros de alta resolução com linhas estreitas são obtidos.

Este mesmo resultado pode ser obtido em sólidos ao permitir que a amostra rotacione com alta frequência em torno de um eixo específico, o eixo de ângulo mágico. Como mostrado na Figura 2.15, este eixo é orientado a um ângulo θ_R em relação ao campo aplicado \mathbf{B}_0 . Nesta condição, o ângulo θ relacionado ao SEP do tensor de blindagem varia temporalmente. Como a anisotropia do deslocamento químico, a interação dipolo-dipolo e a interação quadrupolar de primeira ordem possuem a mesma dependência orientacional ($3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi$), ao se calcular a média temporal sobre um período tem-se:

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_R - 1)(3\cos^2\gamma - 1), \quad (2.43)$$

onde γ é o ângulo entre o eixo z do SEP do tensor de blindagem e o eixo de rotação. (49,58) Pode-se escolher o ângulo θ_R de maneira a anular o termo $(3\cos^2\theta_R - 1)$, resultando em $54,74^\circ$. Desta maneira, o padrão de pó é reduzido a apenas uma linha, centrada no valor isotrópico do desvio químico.

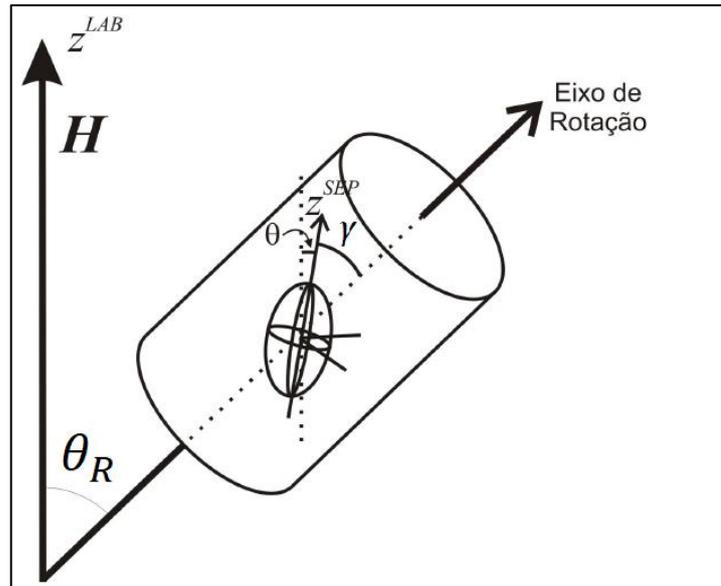


Figura 2.15 - Esquema dos ângulos em um experimento de MAS, onde θ_R é o ângulo de rotação da amostra em relação ao campo aplicado \mathbf{B}_0 .

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Para que haja a média apresentada na equação 2.43, a frequência de rotação deve ser maior que a largura do padrão de pó anisotrópico, medido em condições estáticas, do contrário, a interação dipolo-dipolo e o deslocamento químico anisotrópico não são completamente eliminados. Em casos onde isso não ocorre, exceto para a interação dipolar homonuclear, surgem bandas laterais, separadas da linha central por frequências múltiplas da frequência de rotação e moduladas pela forma do espectro estático. (59) Para a interação de acoplamento quadrupolar elétrico a técnica de MAS não elimina completamente a anisotropia das linhas satélites em 1ª ordem, provocando o surgimento de bandas laterais. Para a transição central em 2ª ordem do acoplamento quadrupolar elétrico, a técnica de MAS é limitada, pois não elimina a anisotropia, provoca o surgimento um padrão de pó e de bandas laterais de 2ª ordem.

2.3.8.2 Eco de spin

A técnica de spin-eco (60) tem por objetivo reverter a evolução causada pela inhomogeneidade das hamiltonianas, lineares em I_z (desvio químico, dipolar hétero e quadrupolar de 1ª ordem), sobre a evolução da magnetização transversal. (48,60) A sequência consiste na aplicação de dois pulsos, um de $\pi/2$ e outro de π , separados por um tempo τ . Este intervalo de tempo τ entre a aplicação destes dois pulsos irá determinar o surgimento do eco após um tempo de 2τ .

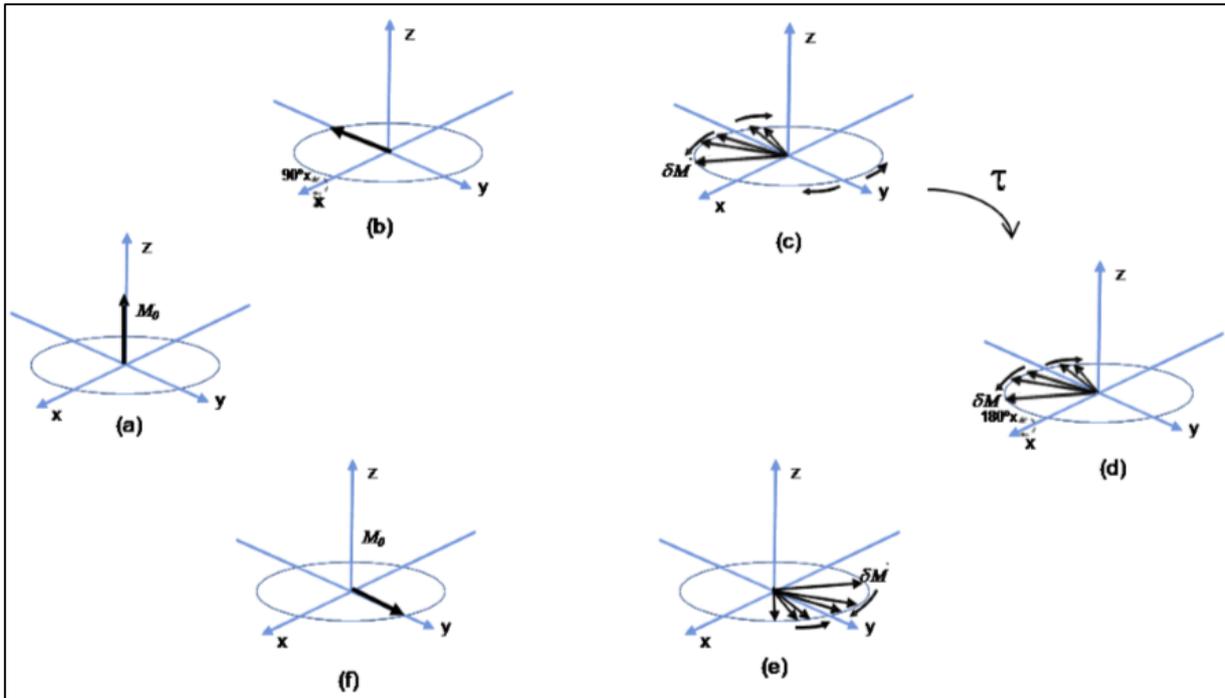


Figura 2.16 - Evolução da magnetização M utilizando técnica de spin-eco. (a) Magnetização no tempo $t=0$, antes da aplicação do primeiro pulso. (b) Magnetização no eixo $-y$, logo após a aplicação do pulso de $\pi/2$. (c) Evolução da magnetização δM durante um tempo τ . (d) Aplicação do pulso de π . (e) Rotação π sobre δM e evolução da magnetização δM . (f) Refocalização do δM e recuperação da magnetização, após mais um tempo τ .

Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Ao aplicar-se um pulso de $\pi/2$ (Figura 2.16a), a magnetização M é projetada no plano xy (Figura 2.16b), mas devido a diferenças na componente transversal do campo local sobre cada spin, ocorrem defasagens na precessão dos momentos magnéticos individuais δM (Figura 2.16c). Com a aplicação do pulso de π após um tempo de evolução τ (Figura 2.16d), provoca-se uma alteração simétrica da fase acumulada durante o intervalo τ (Figura 2.16e), de maneira a reorientar o conjunto de spins δM que agora tendem a se focalizar no eixo $-y$ após outro período τ (Figura 2.16f), gerando o sinal de eco na bobina.

No entanto, se houver uma flutuação no valor do campo local associado a uma destas interações de spin, de maneira que a frequência de precessão de δM seja diferente durante os períodos τ da sequência, a refocalização no instante 2τ não será completa. O efeito dos diferentes campos locais originados em spins vizinhos da mesma espécie também não é compensado por esta sequência, dado que o pulso de π inverte todos os spins da mesma espécie, não havendo assim variação relativa entre a orientação do spin e o campo produzido pelo vizinho. Por estes motivos, o sinal de eco de spin apresenta uma diminuição irreversível

de intensidade com relação ao sinal inicial. Quanto maior for o valor de τ , maior será o decréscimo.

Neste trabalho, esta técnica de eco de spin tem como principal função eliminar sinais residuais no espectro de ^{133}Cs , não pertencentes à amostra, mas aos porta amostras e suportes da bobina de rf. Estes sinais espúrios possuem um tempo de decaimento muito menor que o sinal da amostra, de tal modo que após o tempo 2τ , estes sinais não são refocalizados, eliminando-os do espectro obtido.

2.3.8.3 Eco de spin estimulado

Para complementar o estudo de dinâmica de ^7Li , além da análise do processo de MN, utilizou-se um experimento de eco estimulado. É possível estudar a dinâmica de sistemas iônicos, com movimentações mais complexas, utilizando uma sequência de pulsos de RMN com dois tempos de evolução (t_p e t_m), como a sequência de eco estimulado. (61–62) Assim, pode-se estudar movimentos iônicos muito lentos (de kHz a sub-Hz). Assim, experimentos de eco estimulados por RMN de ^6Li , ^7Li e ^{109}Ag fornecem informações detalhadas sobre movimentos lentos de salto iônico em sólidos. (63–65)

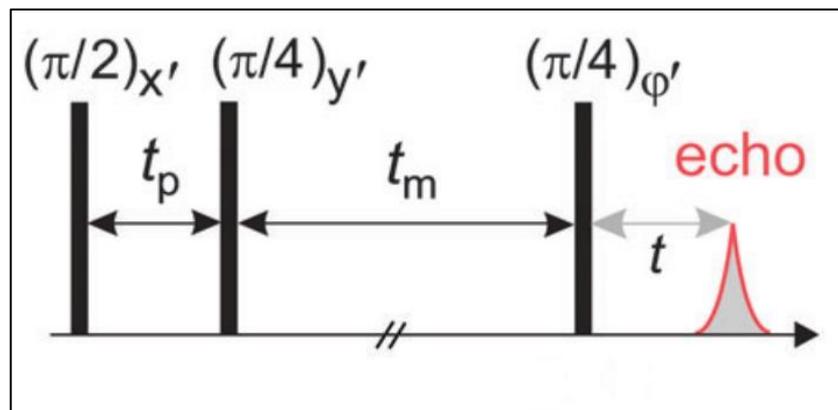


Figura 2.17 - Esquema da sequência de pulsos do experimento de eco estimulado.
Fonte: Adaptada de DUER. (49)

Como mostrado na Figura 2.17, este experimento consiste na sequência de pulsos de Jeener-Broekaert $\left(\frac{\pi}{2} - t_p - \frac{\pi}{4} - t_m - \frac{\pi}{4}\right)$ onde t_p é o tempo de preparação e t_m o tempo de mistura mais longo do que t_p . (66) Enquanto os spins são rotulados de acordo com sua frequência quadrupolar de RMN durante os tempos de evolução, a dinâmica dos íons pode alterar o valor de ω_Q durante o tempo intermediário de mistura. Utilizando uma ciclagem de

fase apropriada, os dois primeiros pulsos selecionam um estado de alinhamento quadrupolar dos spins, enquanto o terceiro pulso leva a magnetização para o plano transversal. A medição da intensidade do eco em função de t_m , com o valor de t_p constante, fornece acesso às funções de correlação do movimento de salto iônico. Em particular, é possível correlacionar as respectivas frequências de ressonância durante os dois períodos de evolução, $\omega_Q(0)$ e $\omega_Q(t_m)$ de acordo com (62–63)

$$F_2(t_m) \propto \langle \sin[\omega_Q(0) t_p] \sin[\omega_Q(t_m) t_m] \rangle, \quad (2.44)$$

onde F_2 denota a intensidade do sinal associado à ordem quadrupolar no final do período de mistura e os colchetes indicam a média sobre o conjunto de spins.

Os valores de F_2 , para um t_p fixo, decaem devido ao movimento iônico (em função de t_m) e do relaxamento spin-rede. Como, durante o movimento iônico, o íon visita locais eletricamente inequivalentes, com diferentes valores de ω_Q , a amplitude do eco é modulada com uma taxa de decaimento τ_{EE}^{-1} e está diretamente relacionada à taxa de correlação de movimento iônico. Como o segundo processo é governado pela taxa de relaxamento spin-rede, o tempo de correlação experimental é limitado por T_1 (ou seja, $\tau_{EE} < T_1$). (67)

Além da dinâmica de íons, outros efeitos podem levar à diminuição da intensidade do eco estimulado como o acoplamento dipolar. Apesar desses efeitos, o experimento de eco estimulado fornece acesso à função de correlação relacionada à difusão iônica, sem contabilizar movimentos de salto frustrados.

Para a maioria dos eletrólitos sólidos, $F_2(t_m)$ não exhibe um comportamento exponencial único, sendo descrito por uma função de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) (68–69):

$$F_2(t_m) = A \cdot \exp \left[- \left(\frac{t_m}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (2.45)$$

onde A é uma constante pré exponencial e β está vinculado a distribuição do tempo de decaimento, com valores entre 0 e 1. Para obter dados do decaimento da intensidade do eco $F_2(t_m)$, varia-se o tempo de mistura t_m (de ms a s) em uma temperatura T . Para obter dados de energia de ativação do movimento iônico observado pela técnica, varia-se a temperatura T .

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparação das amostras vítreas

Para a preparação das amostras de metafosfatos vítreos seguiu-se a via de síntese através da mistura em diferentes proporções de carbonato de céσιο Cs_2CO_3 (Sigma-Aldrich - 99,9%), carbonato de lítio Li_2CO_3 (Alfa Aesar - 99%), carbonato de estrôncio SrCO_3 (Alfa Aesar - 97,5%) e fosfato de amônio monobásico $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (Sigma-Aldrich - 98%), a fim de produzir vidros segundo a fórmula química:

$$(0,5 - x - y)\text{Li}_2\text{O} \cdot x \text{Cs}_2\text{O} \cdot y \text{SrO} \cdot 0,5 \text{P}_2\text{O}_5, \quad (3.1)$$

onde $0 \leq x \leq 0.375$ e $0 \leq y \leq 0.4$ expressam as frações molares dos óxidos. Como o reagente Cs_2CO_3 é um composto químico com alta higroscopicidade, a preparação e mistura dos reagentes se deu dentro de uma câmara de argônio (MBraun LabStar Pro), com níveis de umidade controlada, abaixo de 5 ppm de H_2O .

Os reagentes químicos passaram por processo de moagem em almofariz de ágata até atingirem a forma de pó. Foram pesados em uma balança Quimis Q-500L210C (com precisão de 1 mg) e/ou em uma balança Shimadzu AUX320 (com precisão de 1 mg), adicionados a cadinhos de porcelana Chiarotti M-43 (53 mm de diâmetro superior e 43 mm de altura) e misturados mecanicamente até a obtenção de um material homogêneo. Na Tabela 3.1 apresentam-se os tratamentos térmicos aos quais as diferentes amostras foram submetidas. Tais processos ocorreram em dois fornos da marca EDG, 1800 3P-S com temperatura máxima de 1250 °C e F1700C 10P-S com temperatura máxima de 1700 °C. A escolha do processo térmico para as amostras, baseou-se na maximização da população tetraedros PO_4 pertencentes ao grupo Q^2 , pois para a estequiometria desejada (metafosfato) devem haver apenas grupos Q^2 , a menos de desproporção. Desta forma, manteve-se os materiais em patamares térmicos, como mostrado na Tabela 3.1, para permitir que todas as reações químicas ocorressem e houvesse a eliminação dos produtos gasosos do sistema. Um patamar por volta de 200°C responsável pela evaporação do H_2O e pela decomposição de $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, liberando NH_3 gasoso. O segundo patamar, com temperaturas entre 300 e 600°C, é responsável pela decomposição dos carbonatos através de reações químicas de estado sólido e da liberação de CO_2 . No terceiro patamar, com temperaturas entre 700 e 1200°C, acontece o derretimento da amostra.

Tabela 3.1 – Temperaturas e tempos de permanência em cada patamar [T – t] segundo a fórmula química $(0,5 - x - y)Li_2O \cdot x Cs_2O \cdot y SrO \cdot 0,5 P_2O_5$.

| x (fração molar) | y (fração molar) | Temperatura (°C) - Tempo de patamar (min) |
|---------------------|---------------------|--|
| 0,125 | 0,00 | [200 - 120], [450 - 780], [500 - 60], [950 - 20] |
| 0,25 | 0,00 | [200 - 60], [450 - 720], [750 - 120], [950 - 20] |
| 0,375 | 0,00 | [200 - 120], [380 - 120], [450 - 770], [950 - 25] |
| 0,11 | 0,075 | [200 - 120], [450 - 600], [700 - 120], [930 - 15] |
| 0,212 | 0,075 | [200 - 135], [300 - 500], [450 - 240], [700 - 120], [930 - 20] |
| 0,315 | 0,075 | [200 - 120], [450 - 842], [750 - 120], [950 - 25] |
| 0,0 | 0,15 | [200 - 120], [600 - 720], [950 - 20] |
| 0,05 | 0,15 | [200 - 120], [600 - 900], [920 - 20] |
| 0,09 | 0,15 | [200 - 150], [350 - 90], [450 - 60], [700 - 130], [900 - 15] |
| 0,175 | 0,15 | [200 - 240], [450 - 60], [700 - 120], [930 - 25] |
| 0,26 | 0,15 | [200 - 120], [600 - 440], [950 - 25] |
| 0,0 | 0,30 | [200 - 120], [550 - 1010], [1150 - 5], [1170 - 20] |
| 0,05 | 0,30 | [200 - 120], [550 - 620], [1000 - 5], [1050 - 5], [1100 - 25] |
| 0,1 | 0,30 | [200 - 120], [550 - 816], [750 - 120], [1000 - 30] |
| 0,15 | 0,30 | [200 - 120], [550 - 450], [1000 - 5], [1050 - 20] |
| 0,2 | 0,30 | [200 - 120], [600 - 554], [1000 - 25] |
| 0,038 | 0,35 | [200 - 120], [600 - 1220], [1150 - 25] |
| 0,075 | 0,35 | [200 - 120], [600 - 617], [1100 - 5], [1150 - 15] |
| 0,1125 | 0,35 | [200 - 120], [600 - 895], [1150 - 25] |
| 0,0 | 0,40 | [200 - 120], [600 - 780], [1200 - 20] |
| 0,025 | 0,40 | [200 - 120], [600 - 715], [1200 - 5], [1210 - 20] |
| 0,037 | 0,40 | [200 - 120], [600 - 720], [1200 - 35] |
| 0,05 | 0,40 | [200 - 120], [550 - 640], [800 - 50], [1200 - 25] |
| 0,075 | 0,40 | [200 - 120], [600 - 1085], [1150 - 25] |

Fonte: Elaborada pelo autor.

O material permaneceu de 15 a 25 minutos totais na temperatura de derretimento e imediatamente foi vertido sobre um molde de latão, previamente aquecido (entre 25 e 400 °C) e prensado em seguida. A temperatura do molde foi escolhida, tipicamente, como 20 °C abaixo da T_g específica de cada composição. No entanto, para composições com alta concentração de Cs_2O , observou-se cristalização do material com a utilização deste critério; deste modo, para tais sistemas foi escolhida uma temperatura de molde mais baixa, a fim de eliminar a cristalização do sistema. A partir da prensa do material fundido sobre um molde mais frio, amplia-se a taxa de resfriamento térmico do material. Assim, obtém-se um arrefecimento brusco da amostra (quenching), capaz de retirar rapidamente energia cinética das moléculas do sistema, solidificando-o, mas sem permitir o ordenamento estrutural observado em cristais, dando origem a arranjos moleculares com maior energia interna e desordem, isto é, vidros.

Imediatamente após a vitrificação, cada material produzido foi recozido por 10 horas em uma mufla (descrição), à 20 °C abaixo da T_g correspondente, de modo a permitir que as tensões internas do material fossem relaxadas, e resfriadas lentamente (taxa máxima de 1°C/min) prevenindo a introdução de novas tensões que poderiam produzir trincas. Foi constatado que, para composições com $y = 0,15$ e $x \geq 0,3$, foi impossível a obtenção de material vítreo, tanto pela síntese através dos carbonatos, quanto através da mistura dos metafosfatos cristalinos, pois tais materiais apresentavam possuir pequenos cristais, visíveis, indiretamente, através da perda de transparência e diretamente, através de observações ao microscópio.

3.2 Densimetria e calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para o cálculo da densidade das amostras, utilizou-se o método de Arquimedes no sistema com um prato apoiado sobre uma balança e uma cesta imersa em líquido também apoiado na mesma balança. Neste sistema mede-se a massa real do corpo m_C e a massa aparente m_{AP} , com o corpo submerso em um fluido de densidade conhecida ρ_L , em uma dada temperatura. Assim, utilizou-se álcool etílico absoluto (Synth – 99,5%) como fluido de imersão, acompanhado de termômetro para a verificação de mudanças na temperatura. A partir destes parâmetros medidos, pode-se calcular a densidade do corpo ρ_C , a partir da equação 3.2:

$$\rho_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{AP}} \right) \rho_L, \quad (3.2)$$

Por meio dos valores de densidade da amostra e conhecendo a massa molar dos componentes da equação 3.1, calcula-se o volume molar de cada composição pela equação 3.3:

$$V_{mol} = \sum_{i=1}^N x_i M_i / \rho_C, \quad (3.3)$$

onde x_i e M_i denotam a fração molar e a massa molar dos componentes, respectivamente.

Para a obtenção do valor de T_g para cada composição vítrea, conduziu-se experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) no equipamento DSC modelo 2910, fabricado pela TA Instruments. Com esta técnica termo analítica mede-se a diferença de calor necessária para que a temperatura de uma amostra e de um material de referência variem com mesma taxa. Assim, quando a amostra sofre uma transição de fase, será necessário um fluxo de calor maior ou menor que o da referência, para que ambos os materiais permaneçam

com a mesma temperatura. Ao longo da varredura do experimento, observa-se aumentos e diminuições no gráfico da diferença de calor em função da temperatura, que revelam processos endotérmicos e exotérmicos sofridos pela amostra.

Para a realização das medidas de DSC, as amostras foram porcionadas em um fragmento monolítico de poucos milímetros de dimensão, afim de diminuir a área de contato efetiva com a atmosfera e minimizar potenciais efeitos da higroscopicidade durante o processo de medida; em seguida foram confinadas em porta amostras de alumínio. As medições foram conduzidas em câmara com atmosfera de ar sintético e com taxa de variação de temperatura de 10 °C/min.

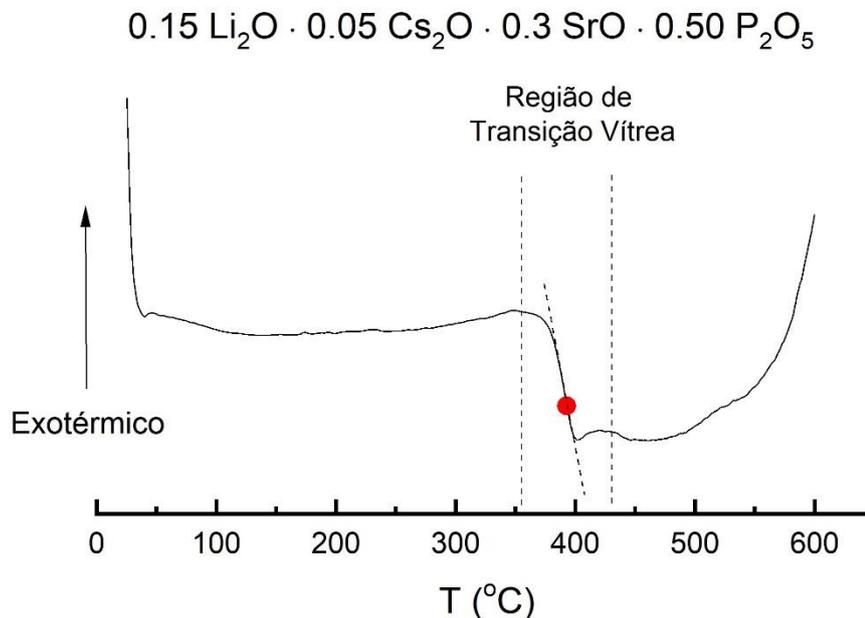


Figura 3.1 - Resultado típico de um experimento de DSC. As duas linhas verticais tracejadas indicam a região na qual ocorre a transição vítrea, enquanto a reta tracejada inclinada é a reta tangente ao ponto de inflexão desta região. O ponto vermelho é o ponto de inflexão da região, ao qual é atribuído à T_g do material vítreo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 3.1, apresenta-se um resultado típico de DSC para os sistemas analisados, indicando a região térmica na qual ocorre a transição vítrea, e sobre a qual é calculado o valor do ponto de inflexão nesta região (segunda derivada nula), que é atribuído à T_g da amostra, denotado por um ponto vermelho na Figura 3.2. Nestes experimentos não se observou o fenômeno de cristalização, dado que a medição foi realizada a partir de fragmentos monolíticos do vidro. Como a cristalização nesses sistemas ocorre a partir da superfície do vidro e a razão área/volume nesses fragmentos é baixa, o volume cristalizado de material mantém-se baixo comparado ao volume interno da amostra.

3.3 Espectroscopia de RMN

3.3.1 Magneto e sondas de RMN

Para a realização dos experimentos de RMN utilizou-se um espectrômetro Varian Unity INOVA 400 MHz, pertencente ao Instituto de Física de São Carlos. O campo magnético externo foi provido por um magneto Agilent Technologies de 9,4 T, com 89 mm de diâmetro interno, para o acoplamento de sondas. O sinal de rádio frequência (RF) foi gerado por um sintetizador PTS D500, em baixa frequência (1 MHz a 220 MHz). A potência das ondas de rf geradas é da ordem de mW. Os amplificadores para o canal de observação com potência máxima de pico em 300 W no modo de baixa potência (BP) e 1KW no modo de alta potência (AP).

O FID gerado pela a evolução da magnetização na amostra, da ordem de μV , é detectado pela sonda e encaminhado para o pré-amplificador (passando a ter intensidade da ordem de V), passando por uma chave eletrônica controlada pelo gerador de eventos, que é aberta apenas durante a aquisição de sinal e fechada durante a irradiação e alguns microsegundos após a irradiação, controlando a passagem de sinais para o pré-amplificador, através de um cabo de comprimento equivalente a $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda do sinal observado (cabo de $\lambda/4$). A finalidade deste cabo é a proteção do pré-amplificador contra possíveis ruídos residuais provenientes da sequência de pulsos e do ringing do circuito RLC. Este sinal é então encaminhado ao sistema de detecção em fase de quadratura, que compara o sinal com um sinal de referência, separando-o em partes real e imaginária. Posteriormente os sinais são conduzidos até filtros passa baixa (P.B.), que permitirão somente a passagem de sinais da ordem de KHz. Estes sinais são conduzidos para conversores analógicos digitais (A/D) com máxima frequência de digitalização de 1 MHz e finalmente para um computador onde são processados.

Para os experimentos que necessitavam de alta resolução espectral, utilizou-se a sonda Doty Scientific CP/MAS-XC4, com faixa de operação de 40 MHz a 180 MHz e pulsos de $\pi/2$ com duração mínima de 1,8 μs para ^{13}C com potência máxima de 880 W em 100,6 MHz. Esta sonda opera com rotores de nitreto de silício de 4 mm de diâmetro que possibilita a utilização da técnica de MAS, com frequência de rotação máxima de 15 kHz.

Para experimentos de baixa resolução espectral, utilizou-se uma sonda estática Doty Scientific, que opera na faixa de 66 MHz a 170 MHz e pulsos de $\pi/2$ com duração mínima de 3,4 μs para ^{13}C com potência máxima de 545 W em 100,5 MHz. Os experimentos que

utilizaram esta sonda operaram com porta amostras de vidro borosilicato de 7 mm de diâmetro, alinhados perpendicularmente à bobina solenoidal responsável pelos pulsos de rf.

3.3.2 Otimização de parâmetros das sequências de pulso e análise espectral

Todos os sinais analisados foram obtidos pela média dos sinais individuais acumulados, afim de aumentar a relação sinal/ruído. Além disso, para otimizar a geração de sinal, alguns parâmetros das sequências de pulsos de RF deveriam ser ajustados, como o tempo entre aquisições (d_1) e a largura dos pulsos de radiofrequência (pw) correspondente ao pulso de $\pi/2$. Escolheu-se valores de d_1 aproximadamente 5 vezes maior que T_1 , o que garante a recuperação de 99% da magnetização ao eixo z. O tempo de relaxação spin-rede T_1 entre os isótopos nucleares foi estimado entre 1 s a 30 s. Na Tabela 3.2, apresenta-se os parâmetros utilizados nos experimentos de RMN.

Tabela 3.2 – Parâmetros das sequências de pulsos aplicados em cada experimento RMN.

| Experimento | Isótopos | Aquisições | d_1 (s) | Rotação (kHz) |
|-------------------|------------|-------------|------------|---------------|
| MAS | 7Li | 200 – 3700 | 15 | 10 |
| Estático | 7Li | 24 | 0,05 - 100 | 0 |
| Eco Estimulado | 7Li | 32 | 60 | 0 |
| MAS – Spin Eco | ^{133}Cs | 500 - 16800 | 30 | 10 |
| MAS | ^{31}P | 8 - 40 | 150 | 10 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os experimentos foram referenciados com base na frequência de uma amostra padrão e tomadas como zero ppm. Uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 85%) para ^{31}P , uma solução de 1 Molar de LiCl para 7Li e uma solução de 1 Molar de CsCl para ^{133}Cs .

Os FIDs obtidos foram processados no software NutsPro onde foi feita a eliminação de pontos iniciais ainda sob efeito do pulso de excitação, correções de linha de base, aplicação de filtro gaussiano (de no máximo 10% da largura de linha central) para minimizar o ruído e transformada de Fourier para a obtenção do espectro. Funções Gaussianas e Voigts foram ajustadas ao espectro através do Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) com o auxílio do software PeakFit versão 4, para a obtenção de parâmetros como o desvio químico isotrópico médio e a FWHM.

3.3.3 ^{31}P - MAS

O núcleo atômico de ^{31}P apresenta spin $\frac{1}{2}$, abundância natural de 100%, $\gamma = 10.83 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$. Através da técnica de MAS, elimina-se a anisotropia do desvio químico, permitindo a observação do desvio químico isotrópico médio. O $\langle \delta_{ISO} \rangle$ do ^{31}P é muito sensível as ligações P-O-P entre tetraedros vizinhos, ou seja, ao grau de condensação Q^n (70), além de apresentar proporcionalidade entre a área do pico referente ao grau Q^n e a população de tetraedros com este grau. Para os sistemas metafosfatos, com razão [O/P] igual a 3, apresenta-se uma rede construída unicamente por tetraedros Q^2 .

Os íons modificadores inseridos na rede vítrea, também afetam o $\langle \delta_{ISO} \rangle$ e a largura de linha. A presença de espécies químicas com maior potencial iônico diminui o valor de $\langle \delta_{ISO} \rangle$, aumentando a distribuição de valores de desvio químico e alargando a linha espectral. (71)

Para os sistemas de álcalis mistos Cs-Li-Sr através dos experimentos de ^{31}P -RMN de alta resolução pode-se,

- conferir se a rede de fosfatos possui um único tipo de conectividade (estritamente Q^2 para metafosfatos) ou existe desproporção (Q^1 e Q^3) e em que quantidade,
- observar o comportamento do δ_{ISO} e da FWHM com relação à razão de substituição catiônica, para analisar como a inserção de íons modificadores de maior ou menor potencial catiônico alteram o valor e distribuição do desvio químico isotrópico dos tetraedros Q^2 .

As medidas para o ^{31}P - MAS foram realizadas na frequência de 161,89 MHz com pulsos de $\pi/2$ com duração de 2,2 μs .

3.3.4 ^7Li - MAS

O núcleo atômico de ^7Li tem abundância natural de 92,5%, possui spin $3/2$, um momento de quadrupolo elétrico $Q = -0,04 \text{ Barn}$ e $\gamma = -10,39 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$. Como a frequência de rf e a frequência quadrupolar são comparáveis, lidou-se com uma situação onde não era possível realizar experimentos com pulsos seletivos nem não seletivos. Deste modo, a magnetização oscila de maneira mais complexa, devido ao processo de nutação. Para obter um espectro acurado em sistemas de spin com sítios de diferentes constantes de acoplamento quadrupolar, aplica-se pulsos de “flip” curtos com duração pw que satisfaça a relação (72):

$$(I + 1/2)\omega_{rf} (pw) \leq \pi/6, \quad (3.4)$$

para que locais com constante de acoplamento quadrupolar C_q diferentes produzem a mesma resposta de intensidade no espectro de RMN.

A frequência alta de rotação dos experimentos de MAS, comparada à largura de linha do experimento estático correspondente, é capaz de eliminar a anisotropia do desvio químico e diminuir a interação quadrupolar elétrica de primeira ordem. Desta forma pode-se obter o valor de $\langle \delta_{ISO} \rangle$ a partir da posição da linha central. Além disso, pode-se obter o valor da constante quadrupolar através das bandas laterais de rotação. Para o caso do ${}^7\text{Li}$, com $I = 3/2$, a constante será $C_q = 4\omega_Q$. Esta frequência quadrupolar está associada à extensão máxima do padrão de bandas laterais observável. Quanto à interação dipolar, embora possua a mesma dependência angular ($3\cos^2\theta - 1$) não é totalmente eliminada, de modo que se torna responsável por um alargamento das linhas espectrais.

As medidas para o ${}^7\text{Li}$ – MAS foram realizadas na frequência de 155,43 MHz, através da utilização de um pulso de rf de curta duração, de 0,5 μs .

3.3.5 ${}^{133}\text{Cs}$ – MAS – Spin eco

O núcleo de ${}^{133}\text{Cs}$ apresenta spin $I = 7/2$, abundância natural de 100%, momento de quadrupolo $Q = -0,00343$ Barn e $\gamma = 3,53 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$. Com a técnica de MAS foi possível eliminar a anisotropia da interação de desvio químico e eliminar a interação quadrupolar de primeira ordem devido ao baixo valor de Q . A interação dipolar é de baixa intensidade, devido ao baixo valor de γ do ${}^{133}\text{Cs}$, por isso, MAS é capaz de eliminá-la. O objetivo principal do uso da técnica de eco de spin foi eliminar sinais de fundo oriundos do rotor de nitreto de silício, que apareciam na mesma faixa do sinal do núcleo de ${}^{133}\text{Cs}$.

As medidas para o ${}^{133}\text{Cs}$ - MAS com a sequência de spin-eco $\left(\frac{\pi}{2} - \tau - \pi\right)$ foram realizadas na frequência de 52,45 MHz. O pulso de $\pi/2$ seletivo tem duração de 13 μs com um intervalo de $\tau = 200 \mu\text{s}$ entre os pulsos. O sinal completo do eco foi adquirido no domínio temporal, de modo a termos duas metades de sinais simétricas, aumentando assim, a relação sinal/ruído no espectro.

3.3.6 ${}^7\text{Li}$ – MN e Eco estimulado

Experimentos de “motional narrowing” e de eco estimulado foram conduzidos na sonda estática com controle térmico externo, para controlar a mudança de temperatura.

Utilizou-se um reservatório Dewar com evaporador, de 200 litros de capacidade, como fonte de nitrogênio gasoso, sendo utilizados nos experimentos uma vazão na faixa de 15 a 25 litros/minuto e pressão de 15 a 35 psi. Para esfriar a amostra a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, acoplou-se a saída desta fonte de nitrogênio gasoso pressurizado, a um trocador de calor imerso em nitrogênio líquido. O controle e estabilidade térmica na sonda foi garantido por um termo controlador da Doty Scientific DSI TC3103, com potência máxima de 1 kW.

Os experimentos estáticos de ${}^7\text{Li}$, para observação de “motional narrowing”, foram realizados com uma sequência de um pulso de polarização direta seguido da medição. Utilizou-se a frequência de rf de 155,43 MHz, com pulsos de $\pi/2$ não-seletivos com duração de 5,3 μs e valores crescentes de tempo de recuperação d_1 entre 0,05 e 100 s.

As medidas de eco estimulado de ${}^7\text{Li}$ foram realizadas na frequência de 155,43 MHz, usando a sequência de pulsos de Jeener-Broekaert $\left(\frac{\pi}{2} - t_p - \frac{\pi}{4} - t_m - \frac{\pi}{4}\right)$ com duração do pulso de $\frac{\pi}{2}$ de 5,2 μs . O intervalo t_p foi mantido constante em 20 μs enquanto o intervalo t_m variou sistematicamente entre valores de 100 μs a 100 s.

3.4 Montagem dos experimentos de espectroscopia de impedância

Para a medição da condutividade CC foram produzidas amostras vítreas com contorno convexo e faces planas e paralelas, obtidas através de polimento. As dimensões dos vidros limitaram-se à faixa de 0,5 a 1,5 mm de espessura (l) e de 0.05 a 1 cm^2 de área (A). Os eletrodos de bloqueio foram obtidos pela deposição de ouro sobre ambas as faces paralelas dos vidros, através da ionização térmica de átomos de ouro presentes em uma placa e a aplicação de uma diferença de potencial na amostra.

Os experimentos de espectroscopia de impedância (EI) foram realizados no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da UFSCar, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Ana Cândida Martins Rodrigues. As condutividades CC foram medidas por EI usando um impedancímetro Novocontrol, Alpha-A High Performance Frequency Analyzer no faixa de frequência de 0.1 Hz-10MHz, com amplitude de voltagem de 300 mV. As amostras foram inseridas em um suporte de amostras BDS 1200 de dois pontos sobre condições ambientes e aquecidas por um forno NOVOTHERM acoplado ao Novocontrol, o que permite uma precisão térmica de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Em função da composição química das amostras, variou-se a temperatura de medida na faixa entre 80 e 300°C , sempre abaixo da T_g da amostra.

O processo de medida consiste na aplicação de uma tensão AC [$V^*(\omega)$] na amostra e a coleta da corrente AC [$I^*(\omega)$], em uma temperatura constante. Com esses dados calcula-se a impedância $Z^*(\omega)$ que é graficada no plano ($-Z'' \times Z'$). Para sistemas de difusão não muito complexos, pode-se assumir uma única constante de tempo característico do sistema (τ), associado a um circuito de impedância equivalente; para o caso mais simples de um circuito RC a impedância é dada por (73):

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (3.5)$$

E a equação do plano ($-Z'' \times Z'$) é descrita como:

$$\left[Z' - \left(\frac{R}{2} \right) \right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2, \quad (3.6)$$

uma circunferência de raio $R/2$, centrada em $R/2$. A análise da circunferência foi feita no ZView 2.80 (Scribner Associates, Inc.; USA and Canada, 2002), através do ajuste de uma semicircunferência, donde obtemos a resistência e a capacitância do circuito equivalente.

A condutividade CC (a uma dada temperatura) é calculada a partir dos dados de resistência elétrica e dos parâmetros geométricos da amostra:

$$\sigma_{DC} = \left(\frac{1}{R} \right) \frac{l}{A}. \quad (3.7)$$

O comportamento da condutividade CC em função da temperatura pode ser descrito pela equação de Arrhenius:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 e^{-E_A/k_B T}, \quad (3.8)$$

donde obtém-se a energia de ativação do sistema (E_A) e a constante de condutividade (σ_0).

4 Resultados

4.1 Volume molar

Para obter informações quanto à mudança no empacotamento da rede de metafosfato, mediu-se a densidade de cada sistema, a fim de calcular o volume molar correspondente, resultando nos valores apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Densidade dos vidros metafosfatos de alcalinos mistos segundo a fórmula $(0,5 - x - y)Li_2O \cdot x Cs_2O \cdot y SrO \cdot 0,5 P_2O_5$.

| x (fração molar) | y (fração molar) | Densidade $\pm 0,005$ (g/cm ³) |
|---------------------|---------------------|--|
| 0,125 | 0,00 | 2,754 |
| 0,25 | 0,00 | 3,091 |
| 0,375 | 0,00 | 3,335 |
| 0,11 | 0,075 | 2,840 |
| 0,212 | 0,075 | 3,087 |
| 0,315 | 0,075 | 3,299 |
| 0,0 | 0,15 | 2,687 |
| 0,05 | 0,15 | 2,800 |
| 0,09 | 0,15 | 2,889 |
| 0,175 | 0,15 | 3,090 |
| 0,26 | 0,15 | 3,272 |
| 0,0 | 0,30 | 2,896 |
| 0,05 | 0,30 | 2,998 |
| 0,1 | 0,30 | 3,101 |
| 0,15 | 0,30 | 3,203 |
| 0,2 | 0,30 | 3,306 |
| 0,038 | 0,35 | 3,045 |
| 0,075 | 0,35 | 3,103 |
| 0,1125 | 0,35 | 3,162 |
| 0,0 | 0,40 | 3,038 |
| 0,025 | 0,40 | 3,085 |
| 0,037 | 0,40 | 3,096 |
| 0,05 | 0,40 | 3,117 |
| 0,075 | 0,40 | 3,185 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de volume molar em função da concentração de SrO são mostrados na Figura 4.1a, onde observa-se decréscimos lineares para cada série com diferente valor de razão de substituição $\frac{Li}{Li+Cs}$ ao longo do aumento na concentração de SrO (a divisão do conjunto de amostras em séries com diferentes valores de razão de substituição será utilizada em vários gráficos ao longo deste capítulo). O volume da rede vítrea, é sensível a mudanças

nas frações molares destes íons, dados seus diferentes potenciais iônicos (carga iônica/raio atômico). Com a adição de íons com potencial iônico maior, espera-se que os oxigênios da rede se aproximem mais destes íons, diminuindo o volume molar ocupado pela estrutura. Como esperado, o aumento na concentração de um íon de maior potencial iônico (Sr^{2+}) compacta a rede vítrea, diminuindo o volume molar. Igualmente, ao analisar-se os conjuntos de dados com SrO fixado, Figura 4.1b, observa-se um decréscimo do volume molar pelo aumento na concentração de Li^+ , íon de maior potencial iônico do que o Cs^+ . O comportamento linear com a substituição iônica e a convergência dos dados ao valor do sistema puro (seja $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ ou LiPO_3 , respectivamente) é consistente com uma compactação uniforme da rede vítrea.

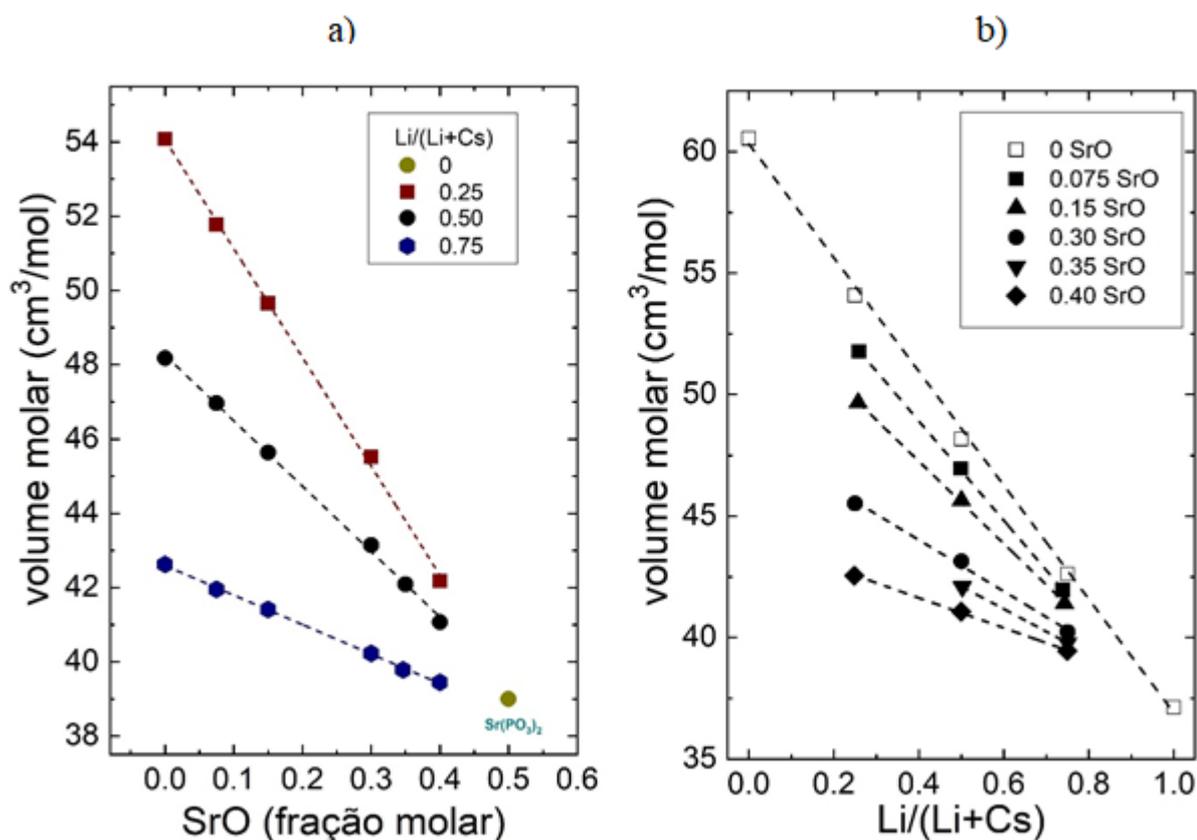


Figura 4.1 - Volume molar separados por a) razão de substituição e b) concentração de SrO., onde as bandas de erro são da ordem do tamanho dos pontos. As retas tracejadas são guias para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para obter informações a respeito da rigidez da rede vítrea, e indiretamente da restrição na mobilidade das cadeias de metafosfato, realizou-se experimentos de DSC, afim de

quantificar valores da T_g para cada composição. Na Figura 4.2, apresenta-se os dados da T_g em função da fração de SrO, separados em diferentes séries. Para altas concentrações de SrO, observa-se uma sobreposição linear das séries, que convergem ao sistema puro $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$. No entanto, para baixas concentrações de SrO, as séries divergem entre si e deixam de apresentar um comportamento estritamente linear, mas mantém o caráter de aumento monotônico das curvas com o aumento da concentração de Sr.

O aumento observado no valor da T_g está relacionado ao aumento da quantidade de íons de potencial iônico mais elevado. O aumento na concentração de Sr^{2+} , leva a ligações mais intensas entre o cátion e os oxigênios da rede. Assim, o cátion Sr^{2+} estabelece ligações mais fortes com oxigênios do tipo não ponte (NBO) das cadeias de metafosfato, criando pontes mais rígidas entre cadeias da rede, incrementando o valor da T_g . O mesmo processo ocorre na substituição de Cs^+ por Li^+ , aumenta-se a concentração de um íon de maior potencial iônico, o que leva a um incremento dos valores da T_g . No entanto, para valores de fração molar de SrO acima de 0,3, há uma saturação desse mecanismo, ou seja, a rede encontra-se num estado de mobilidade dominado pela concentração do íon de maior potencial iônico, Sr^{2+} , sendo pouco sensível a variação da razão de substituição de $\frac{\text{Li}}{\text{Li}+\text{Cs}}$.

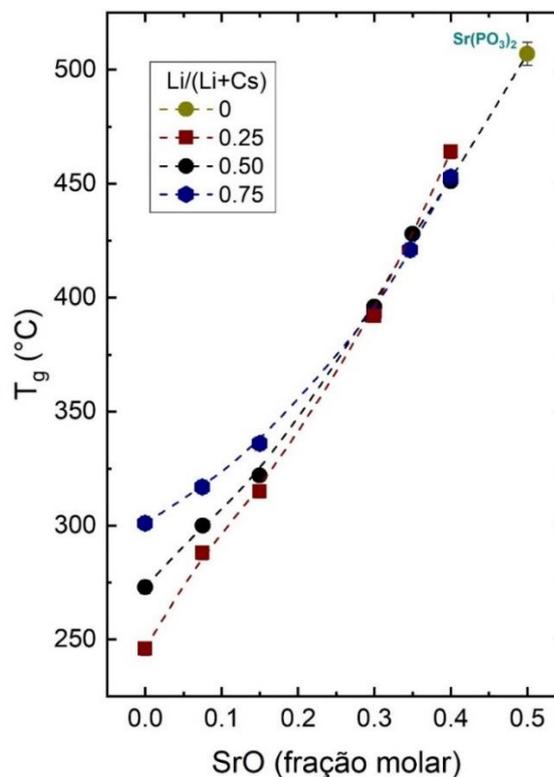


Figura 4.2 - Temperatura de transição vítrea dos sistemas em função da concentração de SrO. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos e as bandas de erro são da ordem do tamanho dos pontos. Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Espectroscopia de ^{31}P -RMN de alta resolução

Os espectros de RMN de ^{31}P adquiridos para cada composição são apresentados na Figura 4.3. Os espectros são compostos por uma linha central e por bandas laterais de rotação identificadas por asteriscos. Como discutido na seção 2.3.6.1.1 diferentes grupos Q^n apresentam diferentes desvios químicos isotrópicos de ^{31}P . Deste modo, a linha central e as bandas laterais podem indicar a presença e a proporção de cada grupo Q^n . Para a composição de metafosfatos, deve-se obter majoritariamente grupos Q^2 (componente espectral mais intensa). Grupos Q^1 e Q^3 também são esperados, mas de forma minoritária (componentes espectrais menos intensas) e seu aparecimento será explicado ao longo desta seção.

Na Figura 4.4, apresenta-se uma ampliação da região da linha central para a composição química $0,1 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0,1 \text{Cs}_2\text{O} \cdot 0,3 \text{SrO} \cdot 0,5 \text{P}_2\text{O}_5$. Ajustou-se à linha central e a cada banda lateral, três funções Gaussianas através do MMQ, correspondentes aos grupos Q^1 , Q^2 e Q^3 . Na Figura 4.4 vemos uma curva tracejada vermelha mais intensa correspondente ao grupo Q^2 , com posição do pico da ordem de -25 ppm. As outras duas funções tracejadas azuis são menos intensas e correspondem aos grupos Q^1 e Q^3 , componentes menos intensas e com posição de pico da ordem de -10 ppm e -38 ppm, respectivamente.

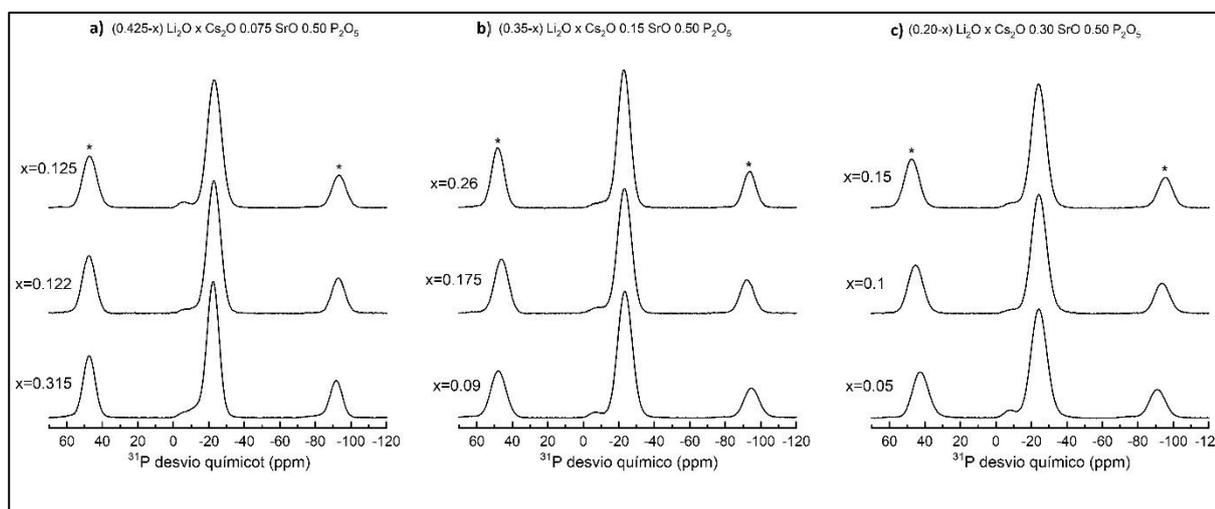


Figura 4.3 - Seleção de espectros típicos de ^{31}P -RMN dos sistemas vítreos com concentração de SrO de (a) 0,075; (b) 0,15 e (c) 0,3 (fração molar). Os espectros na mesma linha horizontal possuem o mesmo valor de razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$: 0,25, 0,5 e 0,75, de cima para baixo, respectivamente. Os asteriscos identificam bandas laterais de rotação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença de outros graus de condensação além de Q^2 , deve-se ao fenômeno de desproporção, gerado pela reação química $2Q^2 \rightleftharpoons Q^1 + Q^3$ no momento

do “quenching”. Pequenas incorporações de grupos OH⁻ na matriz vítrea também são esperadas devido ao caráter higroscópico dos reagentes (como o carbonato de cério), forçando a depolimerização da rede de fosfatos e criando um pequeno excesso na população de Q¹ em comparação a Q³. Assim, são gerados pequenos erros na estequiometria esperada. Contudo, os processos de secagem dos reagentes, os processos térmicos de produção dos vidros e o manuseio das amostras durante os experimentos, se deram de forma a maximizar a eliminação de H₂O e a minimizar o contato dos vidros com umidade atmosférica. Desta forma, a presença de grupos Q² manteve-se sempre acima de 92% da população. A população de grupos Q¹ não ultrapassou 6%, enquanto a de Q³ não ultrapassou 2%.

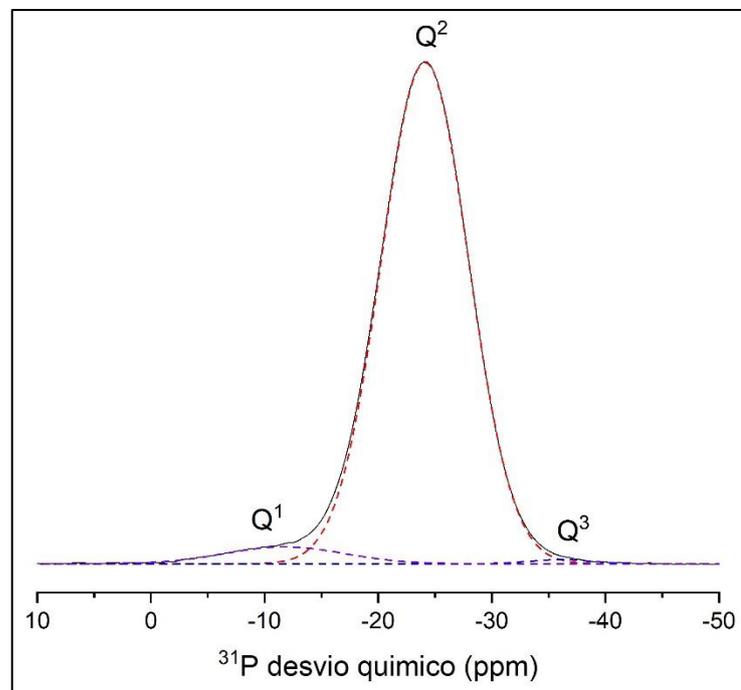


Figura 4.4 - Exemplo de ajuste da linha central do espectro de RMN – MAS de ³¹P para a composição química 0,1 *Li*₂*O* · 0,1 *Cs*₂*O* · 0,3 *SrO* · 0,5 *P*₂*O*₅. Linhas tracejadas representam os ajustes de funções Gaussianas pelo MMQ para os diferentes grupos Qⁿ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da gaussiana referente ao grupo Q² da linha central, extraem-se os valores de $\langle \delta_{ISO} \rangle$, relacionado à desordem estrutural, e de FWHM, apresentados na Figura 4.5. Observa-se uma diminuição sistemática do valor de $\langle \delta_{ISO} \rangle$, correlacionada com a concentração de Sr²⁺, a espécie química de maior potencial iônico. Da mesma forma, o aumento da concentração de Sr²⁺, distorce a estrutura dos grupos PO₄, aumentando a distribuição de valores de desvio químico, e alargando a linha espectral.

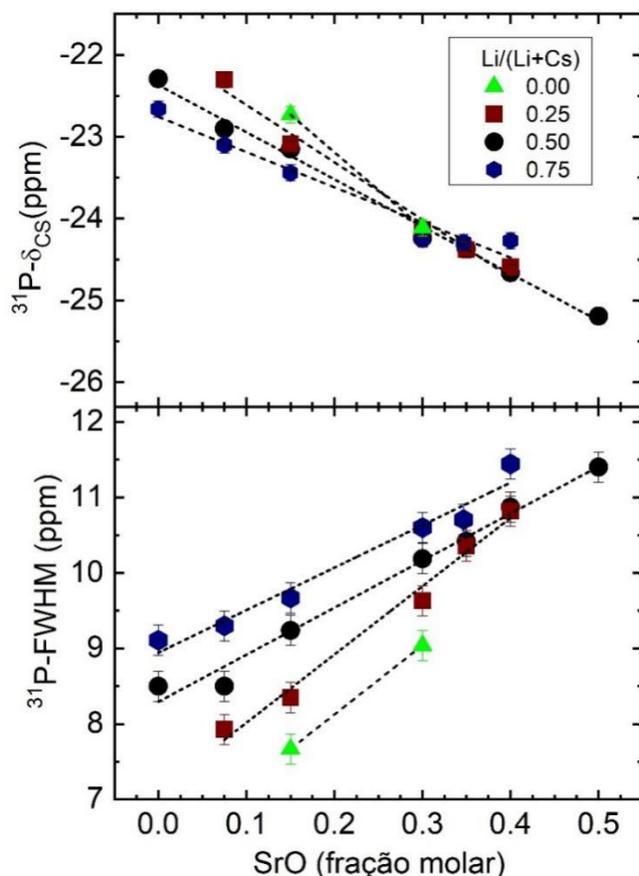


Figura 4.5 – Desvio químico isotrópico médio $\langle\delta_{ISO}\rangle$ e largura total à meia altura FWHM de ressonância de ^{31}P da espécie Q^2 para as séries de vidros. As retas tracejadas são guias para os olhos.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Espectroscopia de ^7Li -RMN de alta resolução

A fim de estudar o ambiente local dos átomos de lítio, realizou-se experimentos de ^7Li -RMN de alta resolução, obtendo-se os espectros apresentados na Figura 4.6. A linha central do espectro de ^7Li apresenta perfil mais complexo, o que está ligado à interação quadrupolar elétrica e à mobilidade iônica devida a baixa massa atômica do ^7Li . Os espectros apresentam uma linha central mostrada na Figura 4.6 e um padrão de bandas laterais com extensão da ordem de 200 kHz. Sob a linha central, ajustou-se uma função Gaussiana e uma Voigt, através do MMQ, como apresentado na Figura 4.7. A partir da função Voigt, que representa a transição central dos níveis de energia de ^7Li , extraiu-se os valores de $\langle\delta_{ISO}\rangle$ e de FWHM, com o intuito de caracterizar qualitativamente o acoplamento dipolar atuante no núcleo. Mediu-se também, a extensão do padrão de bandas laterais no espectro, já que este parâmetro é proporcional ao acoplamento quadrupolar elétrico.

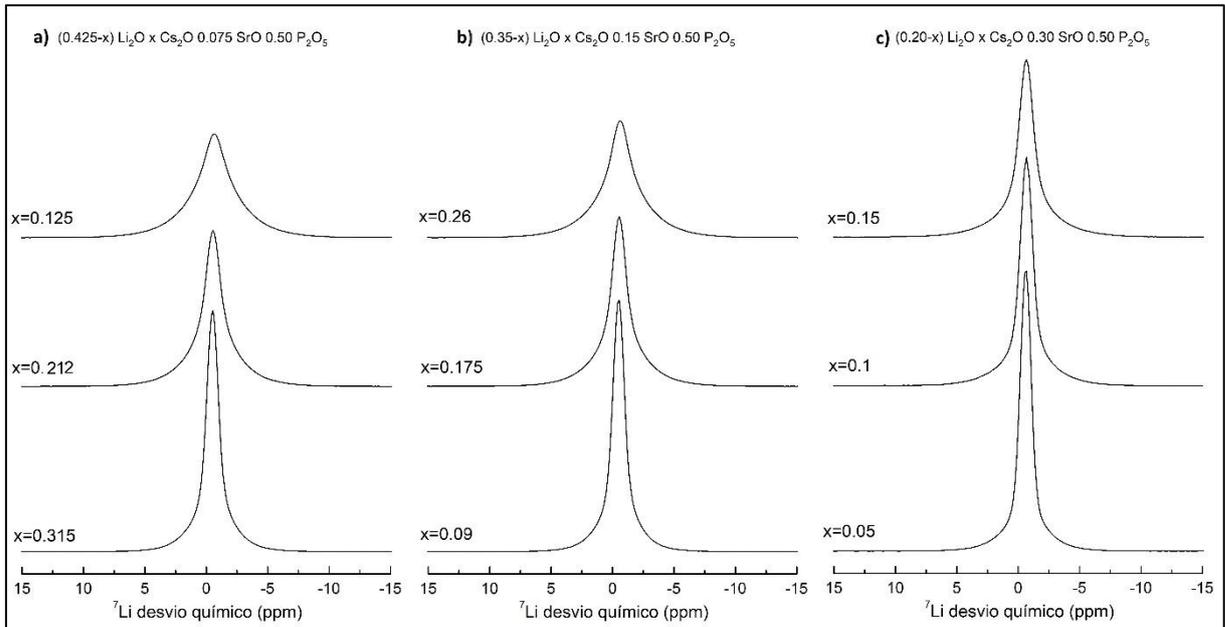


Figura 4.6 – Seleção de espectros de ${}^7\text{Li}$ -RMN dos sistemas vítreos com concentração de SrO de (a) 0,075; (b) 0,15 e (c) 0,3 (fração molar). Os espectros na mesma linha horizontal possuem o mesmo valor de razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$: 0,25, 0,5 e 0,75, de cima para baixo, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.8, apresenta-se os valores dos parâmetros mensurados em função da densidade atômica de Li (N_{Li}). Ao analisar-se o comportamento de FWHM em um experimento de MAS, em sistemas onde ainda haja acoplamento dipolar residual, pode-se correlacionar qualitativamente o comportamento desses dados com a dispersão dos íons de Li^+ . A escolha de N_{Li} como variável será utilizada recorrentemente nos gráficos deste capítulo, a fim de caracterizar o acoplamento dipolar magnético, quadrupolar elétrico e de desvio químico.

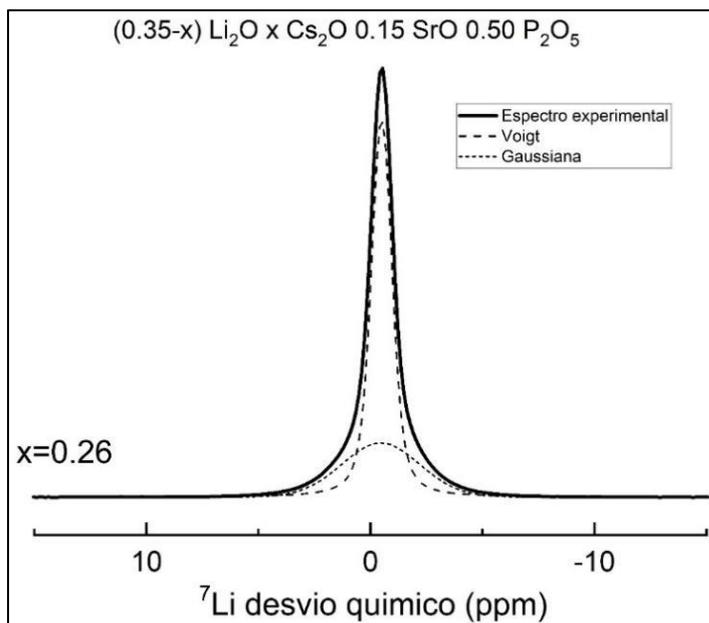


Figura 4.7 – Exemplo típico de ajuste da linha central do espectro de RMN – MAS de ${}^7\text{Li}$. Linhas tracejadas e pontilhadas representam os ajustes pelo MMQ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos espectros de RMN obtidos, mede-se a extensão máxima do padrão de bandas laterais até não serem mais diferenciadas do ruído. Observa-se, na Figura 4.8, um aumento na extensão espectral máxima das bandas laterais em função densidade atômica de Li, evidenciando-se um crescimento do acoplamento quadrupolar elétrico como descrito na seção 3.3.4. Estes dados indicam que, ao aumentar-se a concentração de Li, ocorre uma redução na simetria local ao redor do poliedro de coordenação do Li, aumentando o gradiente de campo elétrico e, por conseguinte, o acoplamento quadrupolar.

Quanto ao desvio químico, observa-se na Figura 4.8, um comportamento constante dentro das faixas de erro. Dado o baixo número atômico do ${}^7\text{Li}$, espera-se que a blindagem do núcleo seja pouco sensível às variações de ambiente químico ou estrutural do átomo, o que torna o $\langle\delta_{ISO}\rangle$ do ${}^7\text{Li}$ uma ferramenta de sondagem pouco sensível.

Quanto a FWHM, observa-se um incremento nas larguras de linha com o aumento na densidade atômica de Li. Observa-se um comportamento comum da FWHM para os vidros com valores da razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$ acima de 0,5. Este comportamento comum é dependente da densidade N_{Li} , mas independente da concentração de SrO e de Cs_2O . Para analisar quais interações influenciam na largura de linha espectral basta retomar o efeito do MAS, apresentado na seção 2.3.8.1. Com o uso de experimentos com MAS, observa-se a eliminação da anisotropia do desvio químico e do acoplamento quadrupolar de 1ª ordem. Além disso, os acoplamentos dipolares homo- e heteronucleares e quadrupolar de 2ª ordem, são reduzidos. Neste ponto, vale acrescentar que os acoplamentos dipolares, homo e

heteronucleares, são diretamente proporcionais ao produto das constantes giromagnéticas (γ) dos núcleos envolvidos. Deste modo, as interações dipolares ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ - ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ - ${}^{133}\text{Cs}$ e ${}^7\text{Li}$ - ${}^{31}\text{P}$ são presentes, com relevância ponderada pelo produto das constantes giromagnéticas. Assim, núcleos com baixa abundância, caso do ${}^6\text{Li}$, ou com baixo valor de γ , caso do ${}^{133}\text{Cs}$, incorrerão em baixos acoplamentos dipolares. No caso do ${}^{31}\text{P}$, temos um núcleo abundante e com alto valor de γ , no entanto, a concentração desse núcleo se mantém constante para todas as amostras analisadas, de modo que, ao analisar-se variações na densidade atômica de Li, esta interação contribui menos sensivelmente às variações de FWHM. Portanto, as mudanças nos valores de FWHM são possivelmente relacionadas ao acoplamento dipolar homonuclear residual ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$, pois ${}^7\text{Li}$ é abundante, possui alto valor de γ e é diretamente variado pela mudança na densidade atômica de Li.

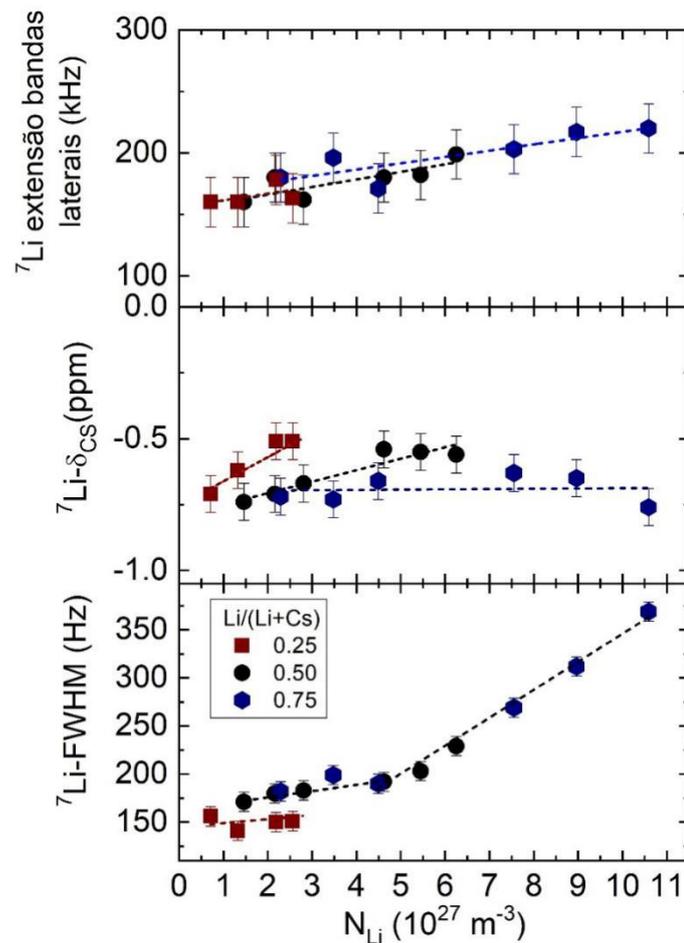


Figura 4.8 – Extensão do padrão de bandas laterais, desvio químico isotrópico médio $\langle\delta_{\text{ISO}}\rangle$ e largura total à meia altura de ${}^7\text{Li}$ para as séries de vidros. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro fator importante no alargamento da linha espectral é a mobilidade iônica apresentada pelos íons de Li^+ . Rápidos movimentos iônicos comparados às escalas de tempo de RMN acabam por fazer uma média sobre as interações dipolares, diminuindo o valor da FWHM. No entanto, a partir de dados de RMN de “motional narrowing” apresentados na secção 4.6, pode-se assumir que os sistemas vítreos estudados, em temperatura ambiente, possuem lenta dinâmica iônica, em relação às escalas de tempo dos experimentos de RMN. Deste modo, o incremento apresentado na largura de linha com o aumento na concentração de Li constata que as distâncias internucleares de íons de Li^+ são reduzidas, com o aumento da densidade N_{Li} . Além disso, observa-se uma mudança na linearidade dos valores de FWHM para baixa densidade atômica de Li. Este comportamento, está ligado a maior eficiência de MAS na eliminação do acoplamento dipolar ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$, quanto menor é a intensidade desta interação.

4.5 Espectroscopia de ${}^{133}\text{Cs}$ -RMN de alta resolução pela técnica de spin-eco

Realizou-se experimentos de RMN de ${}^{133}\text{Cs}$ através da técnica de spin-eco, para se eliminar sinais espúrios, presentes na faixa de sinal de ${}^{133}\text{Cs}$, provindos dos rotores utilizados (de nitreto de silício) e dos suportes as bobina de rf. Embora o núcleo de ${}^{133}\text{Cs}$ apresente spin $7/2$, seu baixo momento de quadrupolo ($Q = -0,0034$ barn) permite que a técnica de MAS elimine praticamente todo o alargamento anisotrópico de 1ª ordem originário do acoplamento quadrupolar elétrico. Na Figura 4.9 apresenta-se os espectros de ${}^{133}\text{Cs}$, que possuem uma linha alargada, da ordem de 6 kHz, com bandas laterais inexistentes ou de intensidade da ordem do ruído do experimento. Ajustou-se uma curva Voigt à linha central através do MMQ, obtendo-se os valores de $\langle \delta_{\text{ISO}} \rangle$ e de FWHM.

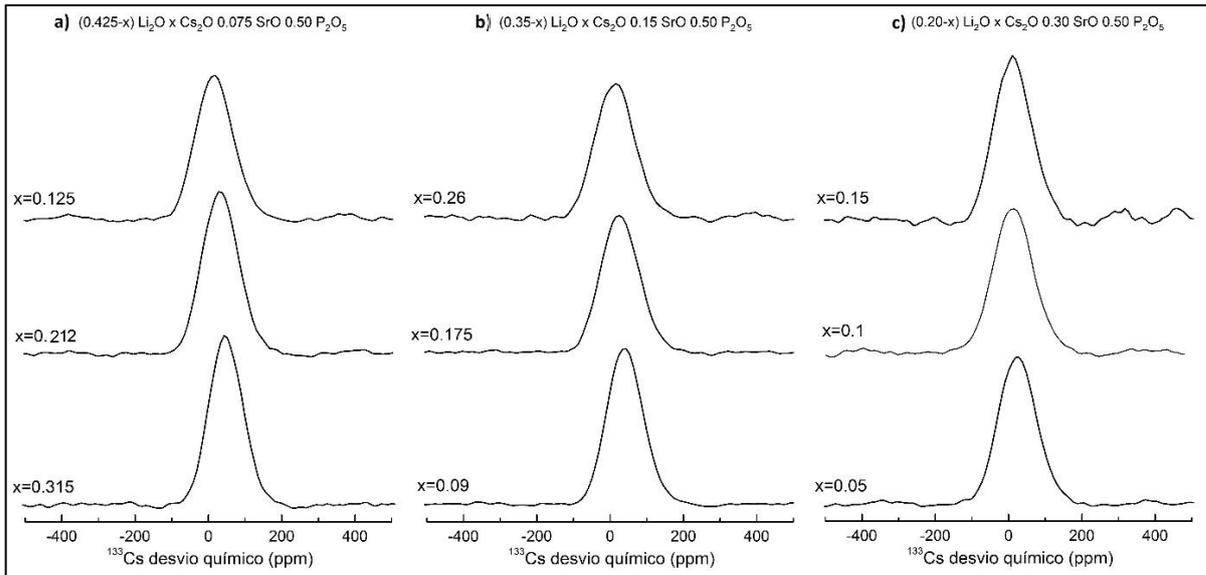


Figura 4.9 – Seleção de espectros de ^{133}Cs -RMN dos sistemas vítreos com concentração de SrO de (a) 0,075; (b) 0,15 e (c) 0,3 (fração molar). Os espectros na mesma linha horizontal possuem o mesmo valor de razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$: 0,25, 0,5 e 0,75, de cima para baixo, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.10 apresenta-se os parâmetros espectrais mensurados em função da densidade atômica de Cs (N_{Cs}). Pode-se retomar a análise utilizada por STEBBINS (74), em que estudou-se sistemas cristalinos como silicatos, aluminosilicatos, germanatos e boratos com a adição de diferentes concentrações de Na_2O . Observou-se um decréscimo linear dos valores de desvio químico de Na, quanto maior era a distância média Na-O. Deste modo, a diminuição da distância entre íon e oxigênio, distorce a nuvem eletrônica ao redor do íon, levando a um aumento nos valores de $\langle\delta_{\text{ISO}}\rangle$. Esta análise será discutida mais detalhadamente na seção 5.

Aplicando esta correlação aos sistemas vítreos estudados, observa-se um aumento dos valores de $\langle\delta_{\text{ISO}}\rangle$ de ^{133}Cs , indicando que as distâncias médias entre Cs e O diminuem. Além disso, observa-se que todos os dados seguem um mesmo comportamento com a variação da densidade N_{Cs} , independente da razão de substituição dos álcalis, indicio de mistura aleatória entre os íons. A mistura aleatória entre íons é uma das hipóteses do modelo RIDM (21), o que sugere que os sistemas perturbados com Sr^{2+} ainda devem apresentar EIM.

Quanto aos valores de FWHM, observa-se uma diminuição sistemática com o aumento da densidade atômica de Cs. Em relação à mobilidade iônica, o fato dos íons de Cs^+ terem massa atômica 19 de vezes maior do que íons de Li^+ , junto ao fato da mobilidade do Li ser ainda lenta nesta temperatura, na escala da espectroscopia de RMN, nos permite afirmar que em temperatura ambiente, os íons de Cs^+ não possuem mobilidade iônica apreciável. A discussão sobre qual fator de interação leva a mudanças na largura de linha é relativamente

simples, pois os acoplamentos dipolares homo e heteronucleares, os acoplamentos quadrupolares de primeira e segunda ordem e a anisotropia do desvio químico, são eliminados ou minimizados pela utilização de MAS de alta frequência. Deste modo, a largura de linha espectral é majoritariamente regida pela dispersão dos valores de desvio químico isotrópico, dada a alta sensibilidade do δ_{ISO} de ^{133}Cs a mudanças em seu ambiente local, dado o alto número atômico do Cs. Assim, com o aumento na densidade atômica de Cs, os ambientes ocupados pelo Cs têm menor variação estrutural no vidro. Além disso, observa-se que de maneira geral os dados seguem um mesmo comportamento com a variação da densidade N_{Cs} , independente da razão de substituição dos álcalis, novamente reforçando o indicio de mistura aleatória entre os íons.

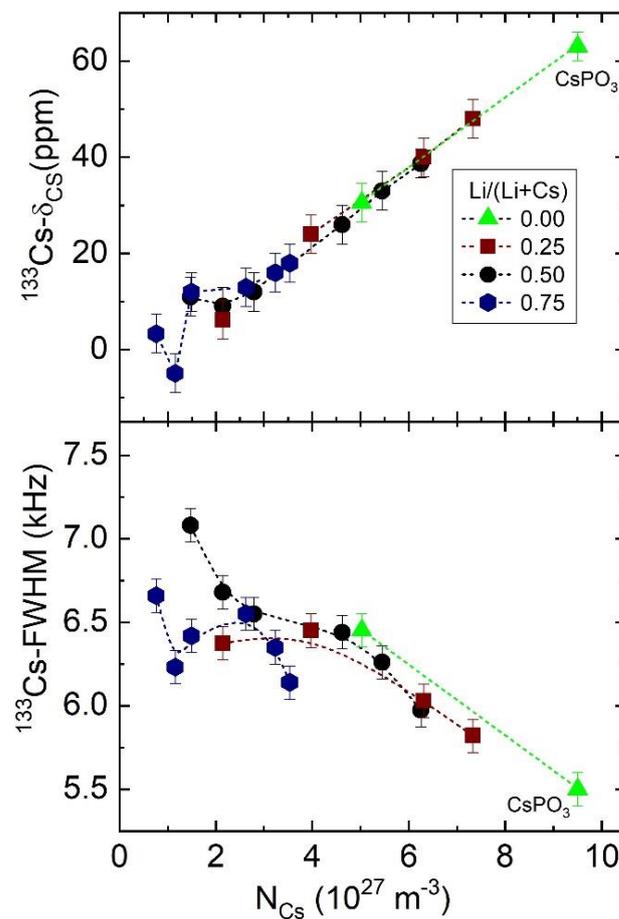


Figura 4.10 – Desvio químico isotrópico médio $\langle\delta_{ISO}\rangle$ e largura total à meia altura de ^{133}Cs para as séries de vidros. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6 Dinâmica do ${}^7\text{Li}$ (Motional Narrowing)

A fim de analisar o comportamento dinâmico dos íons de Li^+ , realizaram-se experimentos de ${}^7\text{Li}$ -RMN estáticos variando a temperatura do sistema ($-125\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$). Assim como nos experimentos de ${}^7\text{Li}$ -RMN de alta resolução, a forma da linha de ${}^7\text{Li}$ estática apresenta mais de uma componente, como mostrado na Figura 4.11. As componentes de menor intensidade (pontilhadas) são associadas às transições satélites de ${}^7\text{Li}$, enquanto a componente mais intensa, à transição central. Assim, ajustou-se sob a linha espectral duas funções Voigt (pontilhadas) de menor intensidade e uma Voigt (tracejada) de maior intensidade, a partir do MMQ, como apresentado na Figura 4.11. Espera-se que em um regime de baixa mobilidade iônica (baixa temperatura), a forma de linha se aproxime de uma Gaussiana, enquanto que em um regime de alta mobilidade (alta temperatura), a forma de linha se aproxime de um Lorentziana. A escolha das funções Voigt para o ajuste deve-se ao fato destas funções serem uma convolução entre uma função Gaussiana e uma função Lorentziana. Deste modo, pode-se acompanhar a mudança na forma de linha, com a variação da temperatura do sistema, como mostrado na Figura 4.12. As análises apresentadas no decorrer da seção referem-se apenas a transição central $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, que é perturbada em primeira ordem apenas pela interação dipolar.

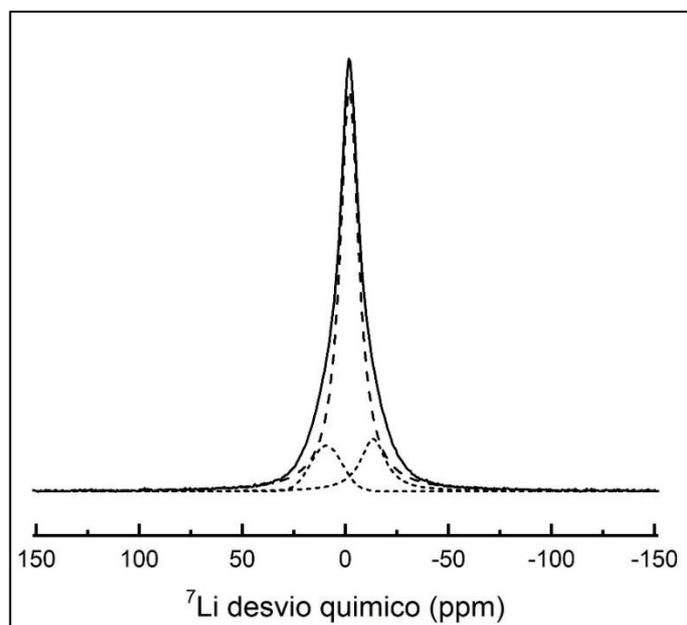


Figura 4.11 – Ajustes de ${}^7\text{Li}$ estático para o sistema vítreo LiPO_3 à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. As linhas tracejadas e pontilhadas representam ajustes de funções Voigt pelo MMQ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

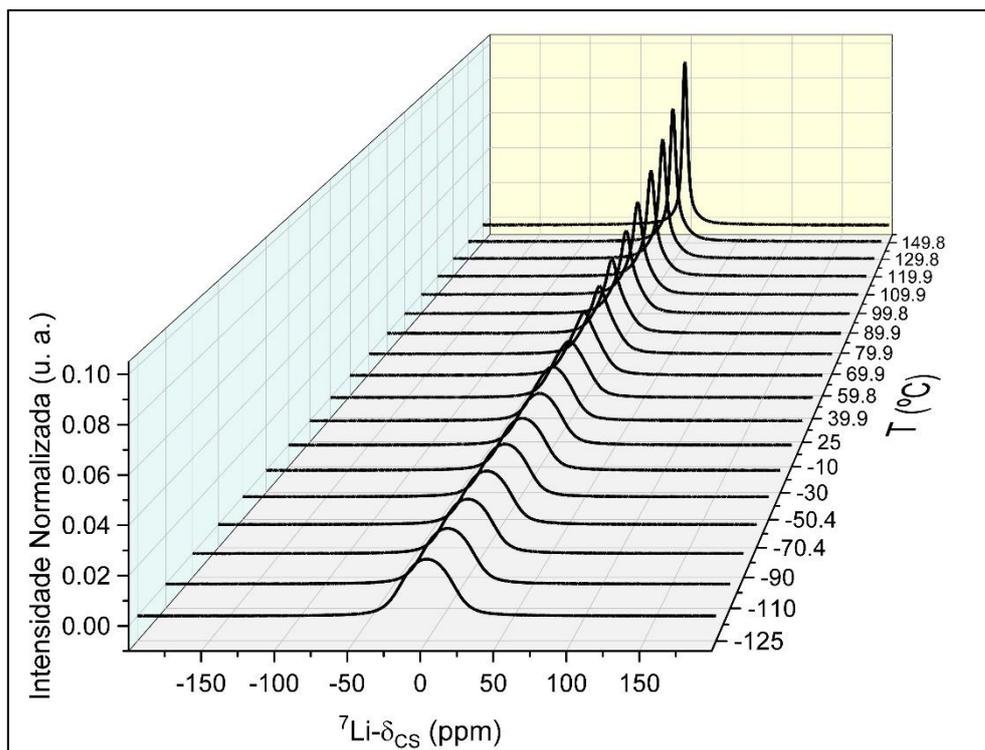


Figura 4.12 – Variação da forma de linha de ${}^7\text{Li}$ estático para o sistema vítreo LiPO_3 em função da temperatura do sistema. Para baixas temperaturas observa-se uma linha de forma Gaussiana enquanto para altas temperaturas, observa-se uma linha Lorentziana.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para cada temperatura do sistema mediu-se a FWHM, de modo a compor a curva apresentada na Figura 4.13. Nesta figura observa-se que o aumento na concentração de CS_2O provoca uma diminuição da largura de linha de rede rígida, além de um deslocamento do início do processo de “motional narrowing” para temperaturas mais altas. A frequência ω de ressonância de cada núcleo de ${}^7\text{Li}$ é afetada pelos processos de salto iônico dos íons de Li^+ . No entanto, para tempos de correlação dos saltos τ , muito maiores que o inverso da largura de linha ($200 \mu\text{s}$), o movimento iônico não afeta a forma de linha, e um espectro alargado é observado, nesta escala o acoplamento dipolar sentido pelos íons é o mesmo de uma rede rígida. A partir da temperatura de 25°C , o tempo de correlação τ torna-se da ordem de $200 \mu\text{s}$, e observa-se um estreitamento da largura de linha, resultado da redução do acoplamento dipolar médio devido à ativação de movimentos dos núcleos de ${}^7\text{Li}$. Os dados foram ajustados pela equação 2.42 e os parâmetros ajustados são apresentados na Tabela 4.2. Ao se comparar os parâmetros ajustados $\Delta\nu_R$ e B com os patamares em baixas e em altas temperaturas apresentados na Figura 4.13, nota-se boa equivalência entre tais dados.

Tabela 4.2 – Parâmetros do processo de “motional narrowing” ajustados segundo a equação 2.42.

| Parâmetros ajustados | Valores obtidos |
|----------------------|----------------------|
| E^{MN} | $(0,68 \pm 0,02) eV$ |
| $\Delta\nu_R$ | $(5100 \pm 200) Hz$ |
| B | $(880 \pm 150) Hz$ |

Fonte: Elaborada pelo autor.

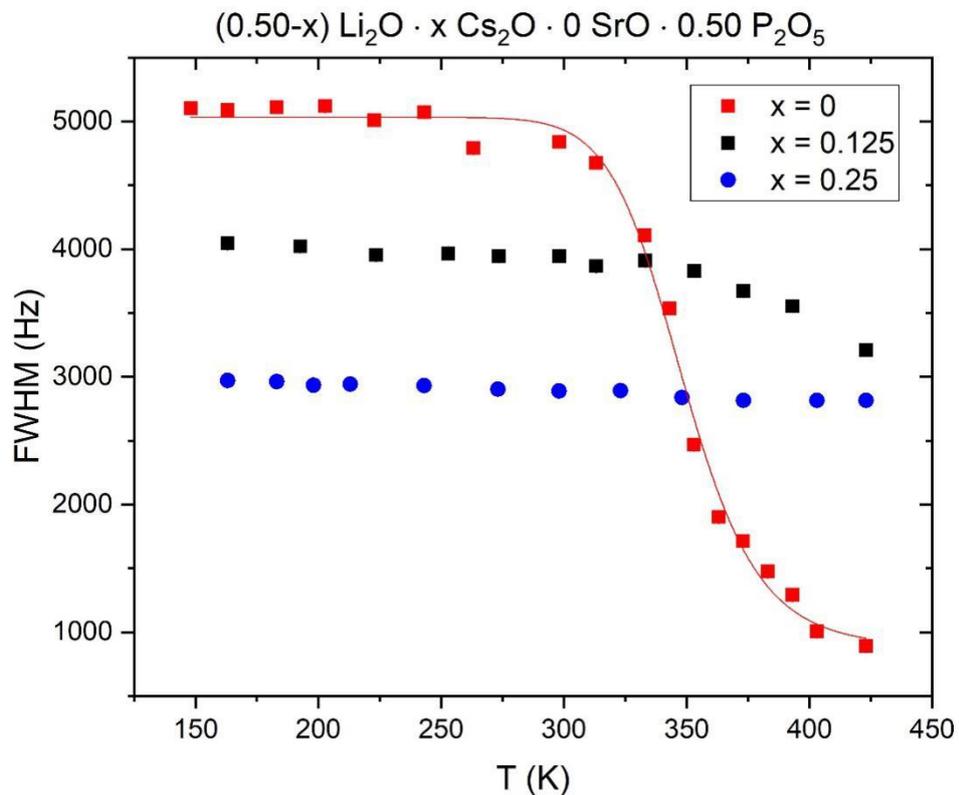


Figura 4.13 – Variação da largura de linha do pico central pela variação de temperatura. A curva vermelha representa o ajuste da curva pela equação 2.42.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A energia de ativação calculada para o sistema vítreo LiPO_3 , foi de $E_a = 0,68 \pm 0,02 eV$. No entanto, para as temperaturas instrumentalmente possíveis, não observou-se o processo completo de “motional narrowing” para os outros dois sistemas apresentados na Figura 4.12. Este comportamento é consistente com o EIM, dado que estamos observando um decréscimo na mobilidade iônica ao acrescentarmos uma segunda espécie iônica. Podemos avaliar, para o caso do LiPO_3 , que nestes experimentos de RMN em temperaturas próximas a ambiente começam a ser ativados movimentos na escala de centenas de microssegundos, uma escala de tempo de movimento rápido entre sítios; assim, acaba-se medindo um acoplamento dipolar médio menor, se comparado ao de uma rede rígida.

4.7 Espectroscopia de ^7Li por eco estimulado

Com o uso da técnica de eco estimulado pode-se analisar o comportamento dinâmico dos íons de Li^+ em uma escala de tempo longa, isto é, os movimentos lentos dos íons de Li^+ . Os valores dos tempos de correlação e das energias de ativação obtidos podem ser comparados aos anteriormente obtidos por “motional narrowing”, de modo a comparar os tipos de dinâmica acessados em cada experimento.

Apresenta-se na Figura 4.14 um espectro típico para o sistema puro LiPO_3 vítreo. Observou-se grande diferença de fase entre o sinal das transições central e satélite, gerando a oscilação dispersiva da linha de base da transição central quando a fase das transições satélites é ajustada corretamente. (75) A área da componente larga do espectro, associada às transições satélites e ao alargamento quadrupolar de 1ª ordem, foi analisada para diferentes tempos de mistura t_m , através do ajuste de uma função Gaussiana pelo MMQ. No entanto, para se ajustar uma função Gaussiana foi necessário realizar a subtração de uma curva suave que eliminasse a componente central (relativamente definida) e as oscilações de origem dispersiva em sua base (de forma menos identificável). Deste modo, ajustou-se três funções Voigt à linha central através do MMQ, para eliminar a componente de transição central.

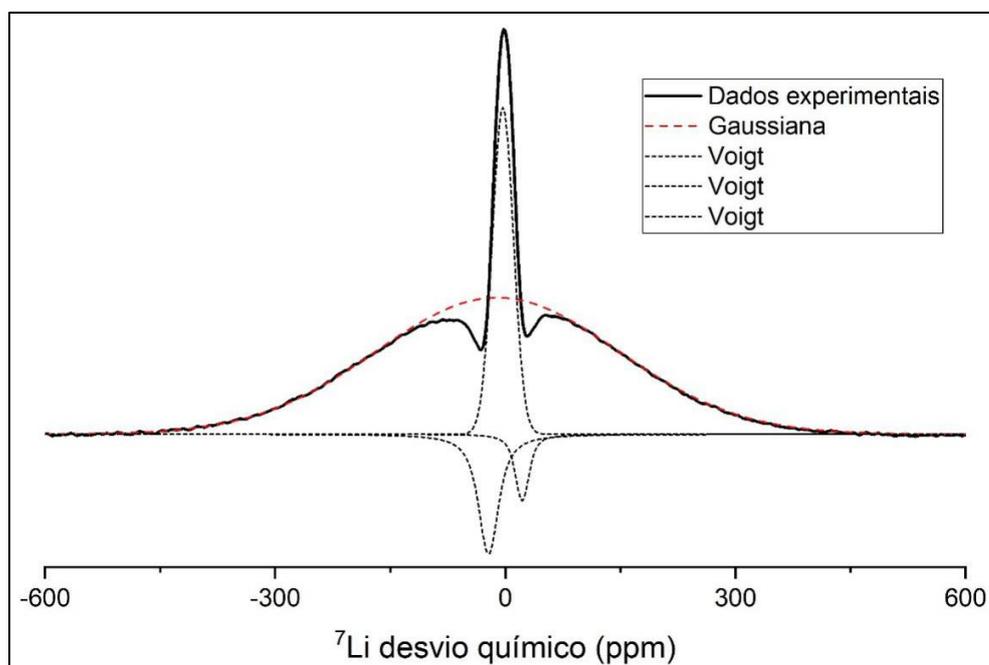


Figura 4.14 – Ajustes de RMN- Eco Estimulado ^7Li para o sistema vítreo LiPO_3 , para tempos de evolução $t_p = 20 \mu\text{s}$ e $t_m = 100 \mu\text{s}$ e temperatura de -40°C .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da área de cada função Gaussiana ajustada para cada tempo t_m , em uma temperatura constante, gerou-se uma curva de decaimento como apresentado na Figura 4.15. A curva de decaimento, de cada temperatura, foi ajustada segundo a equação 2.45 (KWW), para obter os valores do tempo de correlação τ .

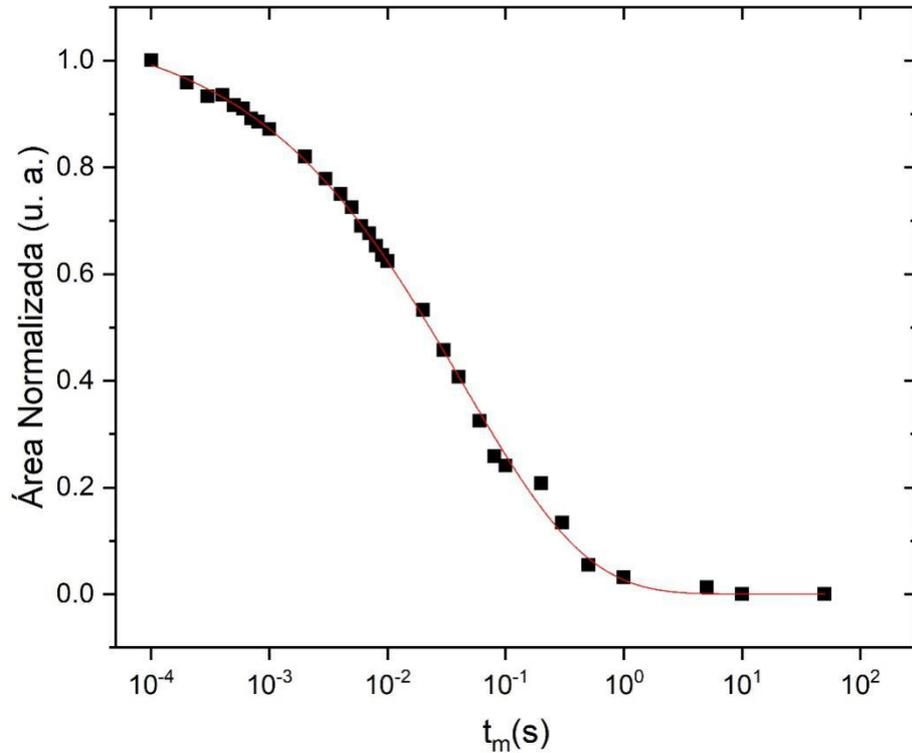


Figura 4.15 – Dados experimentais de RMN-Eco Estimulado ^7Li de LiPO_3 na temperatura de 20°C . O ajuste foi realizado pela equação 2.45

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.16 apresenta os dados do tempo de correlação em função da temperatura, evidenciando duas regiões nas quais realizou-se um ajuste linear segundo a equação 2.41, pelo MMQ, afim de obter as energias de ativação correspondentes a tipos de movimentação iônica diferentes em cada região térmica. O ajuste em altas temperaturas (tracejado) possui $E_a^1 = 0,49 \pm 0,8 \text{ eV}$, enquanto o ajuste em baixas temperaturas (pontilhado), possui $E_a^2 = 0,19 \pm 0,5 \text{ eV}$. Este quebre do comportamento do tempo τ com a mudança na temperatura, é potencialmente relacionado à interferência da interação dipolar. Espera-se que o efeito de distorção dipolar seja menor em alta temperatura (quando é ativado o processo de MR) e maior em baixa temperatura, alterando os valores de τ determinados em baixa temperatura.

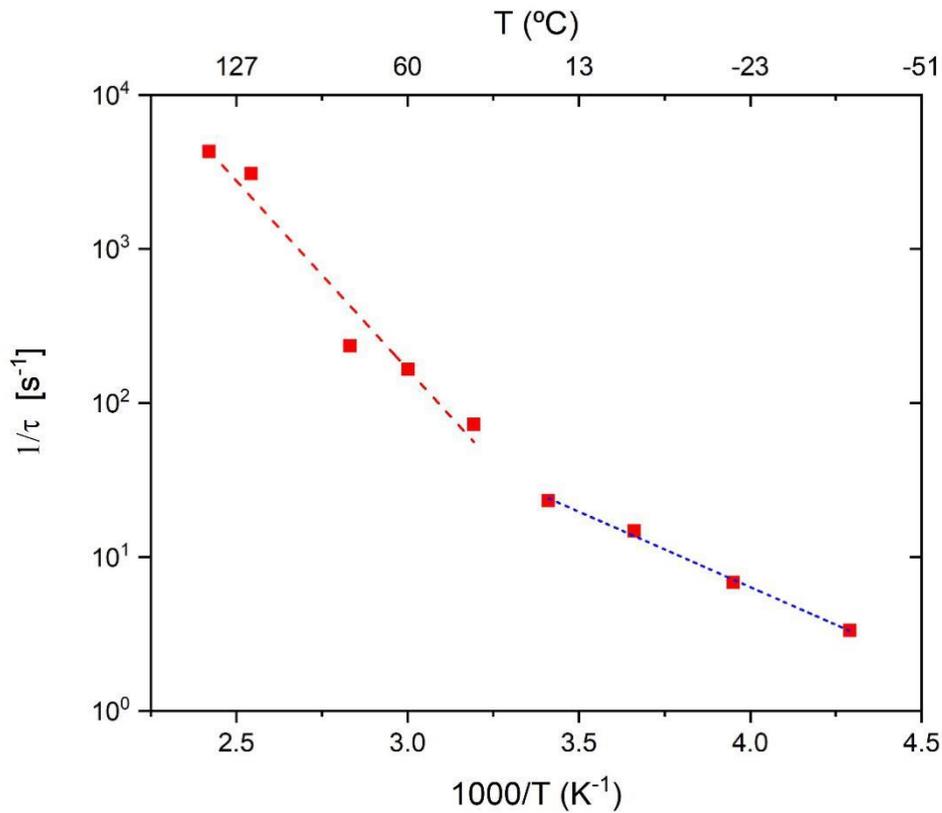


Figura 4.16 – Tempos de correlação τ , determinados a partir dos experimentos de Eco Estimulado de ^7Li em LiPO_3 vítreo, em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8 Espectroscopia de impedância complexa

A fim de medir a condutividade CC e a energia de ativação das diferentes composições vítreas, realizou-se experimentos de espectroscopia de impedância complexa, obtendo diagramas de Nyquist, como mostrado na Figura 4.17. Cada diagrama é composto por um semicírculo, sobre o qual fez-se o ajuste do circuito RC equivalente, afim de obter a resistência correspondente à cada composição.

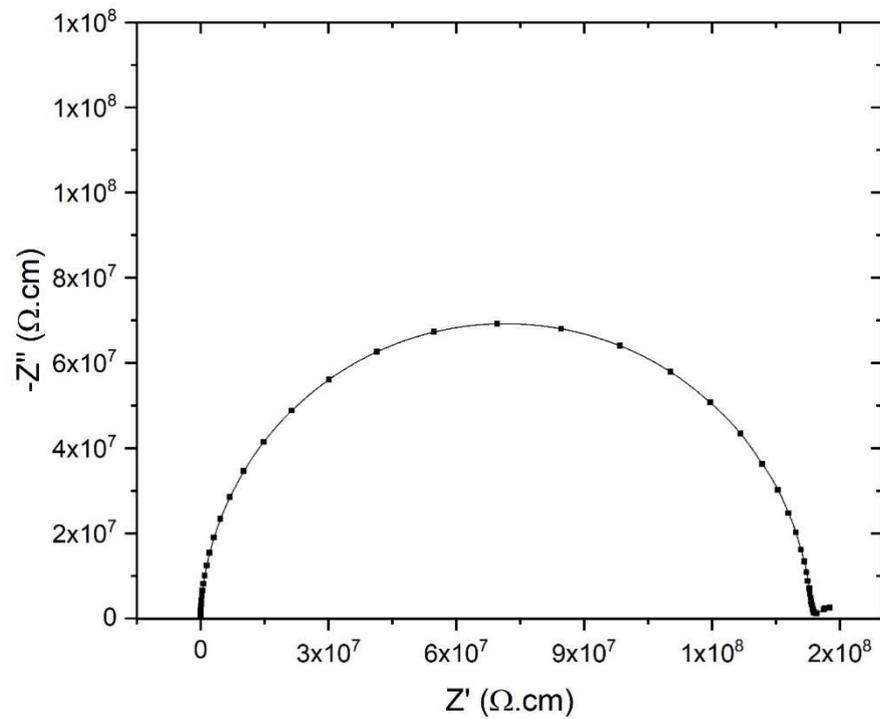


Figura 4.17 – Diagrama de Nyquist típico obtido por espectroscopia de impedância complexa para a composição de $x = 0,005$ e $y = 0,3$ à temperatura de $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A condutividade elétrica CC para uma dada temperatura foi calculada pela equação 3.7, a partir da resistência da amostra na temperatura T, e do seu fator geométrico L/A (largura/área da face). Através do gráfico $\log(\sigma_{CC}) \times 1000/T$ (Figura 4.18), observa-se um comportamento linear dos dados, segundo a equação 3.8.

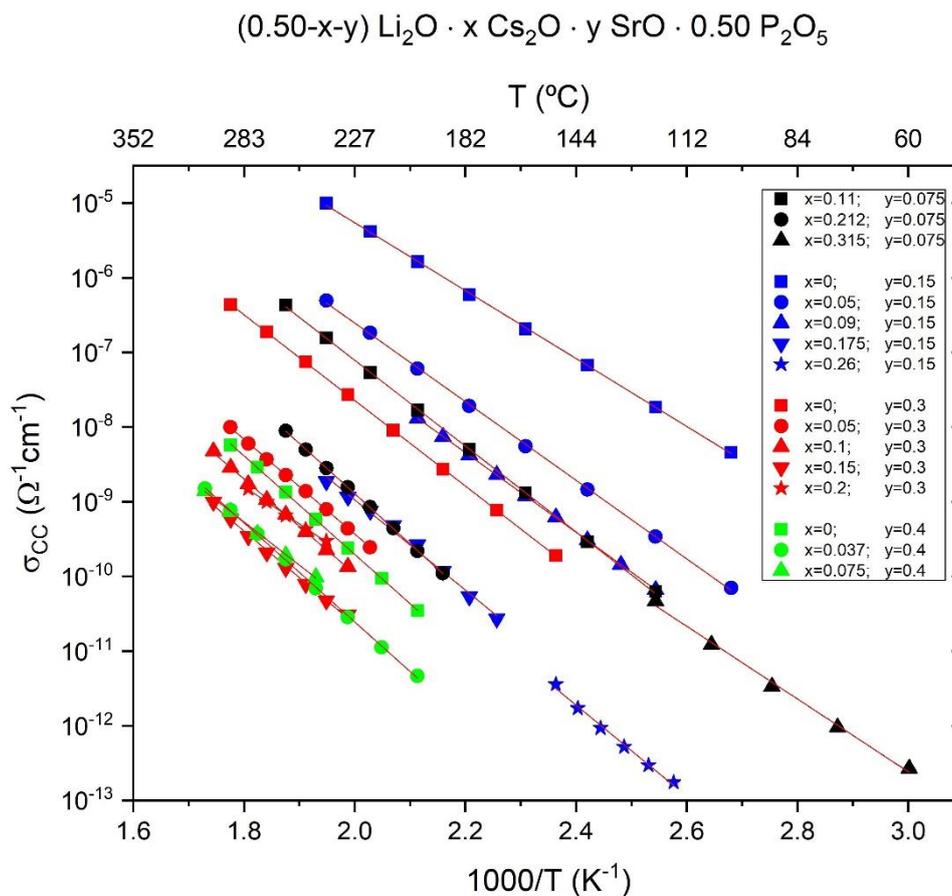


Figura 4.18 – Dados de condutividade CC em função da temperatura, para os vidros de composição $(0,5 - x - y)Li_2O \cdot x Cs_2O \cdot y SrO \cdot 0,5 P_2O_5$, seguindo a equação 3.8, para as diferentes composições vítreas. As retas representam ajustes lineares segundo a equação 3.8.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do ajuste linear dos dados apresentados na Figura 4.18, obteve-se os parâmetros de energia de ativação (E_a) e o pré-fator σ_0 . Estes valores são apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente, em função da razão de substituição Li/Li+Cs.

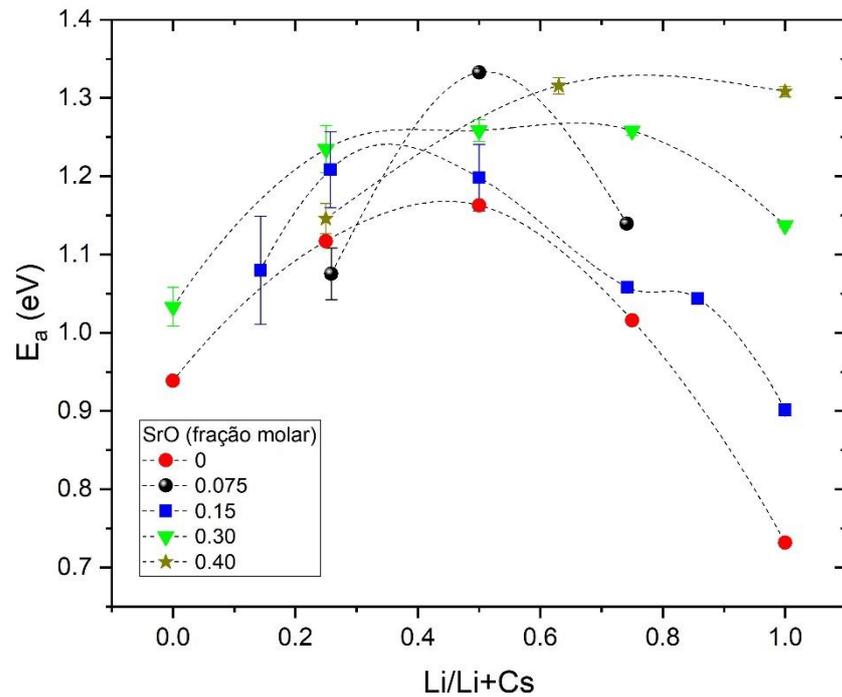


Figura 4.19 – Dados de energia de ativação em função da razão de substituição Li/Li+Cs, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos.
Fonte: Elaborada pelo autor, dados para composição de 0 SrO de TSUCHIDA. (12)

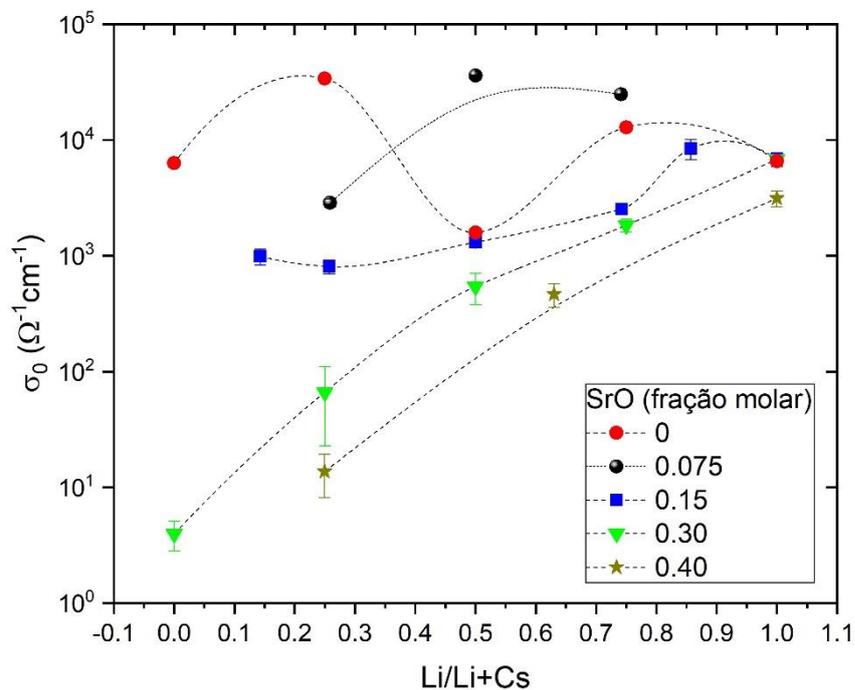


Figura 4.20 – Dados de $\log(\sigma_0)$ em função da razão de substituição Li/Li+Cs, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos.
Fonte: Elaborada pelo autor, dados para composição de 0 SrO de TSUCHIDA. (12)

Na Figura 4.19, nota-se que a energia de ativação possui um comportamento não aditivo com a razão de substituição, apresentando um valor máximo de E_a em um valor

intermediário de Li/Li+Cs. Tal comportamento evidencia a presença do EIM nos sistemas estudados, ainda que perturbados com a adição de um íon pouco móvel, Sr^{2+} . Comparado ao sistema sem SrO (Li-Cs metafosfato), a presença do íon de Sr^{2+} aumenta os valores das energias de ativação, preservando a ocorrência de um valor máximo. Além disso, a adição de Sr^{2+} diminui o desvio máximo relativo aos extremos de composição, indicando uma atenuação do EIM. Na Figura 4.20 apresenta-se os valores do pré-fator exponencial σ_0 , e observa-se uma variação destes valores dentro de uma faixa de erro prevista com a variação da razão de substituição. Ainda assim, para as duas séries com maior concentração de SrO é observada uma tendência de crescimento com o aumento da razão de substituição.

A partir dos parâmetros E_a e σ_0 , pode-se calcular o valor de σ_{CC} para qualquer temperatura, em particular apresentar-se-á esses valores para uma temperatura de 33°C, em virtude de comparação de dados presentes na literatura. (12) Na Figura 4.21 apresenta-se estes valores de condutividade CC e observa-se mais claramente a presença do EIM para todas as concentrações de SrO. O aumento na concentração de SrO acaba por diminuir o efeito, comparado ao sistema puro (0 SrO), além de modificar a posição do mínimo em condutividade CC, a depender da família (SrO) observada.

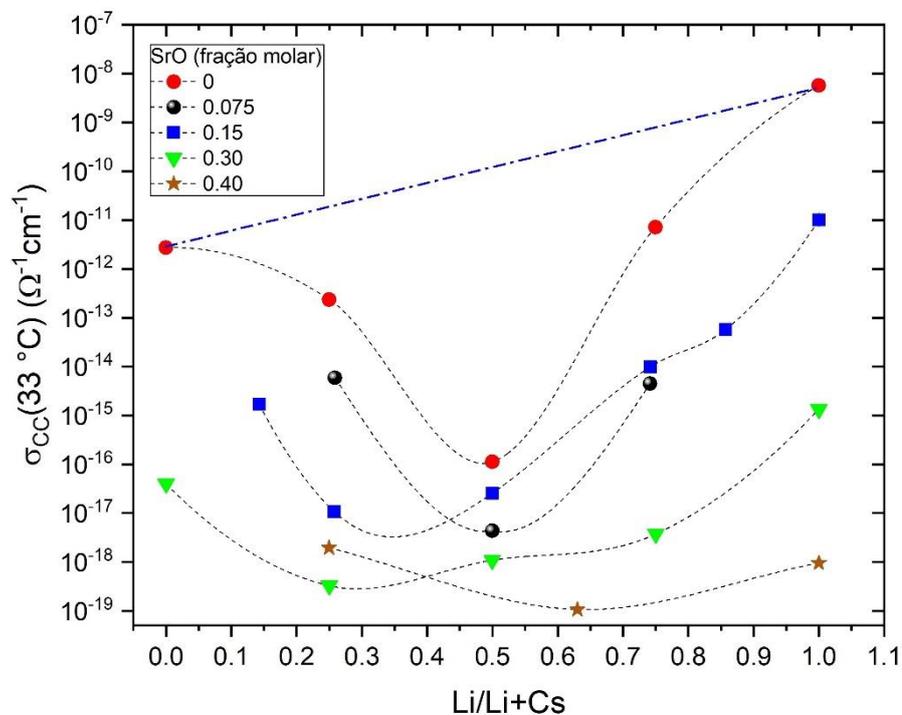


Figura 4.21 – Dados de condutividade CC a temperatura de 33 °C, em função da razão de substituição Li/Li+Cs, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor, dados para composição de 0 SrO de TSUCHIDA. (12)

Na Figura 4.22 apresenta-se os mesmos dados de condutividade CC a 33 °C, agora graficados em função da razão de substituição $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs}+\text{Sr})$. Neste novo parâmetro, inclui-se o íon de Sr^{2+} como possivelmente pertencente a mesma classe de substituição dos outros íons (Li^+ e Cs^+). Assim, os três íons atuariam como modificadores da rede vítrea, ou seja, as ligações dos íons com O tenham um caráter iônico alto, em relação ao caráter covalente.

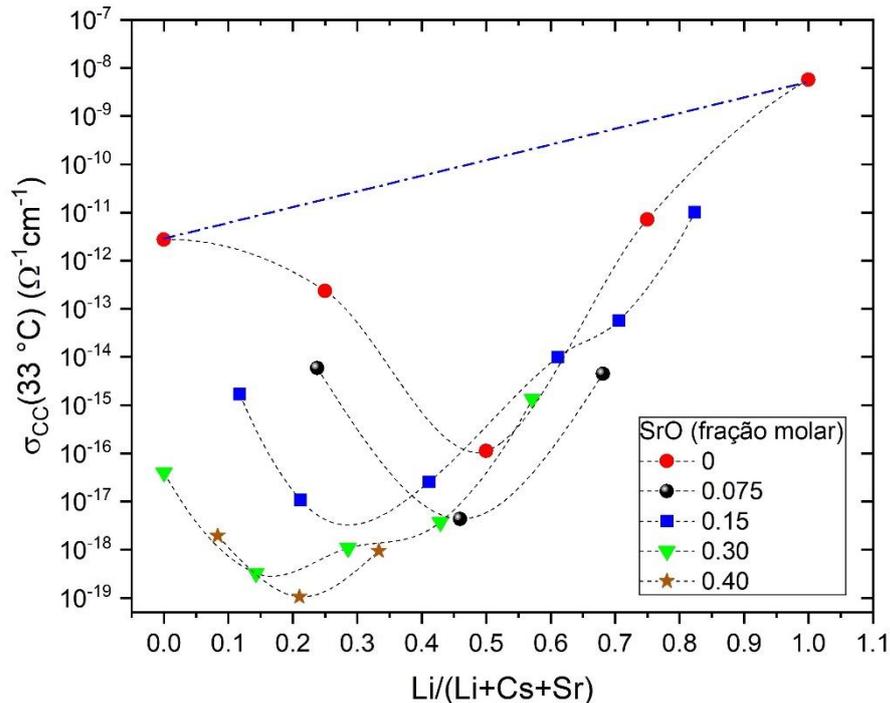


Figura 4.22 – Dados de condutividade CC a temperatura de 33 °C, em função da razão de substituição $\text{Li}/\text{Li}+\text{Cs}+\text{Sr}$, para as diferentes concentrações de SrO das amostras vítreas. As curvas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor, dados para composição de 0 SrO de TSUCHIDA. (12)

Observa-se na Figura 4.22, a presença de duas regiões com comportamentos distintos. Para valores acima de 0,5 na razão de substituição, vê-se um comportamento similar entre todas as concentrações de SrO, incluindo o sistema sem SrO. Nesta faixa de alta concentração de Li_2O , a condutividade CC é dominada pela mobilidade dos íons de Li^+ . Esse comportamento similar das famílias com e sem SrO, indica que os íons de Sr^{2+} atuam como íons de bloqueio, de forma semelhante ao comportamento de bloqueio dos íons de Cs^+ no vidro Li-Cs metafosfato. Assim, nesta faixa de razão $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs}+\text{Sr})$, os caminhos de difusão de todas as famílias de SrO são semelhantes entre si.

Já para valores abaixo de 0,5 na razão de substituição, observa-se a separação entre as diferentes famílias de dados com concentrações de SrO distintas, além de uma diminuição da condutividade CC com o aumento da concentração de SrO. Isso indica que o íon de Sr^{2+}

começa a mudar o ambiente de coordenação, distorcendo a estrutura da rede vítrea e dificultando a condução iônica, que nesta faixa de baixa concentração de Li_2O , é dominada pela mobilidade dos íons de Cs^+ . Assim, tais mudanças modificam os caminhos de difusão dos íons móveis, se comparados ao sistema Li-Cs metafosfato, diminuindo os caminhos de difusão através da ação de bloqueio dos íons de Sr^{2+} .

5 Discussão

Neste capítulo serão discutidas as informações obtidas, através dos vários experimentos de volume molar, DSC, RMN e impedância complexa realizados neste trabalho, relacionando-os à estrutura e dinâmica dos vidros metafosfatos ternários analisados.

Em relação aos dados de volume molar apresentados na Figura 4.1, pode-se concluir que a adição de íons de maior potencial iônico leva a um maior empacotamento da rede. Este comportamento é consistente, dado que, com a adição de íons modificadores (Li^+ e Sr^{2+}) de maior potencial iônico que o Cs^+ , os oxigênios na esfera de coordenação do cátion (majoritariamente do tipo NBO) devem se aproximar de Me devido a atração iônica mais forte, aproximando cadeias de fosfatos vizinhas. O comportamento linear dos dados de volume molar apresentados na Figura 4.1, permitem concluir que esta compactação da rede vítrea ocorre de forma uniforme pela substituição iônica.

Em relação aos dados de T_g , apresentados na Figura 4.2, o incremento na concentração de íons modificadores de maior potencial iônico, leva a aumentos nos valores da T_g . Este comportamento é razoável e relaciona-se ao observado no volume molar, pois o aumento no número de ligações mais intensas O-Sr-O ou O-Li-O entre cadeias adjacentes, restringe a mobilidade desses grupos moleculares, enrijecendo a rede vítrea, e conseqüentemente aumentando os valores de T_g . Observa-se, ainda, que para altas concentrações de SrO (fração molar maior que 0,3), os dados das diversas famílias de razão $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Cs})$ passam a ter um comportamento comum, dominado pela concentração de SrO. Esta saturação pode ser interpretada em termos da alta concentração de Sr^{2+} , de maior potencial iônico, que torna a mobilidade da rede pouco sensível à variação na concentração dos demais íons (Li^+ e Cs^+).

Para a análise do comportamento do $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{31}P , em sistemas metafosfatos vítreos com diferentes cátions modificadores (por exemplo, LiPO_3 , NaPO_3 , $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$), retoma-se a análise feita por BROW *et al.* (71) Neste trabalho, BROW *et al.*, uma relação linear entre o desvio químico isotrópico de ^{31}P dos grupos Q^2 e o potencial iônico do íon modificador presente no sistema. Para maiores valores de potencial iônico do íon modificador, menores valores de $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{31}P são observados. Esta mudança no desvio químico deve-se as ligações dos íons modificadores Me-O tornarem-se de maior grau covalente, à medida em que o potencial iônico de Me aumenta. Esse aumento na covalência da ligação está relacionado ao deslocamento dos elétrons compartilhados por Me e O em direção a Me. A outra ligação formada pelo átomo de oxigênio (ligação P-O), será por sua vez mais iônica, diminuindo a densidade de elétrons no átomo de P. Assim, a eletronegatividade efetiva do átomo de O

aumenta em relação a de P, e a blindagem em ^{31}P cresce. BROW *et al.* observaram também que, redes com modificadores de maior potencial iônico levavam a aumentos nos valores de FWHM. Este aumento de FWHM revela uma maior distribuição de ambiente de P, em vidros contendo cátions com maiores potenciais iônicos; ou seja, esses vidros apresentam maior desordem estrutural. Um aumento na desordem pode surgir, por exemplo, de distribuições mais amplas de comprimentos de ligação P-O e dos ângulos da ligação O-P-O. Estas distorções da rede de metafosfatos, cria maior dispersão nos valores de $\langle\delta_{ISO}\rangle$, que se traduzem no aumento da FWHM do padrão de pó do sistema vítreo. Estendendo esta análise para os sistemas abordados nesta dissertação, com três íons modificadores (Li^+ , Cs^+ e Sr^{2+}), pode-se observar comportamentos semelhantes nestes metafosfatos ternários. De fato, os dados de $\langle\delta_{ISO}\rangle$ e FWHM apresentados na Figura 4.5, mostram que ao aumentar-se a concentração de um íon modificador de maior potencial iônico (Li^+ e Sr^{2+}), observa-se uma diminuição dos valores de $\langle\delta_{ISO}\rangle$ e um crescimento dos valores de FWHM. Além disso, observa-se comportamentos lineares para todas as séries analisadas, cada qual convergindo ao sistema puro $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ metafosfato. Este comportamento indica que a adição de íons modificadores em diferentes proporções, não cria regiões de segregação de fase, reforçando a ideia de distribuição homogênea destes íons.

Para analisar o comportamento do $\langle\delta_{ISO}\rangle$ dos íons modificadores, pode-se retomar a análise utilizada por STEBBINS (74), em que estudou-se sistemas cristalinos como silicatos, aluminosilicatos, germanatos e boratos com a adição de diferentes concentrações de Na_2O . Observou-se um decréscimo linear dos valores de $\langle\delta_{ISO}\rangle$ de ^{23}Na e de ^6Li , quanto maior era a distância média Na-O na primeira esfera de coordenação de Na e quanto maior era o número de coordenação de Li. STEBBINS ainda aplica essa relação para o caso de ^{23}Na em vidros de álcalis mistos (14,74,76–80), onde conclui que há uma competição entre os íons modificadores por NBO, que são os locais de maior concentração de carga negativa da rede. Deste modo, os NBO são distribuídos ao redor dos íons modificadores de acordo com potencial iônico da espécie. Cátions com maior potencial iônico têm esferas de coordenação com maior proporção de NBO, pois requerem maior transferência de carga negativa dos O. Cátions de menor potencial iônico tem esfera de coordenação com menor proporção de NBO, interagindo com oxigênios BO de menor carga (74), e por este motivo, resultam em sítios com distâncias médias maiores íon-O.

Pode-se aplicar esta análise para os sistemas abordados nesta dissertação, com três íons modificadores (Li^+ , Cs^+ e Sr^{2+}) observando o comportamento de $\langle\delta_{ISO}\rangle$ de ^{133}Cs e ^7Li . Para o caso de $\langle\delta_{ISO}\rangle$ de ^{133}Cs , segundo os dados apresentados na Figura 4.10, há aumento dos

valores de desvio $\langle \delta_{ISO} \rangle$ com o aumento da densidade N_{Cs} , revelando uma diminuição das distâncias médias Cs-O. O comportamento do $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{133}Cs , está de acordo com a análise fornecida por STEBBINS e com experimentos em sistemas vítreos de alcalinos mistos estudados anteriormente em nosso laboratório (27), mostrando que a compressão do ambiente de coordenação do sítio é diretamente relacionada com a troca iônica por íons Cs^+ , de menor potencial iônico. Além disso, ao se escolher analisar a variação nos valores de $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{133}Cs em função da densidade atômica de Cs (N_{Cs}), observa-se, na Figura 4.10, que todas as séries (com diferentes razões de substituição Li/Li+Cs) seguem um mesmo comportamento, com a variação da densidade N_{Cs} , de maneira independente da concentração de Li^+ e de Sr^{2+} . Este comportamento indica que o ambiente de coordenação de Cs altera-se de maneira contínua em função de N_{Cs} , revelando, indiretamente, a presença dos outros íons e evidenciando a mistura com Li e Sr em escala atômica. A mistura entre íons é uma das hipóteses do modelo de RIDM (21), o que sugere que os sistemas perturbados com Sr^{2+} ainda devem apresentar EIM. Em contraste à variação observada no $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{133}Cs , os dados de $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de 7Li apresentados na Figura 4.8, possuem variações menores que 1 ppm, ainda dentro dos erros de medida obtidos, impedindo a análise de variações estruturais do ambiente de coordenação de Li em função da substituição iônica

Com relação à largura de linha de RMN – MAS de ^{133}Cs (Figura 4.10), devido à alta sensibilidade do desvio químico isotrópico, associada ao grande número de elétrons, observa-se uma diminuição na FWHM em função da densidade N_{Cs} . Esta diminuição em FWHM depende de variações na distribuição dos valores de δ_{ISO} e no acoplamento dipolar. A interação dipolar, por sua vez, dependente da mobilidade dos íons de Cs^+ . A partir de experimentos de “motional narrowing” para 7Li em $LiPO_3$, apresentados na Figura 4.13, observou-se que a movimentação do íon de Li^+ , para amostras em temperatura ambiente, é baixa se comparada ao tempo de correlação de RMN. Como a massa atômica dos íons de Cs^+ é 19 vezes maior que dos íons de Li^+ , conclui-se, indiretamente, que para os experimentos realizados, em temperatura ambiente, os íons de Cs^+ possuem baixa movimentação iônica, numa escala que para RMN corresponde ao regime de rede rígida. Deste modo, a partir do uso de MAS, pode-se concluir que a FWHM é regida pela distribuição dos valores de δ_{ISO} de ^{133}Cs . Desta maneira, o decréscimo observado em função do aumento na N_{Cs} , revela que os ambientes químicos de Cs se assemelham estruturalmente nos vidros com maior concentração de Cs_2O .

Com relação à largura de linha de RMN – MAS de 7Li (Figura 4.8), têm-se um comportamento mais complexo. O uso de MAS elimina as dependências angulares (do tipo

$3 \cos^2 \theta - 1$) das interações de spin quando a frequência de rotação ω_R for muito maior que a frequência da interação (ω_{DQ} , ω_D e ω_Q), relacionada à largura de linha correspondente. Para o caso de ${}^7\text{Li}$, esta condição é válida para a anisotropia de desvio químico e o acoplamento quadrupolar de 1ª ordem. No entanto, a interação dipolar homonuclear ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$ e heteronuclear ${}^7\text{Li} - {}^{31}\text{P}$ são da ordem de ω_R (dado os altos valores de γ de ${}^7\text{Li}$ e ${}^{31}\text{P}$), de modo ao uso de MAS apenas reduzir estas interações, tornando-as interações dipolares residuais. Com a utilização de MAS, não se pode relacionar quantitativamente a largura FWHM com o valor de M_2 e, portanto, a análise de FWHM é apenas qualitativa, relacionada ao acoplamento dipolar residual. Em relação a dinâmica iônica de Li^+ , experimentos de “motional narrowing” para ${}^7\text{Li}$ em LiPO_3 , apresentados na Figura 4.13, mostram que a movimentação do íon de Li^+ , para amostras em temperatura ambiente, é baixa se comparada ao tempo de correlação de RMN. Deste modo, os acoplamentos dipolares homonuclear (${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$) e heteronuclear (${}^7\text{Li} - {}^{31}\text{P}$) residuais regem o comportamento da largura de linha. De modo geral, os ambientes de P ao redor de íons de Li^+ são semelhantes entre si, para qualquer concentração de Li_2O . Deste modo, a interação dipolar que varia, com a mudança de concentração de Li_2O , é a interação homonuclear ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$. Assim, o aumento nos valores de FWHM com o aumento na densidade N_{Li} , está relacionado ao aumento no acoplamento dipolar ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$, indicando maior proximidade entre ${}^7\text{Li}$ vizinhos. Para densidades N_{Li} acima de $5 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$, os dados das amostras vítreas com razão de substituição de 0,75 e 0,50 definem uma tendência linear comum. Esse comportamento de FWHM permite afirmar que a distribuição dos íons de Cs^+ e Sr^{2+} não cria segregação de fase nestes sistemas, resultando na mistura em escala atômica entre cátions alcalinos diferentes. Abaixo desse valor de densidade N_{Li} , a variação de FWHM é mais fraca e uma separação da série de dados com razão de substituição de 0,25, é claramente definida. A menor variação de FWHM para os sistemas vítreos com baixa densidade de Li está ligada a maior eficiência de MAS na eliminação do acoplamento dipolar ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$, dada a menor intensidade desta interação quando o ${}^7\text{Li}$ está diluído na matriz vítrea.

De modo geral, a partir dos dados de $\langle \delta_{\text{ISO}} \rangle$ e de FWHM de ${}^{31}\text{P}$, ${}^7\text{Li}$ e ${}^{133}\text{Cs}$, conclui-se que não há segregação de fase entre os íons Li^+ , Cs^+ e Sr^{2+} , pelo contrário, estes íons estão misturados em escala atômica.

Partindo para uma análise dinâmica dos íons, em especial do íon de Li^+ , realizou-se experimentos de RMN estáticos para a análise da forma de linha espectral e dos tempos de relaxação, em função da variação térmica. A partir dos dados de FWHM apresentados na Figura 4.13, obteve-se o valor da energia de ativação (E_a) deste tipo de movimento iônico do

Li^+ , nos sistemas analisados. De fato, para as temperaturas instrumentalmente acessíveis (de $-125\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$), obteve-se a curva completa do processo de “motional narrowing” apenas para o sistema LiPO_3 , no qual calculou-se $E_a = 0,68 \pm 0,02\text{ eV}$. Este valor é muito próximo ao medido em espectroscopia de impedância complexa, $E_{CC} = 0,73 \pm 0,02\text{ eV}$, e ao descrito na literatura, para o mesmo tipo de experimentos de impedância complexa, com $E_{CC} = 0,66\text{--}0,69\text{ eV}$ (81–82). De fato, a equivalência entre os valores da energia de ativação de “motional narrowing” e a E_{CC} no processo de condutividade, permite afirmar que os tipos de movimentos do íon de Li^+ detectados por RMN são os mesmos que determinam a condutividade iônica. No entanto, com a adição de íons de Cs^+ ao sistema, a E_a aumenta fortemente, impedindo que, na faixa de temperatura acessível, seja possível obter a curva completa de “motional narrowing” do ^7Li em outros vidros. Mesmo assim, pode-se afirmar que próximo à temperatura ambiente, estas composições apresentam íons de Li^+ pouco móveis, na escala de RMN. Ao estender esta análise para sistemas com a adição de um terceiro íon, Sr^{2+} , menos móvel, por questão de seu potencial iônico, espera-se que estes sistemas apresentem E_a mais altas e que os íons de Li^+ encontrem-se com menor mobilidade. No entanto, na faixa de temperatura acessível, não foi possível medir o processo completo de “motional narrowing” dessas composições vítreas.

Para avaliar de maneira direta a presença do EIM nos sistemas vítreos estudados, mediu-se a E_a relacionada ao processo de condutividade CC. A partir da espectroscopia de impedância complexa, realizada para um grande conjunto de composições vítreas, observou-se a presença do EIM para todas as faixas de concentração de SrO analisadas. (12) Com o aumento da concentração de SrO , a profundidade do máximo no valor de E_a é reduzida, em relação ao valor esperado para o comportamento aditivo (Figura 4.19), mas o EIM continua presente.

Com base nos dados apresentados na Figura 4.22, acerca da condutividade CC em função da razão de substituição $\text{Li}/\text{Li}+\text{Cs}+\text{Sr}$, observa-se um comportamento comum para todas as famílias de diferentes concentrações de SrO , para valores acima de 0,5. Para esta região, observa-se uma equivalência entre os valores de condutividade CC apresentados pelo sistema Li-Cs puro, sem SrO , e os demais sistemas, com presença de SrO . Assim, o bloqueio que um íon de Li^+ experimenta em sistemas com Cs e com Cs-Sr , em diferentes razões é semelhante. Desta maneira, pode-se afirmar que nesta faixa de composição a rede vítrea entre todas as famílias são similares à rede Li-Cs metafosfato, tornando seus caminhos de difusão similares. Essa similaridade com o sistema Li-Cs metafosfato também implica que os íons de Sr^{2+} atuam como íons de bloqueio de maneira similar ao bloqueio causado por um íon muito

mais móvel, o Cs^+ , indiretamente mostrando uma baixa probabilidade da ocorrência de eventos de salto cooperativos entre Li^+ e Cs^+ . Enquanto isso, para valores de razão de substituição abaixo de 0,5, vê-se uma diferenciação entre séries com diferentes concentrações de SrO. Estas separações entre diferentes concentrações de SrO evidencia que os caminhos de difusão ou a estrutura da rede nesta região é diferente se comparada ao sistema Li-Cs metafosfato. De fato, a medida em que a razão de substituição diminui, observa-se um mínimo de condutividade CC, em virtude do bloqueio dos caminhos de condução pela competição entre os íons móveis. Com a diminuição dos valores de razão de substituição, a presença de íons de Li^+ diminui, possibilitando aumento na mobilidade iônica dos íons de Cs^+ , e aumentando novamente os valores de σ_{DC} . Ainda se observa que com o aumento na concentração de SrO no sistema, a condutividade CC apresentada diminui em algumas ordens de grandeza. Neste caso, os íons de Sr^{2+} atuam como bloqueador dos caminhos de difusão de Cs^+ , com isso, a mobilidade efetiva dos íons de Cs^+ diminui, e consequentemente, os valores de condutividade CC, também decrescem.

6 Conclusão

O estudo realizado nos sistemas vítreos Cs-Li-Sr metafosfato verificou que estes materiais ainda apresentam EIM na condutividade CC. Com a adição de SrO ao sistema Cs-Li metafosfatos, observou-se uma diminuição do desvio da aditividade em função do aumento na concentração de SrO. No entanto, com o aumento na concentração de SrO a condutividade CC diminuiu globalmente, em cada conjunto de mesmo valor de SrO. Foi observado, ainda, um comportamento comum nos dados de σ_{DC} em função de $Li/(Li + Cs + Sr)$ para valores acima de 0,5 desta razão, com pouca dependência no tipo de modificador (Cs ou Sr) substituindo ao Li. Este comportamento indica uma similaridade no bloqueio dos íons de Li^+ tanto pelo Cs^+ (espécie móvel) quanto pelo Sr^{2+} (espécie menos móvel), indicando que os caminhos de difusão dos sistemas com e sem SrO são similares. A equivalência do bloqueio do Cs indica, indiretamente, que no sistema Li-Cs é pouco provável a ocorrência de processos de saltos cooperativos entre ambas espécies.

A análise do $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{133}Cs revelou a contração uniforme nos ambientes de coordenação do íon com o aumento da densidade atômica N_{Cs} . Esta contração está diretamente relacionada à substituição iônica de Li^+ e Sr^{2+} por Cs^+ , íon de menor potencial iônico. Isto revela uma proximidade, em escala atômica, das demais espécies iônicas (Li^+ e Sr^{2+}) aos íons de Cs^+ . Observou-se, ainda, um comportamento linear comum nos dados de $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{133}Cs em função de N_{Cs} , com pouca dependência no tipo de modificador (Li ou Sr) substituindo ao Cs. Assim, o incremento no $\langle \delta_{ISO} \rangle$ de ^{133}Cs independentemente dos íons de Cs^+ serem diluídos por íons de Li^+ ou Sr^{2+} , indica que estes íons estão misturados aleatoriamente, em uma escala próxima aos íons de Cs^+ . Deste modo, validou-se neste sistema ternário uma das hipóteses assumidas pelos modelos DSM e RIDM: há mistura aleatória das espécies iônicas.

A partir da medição de espectros de RMN estático de 7Li e da observação de “motional narrowing” pelo aumento da temperatura do sistema, calculou-se a E_a relacionada ao processo de difusão térmica. Observou-se uma equivalência entre os valores de E_a obtidos pela diminuição de FWHM de 7Li com o aumento da temperatura e dos obtidos por espectroscopia de impedância. Isto permite identificar o movimento dos íons detectado por RMN com o movimento de difusão que contribui a condução elétrica, o que torna esta técnica de RMN de relevância no estudo desses sistemas.

Uma contribuição futura significativa seria a medição de espectros de RMN estáticos em uma faixa maior de temperatura, permitindo a análise do processo de “motional

narrowing” para diversas composições do sistema ternário. Outra contribuição, seria a implantação otimizada de experimentos RMN, baseados em ecos de spin estimulados de ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ e ${}^{133}\text{Cs}$, que permitam a medida direta das energias de ativação e taxas de salto translacionais sem necessidade da modelagem do processo.

Como continuação deste trabalho, uma extensão imediata seria a análise dos sistemas vítreos de composições meta- e poli-fosfatos incorporando duas espécies iônicas monovalentes (Li, Na, Rb, Cs) e uma divalente (Li, Na, Rb, Cs), comparando-as aos resultados do sistema Cs-Li-Sr metafosfato e testando as hipóteses dos modelos DSM e RIDM.

Referências

- 1 VAN WAZER, J. R. **Phosphorous and its compounds**. New York: Interscience, 1958.
- 2 PENG, Y. B.; DAY, D. E. High thermal expansion phosphate glasses part 1. **Glass Technology**, v. 32, n. 5, p. 166-173, 1991.
- 3 SIDEK, H. A. A. *et al.* Electrical conductivity and dielectric constant of samarium phosphate glasses. **Philosophical Magazine B**, v. 59, n. 2, p. 221-232, 1989.
- 4 BROW, R.K.; KIRKPATRICK, R.J.; TURNER, G.L. The short range structure of sodium phosphate glasses I. MAS NMR studies, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 116, n. 1, p. 39-45, 1990.
- 5 MOUSTAFA, Y. M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, n. 1-3, p. 144-153, 1998.
- 6 BROW, R. Nature of alumina in phosphate glass: I, properties of sodium aluminophosphate glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 4, p. 913-918, 1993.
- 7 BROW, R.; KIRKPATRICK, R. J.; TURNER, G. L. Nature of alumina in phosphate glass: II, structure of sodium aluminophosphate glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 4, p. 919-928, 1993.
- 8 ABRAHAMS, I. *et al.* ^{23}Na , ^{27}Al and ^{31}P NMR and X-ray powder diffraction study of Na/Ca/Al phosphate glasses and ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1573-1580, 1997.
- 9 BINGHAM, P. A. *et al.* Vitrified metal finishing wastes: II. Thermal and structural characterization. **Journal of Hazardous Materials**. v. 122, n. 3, p. 129-138, 2005.
- 10 ISARD, J. O. The mixed alkali effect in glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, n. 3, p. 235-261, 1969.
- 11 DAY, D. E. Mixed Alkali glasses – their properties and uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 21, n. 3, p. 343-372, 1976.
- 12 TSUCHIDA, J. E, *et al.* Ionic conductivity and mixed-ion effect in mixed alkali metaphosphate glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 9, p. 6594-6600, 2017.
- 13 TSUCHIDA, J. E. *et al.* Cation distribution and local order in mixed sodium metaphosphate glasses. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24449-24461, 2012.
- 14 SATO, R. K.; KIRKPATRICK, R. J.; BROW, R. K. Structure of Li,Na Metaphosphate glasses by ^{31}P and ^{23}Na MAS-NMR correlated with the mixed alkali effect. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 143, n. 1, p. 257-264, 1992.

- 15 GEE, B.; ECKERT, H. ^{23}Na nuclear magnetic resonance spin echo decay spectroscopy of sodium silicate glasses and crystalline model compounds. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 5, n. 1, p. 113-122, 1995.
- 16 SWENSON, J. *et al.* Structure of mixed alkali phosphate glasses by neutron diffraction and Raman spectroscopy. **Physical Review B**, v. 58, n. 17, p. 11331-11337, 1998.
- 17 MAASS, P.; BUNDE, A.; INGRAM, M. D. Ion transport anomalies in glasses. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 20, p. 3064-3067, 1992.
- 18 BUNDE, A. *et al.* Diffusion with memory: a model for mixed alkali effects in vitreous ionic conductors. **Journal of Physics A: mathematical and general**, v. 24, n. 15, p. L881-L886, 1991.
- 19 BUNDE, A.; INGRAM, M. D.; MAASS, P. The dynamic structure model for ion transport in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 172-174, n. 2, p. 1222-1236, 1994.
- 20 BUNDE, A.; INGRAM, M. D.; RUSS, S. A new interpretation of the dynamic structure model of ion transport in molten and solid glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 13, p. 3663-3668, 2004.
- 21 SWENSON, J. *et al.* Random ion distribution model: a structural approach to the mixed-alkali effect in glasses. **Physical Review B**, v. 63, n. 13, p. 132202-1-132202-4, 2001.
- 22 SWENSON, J.; ADAMS, S. Mixed alkali effect in glasses. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 15, p. 155507-1-155507-4, 2003.
- 23 KARLSSON, C. *et al.* Ionic conductivity and the mixed alkali effect in $\text{Li}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PO}_3$ glasses. **Physical Review B**, v. 68, n. 6, p. 064202-1-064202-9, 2003.
- 24 HALL, A. *et al.* Mixed mobile ion effect and cooperative motions in silver-sodium phosphate glasses. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 19, p. 195901-1-195901-4, 2008.
- 25 ADAMS, S.; SWENSON, J. Bond valence analysis of transport pathways in RMC models of fast ion conducting glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 14, p. 3179-3184, 2002.
- 26 TSUCHIDA, J. E. *et al.* Sodium distribution in mixed alkali K–Na metaphosphate glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 12, p. 2879-2887, 2010.
- 27 SCHNEIDER, J.; TSUCHIDA, J. E.; ECKERT, H. Cation size effects in mixed-ion metaphosphate glasses: Structural characterization by multinuclear solid state NMR spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 34, p. 14328-14339, 2013.
- 28 DUTTA, A.; GHOSH, A. Dynamics of Li^+ ions in strontium metaphosphate glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 14, p. 144504-1-144504-5, 2007.

- 29 BOIVIN, G. *et al.* Strontium distribution and interactions with bone mineral in monkey iliac bone after strontium salt (S 12911) administration. **Journal of Bone and Mineral Research**, v. 11, n. 9, p. 1302-1311, 1996.
- 30 MARIE, P. J. *et al.* Mechanisms of action and therapeutic potential of strontium in bone. **Calcified Tissue International**, v. 69, n. 3, p. 121-129, 2001.
- 31 LAKHKAR, N. J. *et al.* Bone formation controlled by biologically relevant inorganic ions: Role and controlled delivery from phosphate-based glasses. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 65, n. 4, p. 405-420, 2013.
- 32 MEUNIER, P. J. *et al.* Strontium ranelate reduces the vertebral fracture risk in women with postmenopausal osteoporosis. **Osteoporosis International**, v. 13, p. 521-522, 2002.
- 33 MEUNIER, P. J. *et al.* Strontium ranelate: Dose-dependent effects in established postmenopausal vertebral osteoporosis-a 2-year randomized placebo controlled trial. **Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**, v. 87, n. 5, p. 2060-2066, 2002.
- 34 SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B**, v. 25, n. 5, p. 925-946, 1969.
- 35 ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
- 36 MEHRER, H. **Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes**. Springer Science & Business Media, v. 155, 2007.
- 37 ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- 38 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Londres: Royal Society of Chemistry, 2005.
- 39 BROW, R. Review: The Structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263-264, n. 1, p. 1-28, 2000.
- 40 LOONG, C. K. *et al.* Structure and dynamics of phosphate glasses: from ultra-to orthophosphate composition. **Physica B: condensed matter**, v. 241-243, p. 890-896, 1997.
- 41 SUZUYA, K. *et al.* Structure of vitreous P₂O₅ and alkali phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 232-234, p. 650-657, 1998.
- 42 BROW, R.; CLICK, C.; ALAM, T. Modifier coordination and phosphate glass networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, n. 1-3, p. 9-16, 2000.
- 43 METWALLI, E.; BROW, R. K. Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 289, n. 1, p. 113-122, 2001.

- 44 VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1994.
- 45 JAIN, H.; PETERSON, N. L.; DOWNING, H. L. Tracer diffusion and electrical conductivity in sodium-cesium silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 55, n. 2, p. 283-300, 1983.
- 46 GREAVES, G. N. EXAFS and the structure of glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 71, n. 1-3, p. 203-217, 1985.
- 47 HALL, A. *et al.* Structure of $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_3$ glasses by neutron diffraction and reverse Monte Carlo modeling. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 19, n. 41, p. 4151151-4151159, 2007.
- 48 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- 49 DUER, M. J. **Solid-state NMR spectroscopy**. Oxford: Blackwell Science, 2002.
- 50 LEVITT, M. H. **Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**. John Wiley & Sons, 2001.
- 51 GERSTEIN, B. C.; DYBOWSKI, C. R. **Transient techniques in NMR of solids**. New York: Academic Press, 1985.
- 52 VAN VLECK, J. H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. **Physical Review**, v. 74, n. 2, 1168-1183, 1948.
- 53 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford: Oxford University Press, 1961.
- 54 KELLY, S. W.; SHOLL, C. A. A relationship between nuclear spin relaxation in the laboratory and rotating frames for dipolar and quadrupolar relaxation. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 4, n. 12, p. 3317-3330, 1992.
- 55 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 679-712, 1948.
- 56 HENDRICKSON, J. R.; BRAY, P. J. A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids. **Journal of Magnetic Resonance (1969)**, v. 9, n. 3, p. 341-357, 1973.
- 57 SMITH, M. E.; VAN ECK, E. R. H. Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 34, n. 2, p. 159-201, 1999.
- 58 MEDEK, A.; HARWOOD, J.; FRYDMAN, L. Multiple-quantum magic-angle spinning NMR: a new method for the study of quadrupolar nuclei in solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 51, p. 12779-12787, 1995.
- 59 MARICQ, M. M.; WAUGH, J. S. NMR in rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 7, p. 3300-3316, 1979.

- 60 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580-594, 1950.
- 61 JEENER, J.; BROEKAERT, P. Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses. **Physical Review**, v. 157, n. 2, p. 232-240, 1967.
- 62 BÖHMER, R. Multiple-Time Correlation Functions in Spin-3/2 Solid-State NMR Spectroscopy. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 147, n. 1, p. 78-88, 2000.
- 63 BÖHMER, R.; JEFFREY, K. R.; VOGEL, M. Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 50, n. 2, p. 87-174, 2007.
- 64 FASKE, S.; ECKERT, H.; VOGEL, M. ^6Li and ^7Li NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in LiPO_3 glass. **Physical Review B**, v. 77, n. 10, p. 104301-1-104301-10, 2008.
- 65 VOGEL, M. *et al.* Two-Dimensional ^{109}Ag NMR and Random-Walk Simulation Studies of Silver Dynamics in Glassy Silver Ion Conductors. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 22, n. 2, p. 344-362, 2002.
- 66 BÖHMER, R. *et al.* Dynamics of supercooled liquids and glassy solids. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 39, n. 3, p. 191-267, 2001.
- 67 WILKENING, M.; HEITJANS, P. From Micro to Macro: Access to Long-Range Li^+ Diffusion Parameters in Solids via Microscopic $^{6,7}\text{Li}$ Spin-Alignment Echo NMR Spectroscopy. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 1, p. 53-65, 2012.
- 68 LINDSEY, C. P.; PATTERSON, G. D. Detailed comparison of the Williams–Watts and Cole–Davidson functions. **Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 7, p. 3348-3357, 1980.
- 69 HELFAND, E. On inversion of the Williams–Watts function for large relaxation times. **Journal of Chemical Physics**, v. 78, n. 4, p. 1931-1934, 1983.
- 70 ECKERT, H. Structural characterization of non-crystalline solids and glasses using solid state NMR. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 24, n. 3, p. 159-293, 1992.
- 71 BROW, R. *et al.* Cation effects on ^{31}P MAS NMR chemical shifts of metaphosphate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 74, n. 6, p. 1287-1290, 1991.
- 72 LIPPMAA, E.; SAMOSON, A.; MAGI, M. High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 8, p. 1730-1735, 1986.
- 73 LVOVICH, V. F. **Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena.** Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.
- 74 STEBBINS, J. F. Cations sites in mixed-alkali oxide glasses: correlation of NMR chemical shift data with site size and bond distance. **Solid State Ionic**, v. 112, n. 1-2, p. 137-141, 1998.

75 QI, F. *et al.* Ion hopping in crystalline and glassy spodumene $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$: ^7Li spin-lattice relaxation and ^7Li echo NMR spectroscopy. **Physical Review B**, v. 72, n. 10, p. 104301-1-104301-11, 2005.

76 RATAI, E.; CHAN, J. C. C.; ECKERT, H. Local coordination and spatial distribution of cation in mixed-alkali borate glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 1, p. 3198-3208, 2002.

77 RATAI, E.; JANSSEN, M.; ECKERT, H. Spatial distributions and chemical environments of cations in single and mixed alkali borate glasses: evidence from solid state NMR. **Solid State Ionic**, v. 105, n. 1-4, p. 25-37, 1998.

78 GEE, B.; ECKERT, H. Local cations environments in mixed alkali silicate glasses studied by multinuclear single and double resonance magic-angle spinning NMR. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 215, n. 1, p. 41-50, 1997.

79 YAP, T. W.; FOERSTER, H.; ELLIOTT, S. R. Spin-echo double resonance NMR evidence for preferential like-cation clustering in mixed-alkali disilicate glasses. **Physical Review Letters**, v. 75, n. 21, p. 3946-3949, 1995.

80 ALI, F. *et al.* Examination of the mixed-alkali effect in (Li,Na) disilicate glasses by nuclear magnetic resonance and conductivity measurements. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 5, n. 1, p. 133-143, 1995.

81 SIDEBOTTOM, D. L.; GREEN, P. F.; BROW, R. K. Comparison of KWW and power law analyses of an ion-conducting glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 183, n. 1-2, p. 151-160, 1995.

82 GREEN, P. F. *et al.* Mechanical relaxation anomalies in mixed alkali oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 231, n. 1-2, p. 89-98, 1998.