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

### **RENATA DO PRADO LIMA**

Estudo das propriedades de transporte em condutores iônicos vítreos por técnicas de ressonância magnética nuclear

São Carlos 2007

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

AUTORIZO 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.

Lima, Renata do Prado

Estudo das propriedades de transporte em condutores iônicos vítreos por técnicas de ressonância magnética nuclear / Renata do Prado Lima; orientador José Pedro Donoso Gonzalez.--São Carlos, 2007. 100 f.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Ressonância magnética nuclear. 2. Transporte iônico. 3. Oxifluoretos. 4. Vidros boratos. I. Título.



Universidade de São Paulo Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos - SP - Fone (16) 3373



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RENATA DO PRADO LIMA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21/09/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof(a). Dr(a). José Pedro Donoso Gonzalez (Orientador e Presidente) - IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Ana Cândida Martins Rodrigues - UFSCar/SC Prof(a). Dr(a). Valmor Roperto Mastelaro - IFSC/USP

### RENATA DO PRADO LIMA

Estudo das propriedades de transporte em condutores iônicos vítreos por técnicas de ressonância magnética nuclear

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

São Carlos 2007

"Dedico este trabalho aos meus pais Olavo e Clenira, pelo esforço, caráter e amor com que me educaram."

•

### Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez pela orientação, apoio e incentivo na realização deste trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Cláudio José Magon pelas discussões, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro, do Grupo de Crescimento de Cristais -IFSC/USP, pela colaboração científica, pelas valiosas discussões e pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva, ao Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro e ao Prof. Dr. Younes Massaddeq, do Instituto de Química de Araraquara-Unesp, pela colaboração científica, pelo apoio e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Hellmut Eckert, da Universidade de Münster-Alemanha, pela colaboração científica e pelas preciosas discussões.

Ao Prof. Dr. José Fábian Schneider, do Grupo de RMN - IFSC/USP, pela colaboração científica, valiosas discussões e pelo apoio.

À Profa. Dra. Ana Cândida M. Rodrigues e ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto, do Departamento de Materiais da UFSCar, pela colaboração científica, boas discussões e apoio.

Aos professores José Pedro Donoso Gonzalez, Antônio Carlos Hernandez, Waldek Wladimir Bose Filho, José Carlos Angelo Cintra, Richard Charles Garratt pelas disciplinas cursadas e que muito me ensinaram.

Aos técnicos: José Carlos Gazziro, Odir Adolfo Canevarollo, João Gomes da Silva Filho, Edson Luiz Vidoto e Edivaldo Cardoso pelo suporte técnico.

Às secretarias Wladerez A. G. Caiado, Isabel Possato e Nilzelí A. Nery por toda ajuda e colaboração no decorrer deste trabalho.

Aos amigos do laboratório de RMN Caio Tambelli, Ritamara Isis de Mattos e Leandro Lopes, que tanto me ajudaram neste trabalho, pelas discussões, apoio e amizade. Aos amigos Nilva Sales, Rosana Vieira, Érika Pereira, Thaís Delanezze, Natália Massoca, Ana Letícia Q. Martins, Luciana Kataoka, Lucyana Rodrigues, José Dirceu Volett Filho, Leonardo Viveiros, José Vladir V. Mattos, Rodrigo Bergamo Barros, Ailton Watanabe pelo apoio, incentivo e pelas boas e divertidas conversas.

Em especial aos meus amigos Ronny Rocha Ribeiro, André Alves de Souza, Idelma Ap. Alves Terra e José Fernando Lima pelo carinho, pela ajuda, pelas agradáveis e descontraídas conversas e principalmente pela amizade sincera.

Aos meus avós Clarismino e Aparecida pelo incentivo, pelo apoio e pelo amor incondicional que sempre me deram. Vocês são o alicerce da nossa família.

Aos meus pais Olavo e Clenira e à minha irmã Roberta pelo carinho, compreensão, confiança, dedicação com que sempre me incentivaram, e principalmente pelo amor incondicional. Foram vocês que me trouxeram até aqui.

Ao meu namorado Thiago pelo carinho, apoio, incentivo, ajuda e principalmente pela paciência.

À CAPES pelo suporte financeiro.

# Índice

Lista de Figuras	iii
Resumo	vii
Abstract	viii
1. Introdução	1
2. Princípios de Ressonância Magnética Nuclear	4
<ul> <li>2.1 - Spins Nucleares</li> <li>2.2 - Efeito Zeeman</li> <li>2.3 - Diferença de Populações</li> </ul>	4 5 7
<ul> <li>2.4 - Pulso de rádio freqüência – RF</li> <li>2.5 - Precessão da Magnetização</li> <li>2.6 - Sinal de RMN</li> </ul>	9
<ul> <li>2.6 - Sinai de Rivir(</li> <li>2.7 - Interação dipolar magnética</li> <li>2.8 - Estreitamento da linha de ressonância causado pelo movimento</li> <li>2.9 - Balanceão Magnética Nu alcon</li> </ul>	17
<ul> <li>2.9 - Relaxação Magnetica Nuclear</li> <li>2.9.1 - Tempos de relaxação spin-rede (T<sub>1</sub>) e spin-spin (T<sub>2</sub>)</li> <li>2.10 - Densidade Espectral</li> </ul>	22
2.11 - Relaxação Dipolo-Dipolo 2.12 - Método dos Momentos 2.13 - Cálculo de T <sub>1</sub> e T <sub>2</sub> para spin $\frac{1}{2}$	28 34 36
<ul><li>2.14 - Interações quadrupolares.</li><li>2.15 - Relaxação quadrupolar.</li></ul>	38
3. Métodos Experimentais	42
3.1 - Análise Térmica – DSC	42
<ul> <li>3.2 - Impedância Complexa</li> <li>3.3 - Difração de Raios-X</li> </ul>	43
3.4 - Ressonancia Magnetica Nuclear 3.4.1 - Espectrômetro de RMN	49 49 50
3.4.1.b - Espectrômetro de RMN de alto campo (9,4 Tesla) 3.4.2 - Medidas de Ressonância Magnética	51
<ul> <li>3.4.2.a - Forma de linha de RMN</li> <li>3.4.2.b - Forma de linha em função da temperatura</li> </ul>	52
3.4.2.c - Medidas do Tempo de Relaxação spin-rede (T <sub>1</sub> )	54

4. Vidros Fluorsilicatos de Cádmio e Chumbo	56
4.1 - Introdução	56
4.2 - Experimental	58
4.3 - Resultados e Discussões	59
4.3.1 - DSC	59
4.3.2 - Condutividade ac	60
4.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear do <sup>19</sup> F	62
4.3.3.a - Forma de Linha do <sup>19</sup> F	62
4.3.3.b - Dependência do Espectro do <sup>19</sup> F com a Temperatura	64
4.3.3.c - Relaxação spin-rede	68
5. Vidros Boratos contendo LiF	75
5.1 – Introdução	75
5.2 - Experimental	78
5.3 - Ressonância Magnética Nuclear	78
5.3.1 - Forma de Linha	79
5.3.2 - Relaxação spin-rede	86
6. Conclusões	93
Referências Bibliográficas	96

.

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo submetido a um campo magnético
constante e uniforme $B = B_0 z$
Figura 2.2 - Diagrama de energia6
<b>Figura 2.3</b> - Níveis de energia Zeeman para spin com $l=3/2$
Figura 2.4 - Magnetização resultante da diferença de população
Figura 2.5 - Corrente contínua atravessando a bobina
Figura 2.6 - Corrente alternada atravessando a bobina
<b>Figura 2.7</b> - Componentes (B <sub>1h</sub> e B <sub>1ah</sub> ) circularmente polarizadas do campo magnético oscilante B <sub>1</sub> , onde B <sub>1h</sub> tem velocidade angular $\omega$ e B <sub>1ah</sub> tem velocidade angular $-\omega$ . B <sub>1h</sub> e B <sub>1ah</sub> rotacional no plano x-y
<b>Figura 2.8</b> - Componentes $B_{1h} e B_{1ah}$ no sistema nuclear
Figura 2.9 - Precessão do momento magnético nuclear total em torno de um campo magnético estático
Figura 2.10 - Magnetização líquida resultante do ligeiro excesso de spins no estado $\psi_+$ 12
<b>Figura 2.11 -</b> Agrupamento de momentos magnéticos nucleares do estado $\psi_+$ devido à atuação do campo rotativo $\vec{B}_1$
<b>Figura 2.12 -</b> Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15°, 90° e 180°
<b>Figura 2.13</b> - (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) tensão oscilatória e (c) respectiva transformada de Fourier
Figura 2.14 - O FID e sua Transformada de Fourier17
<b>Figura 2.15</b> - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de um campo externo $\vec{B}_0$ , onde $r_{12} = r_{xH}$
Figura 2.16 - Separação das linhas espectrais
<b>Figura 2.17</b> - (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear

Figura 2.18 - Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina
Figura 2.19 - Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsáveis pela magnetização
Figura 2.20 - Variação temporal das componentes (a) $M_z$ e (b) $M_y$ após um pulso de 90°. 
Figura 2.21 - Função aleatória f(t) que flutua muitas vezes num intervalo de tempo t
<b>Figura 2.22</b> - Função densidade espectral $J(\omega)$ em função de $w$ , para vários valores do tempo de correlação $\tau_c$ ; $\tau_c$ longo $(\omega_0 \tau_c \cong 10^{13})$ , $\tau_c$ intermediário $(\omega_0 \tau_c \cong 1)$ e $\tau_c$ curto $(\omega_0 \tau_c \cong 10^3)$ .
<b>Figura 2.23 -</b> Interação dipolar entre $\mu_1 e \mu_2$ (definição geométrica)
Figura 2.24 - Diagrama de níveis de energia
<b>Figura 2.25</b> - Logaritmo das taxas de relaxação $1/T_1$ , $1/T_{1p}$ e $1/T_2$ , em função do intervalo de temperatura
Figura 2.26 – Espectro de pó para um spin 3/2
Figura 2.27 - Desdobramentos e formas espectrais esperadas nas interações quadrupolares de primeira e segunda ordem
Figura 3.1 - Curva de DSC
Figura 3.2 - Diagrama de Nyquist46
Figura 3.3 - Arranjo atômico cúbico de face centrada
Figura 3.4 - Detalhe da incidência de raios-X em uma rede cristalina
Figura 3.5 - Espectro de DRX do sistema vítreo 40SiO <sub>2</sub> -40PbF <sub>2</sub> -20CdF <sub>2</sub> após medidas de RMN
Figura 3.6 - Sistema de baixa temperatura
Figura 3.7 - Seqüência eco quadrupolar
Figura 4.1 - Curva de DSC para o sistema vítreo 40SiO <sub>2</sub> -40PbF <sub>2</sub> -20CdF <sub>2</sub> 60
Figura 4.2 - Espectro de impedância do vidro 40SiO <sub>2</sub> -40PbF <sub>2</sub> -20CdF <sub>2</sub> a 104 °C61
Figura 4.3 - Condutividade iônica ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura para o sistema vítreo 40SiO <sub>2</sub> -40PbF <sub>2</sub> -20CdF <sub>2</sub>

Figura 4.7 - Dependência da taxa de relaxação spin-rede do <sup>19</sup>F com a temperatura......78

Figura 5.6 - Inverso do tempo de correlação do <sup>19</sup>F pelo inverso da temperatura......86

**Figura 5.9** - Tempo de correlação ( $\tau$ ) do <sup>7</sup>Li para o sistema 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-40LiF, em função do inverso da temperatura, medido na freqüência de 36 MHz......91

### Resumo

Este trabalho apresenta um estudo dos mecanismos de transporte iônico nos vidros fluorsilicatos de cádmio e chumbo de composição  $40SiO_2 - 40PbF_2 - 20CdF_2$ , e nos vidros boratos contendo LiF de composição  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ . Estes materiais são importantes pela sua potencial utilização em dispositivos ópticos e eletrólitos sólidos.

No vidro borato  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$  o estudo da forma de linha do <sup>7</sup>Li mostrou que esta é influenciada tanto por interações dipolares quanto por quadrupolares. O estudo de RMN revelou que há dois F<sup>-</sup> presentes neste vidro, um deles em vizinhaças de Pb (F<sup>-</sup> incorporados à rede vítrea substituindo o oxigênio do grupo PbO), e o outro em vizinhanças de Li. A forma de linha de RMN dependente da temperatura para o lítio e para o flúor, e seus tempos de relaxação, exibem as características qualitativas associadas com a alta mobilidade do <sup>7</sup>Li e do <sup>19</sup>F neste sistema. Este estudo também mostrou que, neste vidro, tanto o Li<sup>+</sup> como o F<sup>-</sup> contribuem para a condutividade medida, sendo que o <sup>7</sup>Li é móvel a temperaturas mais baixas (a partir de 250 K), e o <sup>19</sup>F começa a se mover em temperaturas mais altas (a partir de 400 K).

No vidro  $40\text{SiO}_2 - 40\text{PbF}_2 - 20\text{CdF}_2$ , os resultados de RMN mostraram a alta mobilidade do flúor e evidenciaram duas dinâmicas diferentes dos íons flúor. Os dados da relaxação do flúor revelaram um máximo da taxa de relaxação spin-rede abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), indicando que a mobilidade do flúor, neste vidro, é comparável àquelas encontradas em condutores iônicos rápidos.

### Abstract

This work presents a study of the ionic transport mechanisms in lead-cadmium fluorosilicate glasses, of composition  $40SiO_2 - 40PbF_2 - 20CdF_2$ , and in borate glasses containing LiF, of composition  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ . These materials are important due to theirs high potential applicability in optic devices and in solid electrolytes.

In the borate glass  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ , the line shape study of <sup>7</sup>Li shows an influence of the dipolar and quadrupolar interactions. The NMR results showed that there are two kinds of F<sup>-</sup> ions in this glass, one in the Pb vicinity (F<sup>-</sup> in the glass lattice, in substitution of the PbO oxygen), and the other in the Li vicinity. The NMR line shape depends on the temperature for the <sup>7</sup>Li and <sup>19</sup>F atoms, and their relaxation times reflect qualitative features related to the high mobility of these nuclei. Also, this study shows that, in this glass, both, <sup>7</sup>Li and <sup>19</sup>F, play an important role in the electric conductivity. The <sup>7</sup>Li is mobile for low temperatures (from 250 K), while the <sup>19</sup>F is mobile for high temperatures (from 400 K).

In the  $40\text{SiO}_2 - 40\text{PbF}_2 - 20\text{CdF}_2$  glass, the NMR results showed the high mobility of the fluorine ions, indicating two different dynamics of those nuclei. The relaxation data of the <sup>19</sup>F presented a spin-lattice relaxation rate maximum below the glass transition temperature  $(T_g)$ , indicating that the <sup>19</sup>F mobility in this glass is comparable to that of rapid ionic conducting glasses.

## 1. Introdução

Os sistemas vítreos são utilizados em componentes ópticos, como fibras ópticas, amplificadores e conversores ópticos e chaves fotônicas<sup>[1,2]</sup>. Vidros oxifluoretos com base em PbGeO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> têm recebido um considerável interesse por serem materiais hospedeiros de íons opticamente ativos sendo que suas propriedades são apresentadas em encontros internacionais e revistas de circulação internacional. Os vidros e as vitrocerâmicas de oxifluoretos dopados com íons de terras raras têm sido objetos de intensas pesquisas na última década devido ao seu potencial na fabricação de dispositivos ópticos ativos e lasers de estado sólido para uso em sistemas de telecomunicações<sup>[3,4]</sup>.

Uma outra propriedade que tem merecido grande atenção são os vidros que apresentam alta condutividade iônica, devido ao seu potencial como eletrólitos sólidos<sup>[1,5,7-10]</sup>. Vidros oxifluoretos apresentam propriedades ópticas e de transporte (condutividade iônica) semelhantes às observadas em cristais de fluoretos. O interesse nestes materiais aparece não apenas pelo potencial em aplicações tecnológicas (como hospedeiros de íons opticamente ativos), mas também pela física associada ao transporte iônico num meio amorfo.

A técnica de RMN fornece informações importantes para determinar o mecanismo de transporte responsável pelas condutividades ou as dinâmicas observadas nestes materiais condutores iônicos. Os tempos característicos da RMN - entre  $10^{-4}$  e  $10^{-8}$  segundos - são apropriados para o estudo dos movimentos resultantes de uma ativação térmica, como é o caso dos condutores iônicos, já que estes são da mesma ordem de grandeza dos tempos característicos dos movimentos dos íons. Basicamente um estudo de RMN permite identificar

o íon responsável pela condutividade observada, determinar o mecanismo de relaxação dominante e obter parâmetros que caracterizam o processo de transporte (energias de ativação, tempos de correlação e coeficiente de difusão).

O estudo dos condutores iônicos vítreos no nosso Grupo do Instituto de Física de São Carlos iniciou-se em 1994 com a colaboração do Dr. Y. Messaddeq e do Dr. S.J.L. Ribeiro, do Laboratório de Materiais Fotônicos (LAMF) do IQ-Unesp - Araraquara. Os objetivos desta colaboração eram estudar os mecanismos de relaxação do <sup>19</sup>F e os processos de cristalização em vidros de fluoretos, utilizando as técnicas de Ressonância Magnética. Em 1997 iniciamos um estudo enfocando o processo de cristalização de um vidro fluoroindeto de composição  $40InF_3 - 20ZnF_2 - 20 SrF_2 - 20BaF_2$ , utilizando as técnicas de difração de raios-X, calorimetria diferencial (DSC) e RMN do <sup>19</sup>F. Em 2000 demos início ao estudo dos vidros e vitrocerâmicas formadas por óxido de germanato de chumbo (PbGeO<sub>3</sub>) e os fluoretos de cádmio e chumbo (CdF<sub>2</sub> e PbF<sub>2</sub>), vidros classificados como condutores iônicos rápidos. Os resultados desses estudos foram publicados em 2004 e 2006.

O estudo no vidro fluorsilicato de composição 40SiO<sub>2</sub> - 40PbF<sub>2</sub> - 20CdF<sub>2</sub>, apresentado nesta dissertação, dá continuidade a esta colaboração com o Grupo do IQ - Unesp de Araraquara. O segundo estudo, no vidro borato contendo LiF de composição 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10PbO - 40LiF, classificado também como um condutor iônico rápido, surgiu da colaboração com o Prof. Valmor Mastelaro do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFSC - USP.

Os objetivos do estudo são investigar o mecanismo de transporte nos vidros através de medidas das formas de linhas espectrais e medidas dos tempos de relaxação spin-rede dos núcleos responsáveis pelas dinâmicas observadas (<sup>19</sup>F, <sup>7</sup>Li) em função da temperatura (tipicamente de 300 a 800 K). Com isso será possível testar modelos que relacionam os parâmetros microscópicos obtidos da RMN com propriedades macroscópicas, como a

condutividade. As medidas são realizadas em amostras previamente caracterizadas por condutividade e calorimetria diferencial (DSC).

Os resultados preliminares destes trabalhos foram apresentados em congressos nacionais (Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada/2006 e 2007) e internacionais (XXI<sup>st</sup> International Congress on Glass - Strasbourg (France) 2007 e será apresentado no 4<sup>th</sup> International Symposium on Non-Crystalline Solids - ISNCS2007, Aracajú, Brazil (2007)), o que permitiu valiosas discussões com outros pesquisadores.

A presente dissertação se desenvolve da seguinte maneira:

**Capítulo 1 – Introdução:** Neste capítulo estão apresentados os materiais estudados, aplicações e técnicas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

**Capítulo 2 – Princípios de Ressonância Magnética Nuclear:** Descrição resumida da teoria de RMN envolvida neste trabalho.

Capítulo 3 – Métodos Experimentais: Nesta parte estão descritas sucintamente as técnicas utilizadas neste trabalho.

**Capítulo 4 – Vidros Fluorsilicatos de Cádmio e Chumbo:** Neste capítulo se apresentam os resultados do estudo realizado no sistema vítreo 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub>, partindo de uma breve introdução e seguindo com a descrição e discussão dos resultados.

**Capítulo 5 – Vidros Boratos contendo LiF:** Este capítulo apresenta os resultados e discussões do estudo do sistema vítreo  $B_2O_3 - Li_2O - LiF$ .

Capítulo 6 – Conclusões do trabalho.

## 2. Princípios de Ressonância Magnética Nuclear

### 2.1 - Spins Nucleares

Os núcleos possuem momento de dipolo magnético,  $\mu$ ; uma grandeza vetorial que expressa a intensidade e a direção do campo magnético produzido por esse núcleo. A técnica de RMN é aplicada quando há uma interação entre um campo magnético externo e os momentos magnéticos dos núcleos

A mecânica quântica nos diz que o momento angular (L) do núcleo é quantizado, e caracterizado por um número quântico (*l*). Os núcleos atômicos têm o momento angular e o momento magnético paralelos entre si e dado pela expressão:

$$\mu = \gamma L \tag{2.1}$$

onde  $\gamma$  é o fator giromagnético do núcleo, que é uma constante de proporcionalidade.

Sabe-se que, a partir da mecânica quântica,

$$\mathbf{L} = \hbar \, l \tag{2.2}$$

em que l, como já dito acima, é o número quântico de spin.

Para núcleos com número de prótons Z e número de massa A, o número quântico de spin tem os seguintes valores:

a) l = 0, se Z e A forem pares; ex.:  ${}^{12}C_6 e {}^{16}O_8$ 

b) l = inteiro, se Z for impar e A for par; ex.: <sup>14</sup>N<sub>7</sub> e <sup>2</sup>H<sub>1</sub>

c) l = semi-inteiro se A for ímpar; ex.:

 $l = 1/2 : {}^{1}\text{H}, {}^{19}\text{F}, {}^{13}\text{C}, \text{etc}$   $l = 3/2 : {}^{7}\text{Li}, {}^{11}\text{B}, {}^{23}\text{Na}, \text{etc}$  $l = 5/2 : {}^{17}\text{O}, {}^{27}\text{Al}, \text{etc}$ 

### 2.2 - Efeito Zeeman<sup>[11]</sup>

Quando um núcleo é colocado num campo magnético constante e uniforme  $\vec{B} = B_o \hat{z}$ , conforme esquematizado na figura 2.1,teremos para a energia de interação entre o momento magnético  $\vec{\mu}$  e o campo magnético externo  $\vec{B}$ :

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B} \tag{2.3}$$



Figura 2.1 - Momento magnético  $\vec{\mu}$  de um núcleo submetido a um campo magnético constante e uniforme  $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ .

Substituindo a equação (2.1) em (2.3), teremos:

$$E = -\gamma B_0 L_z \tag{2.4}$$

onde  $L_z$  é a componente z do momento angular de spin.

Portanto temos,

$$\mathbf{E} = -\mathbf{m}\gamma\,\hbar\,\mathbf{B}_{\mathbf{o}} \tag{2.5}$$

onde m pode assumir vários valores, que vão desde -l até l: m = -l, -l+1,..., l-1, l.

A Freqüência de Larmor (freqüência de precessão do núcleo ao redor do campo magnético) é dada por:

$$\omega_0 = \gamma B_0, \qquad (2.6)$$

então o valor da energia será:

$$\mathbf{E} = -\mathbf{m}\,\hbar\,\mathbf{B}_{\mathbf{o}} \tag{2.7}$$

Quando o núcleo tem spin l=1/2, haverá dois valores possíveis para m,  $-\frac{1}{2}$  e  $+\frac{1}{2}$ , portanto a energia de interação magnética, quando se aplica um campo  $B_0$  constante, é dada por:

$$E_{-} = +\frac{\gamma \hbar B_0}{2} \tag{2.8}$$

$$E_{+} = \frac{-\gamma \hbar B_0}{2} \tag{2.9}$$

Assim, a diferença entre os níveis de energia é:

$$\Delta E = E_{+} - E_{-} = \gamma B_{0} \hbar \qquad (2.10)$$

A figura 2.2 mostra a separação dos níveis de energia após a aplicação de um campo magnético estático. Esse efeito de desdobramento de um estado de energia em outros dois estados é conhecido como "efeito Zeeman".



Figura 2.2 - Diagrama de energia

Para núcleos com  $l \neq \frac{1}{2}$ , a diferença de energia entre núcleos também é dada por:

$$\Delta E = \gamma B_0 \hbar \qquad (2.11)$$

(0 1 1)

A figura 2.3 mostra os níveis de energia Zeeman para spin com l=3/2.

$$E = \frac{3}{2} \qquad m \qquad E$$

$$E = \frac{-3}{2} + \frac{3}{2} \gamma \hbar B_{0}$$

$$-\frac{-1}{2} + \frac{1}{2} \gamma \hbar B_{0}$$

$$-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \gamma \hbar B_{0}$$

$$-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \gamma \hbar B_{0}$$

$$-\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \gamma \hbar B_{0}$$

Figura 2.3 - Níveis de energia Zeeman para spin com l=3/2.

### 2.3 - Diferença de Populações

A ocupação dos níveis de energia de um sistema, pelos núcleos, segue a lei de distribuição de Boltzmann:

$$P_{\rm m} \approx \exp(-E_{\rm m}/k_{\rm B}T) \tag{2.12}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T a temperatura,  $P_m$  é a população do nível m.

Para um núcleo com spin  $\frac{1}{2}$  os valores possíveis de energia serão dois, de acordo com a mecânica quântica em que 2 l +1 = níveis de energia possíveis. Há uma diferença de população entre esses dois estados e, obviamente, é no de menor energia que se encontra a maior população de núcleos.

A razão entre essas populações é dada por:

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp\frac{\Delta E}{k_B T} \tag{2.13}$$

em que  $N^+$  e  $N^-$  são as populações e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois estados sucessivos de spin.

Calculando essa razão para um núcleo (de <sup>1</sup>H, por exemplo) temos uma diferença muito pequena de população entre esses níveis. Esse pequeno excesso de população de um dos níveis pode ser entendido como um ligeiro excesso de spins precessionando a favor do campo magnético, que irá produzir uma magnetização de equilíbrio  $\vec{M}_0$ , conforme indicado na figura 2.4, e esta será responsável pelo sinal de Ressonância Magnética Nuclear<sup>[12]</sup>.



Figura 2.4 - Magnetização resultante da diferença de população.

As transições entre os estados, ou níveis de energia, sucessivos nos levam à condição de Bohr para a diferença de energia (Gil):

$$\Delta E = hv \tag{2.14}$$

Substituindo o valor de  $\Delta E$  dado na equação 2.10 teremos:

$$\gamma B_0 \hbar = hv \tag{2.15}$$

e sabendo que  $\hbar = h/2\pi$  então:

$$v = \gamma B_0 / 2\pi \tag{2.16}$$

A expressão 2.16 define a condição de ressonância,  $\omega_0 = 2\pi \nu = \gamma B_0$ .

A freqüência das radiações eletromagnéticas, v, que estimulam as transições entre os níveis de energia referente a um determinado núcleo com fator giromagnético  $\gamma$ , tem uma relação com campo magnético externo B<sub>0</sub>.

Tendo um campo que varia entre 1.5 e 12 T e o fator giromagnético entre  $10^7$  e  $10^8$  rad/ Ts, a freqüência de ressonância será, portanto, na faixa da rádio freqüência.

Então, para termos transições entre os níveis de energia dos spins utilizaremos, junto ao campo magnético estático  $B_0$ , um campo magnético oscilante  $B_1$ , como estimulador, com freqüência *v* na faixa de rádio freqüência; isso causará um estado de não equilíbrio ao sistema.

### 2.4 - Pulso de rádio freqüência - RF<sup>[13]</sup>

Ao aplicarmos uma corrente contínua num solenóide, observaremos a presença de um campo magnético gerado no interior da bobina (figura 2.5).



Figura 2.5 - Corrente contínua atravessando a bobina.

Agora, se ao invés de uma corrente contínua aplicarmos uma corrente alternada do tipo I = I<sub>o</sub> cos( $\omega$ t), observaremos no interior da bobina um campo magnético oscilante do tipo B<sub>1</sub> = B<sub>o</sub> cos( $\omega$ t), como mostra a figura 2.6.



Figura 2.6 - Corrente alternada atravessando a bobina.

O campo magnético oscilante  $B_1$  é linearmente polarizado, isso significa que há a superposição de duas rotações em sentidos opostos, ou seja, pode ser decomposto em duas componentes circularmente polarizadas com velocidades angulares  $\omega$  e - $\omega$  (figura 2.7).



Figura 2.7 - Componentes ( $B_{1h} e B_{1ah}$ ) circularmente polarizadas do campo magnético oscilante  $B_1$ , onde  $B_{1h}$  tem velocidade angular  $\omega e B_{1ah}$  tem velocidade angular  $-\omega$ .  $B_{1h} e B_{1ah}$  rotacional no plano x-y.

Adotaremos a componente  $B_{1h}$  como sendo a que rotaciona no sentido horário e com velocidade angular  $\omega$ , e  $B_{1ah}$  como sendo a componente que rotaciona no sentido anti-horário e com velocidade – $\omega$ . Vamos pensar no sistema nuclear onde  $B_1$  seja perpendicular a  $B_0$ , num plano x-y. Assim temos a componente  $B_{1ah}$  rotacionando em sentido oposto ao movimento de precessão de  $\vec{\mu}$ , ou seja, nunca estará em fase com  $\vec{\mu}$ . Já a componente  $B_{1h}$  rotaciona no mesmo sentido do movimento de precessão de  $\vec{\mu}$ , satisfazendo então a condição de ressonância  $\omega = \omega_0$  (figura 2.8).



Figura 2.8 - Componentes  $B_{1h} e B_{1ah}$  no sistema nuclear.

### 2.5 - Precessão da Magnetização<sup>[11]</sup>

O núcleo, possuidor de um momento magnético  $\vec{\mu}$ , quando na presença de um campo magnético constante e uniforme  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , sofre a ação de um torque  $(\vec{r} = \vec{\mu} \times \vec{B})$ , que tenderá a alinhar o momento na direção do campo. O núcleo também possui momento angular, o que fará com que ele se comporte como um giroscópio, precessionando-se ao redor do eixo do campo magnético<sup>[10]</sup>, e a freqüência de precessão será dada por (2.6). A figura 2.9 mostra esse movimento de precessão.



Figura 2.9 - Precessão do momento magnético nuclear total em torno de um campo magnético estático.

Ou seja, núcleos com seus momentos magnéticos alinhados aleatoriamente, ao sofrerem a ação de um campo magnético constante  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , terão um momento magnético total ou uma magnetização de equilíbrio  $\vec{M}_0$ . Esta magnetização, dada por (2.17) está ilustrada na figura 2.10.



Figura 2.10 - Magnetização líquida resultante do ligeiro excesso de spins no estado  $\psi_+$ .

$$\vec{M}_{0} = \frac{1}{V} \sum_{i} \vec{\mu}_{i}$$
 (2.17)

 $\vec{M}_0$  se alinha na direção de  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ . Para retirar a magnetização do seu estado de equilíbrio, aplica-se um campo rotativo  $\vec{B}_1$  que esteja na freqüência de Larmor e que seja perpendicular a  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , pois assim teremos uma alteração na distribuição dos momentos magnéticos dos spins nucleares.

Pela mecânica quântica, isso equivale a transições  $\psi_+ \rightarrow \psi_-$  e  $\psi_- \rightarrow \psi_+$ . A equação 2.18,

$$\vec{\tau}_1 = \vec{\mu} \times \vec{H}_1 \tag{2.18}$$

nos diz que o torque resultante da aplicação de  $\vec{B}_1$  promove transições de spins nucleares entre os estados  $\psi_+$  e  $\psi_-$ , e também tende a agrupar os vetores  $\vec{\mu}$  em semi-cones, como mostra a figura 2.11.



Figura 2.11 - Agrupamento de momentos magnéticos nucleares do estado  $\psi_+$  devido à atuação do campo rotativo  $\vec{B}_1$ .

Dado que  $\vec{B}_1$  gira em torno de  $\vec{B}_0$  com velocidade angular  $\omega = \omega_0$  na condição de ressonância,  $\vec{M}_0$  terá um movimento de precessão em torno de  $\vec{B}_0$ , com a mesma velocidade angular  $\omega_0$ . A figura 2.12 mostra como evolui a magnetização em sistemas de coordenadas diferentes: em um sistema de coordenadas fixo do laboratório e num suposto sistema de coordenadas onde os eixos **x** e **y** giram em torno do eixo **z**. Podemos considerar esse novo sistema como um sistema girante de coordenadas **x**', **y**' e **z**', onde **z**' coincide com o eixo **z** do sistema fixo do laboratório.



Figura 2.12 - Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15°, 90° e 180°<sup>[14]</sup>.

O ângulo que a magnetização forma com o eixo z, irá depender principalmente do tempo de aplicação do campo  $\vec{B}_1$ . O campo  $\vec{B}_1$  se encontra na faixa da rádio-freqüência, ou seja, alguns MHz, e é comum dizer que aplicamos "pulsos" de RF. O ângulo  $\theta$  é dado por:

$$\theta = \gamma B_1 T_p \tag{2.19}$$

onde  $T_p$  é o tempo de duração do pulso,  $\gamma$  é o fator giromagnético do núcleo e  $\vec{B}_1$  a intensidade do campo magnético de RF. Os ângulos  $\theta$  mais utilizados são  $\pi/2$  e  $\pi$ , que produzem o efeito de levar a magnetização para o plano **x-y**, ou então, invertem a sua posição original. Geralmente se utilizam campos de RF da ordem de 1 G, que determina uma duração para os pulsos da ordem de unidades à dezenas de micro segundos. Esse campo pode ser considerado como uma perturbação muito menor que o campo magnético externo, ou seja,  $\vec{B}_1 \ll \vec{B}_0$ .

#### 2.6 - Sinal de RMN<sup>[15,16]</sup>

Em um espectrômetro de RMN, a bobina utilizada para enviar os pulsos de RF também é utilizada na detecção do sinal da amostra em estudo.

Como já dito anteriormente, um pulso de  $\pi/2$ , ou seja, um ângulo de 90° com o eixo z faz a magnetização girar e então precessionar no plano x-y com velocidade angular  $\omega = \omega_0$ . Uma tensão induzida pela magnetização será detectada na bobina. Pode-se imaginar que os núcleos comportam-se como micro-imãs que estão oscilando dentro da bobina. Como a magnetização é a soma em todos os núcleos, pela Lei de Faraday, a força eletromotriz induzida nos terminais é dada por  $V(t) = A \cos(\omega_0 t)$ , onde A é uma constante diretamente proporcional ao valor da magnetização de equilíbrio e  $\omega_o$  é a freqüência de ressonância de Larmor. Dizemos que esta força eletromotriz é o sinal de RMN (figura 2.13).



Figura 2.13 - (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) tensão oscilatória e (c) respectiva transformada de Fourier.

A Transformada de Fourier de um sinal de RMN é denominada espectro de ressonância.

No caso apresentado não há o retorno ao estado de equilíbrio pelo sistema, ou seja, o sinal se mantém infinitamente no tempo (figura 2.13-b). Mas esta seria uma situação (sistema ideal) onde não existiriam forças externas atuando nos núcleos, nem a interação sentida entre eles. Na realidade existem essas forças externas bem como a interação sentida uns pelos outros, portanto o sistema tende a anular-se com o tempo (variando de micro segundos a vários segundos). A figura 2.14 mostra o decaimento temporal do sinal de RMN e sua respectiva TF.



Figura 2.14 - O FID e sua Transformada de Fourier.

O decaimento do sinal é chamado de FID (Free Induction Decay).

### 2.7 - Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é a interação direta entre momentos de dipolos magnéticos nucleares<sup>[12]</sup>. O momento de dipolo gera um pequeno campo magnético que atuará na sua vizinhança e que será sentido pelos momentos de dipolo magnéticos vizinhos. Quando colocamos esses núcleos na presença de um campo magnético externo  $\vec{B}_0$ , ocorrerá uma alteração do campo local sentido por cada núcleo, assim teremos:

$$\vec{B}_{local} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{dipolar} \tag{2.20}$$

O campo dipolar é dependente dos momentos de dipolos magnéticos dos núcleos  $\mu_i$ , das distâncias internucleares  $\vec{r}$  e dos ângulos entre os vetores internucleares e o campo externo  $\vec{B}_0$ . Podemos citar como exemplo de interação dipolar magnética o par de núcleos <sup>1</sup>H e X (figura 2.15), onde este está separado por uma distância  $r_{XH}$  e inclinada de um ângulo  $\theta$ com relação ao campo magnético externo.



Figura 2.15 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de um campo externo  $\vec{B}_0$ , onde  $r_{12} = r_{xH}$ .

O campo local sentido pelo núcleo X é:

$$\vec{B}_{X} = \vec{B}_{0} \pm \frac{\mu_{H}}{r^{3}_{XH}} (3\cos^{2}\theta - 1)$$
(2.21)

onde o sinal ± depende da orientação do spin do núcleo.

Quando não há interação dipolar, o núcleo interage somente com o campo magnético externo, o que resulta num espectro com uma única linha centrada na freqüência  $\omega_{0X}$ , onde  $\omega_{0X} = \gamma_x \vec{B}_0$ . Ao considerar a interação dipolar magnética do núcleo X com o <sup>1</sup>H, a freqüência de ressonância será dada em termos do campo local sentido pelo núcleo:

$$\omega_0 = \gamma_X \vec{B}_X = \gamma_X \left( \vec{B}_0 \pm \vec{B}_{dipolar} \right)$$
(2.22)

Isso causa um desdobramento da linha de ressonância em duas linhas, correspondendo às duas situações de spins do <sup>1</sup>H, como na figura 2.16.



Figura 2.16 - Separação das linhas espectrais.

A separação entre as linhas dependerá de  $\mu$ , r e  $\theta$ , possibilitando assim a determinação da distância internuclear de uma amostra cristalina, através do espectro característico da interação dipolar. Já para amostras líquidas não há contribuição da interação dipolar, por causa do movimento rápido e aleatório dos vetores internucleares, resultando assim em um espectro com uma única linha estreita e bem definida, que é conhecida como espectro de alta resolução. Uma interação dipolar magnética tem, como uma de suas características, um espectro largo; o que ocorre em amostras sólidas.

Quando mantemos um r fixo e observamos três valores de  $\theta$  é possível verificar a dependência das posições das linhas em função de  $\theta$ :

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

2) Quando  $\theta = 90^{\circ}$ , o termo ( $3\cos^2\theta - 1$ ), será igual a -1, que causará a inversão das posições das linhas em relação à freqüência  $\omega_0$ .

3) Quando o termo  $(3\cos^2\theta - 1)$  seja igual a zero, isso ocorre quando  $\theta = 54^{\circ}74^{\circ}$ . A anulação desse termo faz com que ocorra a superposição das duas linhas de ressonância, formando um espectro semelhante ao de uma amostra líquida. Esta situação é conhecida como condição de ângulo mágico, que serve como técnica utilizada para eliminar a contribuição dipolar. A figura 2.17 ilustra estes três casos.



Figura 2.17 - (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear.

,

Quando há todas as orientações possíveis de  $\theta$  numa amostra, então teremos uma distribuição contínua das linhas no intervalo de freqüência dado por  $\theta = 0^{\circ}$  até  $\theta = 90^{\circ}$ ; isso ocorre em amostras policristalinas. Cada par de núcleos, que leva a uma determinada freqüência, tem contribuição diferente para cada ângulo  $\theta$ . Fica mais fácil entender considerando uma esfera de raio r, tendo ao centro um núcleo X, e em toda a sua superfície colocam-se núcleos <sup>1</sup>H. Estabelecendo o eixo z como referência, identifica-se a presença de dois núcleos de <sup>1</sup>H no eixo z. No plano perpendicular a esse eixo, encontra-se um número maior de <sup>1</sup>H, o que significa uma contribuição maior do campo dipolar quando  $\theta = 90^{\circ}$  e uma menor contribuição quando  $\theta = 0^{\circ}$ . A forma espectral está mostrada na figura 2.18.



Figura 2.18 - Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina.

### 2.8 - Estreitamento da linha de ressonância causado pelo movimento

Em temperaturas muito baixas, os movimentos atômicos e moleculares ficam "congelados" na escala de tempo da RMN ( $\approx 10^{-5}$  s). A esta rede imóvel dá-se o nome de *rede rígida*, pois, a forma do espectro de ressonância é ditada pela grandeza das interações dipolares magnéticas entre todos os pares de spin<sup>[11]</sup>.

Ao aumentarmos a temperatura, os movimentos nucleares começam a aparecer e então observamos um estreitamento da linha. A esse estreitamento causado pelo movimento dá-se o
nome de *motional narrowing*; ele inicia-se quando a freqüência das flutuações  $(1/\tau_c)$  do campo dipolar magnético local torna-se muito alta, podendo ser comparada com a largura da linha de ressonância na rede rígida  $(\Delta_{RL})^{[17]}$ , ou seja,

$$1/\tau_{c}\approx\Delta_{RL}$$

Nos sistemas termicamente ativados,  $\tau_c$  é o tempo de correlação dos movimentos e depende da temperatura.

Neste estado, o spin observará somente o valor médio das flutuações (que é menor que o valor instantâneo do campo magnético local). As interações sentidas pelos spins são dependentes do tempo, o que remete a um sistema de relaxação muito eficaz, provocando o estreitamento da linha em certa temperatura. Uma vez que as interações dipolares são de curto alcance, seus efeitos de relaxação são sensíveis à natureza microscópicas dos movimentos<sup>[18]</sup>.

O spin 3/2, que apresenta interações quadrupolares elétricas, também tem um comportamento muito semelhante ao descrito acima. Quando em rede rígida, as flutuações do gradiente de campo elétrico se comportam analogamente às flutuações dos campos magnéticos locais<sup>[17,18-20]</sup>.

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

$$\nu_{c} = \frac{\Delta \nu(T) \Delta \nu_{r}}{\frac{\pi}{2} \tan \left[ \frac{(\Delta \nu(T) - \Delta \nu_{r})^{2}}{(\Delta \nu_{RL} - \Delta \nu_{r})^{2}} \right]}$$
(2.24)

onde  $\Delta v_{RL}$  é a largura da linha na rede rígida e  $\Delta v_r$  é a largura de linha residual em altas temperaturas<sup>[21]</sup>.

Graficando o logaritmo da freqüência de salto ( $\nu_c = 1/\tau_c$ ) em função do inverso da temperatura, obtemos uma linha que pode ser descrita pela relação de Arrhenius:

$$v_c = v_0 e^{E_a/k_B T} \tag{2.25}$$

onde  $v_0$  é a freqüência característica do sistema.

Por esta análise podemos determinar a energia de ativação necessária para que o processo de estreitamento da forma de linha ocorra, o qual está associado com as mudanças estruturais.

## 2.9 - Relaxação Magnética Nuclear<sup>[11,22]</sup>

Como já dito anteriormente, as flutuações nos campos magnéticos locais são causadas pelos movimentos dos núcleos. Considerando um dado núcleo e seu momento magnético precessionando em torno do campo aplicado  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , ele experimentará também o efeito da flutuação de campo provocada pelo movimento dos núcleos vizinhos. Quando estas flutuações ocorrem na freqüência de precessão de Larmor ( $\omega_0$ ), elas induzem transições entre os níveis de energia. Portanto podemos dizer que a relaxação nuclear consiste em transições de spins estimuladas por campos magnéticos que possuem uma dependência aleatória do tempo, na freqüência de Larmor.

## 2.9.1 - Tempos de relaxação spin-rede (T<sub>1</sub>) e spin-spin (T<sub>2</sub>)<sup>[11,12,22]</sup>

Já sabemos que quando se aplica um campo magnético constante  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , em uma amostra com núcleos que possuam momentos magnéticos não nulos, irá ocorrer uma diferença de população de spins nucleares entre os níveis de energia, a qual é responsável por uma magnetização resultante de equilíbrio  $\vec{M}_0$  segundo o eixo z, que está alinhada com  $\vec{B}_0$ . Nesta situação de equilíbrio, temos que  $M_z = M_0$  e  $M_x = M_y = 0$ . Quando se aplica o campo rotante  $\vec{B}_1$ , desfaz-se a situação de equilíbrio, ou seja,  $\vec{M} \neq \vec{M}_0$ . Cessado o campo oscilante os fenômenos da relaxação tendem a restaurar a magnetização à situação de equilíbrio inicial, ou seja,  $M_z = M_0$  e  $M_x = M_y = 0$ . A partir destas considerações, tem-se:

$$\frac{dM_{z}}{dt} = -\frac{(M_{z} - M_{0})}{T_{1}}$$
(2.26)

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \tag{2.27}$$

$$\frac{dM_{y}}{dt} = -\frac{M_{y}}{T_{2}} \tag{2.28}$$

Como T<sub>1</sub> está relacionado com a componente z da magnetização, este é denominado de *tempo de relaxação longitudinal*, e  $T_2$  está relacionado com as componentes x e y da magnetização, então é chamado de *tempo de relaxação transversal*.

A recuperação total de  $M_z$ , ou seja, para que retorne ao seu estado de equilíbrio, é necessário que o excesso de energia adquirido pelo sistema de spins após a aplicação de  $\vec{B}_1$ seja transferido para outros graus de liberdade do meio, que são chamados de "rede", portanto chamamos T<sub>1</sub> de *tempo de relaxação spin-rede*. Por outro lado, para que  $M_x$  e  $M_y$  recuperem o estado de equilíbrio, não é necessário que haja transferência de energia, bastando apenas que o excesso de spins responsáveis por  $\vec{M}$  passe a ter distribuição aleatória. Essa perda de coerência (figura 2.19) no alinhamento dos spins pode ser resultado da não homogeneidade do campo magnético  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$  ou, em muitos casos, pode ser devido ao fato de haver interação direta entre spins nucleares (interação dipolar). Por esta razão,  $T_2$  também é chamado de *tempo de relaxação spin-spin*.



Figura 2.19 - Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsáveis pela magnetização.

A recuperação da magnetização, após um pulso de  $\pi/2$ , pode ser observada na figura 2.20 e é governada pelas equações 2.29, 2.30 e 2.31:

$$M_z(t) = M_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$
(2.29)

$$M_{y}(t) = M_{0} \exp\left(-\frac{t}{T_{2}}\right)$$
(2.30)

$$M_{x}(t) = M_{0} \exp\left(-\frac{t}{T_{2}}\right)$$
(2.31)



Figura 2.20 - Variação temporal das componentes (a) M<sub>z</sub> e (b) M<sub>y</sub> após um pulso de 90°.

## 2.10 - Densidade Espectral

Como explicado anteriormente, o mecanismo de relaxação é descrito pelos movimentos relativos dos átomos, os quais estimulam uma modulação nos campos locais devido à interação entre os núcleos e produzindo assim as flutuações de campo magnético e conseqüentemente a relaxação nuclear. Os movimentos ativados termicamente, em geral, originam campos que flutuam aleatoriamente, cujas componentes de freqüência são semelhantes a um espectro de ruído, como mostra a figura 2.21:



Figura 2.21 - Função aleatória f(t) que flutua muitas vezes num intervalo de tempo t.

A função Densidade Espectral  $J(\omega)$  nada mais é que a análise da transformada de Fourier do espectro<sup>[11,21,22]</sup>. Há três tipos de estado, e para cada tipo de estado uma curva diferente. O estado sólido (ou líquidos muito viscosos) é caracterizado pela lentidão dos movimentos moleculares, assim as componentes de  $\omega_0$  serão fracas, e o espectro de freqüências se assemelha à curva (a) da figura 2.22. O estado líquido de baixa viscosidade apresenta um espectro de freqüência de movimento largo e se assemelha à curva (c) da mesma figura. No estado intermediário (líquido com viscosidade moderada) a componente em  $\omega_0$  será máxima e a relaxação térmica dos spins poderá ocorrer em ótima eficiência, curva (b) da mesma figura.

Sabemos que os núcleos em uma amostra têm seu campo local modificado devido à movimentação dos núcleos vizinhos. Vamos supor que esses núcleos tenham um movimento aleatório, e que o campo local sentido pelos núcleos também possuam uma dependência aleatória no tempo. Utilizaremos a teoria de Bloembergen, Purcell e Pound (modelo BPP), que se baseia na teoria das perturbações dependentes do tempo para calcular probabilidades de transição, caracterizadas por um tempo de correlação<sup>[11]</sup>. Este tempo de correlação pode ser interpretado como sendo o tempo médio entre os 'saltos' dos átomos ou entre as colisões moleculares. Assim, as flutuações do campo são caracterizadas por uma função de correlação

 $G(\tau)$ , onde uma função aleatória f(t), flutua num dado intervalo de tempo em torno de um valor médio nulo (figura 2.21). Assim a média estatística em relação a t será<sup>[11,22]</sup>,

$$\langle G(\tau) \rangle = (f(t+\tau)f(t))$$
(2.32)

ou seja, uma média entre todos os spins numa dada região microscópica do espaço.

Embora o termo  $(f(t+\tau)f(t))$  seja diferente pra cada molécula e também para cada valor de t, em média o valor de  $G(\tau)$  é o mesmo para todas as moléculas e é independente do tempo. Esta função tem um valor alto para tempos curtos e decai a medida que  $\tau$  aumenta. A função de correlação pode ser interpretada como uma *função memória*, ou seja, ela mede durante quanto tempo uma dada propriedade de um sistema, que exibe um certo comportamento, permanece até ser anulada pelos movimentos macroscópicos das moléculas vizinhas.

Segundo o modelo BPP,  $G(\tau)$  se comporta como uma exponencial decrescente com um tempo de decaimento  $\tau_c$ :

$$G(\tau) = e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \tag{2.33}$$

onde  $\tau_c$  é chamado *tempo de correlação*. Este é o tempo que uma flutuação típica leva até se anular.

A função densidade espectral  $J(\omega)$ , que também é conhecida como espectro de potência, é definida como sendo a transformada de Fourier de  $G(\tau)$  para um tempo  $T \rightarrow \infty$ :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$
 (2.34)

Esta equação pode ser explicada da seguinte forma: considere um par de spins inicialmente bem afastados; ao aproximá-los até uma distância internuclear, surgirá uma energia de interação que será constante para uma dada configuração. Supondo esta energia dependente do tempo (por causa do movimento de spins), ela estará distribuída em freqüência e no tempo. A dependência com a freqüência da potência é justamente  $J(\omega)$ . De fato  $G(\tau)$  é uma função no domínio do tempo correspondente à  $J(\omega)$  no domínio da freqüência. A função correlação exponencial do modelo BPP produz uma função densidade espectral lorentziana:

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

Essa função densidade espectral apresenta valor máximo quando  $\omega = 0$ , resultando em  $J(0) = 2\tau_c$ . Se  $\omega_o \tau_c \ll 1$ ,  $J(\omega)$  será constante e igual à  $2\tau_c$ . Em um processo termicamente ativado, o tempo de correlação é uma função da temperatura, ou seja,  $\tau = \tau(T)$ . A figura 2.22 mostra a dependência em freqüência da função densidade espectral  $J(\omega)$  para alguns valores do tempo de correlação  $\tau_c$ . Nesta figura considera-se a dependência com a freqüência da função  $J(\omega)$  para vários valores do  $\tau_c$ : curtos ( $\omega_0 \tau_c \ll 1$ ), intermediários ( $\omega_0 \tau_c \approx 1$ ) e longos ( $\omega_0 \tau_c \gg 1$ ). Deve-se notar que a área sob as curvas, para cada um dos casos, permanece sempre constante  $\left(\int_{0}^{\infty} J(\omega)d\omega = \frac{\pi}{2}\right)$ , o que implica que uma variação de  $\tau_c$  não altera os movimentos moleculares, apenas varia a sua distribuição de freqüências no intervalo  $-1/\tau_c$  a  $1/\tau_c$ , ou seja, a energia de interação entre os spins é distribuída de maneiras diferentes para cada valor de  $\tau$ .



Figura 2.22 - Função densidade espectral  $J(\omega)$  em função de w, para vários valores do tempo de correlação  $\tau_c$ ;  $\tau_c$  longo  $(\omega_0 \tau_c \cong 10^{13})$ ,  $\tau_c$  intermediário  $(\omega_0 \tau_c \cong 1)$  e  $\tau_c$  curto  $(\omega_0 \tau_c \cong 10^3)^{[8]}$ .

No caso de  $\tau_c$  ser curto ou longo, as componentes de Fourier à freqüência  $\omega_o$  serão pequenas e T<sub>1</sub> será longo. Na zona intermediária, onde  $\omega_o \tau_c = 1$ ,  $J(\omega)$  é máximo, logo T<sub>1</sub> será mínimo.

Para o caso de se considerar uma freqüência fixa  $w_0$  (freqüência de Larmor ou a freqüência onde é realizada a experiência de RMN), a função J(w) apresentará inicialmente valores pequenos ( $\tau_c$  longo), que se tornarão maiores a medida que o  $\tau_c$  diminui, atingindo um valor máximo em  $\tau_c$  intermediário ( $w_0 \tau_c >> 1$ ). Em seguida, estes valores novamente voltarão a se tornar pequenos ( $\tau_c$  curto). Este comportamento da função J(w), apresentando um máximo, descreve a forma pela qual o tempo (ou a sua taxa) de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) varia em função do  $\tau_c$ , que por sua vez depende da temperatura, como será discutido mais adiante.

#### 2.11 - Relaxação Dipolo-Dipolo

Supondo dois núcleos  $A \in X$ , cujos momentos de dipolos magnéticos são  $\vec{\mu}_1 \in \vec{\mu}_2$ , respectivamente, e aplicado a eles um campo magnético estático  $\vec{B}_0$  (figura 2.23), a energia

magnética (devido a interação de cada núcleo com seus vizinhos) pode ser calculada pela expressão para a interação entre dois dipolos pontuais<sup>[11]</sup>:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right]$$
(2.36)



Figura 2.23 - Interação dipolar entre  $\mu_1 e \mu_2$  (definição geométrica).

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

$$\hat{H}_{D} = \left(\frac{\mu_{0}}{4\pi}\right) \frac{\gamma_{1}\gamma_{2}\hbar^{2}}{r^{3}} \left[\vec{I}_{1} \cdot \vec{I}_{2} - 3\frac{\left(\vec{I}_{1} \cdot \vec{r}\right)\left(\vec{I}_{2} \cdot \vec{r}\right)}{r^{5}}\right]$$
(2.37)

Expandindo os produtos escalares e utilizando coordenadas polares, de acordo com a figura 2.23, obtemos a seguinte equação<sup>[11, 21, 23, 24]</sup>:

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \left[\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}\right]$$
(2.38)

onde os termos de  $\hat{A}$  a  $\hat{F}$  são definidos pelas equações abaixo:

$$\hat{A} = -\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}(3\cos^2\theta - 1)$$
(2.39)

$$\widehat{B} = \frac{1}{4} \left[ \widehat{I}_{1+} \widehat{I}_{2-} + \widehat{I}_{1-} \widehat{I}_{2+} \right] (3\cos^2 \theta - 1)$$
(2.40)

$$\widehat{C} = \frac{3}{2} \left[ \widehat{I}_{1z} \widehat{I}_{2+} + \widehat{I}_{1+} \widehat{I}_{2z} \right] \operatorname{sen} \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$
(2.41)

$$\widehat{D} = -\frac{3}{2} \Big[ \widehat{I}_{1z} \widehat{I}_{2-} + \widehat{I}_{1-} \widehat{I}_{2z} \Big] \operatorname{sen} \theta \cos \theta e^{i\phi}$$
(2.42)

$$\hat{E} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+} \sin^2\theta e^{-2i\phi}$$
(2.43)

$$\hat{F} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-} \operatorname{sen}^2 \theta e^{2i\phi}$$
(2.44)

Cada um dos termos  $\hat{A}$  a  $\hat{F}$  contém um fator de spin e um fator geométrico cujos efeitos serão discutidos separadamente. O fator comum *R*:

$$R = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3}$$
(2.45)

recebe o nome de constante de acoplamento dipolar, que é responsável pelo grande alargamento dos espectros de RMN de sólidos. A seguir temos um diagrama de níveis de energia, que mostra as possíveis transições relacionadas aos termos dipolares de  $\hat{A}$  a  $\hat{F}$  para o caso heteronuclear.



Figura 2.24 - Diagrama de níveis de energia.

Os termos  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  apresentam  $\Delta m = 0$ , portanto, o termo  $\hat{A}$  mantém o sistema no mesmo estado. O termo  $\hat{B}$  é o responsável pela troca entre os estados de spin  $\alpha\beta$  e  $\beta\alpha$ , pois

contém os operadores  $\hat{I}_+$  e  $\hat{I}_-$ . Os termos  $\hat{C}$  e  $\hat{D}$  são os responsáveis pelas transições que envolvem  $\Delta m = \pm 1$ . Os termos  $\hat{E}$  e  $\hat{F}$  são os responsáveis pelas transições que envolvem  $\Delta m = \pm 2$ . Os termos de  $\hat{B}$  a  $\hat{F}$  estão relacionados ao movimento molecular, e estes termos são responsáveis pela criação de campos magnéticos locais, os quais resultarão na relaxação spin-rede caso tenham freqüências adequadas. Todos os seis termos contribuem de alguma forma para os fenômenos da relaxação, no entanto, quando se trata das transições induzidas por RF, estas estão limitadas à regra de seleção  $\Delta m = \pm 1$ .

Quando os spins do núcleo X forem intensamente irradiados, a relaxação da componente  $M_z$ , do núcleo A após uma perturbação, será exponencial, e a taxa de relaxação  $1/T_1$  será proporcional à densidade espectral. Devido à interação dipolar aparecerão no sistema mais duas freqüências, representadas pelas suas probabilidades de transição  $W_0$ ,  $W_1$ ,  $W_2$ , onde os índices representam a variação de *m*. Relacionando a taxa de relaxação em função da probabilidade de transição tem-se<sup>[11,13]</sup>,

$$\frac{1}{T_1} = W_0 + 2W_{1A} + W_2 \tag{2.46}$$

As densidades espectrais e as transições estão mostradas na tabela 2.1 abaixo.

Tabela 2.1 – Densidades	espectrais e	transições	relacionadas
-------------------------	--------------	------------	--------------

Transição	Termo Dipolar	Probabilidade de transição	Densidade Espectral
+ - ↔ } + + ↔ - + }	Ĉ,Ď	WiA	J(WA)
+	Ĉ,Ď	W <sub>1X</sub>	J(ax)
+- +-+	Â	Wo	$J(\omega_{4}-\omega_{X})$
++ +>	$\hat{\hat{E}},\hat{F}$	W <sub>2</sub>	$J(\omega_A + \omega_X)$

As expressões para W<sub>0</sub>, W<sub>1A</sub>, W<sub>2</sub> são:

$$W_{0} = \frac{1}{20} (2\pi\hbar R)^{2} J(\omega_{X} - \omega_{A})$$
(2.47)

$$W_{1A} = \frac{3}{40} (2\pi\hbar R)^2 J(\omega_A)$$
 (2.48)

$$W_{2} = \frac{3}{20} (2\pi \hbar R)^{2} J(\omega_{X} + \omega_{A})$$
(2.49)

onde R é a constante de acoplamento dipolar já descrita.

Substituindo as equações 2.47 a 2.48 em 2.46, tem-se:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{20} (2\pi\hbar R)^2 \left[ J(\omega_X - \omega_A) + 3J(\omega_A) + 3J(\omega_X + \omega_A) \right]$$
(2.50)

No caso da interação homonuclear (A=X),

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{20} (2\pi\hbar R)^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)]$$
(2.51)

Substituindo a equação 2.50 na equação 2.51, obtém-se:

$$\frac{1}{T_1} = C \left( \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right)$$
(2.52)

onde C  $\approx \gamma^4 \hbar^2 l(l+1) \frac{1}{r^6}$  e a taxa de salto de  $1/\tau_c$  é dada pela relação de Arrhenius,

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_0} e^{\left(\frac{-E_o}{k_B T}\right)}$$
(2.53)

onde  $\tau_o$  é o pré fator do tempo de correlação.

Do mesmo modo se obtém a taxa de relaxação spin-spin  $(1/T_2)$  e a taxa de relaxação no sistema rotante  $(1/T_{1\rho})$ :

$$\frac{1}{T_2} = C \left( \frac{3\tau_c}{2} + \left(\frac{5}{2}\right) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right)$$
(2.54)

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = C \left( \left( \frac{3}{2} \right) \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} + \left( \frac{5}{2} \right) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right)$$
(2.55)

Em altas temperaturas onde  $(\omega_0 \tau_c \ll 1)$ , as taxas de relaxação são iguais<sup>[13]</sup>:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_2} = 5C\tau_c$$
(2.56)

Nas regiões de baixas temperaturas ( $\omega_0 \tau_c >> 1$ ),  $1/T_1$  tem dependência com a freqüência de Larmor.

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{\omega_0^2 \tau_c} \tag{2.57}$$

$$\frac{1}{T_{1a}} \approx \frac{1}{\omega_0^2 \tau_c}$$
(2.58)

Quando  $\omega_0 \tau_c \approx 0.6$ , a taxa de relaxação  $1/T_1$  tem um valor máximo. Por outro lado,

 $1/T_{1\rho}$  possui um pico quando  $\omega_1 \tau_c \approx 1$ . Isso pode ser observado na figura 2.25.



Figura 2.25 - Logaritmo das taxas de relaxação  $1/T_1$ ,  $1/T_{1\rho}e 1/T_2$ , em função do intervalo de temperatura.

## 2.12 - Método dos Momentos

Existem duas contribuições para as formas de linha de um espectro de RMN: homogêneas e não homogêneas. As formas de linhas homogêneas são aquelas em que não é possível identificar contribuições diferentes na linha, ou seja, há uma homogeneidade na linha; onde todos os núcleos contribuem da mesma forma para a largura natural da linha, e mesmo que haja diferentes contribuições, elas não são possíveis de serem identificadas devido ao forte acoplamento entre elas. As formas de linha homogêneas são, normalmente, lorentzianas e suas larguras de linha são determinadas pelo seu tempo de vida, tal que sua meia largura a meia altura são iguais a  $1/T_2 \approx 1/T_1$  (devido à homogeneidade ser bastante alta).

As formas de linha não homogêneas são aquelas em que podemos identificar diferentes contribuições em varias partes da linha. Como exemplo podemos citar os espectros de pó (devido suas interações dipolares ou quadrupolares). Neste caso a forma de linha se parece com uma gaussiana e sua largura é bem diferente de  $1/T_1^{(11)}$ . A componente  $B_z$  dos campos locais terá uma distribuição contínua dos valores entre um máximo e um mínimo, o que origina uma dispersão muito grande de freqüências em torno da freqüência de ressonância. A forma de linha dos múltiplos desdobramentos dipolares é em geral uma gaussiana, como mostra a figura 2.26.



Figura 2.26 – Espectro de pó para um spin 3/2.

Normalmente os sólidos apresentam interações dipolares e assim sinais muito largos e uma estrutura não resolvida. Mas, apesar disto, é possível obtermos informações estruturais a partir da sua forma de linha; esse meio é conhecido como *Métodos dos Momentos*.

O momento de ordem *i* é definido por:

$$M_{i} = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^{i} f(\omega) d\omega$$
 (2.59)

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

$$\langle \omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega$$
 (2.60)

O segundo momento para um cristal simples com múltiplas interações dipolares, com núcleos idênticos de spin I, é:

$$M_{2} \text{ (homo)} = \frac{3}{4} \gamma_{I}^{4} \hbar^{2} I (I+1) \frac{1}{n} \sum_{j,k} \left[ \frac{\left(1 - 3\cos^{2}\theta_{jk}\right)}{r_{jk}^{6}} \right]$$
(2.61)

onde *j* e *k* se referem aos núcleos *n*,  $\mathbf{r}_{jk}$  são as distâncias internucleares e  $\theta_{jk}$  é o ângulo entre  $\vec{B}_0$  e  $\mathbf{r}_{jk}$ . Há também a contribuição dos outros núcleos do cristal com spins S (mesmo que estes não estejam em ressonância):

$$M_{2} \text{ (hetero)} = \frac{1}{3} \gamma_{I}^{2} \gamma_{S}^{2} \hbar^{2} S(S+1) \frac{1}{n} \sum_{j,f} \left[ \frac{\left( 1 - 3\cos^{2} \theta_{jf} \right)}{r_{jf}^{6}} \right]$$
(2.62)

onde f se refere a estes núcleos.

Para uma amostra amorfa ou policristalina, o ângulo  $\theta$  varia aleatoriamente e a média do vetor  $r_{jf}$  sobre todas as orientações possíveis leva à  $\sum (1-3\cos^2 \theta) = \frac{4}{5}$ , logo o segundo momento

será:

$$M_{2} \equiv \left\langle \Delta \omega \right\rangle^{2} = \frac{3}{5} \gamma_{I}^{4} \hbar^{2} I \left( I + 1 \right) \frac{1}{n} \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}^{6}} + \frac{4}{15} \gamma_{I}^{2} \gamma_{S}^{2} \hbar^{2} S \left( S + 1 \right) \frac{1}{n} \sum_{j,f} \frac{1}{r_{jf}^{6}}$$
(2.63)

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

$$f(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(\omega - \omega_0)/2S^2}$$
(2.64)

Podemos obter uma relação entre a largura de linha e o segundo momento:

$$\sigma^{2} = M_{2} = 0,721 \left(\frac{\Delta v_{1/2}}{2}\right)$$
(2.65)

em que  $\Delta v_{1/2}$  é a largura de linha da função gaussiana à meia altura.

O método dos momentos nos dá muitas vantagens como: compreender o que ocorre dentro da estrutura da amostra, bem como identificar as distâncias interatômicas nos sólidos; e também estudar os movimentos, nos quais os momentos são fortemente reduzidos quando a interação dipolar é parcialmente ou completamente modulada por essa presença de movimento.

## 2.13 - Cálculo de T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> para spin <sup>1</sup>/<sub>2</sub>

Para esta secção, vamos tomar como exemplo um próton com spin  $\frac{1}{2}$  sob a influência de um campo magnético estático  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , perturbado por campos magnéticos locais aleatórios  $H^*(t)$  gerados a partir de movimentos brownianos. Supondo que  $H^*(t)$  tenha valor médio nulo, pois possui as componentes  $H_x^*$ ,  $H_y^*$  e  $H_z^*$  não correlacionadas, e apresenta flutuações com um tempo de correlação característico  $\tau_c$ , então, podemos escrever a perturbação V(t) em termos desse campo local  $H^*(t)$  que atua sobre o dipolo  $\vec{\mu} = y\vec{L}$ como<sup>[10]</sup>

$$V(t) = -\gamma \vec{L} \cdot \vec{H}^{*}(t) = -\gamma \sum_{q} L_{q} H_{q}^{*}(t)$$
(2.66)

ou, podemos representar (2.66) na forma matricial como

$$V(t) = \begin{bmatrix} V_{++} & V_{+-} \\ V_{-+} & V_{--} \end{bmatrix}$$
(2.67)

Executando a somatória na equação (2.66), obtemos:

$$V(t) = -\gamma \left( L_x H_x^* + L_y H_y^* + L_z H_z^* \right)$$
(2.68)

Podemos escrever os operadores  $L_x$  e  $L_y$  através dos operadores  $L_+$  e  $L_-$  da seguinte forma:

$$\hat{L}_{x} = \frac{\hat{L}_{+} + \hat{L}_{-}}{2}$$
(2.69)

$$\hat{L}_{y} = \frac{\hat{L}_{+} - \hat{L}_{-}}{2}$$
(2.70)

É possível demonstrar utilizando a teoria das perturbações e as equações de Bloch que:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \left[ \overline{H_x^{*2}} + \overline{H_y^{*2}} \right] \frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2}$$
(2.71)

A forma das expressões da taxa de relaxação varia de acordo com o tipo de movimento que está causando a relaxação nuclear, como por exemplo, em movimentos reorientacionais podemos usar a expressão:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left( \frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4w_0^2 \tau_c^2} \right)$$
(2.72)

O segundo termo dentro do parênteses na expressão acima se deve ao fato de considerarmos o termo de interação dipolar composto por todo o alfabeto dipolar ( $\hat{A}$  a  $\hat{F}$ ) que induzem transições de níveis de energia.

De modo geral, os movimentos de cada sistema em estudo são os responsáveis pelos mecanismos que causam o processo de relaxação. Esses mecanismos podem se manifestar de duas formas, a primeira delas é através de interações magnéticas na forma de acoplamentos de momento de dipolo magnético entre núcleos de uma mesma espécie (interação homonuclear) e entre núcleos de espécies diferentes (interação heteronuclear). A segunda forma de interação

ocorre através de interações quadrupolares, que é o acoplamento nuclear de momentos de quadrupolo elétrico, que ocorrem quando temos momentos de spin >  $\frac{1}{2}$ .

O tempo de relaxação spin-rede é expresso da seguinte forma para interações homonucleares (*I-I*) e heteronucleares (*I-S*), como temos na equação (2.50).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \alpha \left[ \frac{\tau_c}{1 + w_l^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 2w_l^2 \tau_c^2} \right] + C_q \left[ \frac{\tau_c}{1 + (w_l - w_s)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + w_l^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (w_l + w_s)^2 \tau_c^2} \right]$$
(2.73)

onde

$$\alpha = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \tag{2.74}$$

onde  $\gamma$  é o fator giromagnético do núcleo, *I* o spin nuclear, *r* é a distância interatômica e C<sub>q</sub> é a constante de interação quadrupolar, dado por (2.82).

## 2.14 - Interações quadrupolares

Núcleos com número quântico de spin maior que <sup>1</sup>/<sub>2</sub> possuem também um quadrupolo elétrico. A interação entre o quadrupolo e o ambiente eletrônico a sua volta faz com que diminua o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear de quadrupolo, o que pelo princípio da incerteza, faz com que haja uma maior incerteza no valor de energia desses estados, que causa o aparecimento de bandas largas nos espectros de RMN.

Para as interações entre os núcleos quadrupolares, o Hamiltoniano referente a estas interações será dado por<sup>[12]</sup>:

$$\hat{H}_{Q} = \frac{e^2 q Q}{4I(I+1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2} \eta \left( I_+^2 + I_-^2 \right) \right\}$$
(2.75)

onde  $I = \frac{1}{\hbar}L$ ,  $\eta$  é um parâmetro de simetria e eQ é o momento de quadrupolo.

Os desdobramentos de primeira e segunda ordem dos níveis de energia devido às interações quadrupolares elétricas, para um núcleo com spin 3/2, podem ser vistos na figura  $2.27^{[15]}$ .



Figura 2.27 - Desdobramentos e formas espectrais esperadas nas interações quadrupolares de primeira e segunda ordem.

A parte superior da figura mostra os desdobramentos de primeira e de segunda ordem dos níveis de energia. A parte do meio mostra o espectro devido a um único núcleo, sendo que os números indicam as intensidades relativas, onde  $v_L$  é a freqüência de Larmor. A parte inferior da figura ilustra a forma da linha em uma amostra policristalina, sendo que a ilustração à esquerda mostra as linhas sem as interações quadrupolares, ao centro tem-se o desdobramento de primeira ordem, revelando os "satélites", e a direita temos o desdobramento de segunda ordem transformando os satélites em uma componente central.

A distribuição casual das orientações em um sistema policristalino e desordenado leva a um aumento para uma contínua distribuição de freqüências. A linha resultante é denominada *powder pattern*, e as interações quadrupolares devem ser fracas para que as linhas sejam observadas.

### 2.15 - Relaxação quadrupolar

O fenômeno de relaxação quadrupolar ocorre devido às interações entre o momento nuclear quadrupolar e as flutuações dos gradientes de campo elétrico ao seu redor. Quando o spin do núcleo é maior que ½ (como o <sup>7</sup>Li, por exemplo) este momento de quadrupolo elétrico se acopla com o gradiente de campo elétrico produzido pelas distribuições de cargas no sítio do núcleo, assim as flutuações associadas ao núcleo são a fonte do mecanismo de relaxação.

Para um sistema onde a relaxação é devida principalmente à interação do momento de quadrupolo, eQ, com os gradientes de campos elétricos nucleares presentes, a recuperação temporal da magnetização após um pulso de  $\pi/2$  é a soma de duas ou mais exponenciais.

$$M_{z} - M_{0} = -M_{0} \left[ \frac{1}{5} e^{-W_{1}'} + \frac{4}{5} e^{-2W_{2}'} \right]$$
(2.76)

onde  $W_1$  e  $W_2$  são transições induzidas pela relaxação com  $\Delta m = 1$  e  $\Delta m = 2$  e dados por:

$$W_1 = \frac{2(eQ)^2}{\hbar^2} J(\omega_0)$$
 (2.77)

$$W_2 = \frac{2(eQ)^2}{\hbar^2} J(2\omega_0)$$
 (2.78)

Podemos perceber os efeitos da vizinhança molecular na densidade espectral. Assim, temos que:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = \frac{2}{5} \left(W_1 + 4W_2\right)$$
(2.79)

e, portanto,

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = \frac{4}{5} \left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 \left[J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)\right]$$
(2.80)

substituindo a função densidade espectral, obtemos

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = C_Q \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2}\right]$$
(2.81)

onde

$$C_Q = \{3\pi^2(2I+3)/10I^2(2I+1)\}v_q^2$$
(2.82)

onde  $v_q$  é a constante quadrupolar. Podemos observar que o segundo termo à direita da equação 2.81 é o mesmo encontrado na expressão 2.72 o qual resulta das densidades espectrais no modelo BPP. Isto implica que a dependência térmica, que aparece através do tempo de correlação  $\tau$  da relaxação dipolar (2.72) e da relaxação quadrupolar (2.81) são idênticas e se superpõem. A relaxação quadrupolar é uma ferramenta muito sensível para investigar movimentos iônicos em sistemas desordenados, pois, a dinâmica do íon que difunde, causa as flutuações nos gradientes de campo elétrico locais provocando a relaxação magnética.

Para núcleos de spin 3/2 a relaxação é, geralmente, não exponencial, tendo uma componente rápida e uma mais lenta, com proporções de 20% e 80% respectivamente<sup>[25]</sup>.

## 3. Métodos Experimentais

#### 3.1 - Análise Térmica - DSC [26,27,28]

Umas das principais técnicas utilizadas para a caracterização de vidros é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – do inglês *Differential Scanning Calorimetry*). Esta técnica consiste em fazer um aquecimento simultâneo, e à velocidade linear, na amostra estudada e em uma amostra de referência. Desta maneira, quando ocorrer qualquer evento de troca de calor (endotérmico ou exotérmico) na amostra estudada que seja diferente do ocorrido na amostra de referência, então essa diferença no fluxo de calor é registrada pelo aparelho.

A DSC nos permite obter parâmetros importantes na caracterização de um vidro tais como: temperatura de transição vítrea  $(T_g)$  – que está relacionada com o mecanismo de relaxação no vidro; a temperatura de início de cristalização  $(T_x)$ ; e a temperatura do pico de cristalização  $(T_p)$ . Estes eventos citados se referem aos picos exotérmicos (transformações de fases na amostra que envolvem liberação de calor). Temperatura de fusão  $(T_f)$  e temperatura liquidus  $(T_i)$  são relacionadas ao pico endotérmico da fusão (transformação de fase com absorção de calor). A obtenção desses parâmetros é possível pois, em tais temperaturas, ocorrem mudanças estruturais na amostra, que vêm acompanhadas de absorção ou liberação de calor. Os resultados da análise térmica são obtidos da interpretação das curvas térmicas do fluxo de calor em função da temperatura. A figura 3.1 é um exemplo desse tipo de curva.



Figura 3.1 - Curva de DSC.

#### 3.2 - Impedância Complexa <sup>[15,16,24,28,29,31]</sup>

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito importante para a caracterização de propriedades elétricas nos materiais. Este método pode ser usado para se estudar a dinâmica das cargas livres, ou ligadas, no interior do material ou na interface deste com o eletrodo.

O material de análise (eletrólito), no nosso caso um vidro, será colocado entre dois eletrodos, e a este sistema chamaremos de célula. Os eletrodos têm uma geometria simétrica e estão em contato com as duas faces do eletrólito. As medidas elétricas serão feitas aplicandose um estímulo elétrico nos eletrodos da célula e observa-se a resposta emitida pelo sistema.

Quando a célula é eletricamente estimulada, vários processos microscópicos ocorrem através dela como, por exemplo, o fluxo de íons através do eletrólito, que é o principal interesse do nosso estudo. O estímulo elétrico, que é dado à célula para as medidas de impedância, pode ser feito através da aplicação de um potencial elétrico sobre a célula na forma de uma função senoidal e de freqüência bem definida. Então, da corrente resultante, mede-se a fase e a amplitude - ou parte real e imaginária - nesta mesma freqüência. De uma forma mais técnica, dizemos que um sinal  $V(t) = V_m \operatorname{sen}(\omega t)$ , com uma simples freqüência  $v = \omega/2\pi$ , é aplicado à célula e sua corrente estacionária resultante  $i(t) = I_m \operatorname{sen}(\omega t + \theta)$  é medida. A diferença de fase entre a voltagem e a corrente é dada pelo ângulo  $\theta$ . A razão V(t)/i(t) é chamada impedância  $Z(\omega)$ , e seu módulo é  $|Z(\omega)| = V_m / I_m$ .

A impedância pode ser escrita na forma de diagrama de vetores e representação complexa. A magnitude e a direção de um vetor são expressas pela soma dos vetores unitários nas direções  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  multiplicados pelas coordenadas do vetor nesta base, a e b. Então:  $Z = a\hat{x}$ +  $b\hat{y}$ , ou em termos complexos Z = a + j b, onde o número imaginário  $j = \sqrt{-1} = \exp\left(\frac{j\pi}{2}\right)$ .

Portanto, a parte real de Z, a, está na direção do eixo real x, e a parte imaginária b está no eixo imaginário y. Dizemos então que a impedância Z ( $\omega$ ) = Z'+ jZ" é como um vetor e pode ser representado no plano através de suas coordenadas retangulares e polares.

Assim as coordenadas retangulares são:

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cdot \cos(\theta) \tag{3.1}$$

$$Im(Z) = Z'' = |Z|.sen(\theta)$$
(3.2)

e o ângulo de fase é:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \tag{3.3}$$

e o módulo,

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$
(3.4)

Desta forma, representando no plano complexo os valores medidos Z' e Z", obtêm-se o diagrama de Nyquist (figura 3.2).



Figura 3.2 - Diagrama de Nyquist.

A análise no plano complexo dos resultados da espectroscopia de impedância tem sido feita através de um modelo teórico ou, de maneira mais empírica, através de um circuito equivalente. Estes modelos têm contribuído bastante para a interpretação de processos fundamentais eletroquímicos, eletrônicos e de transporte iônico. O circuito equivalente utilizado para descrever os resultados experimentais é constituído basicamente por um circuito paralelo RC, onde R é a resistência elétrica da amostra e C é sua capacitância. Desta maneira temos a seguinte expressão<sup>[16]</sup>:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{(-j/\omega C)}$$
(3.5)

Então:

$$Z = \frac{R(-j/\omega C)}{R-j/\omega C} = \frac{R-jR^2\omega C}{1+(R\omega C)^2}$$
(3.6)

A equação de um círculo é:

 $raio^{2} = (x-a)^{2} + (y-b)^{2} = x^{2} + y^{2} - 2ax - 2by$ 

Então:

A parte real será : 
$$Z_R = x = \frac{R}{1 + (R\omega C)^2}$$

A parte imaginária:  $Z_{Im} = y = \frac{-R^2 \omega C}{1 + (R \omega C)^2}$ 

Portanto:

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j \omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$$
(3.7)

onde a parte real (primeiro termo da expressão) se refere à resistência e a parte imaginária (segundo terno da expressão) se refere à capacitância.

A Lei de Ohm, representada pela expressão<sup>[16,29]</sup>:

$$\mathbf{V} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{i} \tag{3.8}$$

onde R é a resistência do material, *i* a corrente que descreve a dependência da corrente elétrica com a tensão, é geralmente utilizada para o cálculo da condutividade.

Após a análise dos dados, por um software de ajuste apropriado, teremos o valor da resistência equivalente do material em função da freqüência. Com estes valores em mãos poderemos calcular o valor da condutividade através da relação:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A}$$
(3.9)

em que L é o comprimento ou espessura da amostra, A é a área da secção transversal da amostra e  $\sigma$  é a condutividade *ac*.

## 3.3 - Difração de Raios-X [26, 27, 32, 33, 30]

Novembro de 1895, Wilhelm Röntgen estava trabalhando com experimentos envolvendo tubos de raios catódicos, quando percebeu raios misteriosos que saiam do tubo e causavam fluorescência em uma placa de um material chamado platino cianeto de bário que se encontrava perto. Isto indicava que a energia atravessava facilmente os objetos, e se comportava como a luz visível. Röntgen não sabia que raios eram aqueles e, então os chamou de Raios-X. A descoberta dos raios-X deu a ele o Prêmio Nobel de Física em 1901<sup>[30]</sup>.

Hoje, mais de um século depois, a técnica de difração de raios-X é utilizada em muitas áreas. Na área de estudo dos materiais, ela é usada na investigação da estrutura fina do material. A figura 3.3 ilustra um arranjo atômico de um material cristalino.



Figura 3.3 - Arranjo atômico cúbico de face centrada.

Nessa estrutura, os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos raios-X. Os cristais são formados quando inúmeras estruturas idênticas são colocadas lado a lado. Desse modo, formam-se famílias de planos atômicos, separadas por distâncias inferiores a 1 nm.

O cientista W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg desenvolveram uma descrição bem simples para a difração dos raios-X: um feixe de raios- X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d; o ângulo de incidência é  $\theta$ ; os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração, isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda  $n\lambda$ , haverá superposição construtiva (um feixe de raios-X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios-X. A figura 3.4 mostra um desenho ilustrativo do esquema pensado por Bragg sobre o fenômeno de difração.



Figura 3.4 - Detalhe da incidência de raios-X em uma rede cristalina.

Portanto, a interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um numero inteiro *n* de comprimento de onda  $\lambda$ , de modo que<sup>[11]</sup>:

$$2d \, \mathrm{sen} \, \theta = n\lambda \tag{3.10}$$

Uma finalidade muito importante da difratometria de raios-X é determinar quais fases cristalinas se formaram no vidro após um tratamento térmico. A figura 3.5 mostra um espectro de raios-X numa amostra vítrea após medidas de RMN. Podemos observar que o vidro cristalizou, aparecendo fases cristalinas, como o PbF<sub>2</sub>, entre outras fases policristalinas.



Figura 3.5 - Espectro de DRX do sistema vítreo 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub> após medidas de RMN.

## 3.4 - Ressonância Magnética Nuclear

As medidas de RMN nos sistemas vítreos foram realizadas em dois espectrômetros diferentes com freqüências específicas para cada núcleo e num regime de aquecimento constante. Em um dos espectrômetros foram feitas as medidas do núcleo de <sup>7</sup>Li, no outro as medidas do <sup>19</sup>F. Os dois equipamentos, assim como os métodos de RMN utilizados neste trabalho para as medidas de forma de linha e da taxa de relaxação magnética nuclear, serão descritos a seguir.

#### 3.4.1 - Espectrômetro de RMN

As medidas de RMN foram feitas em dois espectrômetros diferentes, porém ambos pulsados. Para as medidas do núcleo de <sup>19</sup>F, o espectrômetro utilizado tem campo magnético variável com uma freqüência de ressonância sintonizada em 36 MHz e foi montado no laboratório do IFSC. Para as medidas do núcleo de <sup>7</sup>Li utilizou-se um espectrômetro

comercial da Varian com campo nominal de 9,4 Tesla sintonizado numa freqüência de 155MHz.

### 3.4.1.a - Espectrômetro de RMN de baixa resolução<sup>[13,22]</sup>

O equipamento, de construção caseira, é constituído basicamente de um gerador sintonizador de rádio freqüência (rf) modelo PTS 160, podendo gerar sinais de 0,1 MHz até 160 MHz de freqüência e com 0,1 Volt até 1,0 Volt de amplitude; um magneto resistivo da Varian, operado à corrente contínua, modelo V-7200, podendo gerar um campo estático de até 18 KGauss, suprido por uma fonte Walker Scientific Inc.; um modulador Tecmag que é responsável pela seqüência de pulsos da rf; um amplificador Dressler LPPA; um amplificador Tecmag; um digitalizador Nicolet modelo 430; um microcomputador.

O sinal de *rf* é produzido no gerador de *rf*, depois passa por um divisor de potência onde o sinal é dividido em dois sinais iguais; um deles segue para o receptor e o outro para o modulador (onde o sinal é modulado na forma de pulsos retangulares). Logo depois o sinal é amplificado. Os pulsos passam por um filtro para que qualquer ruído seja eliminado e então seguem para a sonda onde excitam a amostra. O sinal induzido (FID) volta por um cabo e vai para um pré-amplificador e depois para o receptor. Logo após o sinal passa pelo digitalizador Nicolet e então é armazenado no microcomputador. Neste espectrômetro utilizamos dois tipos de sonda (probe): *Sonda de baixas temperaturas e Sonda de altas temperaturas*.

A sonda é basicamente um circuito RC. Este circuito contém dois capacitores variáveis C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> (operando na faixa de 0,9 a 12 pF) e uma bobina. O circuito é acoplado pelos capacitores a fim de se obter uma impedância total de 50 $\Omega$  e estar sintonizado na freqüência de Larmor do núcleo da amostra. Todo este sistema é sustentado por duas barras e introduzido num cilindro de alumínio com 50 mm de diâmetro e 450 mm de comprimento.

A sonda de alta temperatura é utilizada nas medidas de RMN cuja temperatura pode variar desde a ambiente até 800°C. O aquecimento da amostra é feito via uma resistência de níquel-cromo que se encontra em torno do cilindro porta amostra. Esta resistência tem uma ligação com uma fonte estabilizadora Tectrol modelo TCA 15-30, e que por sua vez, está conectada a um controlador de temperatura Gerfran 3300. A temperatura na amostra é controlada por um termopar de cobre-estanho conectado ao controlador.

A sonda de baixa temperatura é utilizada quando a temperatura varia entre -195°C e 120°C. O resfriamento da amostra é feito através da pulverização de nitrogênio líquido no cilindro porta amostra. O nitrogênio líquido é armazenado num reservatório termicamente isolado com capacidade pra 50L, pressurizado. A figura 3.6 mostra esquematicamente a sonda.



Figura 3.6 - Sistema de baixa temperatura.

#### 3.4.1.b - Espectrômetro de RMN de alto campo (9,4 Tesla)<sup>[13, 22]</sup>

Este equipamento é constituído de um magneto super condutor Varian de campo nominal 9,4 Tesla; um gerador de *rf* e um sistema de transmissão, modulação e recepção também da Varian, modelo *unity Inova*. O probe utilizado é da Dotty Scientific 7mm Wideline, modelo DSI-V186, e a faixa de temperatura que o sistema permite é de -150°C à 120°C, cujo controlador de temperatura é também da Dotty, modelo DSI TC3101. O resfriamento é feito por um fluxo de nitrogênio gasoso. O gás é resfriado passando por dentro de uma bobina de cobre que está imersa num reservatório de nitrogênio líquido. Para o ajuste da temperatura, assim como para temperaturas acima da ambiente, uma resistência conectada ao controlador é acionada.

#### 3.4.2 - Medidas de Ressonância Magnética

#### 3.4.2.a - Forma de linha de RMN [11, 13, 22, 24, 30]

A forma de linha, ou espectro de RMN, é obtida pela transformada de Fourier do sinal de precessão livre, FID (*Free Induction Decay*); ou seja, para a realização das medidas da forma de linha damos um pulso de  $\pi/2$  fazendo com que o vetor magnetização passe a precessionar no plano x-y ( $M_x = M_y \neq 0$ ). Em seguida, devido à defasagem dos spins, o vetor magnetização tende a diminuir (processo de relaxação) até desaparecer do plano x-y. Esta diminuição (decaimento) na intensidade do sinal é denominada FID.

Após a aquisição há um tempo de espera de aproximadamente  $5 \times T_1$  antes de se iniciar uma nova seqüência. Também chamado de 'tempo de aquisição', este tempo de espera tem por função fazer com que os spins, que ainda não relaxaram totalmente, retornem ao seu estado original.

Quando em baixas temperaturas, (como no nosso caso para o <sup>7</sup>Li) a seqüência utilizada é a eco quadrupolar; essa seqüência tem por característica a refocalização da magnetização no plano x-y após o sistema relaxar transversalmente, por um tempo  $\tau$ , subseqüente a um pulso de  $\pi/2$ . A refocalização é provocada através de um segundo pulso de  $\pi/2$ . A figura 3.7 mostra essa seqüência.



Figura 3.7 - Seqüência eco quadrupolar.

Logo em seguida a esta refocalização (tempo T) o sistema relaxa novamente e é então que a aquisição é feita. Temos que desprezar o sinal referente a esse tempo T na aquisição, portanto ele será calculado:

$$T = \tau_1 + \frac{pw}{2} - \tau_2$$
 (3.11)

sendo *pw* a largura do pulso de  $\pi/2$  ou 90°.

Quando o espectrômetro tem limitações que impossibilitam a aquisição de um decaimento FID, por ele ser muito rápido, a seqüência de eco quadrupolar é usada.

#### 3.4.2.b - Forma de linha em função da temperatura<sup>[11, 13, 22, 24, 30]</sup>

O estudo da forma de linha nos fornece informações importantes sobre a dinâmica dos íons dissociados pela cadeia, como o seu tempo de correlação (tempo característico de movimento de origem iônica ou molecular que ocorre quando a amostra é submetida à variação de temperatura). O *Motional Narrowing*, como já descrito na seção 2.8, ocorre porque numa sistemática de medida de linha de ressonância, cuja variação de temperatura é de aquecimento, pode-se observar um estreitamento da linha devido aos movimentos adquiridos pelos spins com os ganhos de energia térmica a cada ponto de temperatura. Em baixas temperaturas, onde os movimentos estão "congelados", dizemos que o sistema está na rede rígida. O decaimento FID previsto para essa região é gaussiano e sua transformada de Fourier uma gaussiana. Quando todos os movimentos são realizados intensamente no sistema, dizemos que ele se encontra na rede residual. O decaimento previsto para essa região é do tipo exponencial e sua transformada de Fourier é uma lorentziana. A freqüência características dos movimentos iônicos,  $v_c = \frac{1}{\tau_c}$ , para uma dada temperatura, pode ser determinada através da expressão modificada de *Bloembergen, Purcel e Pound* (modelo BPP) (equação 2.24). O gráfico do logaritmo de  $v_c$  versus a temperatura nos mostra uma relação de dependência entre esses dois parâmetros que é descrita pela relação de *Arrhenius*:

$$\tau_c = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \tag{3.12}$$

onde  $\frac{1}{\tau_0}$  é o inverso do pré fator do tempo de correlação (e tem uma freqüência vibracional da ordem de um fônon óptico);  $E_a$  é a energia de ativação e corresponde a barreira de energia que deve ser vencida para que ocorra movimento;  $k_B$  é a constante de Boltzmann e T é a temperatura na qual se encontra a amostra. A energia de ativação é encontrada através do coeficiente angular da reta num gráfico de Arrhenius do logaritmo de  $\tau_c$  versus a temperatura.

## 3.4.2.c - Medidas do Tempo de Relaxação spin-rede (T1).<sup>[11, 13, 22, 24]</sup>

Como já dito, numa experiência de RMN observa-se o sinal, ou resposta, do sistema de spins da amostra, após esta ser submetida a pulsos de radiofreqüência (*rf*) levados à amostra por uma bobina ligada ao sistema de medidas. Depois de cessado o pulso de *rf*, os átomos que compõem a amostra, atribuídos de mecanismos internos, fazem com que as transições causadas pelo pulso sejam desfeitas; assim os spins retornam ao seu estado de

equilíbrio inicial. Este processo é conhecido por *relaxação nuclear*. A relaxação da magnetização é descrita pelo tempo de relaxação  $T_1$ , que implica num mecanismo de recuperação da magnetização à sua posição inicial, como por exemplo, a troca de energia entre os spins e a rede (constituída dos átomos que formam a amostra). Quando a magnetização volta à sua posição inicial, causa na bobina (que circunda a amostra) uma indução de corrente, dando origem ao sinal de RMN a ser estudado (FID).

Para a realização das medidas de  $T_1$  foram utilizados dois tipos de seqüência. Para o lítio foi utilizada a seqüência de eco quadrupolar. Para o flúor a seqüência utilizada foi a de saturação – recuperação.

# 4. Vidros Fluorsilicatos de Cádmio e Chumbo

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados sobre o estudo do vidro fluorsilicato de cádmio e chumbo de composição 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub>.

### 4.1 - Introdução

Os vidros fluorsilicatos formados por SiO<sub>2</sub>, PbO e PbF<sub>2</sub> se destacaram desde muito cedo por sua alta condutividade iônica. Já em 1988, os pesquisadores J. Coon, J.E. Shelby relataram condutividades de 2  $\times$  10<sup>-4</sup> S/cm à 200 °C para o vidro de composição 10SiO<sub>2</sub> – 50PbO – 40PbF<sub>2</sub>, e de 2 × 10<sup>-6</sup> S/cm à 80 °C para o vidro  $35SiO_2 - 40PbO - 25PbF_2$ . A energia de ativação para o processo de condução, entre 0.4 eV - 1 eV, depende do conteúdo de PbF<sub>2</sub> nos vidros <sup>[34]</sup>. Na década seguinte, os pesquisadores da Academia Russa de Ciências · de São Petersburgo, publicaram medidas da condutividade em vidros SiO<sub>2</sub> - PbO - PbF<sub>2</sub> em função da concentração de PbF<sub>2</sub> e encontraram  $\sigma = 2 \times 10^{-8}$  S/cm à 100 °C para os vidros com 45-50 mol% de PbF2 [35]. A condutividade iônica de vidros e de vitrocerâmicas do sistema SiO<sub>2</sub> - PbO - PbF<sub>2</sub> foram estudadas por Goldammer e colaboradores. Estes pesquisadores confirmaram que a condutividade nos vidros é controlada pela concentração de íons flúor, mas, no caso dos vidros cristalizados (vitrocerâmicas), distinguiram dois tipos de comportamento conforme o conteúdo de PbF2 era superior ou inferior a 15 mol%. No primeiro caso, a condutividade dos vidros cristalizados a 300 °C é maior que no vidro original e, no segundo caso, a condutividade da vitrocerâmica é menor que no vidro <sup>[36,37]</sup>. É importante salientar que a condução iônica num vidro oxifluoreto difere daquela observada em vidros
óxidos e em vidros de fluoretos. Em vidros óxidos a condutividade se deve principalmente a mobilidade dos íons de metais alcalinos<sup>[38]</sup>. Em vidros de fluoretos apenas o íon flúor é considerado portador de carga<sup>[39,40]</sup>. Nos sistemas oxifluoretos como os vidros fluorsilicatos<sup>[34,36,41,42]</sup>, fluorfosfatos<sup>[43]</sup>, fluorboratos<sup>[44,45]</sup>, fluorteluratos<sup>[46,47]</sup>, fluorgermanatos<sup>[48,49]</sup> e fluorgalatos<sup>[50]</sup>, a mobilidade iônica é consideravelmente mais alta do que nos vidros de fluoretos. Porém, os mecanismos de transporte responsáveis pelas altas condutividades observadas nestes oxifluoretos não estão ainda bem elucidados.

Com relação a estudos de RMN, os vidros fluorsilicatos têm sido muito menos pesquisados que os fluorboratos e fluorteluratos. Um dos poucos trabalhos publicados é de Prabakar e Rao, que utilizaram técnicas de alta resolução de RMN no núcleo <sup>29</sup>Si para estudar a coordenação do Silício no vidro SiO<sub>2</sub> - PbO - PbF<sub>2</sub><sup>[51]</sup>.

Os estudos do processo de cristalização em vidros fluorsilicatos têm sido retomados recentemente por causa do interesse nas propriedades luminescentes dos íons de terras raras incorporados nos vidros<sup>[52,53]</sup>. Os vidros e vitrocerâmicas fluorsilicatos contendo fluoreto de chumbo e fluoreto de cádmio, SiO<sub>2</sub> - CdF<sub>2</sub> - PbF<sub>2</sub>, foram investigados recentemente por servirem como material hospedeiro a íons de terras raras opticamente ativos. Silva e co-autores determinaram o domínio onde se formam vidros no diagrama de fases ternário e determinaram as temperaturas características  $T_{g_2}$   $T_{x_2}$  e  $T_p$  <sup>[54]</sup>.

Os objetivos deste estudo são de investigar o mecanismo de transporte nestes vidros SiO<sub>2</sub> - CdF<sub>2</sub> - PbF<sub>2</sub> preparados por Silva e col.. O estudo envolveu medidas da condutividade elétrica e medidas da forma de linha de ressonância e dos tempos de relaxação spin-rede do <sup>19</sup>F em função da temperatura (300 a 750 K). As medidas do tempo de relaxação do <sup>19</sup>F nos permitiram caracterizar a dinâmica dos íons flúor no vidro e também na região de altas temperaturas, acima da transição vítrea. Cabe salientar que em 2003 o Dr. Cássio Tambelli realizou medidas preliminares de tempos de relaxação RMN no vidro de composição 40SiO<sub>2</sub>-30PbF<sub>2</sub>-30CdF<sub>2</sub>.

## 4.2 - Experimental

O sistema vítreo  $40SiO_2$ - $40PbF_2$ - $20CdF_2$ , estudado neste trabalho, foi obtido por fusão das quantidades necessárias, devidamente pesadas e homogeneizadas em almofariz da ágata, levadas ao forno elétrico em cadinhos de platina. A pureza de cada reagente e o seu respectivo fornecedor estão indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Fornecedores e pureza dos compostos usados na síntese

Precursor	Fornecedor	Pureza (%)	
PbF <sub>2</sub>	Aldrich	99.99	
CdF <sub>2</sub>	Aldrich	99	
SiO <sub>2</sub>	Merck	99.9	
5102	MCICK	77.7	

Primeiramente pesamos 0,948g de SiO<sub>2</sub>; 2,866g de PbF<sub>2</sub>; 1,286g de CdF<sub>2</sub> numa balança eletrônica (Gehaka-BG 200). Após a pesagem colocamos todos os elementos num cadinho de cerâmica e maceramos. A seguir colocamos a mistura num cadinho de platina e logo em seguida no formo (EDG Con 3P) por 5 minutos a uma temperatura de 900°C. Como o material fundido tem baixa viscosidade, o que permite a homogeneização do líquido em poucos minutos, optamos por um tempo de fusão relativamente curto (4-5 minutos), sendo a homogeneidade do material fundido favorecida por agitação externa antes do resfriamento. A seguir vertemos a mistura num molde de latão, também aquecido num forno por alguns minutos a 300°C. É importante salientar que foi observada uma elevada taxa de evaporação. O

resfriamento do líquido pela deposição do material fundido nos moldes de latão é muito rápido, o que leva, na maioria das vezes, à solidificação do líquido sem que suas propriedades estruturais se percam.

O estudo foi realizado em colaboração com o Prof. Sidney S. L. Ribeiro do Instituto de Química da Unesp-Araraquara e com o Prof. Maurício Antonio Pereira da Silva. As medidas de condutividade foram realizadas em colaboração com a Profa. Ana Cândida Rodrigues, do Departamento de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

### 4.3 - Resultados e Discussões

## 4.3.1 - DSC

A figura 4.1 mostra o resultado da análise por Calorimetria Diferencial (*Differential Scaning Calorimetry*, DSC) da amostra vítrea estudada. Esta medida foi realizada no Instituto de Química da Unesp de Araraquara por Fábia de Castro Cassanjos.



Figura 4.1 – Curva de DSC para o sistema vítreo 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub>.

Nesta figura observamos uma transformação endotérmica em aproximadamente 270°C (543K), relacionada à transformação do material vítreo para um estado metaestável denominado líquido super resfriado. Esta temperatura define a transição vítrea do vidro ( $T_g$ ). Também podemos observar uma transformação exotérmica em 447°C (720K), referente a um pico de cristalização, provavelmente PbF<sub>2</sub>. A figura 4.1 mostra também outros picos exotérmicos, os quais ainda não foram identificados.

## 4.3.2 - Condutividade ac

As medidas de condutividade foram feitas, utilizando o método de impedância complexa (seção 3.2), num aparelho Solartron (modelo SI 1260) no intervalo de temperatura de 300 K a 568 K. A figura 4.2 mostra o espectro de impedância do vidro  $40SiO_2$ - $40PbF_2$ - $20CdF_2$  na temperatura de 104 °C.



Figura 4.2 – Espectro de impedância do vidro 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub> a 104 °C.

A figura 4.3 mostra o gráfico da condutividade iônica em função do inverso da temperatura para o sistema vítreo 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub>.



Figura 4.3 – Condutividade iônica ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura para o sistema vítreo 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub>.

A condutividade do vidro mostra um aumento de  $10^{-8}$  S/cm em 350 K para  $5.6 \times 10^{-5}$  S/cm em 560 K. Este comportamento pode ser relacionado aos movimentos termicamente ativado dos íons flúor no vidro. O comportamento linear do gráfico de Ln  $\sigma$  vs 1000/T observado na figura 4.3 sugere que estes dados podem ser descritos por uma lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_o/k_B T}$$
(4.1)

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $E_a$  é a energia de ativação dos movimentos, a qual está relacionada com a barreira de energia que o íon deve vencer no processo de transporte na matriz vítrea. A energia de ativação obtida através do coeficiente angular da reta na figura 4.3 foi de  $E_a \approx 0.6$  eV.

# 4.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear do <sup>19</sup>F

Os resultados do estudo de RMN no vidro 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub> serão apresentados em três partes. Primeiro discutiremos a forma da linha espectral do <sup>19</sup>F em baixas temperaturas, a seguir discutiremos as mudanças observadas no espectro com o aumento da temperatura, e finalmente apresentaremos os resultados das medidas do tempo de relaxação spin-rede em função da temperatura.

### 4.3.3.a - Forma de Linha do <sup>19</sup>F

Para medir os espectros de RMN do <sup>19</sup>F no vidro  $40SiO_2-40PbF_2-20CdF_2$ , a amostra foi macerada e colocada num tubo de quartzo de 5 mm de diâmetro fechado a vácuo. A figura 4.4 mostra o espectro estático de RMN do <sup>19</sup>F à 36MHz, medido a temperatura de 193K.



**Figura 4.4** – Espectro estático de RMN do <sup>19</sup>F em T = 193K do sistema vítreo  $40SiO_2$ - $40PbF_2$ - $20CdF_2$ . A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste Gaussiano.

O espectro medido a 193K mostra uma única linha larga. A forma de linha esperada quando o sistema está no regime chamado de "rede rígida", isto é, quando se encontra em temperaturas suficientemente baixas para que os movimentos atômicos ou moleculares estejam congelados na escala de tempo da RMN (~10<sup>-5</sup> s), é uma gaussiana.

No regime de rede rígida a forma do espectro do <sup>19</sup>F (spin nuclear I = 1/2) é ditada pelas interações dipolares magnéticas, tanto homonucleares como heteronucleares. A grandeza do acoplamento dipolar em baixas temperaturas pode ser estimada utilizando-se a expressão do segundo momento de Van Vleck  $M_2$  (equações 2.61 e 2.62). Este parâmetro é inversamente proporcional à sexta potência da distância internuclear <sup>[55]</sup>. Este método de se estimar as distâncias internucleares médias, através da medida do segundo momento, tem sido usado no caso dos vidros <sup>[55-57]</sup>.

O valor obtido para o segundo momento do <sup>19</sup>F no vidro  $40SiO_2-40PbF_2-20CdF_2$  foi de  $M_2 = 4.9 \pm 0.4$  G<sup>2</sup>. Este valor pode ser comparado com os relatados na literatura para cristais de fluoretos. Shooman <sup>[58]</sup>, por exemplo, encontrou um segundo momento de  $M_2 = 4$ G<sup>2</sup> para o cristal de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, onde o valor da distância F - F é de 2.97 Å. Para o vidro 60PbGeO<sub>3</sub>-20CdF<sub>2</sub> - 20PbF<sub>2</sub>, o segundo momento medido foi de 5.7 G<sup>2</sup> [<sup>59]</sup>. De fato, os íons de flúor no vidro 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub> não estão distribuídos uniformemente senão que aglomerados em regiões ricas em flúor<sup>[59]</sup>. Essa afirmação pode ser comprovada considerando a densidade do vidro,  $\rho = 6$  g/cm<sup>3</sup>, e o valor nominal do número de átomos na composição do vidro. O número de átomos de flúor calculados é de  $n = 3.2 \times 10^{22}$  flúor/cm<sup>3</sup>. Se os átomos de flúor estivessem distribuídos uniformemente na amostra, a distância F – F seria de  $(1/n)^{1/3} \approx$ 4.6 Å . O segundo momento de Van Vleck, supondo uma distribuição homogênea dos íons no material, seria muito pequeno,  $M_2 \approx 0,03$  G<sup>2</sup>. Se compararmos este valor com o valor medido no vidro,  $M_2 = 4.9 \pm 0.4$  G<sup>2</sup>, vemos que a discrepância é muito grande. Isso nos leva a conclusão de que os íons flúor não estão homogeneamente distribuídos no vidro.

## 4.3.3.b - Dependência do Espectro do <sup>19</sup>F com a Temperatura

Como já dito anteriormente, em baixas temperaturas os movimentos atômicos estão "congelados", e, com o aumento gradativo da temperatura, podemos observar as mudanças no espectro provocadas pelo movimento nuclear. A modulação das interações conforme aumentamos a temperatura provocam um estreitamento da largura de linha espectral – processo conhecido como "*motional narrowing*".

O sistema vítreo estudado apresenta uma alta condutividade, ou seja, a mobilidade iônica do flúor é bastante elevada, por isso é esperado que os dados de RMN do flúor em função da temperatura nos forneçam parâmetros a respeito desse processo dinâmico, como por exemplo, as modulações das interações dipolares locais causadas pelos movimentos dos núcleos. Sabemos que, para isso, é preciso que os movimentos iônicos estejam na ordem de kHz, ou ainda, que a freqüência das flutuações  $1/\tau_c$  do campo magnético dipolar local seja comparável com o valor da largura da linha na rede rígida ( $\Delta_{RL}$ ).

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \Delta_{RL} \tag{4.2}$$

Considerando o valor da largura da linha do <sup>19</sup>F no vidro  $40SiO_2-40PbF_2-20CdF_2$ , em baixas temperaturas, obtemos  $\tau_c \approx 1.8 \times 10^{-5}$  s na temperatura onde se dá início ao estreitamento da linha espectral.

A figura 4.5 evidencia o estreitamento da linha de ressonância para o <sup>19</sup>F no sistema vítreo  $40SiO_2$ - $40PbF_2$ - $20CdF_2$ , em função da temperatura. Pode ser observado que tal processo inicia-se em torno de 200 K, e a forma da linha muda progressivamente de uma Gaussiana (T= 193K) para uma Lorentziana (T= 463 K).



Figura 4.5 – Evolução da largura da linha do  $^{19}$ F em função da temperatura.

A figura 4.6 mostra a largura de linha de RMN à meia altura em função da temperatura para a amostra em estudo.



Figura 4.6 – Largura de linha de RMN do <sup>19</sup>F à meia altura em função da temperatura.

É interessante observar que, além do estreitamento da linha provocado pelos movimentos de flúor na região de 200 – 300 K, os dados também mostram um ligeiro alargamento da linha quando nos aproximamos da transição vítrea do material. É importante dizer que, para a realização das medidas, a temperatura foi aumentada gradativamente, sendo que para cada ponto medido esperava-se aproximadamente 15 minutos até a temperatura se estabilizar e então fazermos a medida naquele ponto. Observamos que a largura de linha, nas proximidades da  $T_g$ , se alarga. Não há relatos na literatura deste tipo de comportamento em vidros, provavelmente porque não se costuma medir largura de linha nessa região de temperatura. Este comportamento pode estar associado a um fenômeno de cristalização que ocorre logo acima da transição vítrea, o que levaria a um aumento das interações dipolares homo e heteronucleares do <sup>19</sup>F, alargando a linha de ressonância. Mais tarde, a mobilidade do flúor nas novas fases cristalizadas leva ao cancelamento destas interações, estreitando a linha novamente.

Em vidros fluorzirconatos, o estreitamento da linha de RMN acontece, em geral, em temperaturas superiores às observadas em vidros fluorsilicatos. Exemplo são os vidros  $ZrF_4$  –  $BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - LiF$  (ZBLALi) e  $ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF$  (ZBLAN), onde o início do estreitamento se deu em 300K e 400K respectivamente<sup>[60]</sup>. Estes dados sugerem que a mobilidade iônica do flúor nos vidros oxifluoretos é mais alta do que nos vidros fluorzirconatos.

### 4.3.3.c - Relaxação spin-rede

A figura 4.7 mostra a taxa de relaxação spin rede  $(1/T_1)$  em função do inverso da temperatura (1000/T) do <sup>19</sup>F no vidro 40SiO<sub>2</sub>-40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub>.



Figura 4.7 – Dependência da taxa de relaxação spin-rede do <sup>19</sup>F com a temperatura.

Observamos neste gráfico a presença de dois máximos na taxa de relaxação, estando um deles abaixo da transição vítrea ( $T_g$ = 543 K). Este é um comportamento realmente notável, pois a grande maioria dos vidros de fluoretos e oxifluoretos não apresentam máximo em temperaturas abaixo da  $T_g$ . O mesmo comportamento foi observado no vidro de composição 40SiO<sub>2</sub>-30PbF<sub>2</sub>-30CdF<sub>2</sub>, onde o máximo da taxa de relaxação foi observado a 540 K, abaixo, portanto, da temperatura de transição vítrea (581 K). A presença do máximo de  $T_I^{-1}$  em 500 K na figura 4.7 indica que os tempos de correlação dos movimentos do flúor nessa temperatura correspondem ao inverso da freqüência de Larmor, ou seja, são da ordem de 4.4 ns em 500 K. Para descrever os resultados mostrados na figura 4.7 vamos discutir separadamente os dados da região vítrea T<  $T_g$  e aqueles acima da  $T_g$  do vidro.

### Região de T < $T_g$ :

O processo de relaxação do <sup>19</sup>F pode ser interpretado em termos das flutuações das interações dipolares <sup>19</sup>F – <sup>19</sup>F, resultantes dos movimentos iônicos do flúor acima da temperatura ambiente.

Numa primeira tentativa, ajustaremos os dados pelo modelo BPP; o qual supõe uma distribuição aleatória dos movimentos. A taxa de relaxação spin-rede é:

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$$
(4.3)

sendo,  $\omega_0$  a freqüência de Larmor e  $\tau_c$  o tempo de correlação. Para um sistema termicamente ativado, como a difusão dos íons no vidro,  $\tau_c$  pode ser relacionado a um tempo de correlação individual expresso pela relação de Arrhenius (equação 4.1). Desvios de comportamento do modelo BPP são freqüentemente observados em sistemas desordenados. Estes desvios se manifestam como uma assimetria da curva da taxa de relaxação em função do inverso da temperatura. A figura 4.8 mostra que o ajuste dos dados pelo modelo BPP não é satisfatório devido à assimetria da curva de relaxação nesta região de temperatura.



**Figura 4.8** – Taxa de relaxação spin-rede  $1/T_1$  do <sup>19</sup>F, para o vidro  $40SiO_2$ - $40PbF_2$ - $20CdF_2$ , em função do inverso da temperatura, medido na freqüência de 36 MHz. Os pontos correspondem aos dados experimentais e a linha contínua ao ajuste BPP.

O comportamento da relaxação nuclear em sistemas desordenados foi estudada nos anos 90 pelos pesquisadores da Universidade de Dortmund, que propuseram um modelo baseado numa função de correlação *stretched exponencial*;  $G(t) = \exp\{(-t/\tau_c)^{1-ns}\}$ . Este modelo prediz curvas de relaxação assimétricas comumente observadas em sistemas desordenados e em vidros<sup>[61, 62]</sup>. Neste modelo a taxa de relaxação spin-rede, expressa em termos da densidade espectral, pode ser escrita, aproximadamente, por:

$$\frac{1}{T_1} \cong \left\langle \omega_c^2 \right\rangle \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^{2-n_s}} + \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega \tau_c)^{2-n_s}} \right]$$
(4.4)

onde  $n_s$  ( $0 \le n_s \le 1$ ), está relacionado com o parâmetro da *stretched exponencial*. A figura 5.9 mostra que o ajuste dos dados de relaxação por este modelo é bem satisfatório.



**Figura 4.9** - Taxa de relaxação spin-rede  $1/T_1$  do <sup>19</sup>F, para o vidro  $40SiO_2$ - $40PbF_2$ - $20CdF_2$ , em função do inverso da temperatura, medido na freqüência de 36 MHz. Os pontos correspondem aos dados experimentais e a linha contínua ao ajuste com modelo baseado numa função de correlação *stretched exponencial*.

As energias de ativação obtidas dos dados de relaxação acima e abaixo do máximo da taxa de relaxação são ~1 eV e 0.37 eV, respectivamente. Estes dados refletem bem a assimetria da curva de relaxação, que atinge 63%. Neste modelo o máximo da taxa de relaxação satisfaz a condição  $\omega_0 \tau_c \approx 1$ . Desta maneira podemos estimar o valor do tempo de correlação na temperatura do máximo de  $T_1^{-1}$ ,  $\tau_c = 4.4 \times 10^{-9}$  s em  $T_{max} = 500$  K. Este resultado indica que a mobilidade do flúor neste vidro é comparável a observada em condutores iônicos rápidos ( $\tau_c \approx 10^{-8}$  s à 500 K no PbF<sub>2</sub>) e maior que a observada em outros vidros a mesma temperatura ( $\tau_c \approx 10^{-7}$  s no vidro 60PbGeO<sub>3</sub>-20PbF<sub>2</sub>-20 CdF<sub>2</sub> e  $\tau_c \approx 10^{-5}$  -  $10^{-6}$  s nos vidros de fluoretos).

A contribuição deste flúor móvel na condutividade medida pode ser estimada a partir do coeficiente de difusão determinado com o tempo de correlação. O coeficiente de difusão do flúor no vidro, em  $T_{max}$ , foi calculado usando a seguinte relação:

$$D = \frac{\langle r \rangle^2}{6\tau_c} \tag{4.5}$$

onde  $\langle r \rangle$  é a distância média de "saltos". Para o valor de  $\langle r \rangle$  usamos a distância F – F estimada a partir da análise de segundo momento ( $\langle r \rangle \sim 3$  Å). O coeficiente de difusão do flúor, a 500 K, então é 3 ×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s. Como a condutividade medida no vidro nessa temperatura é da ordem de 10<sup>-5</sup> S/cm (figura 4.3), podemos estimar o número de flúor móveis na amostra, através da equação de Nerst – Einstein:

$$\sigma = \frac{nDe^2}{k_B T} \tag{4.6}$$

onde e é a carga eletrônica e  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e T a temperatura. O valor obtido é  $n \sim 10^{27}$  átomos/m<sup>3</sup> a 500 K. Podemos comparar este resultado com o número nominal de flúors calculado através da composição e da densidade medida no vidro,  $10^{28}$  átomos/m<sup>3</sup>. É importante salientar que há uma perda considerável de flúor durante a preparação do vidro<sup>[27]</sup>. Os nossos resultados indicam que aproximadamente 10 % dos flúors estão efetivamente participando do processo de condução nessa temperatura, o que é um valor razoável. Podemos dizer que nesta região de T<  $T_g$ , a taxa de relaxação tem um comportamento similar àquele encontrado em condutores iônicos rápidos – com um máximo da taxa de relaxação bem definido indicando íons de alta mobilidade na escala da taxa de relaxação no sistema do laboratório.

### Região de T > $T_g$ :

Nesta região de temperatura, observamos um outro máximo na taxa de relaxação do <sup>19</sup>F, com uma curva quase simétrica. Este comportamento pode estar relacionado à mobilidade dos flúors na amostra cristalizada.

Temos que mencionar novamente que, para a realização das medidas de RMN, a temperatura na amostra foi gradualmente aumentada; havendo uma espera de aproximadamente 15 min para estabilização da temperatura e mais 20 min, aproximadamente, para a aquisição dos dados. O tempo total para aquisição de todas as medidas foi em torno de 12 horas, sem interrupção.

O processo de cristalização é capaz de segregar fases cristalinas e possivelmente estabelecer interfaces entre estas fases cristalinas. Os movimentos dos íons flúor nesta região de temperatura podem estar relacionados à mobilidade do flúor nesta nova estrutura da amostra. Como a curva de relaxação é quase simétrica podemos utilizar o modelo BPP para ajuste dos dados. A figura 4.10 mostra que o ajuste dos dados, através do modelo BPP, é muito satisfatório.



Figura 4.10 – Taxa de relaxação spin-rede  $1/T_1$  do <sup>19</sup>F, para o vidro  $40SiO_2$ -40PbF<sub>2</sub>-20CdF<sub>2</sub> na região de T >T<sub>g</sub>, em função do inverso da temperatura, medido na freqüência de 36 MHz. Os pontos correspondem aos dados experimentais e a linha contínua ao ajuste BPP.

Como já dito anteriormente, há um segundo máximo na taxa de relaxação do <sup>19</sup>F neste vidro. Este máximo está localizado em 643 K (bem acima de  $T_g$ , localizada em 543 K), o que indica, provavelmente, um processo de cristalização.

A energia de ativação para este processo foi estimada a partir do gráfico e o seu valor é aproximadamente 0.3 eV.

Concluímos, portanto que, nesta região de temperatura, o nosso sistema vítreo pode ser considerado um material composto, onde os íons flúor se movimentam nas fases cristalinas e nas regiões de interface entre elas.

# 5. Vidros Boratos contendo LiF

### 5.1 – Introdução

As propriedades de transporte, assim como a ordem de curto alcance (de menos de 10 Å), têm sido muito estudadas nos últimos anos nos vidros lítio boratos por meio de diversas técnicas experimentais e de simulação por dinâmica molecular <sup>[63-71]</sup>. Vidros formados por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um modificador (*network modifier*) como Li<sub>2</sub>O, e um metal alcalino (LiCl ou LiF) são representativos de uma classe de vidros condutores iônicos rápidos nos quais o lítio atinge uma grande difusão iônica em temperaturas abaixo da transição vítrea. Condutividades da ordem de  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  S/cm à temperatura ambiente têm sido relatadas nestes materiais <sup>[7,72]</sup>.

Com relação aos estudos de Ressonância Magnética Nuclear, vários grupos investigaram a dinâmica iônica em vidros formados por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e LiF/LiCl nas últimas décadas. Dentre as pesquisas desenvolvidas na década de 80, podemos mencionar a de Geissberger e colaboradores, que examinaram a estrutura e a mobilidade iônica de vidros boratos contendo LiCl e LiF por RMN dos núcleos <sup>11</sup>B, <sup>19</sup>F e <sup>7</sup>Li. Estes autores estudaram a dependência térmica das larguras de linha do <sup>7</sup>Li e do <sup>19</sup>F e observaram o estreitamento das linhas de ressonância indicando que ambos os íons eram móveis nestes vidros <sup>[73]</sup>. Balzer - Jöllenbeck e col. examinaram a taxa de relaxação spin-rede em altas temperaturas (300 – 700 K) dos núcleos <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F e <sup>23</sup>Na de uma série de vidros boratos, silicatos e germanatos e discutiram os resultados em termos do *Coupling Model*, que assume uma função de correlação do tipo *stretched exponential* <sup>[74]</sup>. Em 1996, os pesquisadores da Universidade de Dortmund relataram medidas de larguras de linha de RMN do <sup>7</sup>Li e do <sup>19</sup>F em vidros B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O – LiF com

diferentes concentrações de LiF. Estes autores observaram o estreitamento da linha de ressonância de ambos os núcleos <sup>7</sup>Li e <sup>19</sup>F a ~ 420 K e atribuíram esse comportamento ao movimento do lítio <sup>[61]</sup>. Cabe mencionar também o trabalho de Trunnell e col. que mediram relaxação spin rede (NSLR) do <sup>7</sup>Li e do <sup>11</sup>B em vidros de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O – LiCl no intervalo de temperatura entre 200 K e 600 K (ou seja, abaixo da transição vítrea,  $T_g \approx 680$  K). Os resultados foram analisados com o *Coupling Model* <sup>[61,75,76]</sup> e o tempo de correlação do lítio, obtido de RMN, foi comparado com aquele obtido das medidas de condutividade elétrica<sup>[77]</sup>.

Com relação aos estudos nos vidros contendo LiF, uma série de trabalhos foram publicados pelos pesquisadores do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC) de Madrid. Eles observaram os espectros de RMN do <sup>7</sup>Li e do <sup>19</sup>F em função da temperatura nos vidros teluratos binários (1-x)TeO<sub>2</sub> - xLiF (x = 0.10 - 0.47) e determinaram os segundos momentos,  $M_2(\text{Li}) \in M_2(\text{F})$ , em função de x. Os valores de  $M_2(\text{Li}) \in M_2(\text{F})$  dos vidros foram comparados com os calculados com as expressões de Van Vleck para diferentes configurações geométricas, como um par LiF (isolado), uma cadeia LiF, um arranjo planar e um arranjo tridimensional cristalino de fluoreto de lítio. Os valores medidos de  $M_2(Li)$  nos vidros, entre 2 G<sup>2</sup> e 9 G<sup>2</sup>, são menores que os determinado para o cristal de LiF. Estes autores identificaram os íons Li<sup>+</sup> como os portadores responsáveis pela condutividade iônica observada nestes vidros ( $\sigma \sim 10^{-9}$  S/cm a 200°C) e observaram que nos vidros com mais de 20% de LiF, os íons Li<sup>+</sup> e F<sup>-</sup> podem se associar, afetando a mobilidade do lítio e reduzindo a condutividade [47,78]. A partir das medidas de relaxação spin-rede e spin-spin em função da temperatura do <sup>7</sup>Li nos vidros ternários  $0.5 \text{TeO}_2 - (1-x)\text{LiO}_{0.5} - x\text{LiF}$ , determinaram a energia de ativação do movimento do lítio e concluíram que os movimentos dos íons Li<sup>+</sup>, observados por RMN, são movimentos de curto alcance, com uma dinâmica muito diferente à observada no sistema cristalino [79,80].

Os pesquisadores da Universidade de Dortmund também relataram medidas da largura de linha e do tempo de relaxação spin-rede em função da temperatura do <sup>7</sup>Li, <sup>23</sup>Na e do <sup>19</sup>F em vidros fluorozirconatos contendo LiF (20 mol%) e NaF (30 mol%). Para os vidros contendo LiF eles observaram que o estreitamento da linha de ressonância devido ao movimento (*motional narrowing*) do <sup>7</sup>Li e do <sup>19</sup>F ocorre no mesmo intervalo de temperatura, sugerindo que ambos os íons, Li<sup>+</sup> e F<sup>-</sup>, contribuem para a condutividade iônica. Para o vidro contendo NaF, pelo contrário, apenas os íons F<sup>-</sup> seriam móveis<sup>[60]</sup>. Poucos anos mais tarde pesquisadores de Bordeaux e Rennes relataram medidas de condutividade e de largura de linha de RMN do <sup>7</sup>Li e do <sup>19</sup>F numa série de vidros fluorozirconatos contendo LiF ( $0 \le x_{LiF} \le 0.6$ ). Os resultados de RMN indicaram também que ambos os íons, Li<sup>+</sup> e F<sup>-</sup>, participam como portadores de carga no processo de condução<sup>[81]</sup>. Cabe mencionar finalmente que Kavun e col., estudaram recentemente a influência do LiF na mobilidade dos íons flúor em vidros fluorozirconatos, entre 180K e 450 K por espectroscopia RMN. Estes autores relacionaram o limiar da variação do segundo momento  $M_2(F)$  com a temperatura de transição vítrea dos vidros em estudo <sup>[82]</sup>.

Neste estudo apresentamos os resultados das medidas da forma de linha de ressonância e do tempo de relaxação spin-rede dos núcleos <sup>7</sup>Li e <sup>19</sup>F em função da temperatura no vidro  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ . A motivação desta pesquisa foi o estudo de espectroscopia de impedância complexa, realizada pelo Prof. Valmor Mastelaro, nos vidros de composição  $50B_2O_3 - (50-x)PbO - xLiF$ , que mostraram que a condutividade iônica aumentava cinco ordens de grandeza quando a concentração de LiF, *x*, variava de 5 a 40 mol%. O objetivo do estudo de RMN era então identificar os íons responsáveis pela condutividade, determinando seus parâmetros dinâmicos e relacionando-os com a condutividade medida.

## 5.2 - Experimental

A amostra do vidro borato  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$  foi preparada pelo Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos. A mistura dos reagentes foi feita nas suas devidas quantidades e então colocada num cadinho de platina e fundida a 900 °C durante 1 hora. Depois foi vertida sobre uma chapa de aço sofrendo um resfriamento rápido; e foi recozida a 300 °C durante 5 horas.

### 5.3 - Ressonância Magnética Nuclear

As medidas de RMN do <sup>7</sup>Li foram feitas em um espectrômetro Varian – 400 MHz INOVA, operando na freqüência de 155.43 MHz, usando um probe Varian, no intervalo de temperatura de 140 K a 353 K. Os tempos de relaxação spin-rede do <sup>7</sup>Li foram determinados aplicando um método de saturação-recuperação,  $\pi/2 - \tau - \pi/2$ , com espaçamento entre os pulsos acima de 5 vezes T<sub>1</sub> para cada temperatura.

A forma de linha do <sup>19</sup>F e os tempos de relaxação spin-rede foram medidos em uma faixa de temperatura de 290 – 700 K, usando um espectrômetro de RMN pulsado operando a 36 MHz. Para as medidas de RMN, as amostras foram encapsulas a vácuo, e seladas em tubos de quartzo de 6 mm de diâmetro. Uma sonda de temperatura variável, equipada com uma bobina de platina, foi usada para medidas de RMN em alta temperatura para o <sup>19</sup>F. As medidas começaram em baixas temperaturas e foram até temperaturas acima da temperatura de transição vítrea da amostra ( $T_g$  = 350°C). A duração do pulso de  $\pi/2$ , entre 1.9 µs e 2.7 µs, foi ajustada para cada temperatura. Os tempos de relaxação spin-rede, T<sub>1</sub>, foram determinados por meio de uma seqüência de pulsos saturação recuperação.

### 5.3.1 - Forma de Linha

### • Espectro Estático do <sup>7</sup>Li

A forma de linha estática do <sup>7</sup>Li foi obtida pela transformada de Fourier do decaimento do eco quadrupolar (seção 2.6). A figura 5.1 mostra o espectro de absorção de RMN do <sup>7</sup>Li à baixa temperatura (T = 193 K) para o vidro borato  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ .



Figura 5.1 – Espectro estático de RMN do <sup>7</sup>Li em T = 193 K do vidro  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ . A linha preta contínua corresponde aos dados experimentais e a linha azul corresponde à somatória dos ajustes da linha central estreita e da linha de base larga (pontilhadas).

Os núcleos com spin nuclear  $I > \frac{1}{2}$  (como <sup>7</sup>Li) têm momento de quadrupolo elétrico em seu espectro de RMN. O espectro e sua taxa de relaxação são usualmente dominados pela interação do quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico dos núcleos vizinhos.

O espectro de pó de RMN do <sup>7</sup>Li (I = 3/2) consiste de uma linha central larga, devido à interação dipolar, associada à transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , e um dupleto devido às transições satélites quadrupolares  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  e  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  (seção 2.14). De acordo com a teoria o espectro quadrupolar de um núcleo, com spin I = 3/2, tem áreas de 40 % para a linha central e 60 % para a linha larga <sup>[21]</sup>.

A figura 5.1 mostra o espectro experimental de RMN do <sup>7</sup>Li (I = 3/2); ele consiste de uma linha central estreita superposta a uma linha de base larga. As áreas da linha central e da linha larga foram de  $45 \pm 5$  % e  $55 \pm 5$  % respectivamente, o que, dentro do erro experimental, indica que o espectro do Li, neste vidro, é dominado pela interação quadrupolar. O sistema estudado é um sistema heterogêneo e desordenado, portanto é esperado que haja uma distribuição de gradiente de campo elétrico, o que resulta em uma forma de linha larga para as transições dos satélites das constantes quadrupolares de primeira ordem. O espectro do <sup>7</sup>Li (figura 5.1) foi ajustado pela superposição de duas linhas gaussianas cujos valores da largura a meia altura são  $\Delta H = 9,5\pm0,5$  kHz, para a linha central, e  $\Delta H = 50\pm5$  kHz, para a linha de base, respectivamente. O espectro do <sup>7</sup>Li na figura 5.1 é similar àquele observado por Trunnell et al. em B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.7Li<sub>2</sub>O – 0.6LiF, onde a linha central estreita é superposta à uma linha de base larga ( $\Delta H \sim 40$  kHz) <sup>[77]</sup>. Wang et al. também observou o espectro do <sup>7</sup>Li para o vidro borato B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O – PbO – LiCl consistindo em uma linha estreita ( $\Delta H \sim 8 - 9$  kHz) superposta a uma linha de base larga ( $\Delta H \sim 50$  kHz) <sup>[72]</sup>.

Para spins nucleares I > 1/2 com momento de quadrupolo pequeno, como o <sup>7</sup>Li, a transição central da largura de linha é primeiramente determinada por acoplamentos dipolodipolo, e é alargada por contribuições dipolares homo e heteronucleares. As interações Li-Li e Li-F são as principais responsáveis para a largura de linha observada. A contribuição dipolar heteronuclear Li-F para a linha central do <sup>7</sup>Li pode ser determinada por medidas experimentais de desacoplamento. A figura 5.2 mostra o espectro de desacoplamento do <sup>7</sup>Li –  $\{^{19}F\}$  a 220 K do vidro 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10PbO – 40LiF. Visto que a largura da linha central não é reduzida depois do desacoplamento do flúor, verificamos que não é possível desacoplar os núcleos <sup>7</sup>Li e <sup>19</sup>F neste vidro com a potência disponível em nosso espectrômetro Varian. Uma estimativa desta interação pode se obtida pelo estudo dos espectros de <sup>19</sup>F neste vidro.



Figura 5.2 – Espectros de RMN do <sup>7</sup>Li medidos à freqüência de 155,4 MHz para o vidro  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$  na temperatura de 220 K. (a) Espectro do <sup>7</sup>Li. (b) Espectro de desacoplamento do <sup>7</sup>Li-{<sup>19</sup>F}.

# • Espectro Estático do <sup>19</sup>F

A figura 5.3 mostra o espectro de absorção de RMN do  $^{19}$ F à temperatura ambiente para o vidro  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$  estudado.



Figura 5.3 – Espectro de absorção do <sup>19</sup>F à temperatura ambiente para o vidro  $50B_2O_3$  - 10PbO - 40LiF.

O núcleo <sup>19</sup>F tem spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$ , sua largura de linha é somente determinada por acoplamento dipolo-dipolo.

A forma de linha observada na figura 5.3 sugere a presença de mais de uma componente. Medidas realizadas recentemente na Universidade de Münster num espectrômetro RMN operando a 200 MHz mostrou que o espectro estático, a 160 K, desta amostra consiste de duas linhas. Medidas realizadas em condição de rotação de ângulo mágico (rotação:15 kHz), permitiram identificar estas duas ressonâncias. A primeira, observada a -200 ppm, foi atribuida a flúors em vizinhança de lítios e, a segunda linha, a -150 ppm, foi atribuída a flúors em vizinhanças de chumbos (Pb). A largura de linha da ressonância observada em -200 ppm no espectro estático é de cerca de 10 kHz. A contribuição desta interação para o segundo momento do <sup>19</sup>F foi de aproximadamente  $M_2$ (F-Li)  $\approx 1.2$  G<sup>2</sup>. O valor calculado do segundo momento do <sup>19</sup>F de um par LiF pela expressão de Van Vleck é:

$$M_{2}(F-Li) = \frac{1}{3}\gamma_{s}^{2}\hbar^{2}S(S+1)\sum(1-3\cos^{2}\theta)^{2}/r_{ij}^{6}$$

onde  $\theta$  indica o ângulo entre o vetor da distância inter-nuclear r<sub>ij</sub> e o campo magnético externo. Em amostras amorfas ou policristalinas, o ângulo  $\theta$  varia aleatoriamente e a média do vetor  $r_{ij}$  sobre todas as orientações possíveis leva a  $\sum (1-3\cos^2 \theta) = \frac{4}{5}$ . Então,

$$M_{2}(F - Li) = \frac{1}{3} (1.04 \times 10^{4})^{2} (1.05 \times 10^{-27})^{2} (\frac{15}{4}) (\frac{4}{5}) / r^{6}$$
$$M_{2}(F - Li) = \frac{116}{r^{6}}$$

onde a distância internuclear r está expressada em unidades de Å. Considerando uma distância Li-F da ordem de 2 Å, obtemos de  $M_2$ (F-Li)  $\approx 1.9 \text{ G}^2$ . Verificamos assim que a contribuição da interação heteronuclear F-Li para o segundo momento do <sup>19</sup>F é relativamente pequena, quase da ordem encontrada num par isolado LiF.

O segundo momento é inversamente proporcional à sexta potência das distâncias internucleares, o que enfatiza a importância de núcleos vizinhos próximos <sup>[21]</sup>. Portanto, segundos momentos, medidos na região de baixas temperaturas – i.e., quando não existe

nenhum movimento iônico significativo – podem ser usados para teste de modelos de distribuição atômica para vidros <sup>[49,56,78]</sup>.

O segundo momento experimental do <sup>7</sup>Li, obtido da linha central do espectro da figura 5.1, para o vidro borato estudado é  $M_2({}^7\text{Li}) = 5,9\pm0,5 \text{ G}^2$ . Este valor é da mesma ordem daqueles encontrados por Rojo et al. para vidros teluratos contendo 40LiF,  $M_2(\text{Li}) \approx 6 \text{ G}^2$ . Estes autores comparam o segundo momento experimental do espectro de RMN do <sup>7</sup>Li e do <sup>19</sup>F com aqueles calculados para pares, cadeias e arranjos planares de íons Li<sup>+</sup> e F<sup>-</sup> dispersos e distribuídos homogeneamente no vidro <sup>[47,78]</sup>. O segundo momento experimental,  $M_2(\text{Li})$ , não é consistente com uma distribuição homogênea do lítio na amostra. De fato, considerando a concentração nominal de LiF na amostra e a densidade do vidro (3.1 g/cm<sup>3</sup>), o número de átomos de lítio por cm<sup>3</sup> do vidro é n  $\approx 6 \times 10^{21}$ . Supondo que estes átomos estão homogeneamente distribuídos, o segundo momento calculado pelo método de Van Vleck (equações 2.61 e 2.62) seria de apenas  $M_2(\text{Li}) \approx 0.1 \text{ G}^2$ . O valor medido do  $M_2(\text{Li})$  em nosso vidro resulta de interação de lítios distribuídos no vidro mais a interação Li-F, originada daqueles flúors em vizinhanças de lítios, identificados pelas medidas de alta resolução do <sup>19</sup>F mencionadas anteriormente.

### • Forma de linha em função da temperatura

A figura 5.4 mostra a forma de linha de RMN do  $^{19}$ F no vidro 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -10PbO -40LiF a 300 K, 473 K, 532 K e 653 K.



Figura 5.4 - Evolução da forma de linha espectral do <sup>19</sup>F, medido na freqüência de 36MHz, em função da temperatura.

A figura 5.5 mostra a largura de linha de RMN do  ${}^{19}$ F e do  ${}^{7}$ Li dependente da temperatura para o vidro  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ .



Figura 5.5 – Comportamento da largura de linha de RMN do <sup>7</sup>Li (medido na freqüência de 155,4 MHz) e do <sup>19</sup>F (medido na freqüência de 36 MHz) em função da temperatura da amostra.

Com o aumento da temperatura podemos observar, na figura 5.5, um estreitamento da linha tanto para lítio quanto para o flúor. Como foi discutido no capítulo 4, este estreitamento da linha de ressonância é provocado pelos movimentos dos íons (*motional narrowing*). A figura 5.5 mostra que o limiar do estreitamento da linha ocorre a diferentes temperaturas para o <sup>7</sup>Li e para o <sup>19</sup>F. Para o primeiro núcleo, o estreitamento da linha de ressonância começa em torno de 250 K enquanto que a do <sup>19</sup>F começa a partir 400 K. Assim, o processo de estreitamento da linha devido ao movimento do lítio começa à temperatura mais baixa que aquele correspondente ao movimento do flúor no vidro  $50B_2O_3 - 10PbO - 40LiF$ . Um comportamento similar foi encontrado para o vidro binário  $53TeO_2 - 47LiF$ , onde o começo do estreitamento da linha do <sup>7</sup>Li foi observado abaixo de 300 K, enquanto para o <sup>19</sup>F foi observado acima de 400 K <sup>[78]</sup>.

Uma estimativa para a energia de ativação para o processo de estreitamento da linha do <sup>19</sup>F pode ser obtido pela relação <sup>[61]</sup>:

$$\tau = \left(\frac{\alpha}{\Delta H - H_r}\right) \tan\left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta H - H_r}{\Delta H_{rl} - H_r}\right)^2\right]$$
(5.1)

onde  $\Delta H$  é a largura de linha para uma dada temperatura,  $\alpha$  é um parâmetro, H<sub>r</sub> é a largura de linha residual em alta temperatura e  $\Delta H_{rl}$  é a largura de linha na rede rígida. O gráfico de ln(1/ $\tau$ ) vs 1000/T (figura 5.6), obtido dos resultados da equação 5.1, permite obter o valor da energia de ativação  $E_a$ .



Figura 5.6 – Inverso do tempo de correlação do <sup>19</sup>F pelo inverso da temperatura.

Assumindo uma Lei de Arrhenius ( $\tau_c = \tau_o \exp[E_a / kT]$ ) para o processo termicamente ativado, a análise dos dados de estreitamento de linha do <sup>19</sup>F, na figura 5.6, produz uma energia de ativação de 0.3 eV abaixo de 570 K e 0.6 eV acima desta temperatura. Estes valores são consistentes com a energia de ativação obtida pela análise do estreitamento da linha do <sup>19</sup>F no vidro B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O – LiF,  $E_a \approx 0.4$  eV <sup>[61]</sup>. Para o estreitamento de linha do <sup>7</sup>Li na figura 5.5, a energia de ativação obtida pela relação (5.1) é de  $\approx 0.25$  eV.

### 5.3.2 - Relaxação spin-rede

A figura 5.7 mostra a taxa de relaxação spin-rede do  $^{19}$ F em função do inverso da temperatura no vidro  $50B_2O_3-10PbO-40LiF$ .



**Figura 5.7** – Dependência da taxa de relaxação spin-rede  $(1/T_1)$  do <sup>19</sup>F com a temperatura para o vidro 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-40LiF. As linhas tracejadas delimitam as regiões de temperatura I, II, III, VI.

Para melhor descrever os dados, vamos dividir a figura em quatro regiões de temperatura. Este modo de descrição gráfica foi anteriormente usado para descrever os dados de relaxação nos vidros fluorgermanato <sup>[49]</sup>. Na região I, abaixo da temperatura ambiente (T < 330 K), os íons flúor têm uma mobilidade muito baixa e não contribuem para o processo de relaxação devido aos movimentos. Na região II, definida entre 330 K e 560 K, a taxa de relaxação aumenta com o aumento da temperatura, os movimentos de difusão do flúor afetam o processo de relaxação nuclear. A energia de ativação nesta região é de  $\approx$  0.2 eV. Na região III, definida entre o ponto de inflexão em ~560 K e 666 K, os movimentos dos íons flúor parecem ser mais rápidos. A energia de ativação nesta região é 0.3 eV, ou seja, maior do que o valor obtido para a região II. Na região VI, temperatura acima de 666 K, há uma descontinuidade na curva de relaxação e uma queda abrupta no valor de  $T_I^{-I}$ , indicando o início do processo de cristalização no vidro, onde começam a aparecer fases cristalinas em meio ao material amorfo, influenciando o transporte iônico.

Observamos na figura 5.7 que a taxa de relaxação do <sup>19</sup>F,  $T_1^{-1}$ , cresce duas ordens de magnitude entre a temperatura ambiente e  $T_g$ , o que indica a alta mobilidade dos íons flúor nesta região de temperatura. O máximo da taxa de relaxação  $(T_1^{-1})$  não foi observado abaixo de  $T_g$ . Geralmente, em vidros oxifluoretos, o máximo da taxa de relaxação está localizado acima de  $T_g$ .

As medidas de relaxação para o <sup>7</sup>Li foram feitas num intervalo de temperatura de 140 K a 353 K. A recuperação da magnetização neste vidro mostrou ser não exponencial. Este é o comportamento típico de relaxação quadrupolar de um núcleo com spin I = 3/2 <sup>[83]</sup> (seção 2.15). A taxa de relaxação do <sup>7</sup>Li se manteve constante no intervalo 140 K a 353 K. A sonda usada nas medidas da taxa de relaxação não nos permitiu elevar a temperatura, portanto não foi possível realizar medidas acima de 353 K. Na literatura, porém, se pode encontrar dados de relaxação do <sup>7</sup>Li em vidros telurato e em vidros borato contendo LiF, como por exemplo  $B_2O_3 - Li_2O - LiF e TeO_2 - Li_2O - LiF <sup>[74,84]</sup>$ . A figura 5.8 reproduz estes resultados:



**Figura 5.8** – Taxa de relaxação spin-rede do <sup>7</sup>Li  $(T_l^{-1})$  em função da temperatura para os sistemas vítreos B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O – LiF e TeO<sub>2</sub> – Li<sub>2</sub>O – LiF.

Observamos na figura 5.8 que o valor da taxa de relaxação do <sup>7</sup>Li nestes vidros aumenta várias ordens de grandeza entre a temperatura ambiente e 650 K, refletindo os movimentos rápidos dos íons Li nestes vidros.

A relaxação do <sup>7</sup>Li é governada por dois mecanismos: (i) relaxação quadrupolar  $(T_I^{-1})_Q$  e (ii) relaxação dipolar  $(T_I^{-1})_{dip}$  produzida pelas flutuações das interações dipolodipolo homo (Li-Li) e heteronuclear (Li-F) do lítio:

$$T_1^{-1} = \left(T_1^{-1}\right)_{dip} + \left(T_1^{-1}\right)_Q \tag{5.2}$$

Para correlacionar os resultados do estudo de RMN com a medida de condutividade, precisamos conhecer primeiro os parâmetros dinâmicos dos movimentos iônicos, em particular o tempo de correlação em função da temperatura. A temperatura onde começa o estreitamento de linha indica que  $\tau \approx (\gamma M_2)^{1/2}$ . Isto nos fornece um valor de  $\tau$  na região de baixas temperaturas. O máximo da taxa de relaxação por outra parte fornece o valor do tempo de correlação na temperatura do máximo. Como não foi possível observar o máximo das taxas de relaxação nuclear do <sup>7</sup>Li nem do <sup>19</sup>F no vidro, pois este máximo ocorre acima de  $T_g$ , vamos tentar estimar a posição deste máximo para o primeiro núcleo e, assim, estimar o tempo de correlação nessa temperatura.

Podemos estimar o valor do máximo da taxa de relaxação do <sup>7</sup>Li no vidro 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>--10PbO-40LiF considerando as contribuições quadrupolar e dipolar à taxa de relaxação spinrede. Utilizamos o valor do segundo momento do <sup>7</sup>Li,  $M_2$  (<sup>7</sup>Li)  $\approx$  5,9 G<sup>2</sup>, obtido da forma de linha do espectro estático do <sup>7</sup>Li à baixa temperatura (figura 5.1) e calculamos o valor de  $T_1^{-1}$ máximo devido a interação dipolar:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{dip} \approx \frac{\gamma^2 M_2}{\omega_o}$$
(5.3)

onde  $\omega_o = 2\pi (155 \text{ MHz}) = 9.76 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , é a frequência de Larmor para o <sup>7</sup>Li. Então o valor da contribuição dipolar calculado é  $(T_I^{-1})_{dip} \approx 0.7 \text{ s}^{-1}$ . A estimativa do valor da contribuição quadrupolar (no máximo da relaxação) é calculado utilizando-se o valor da constante quadrupolar,  $C_o$ :

$$C_{Q} = \frac{3\pi^{2}}{10} \frac{2I+3}{I^{2}(2I+1)} \left(\frac{e^{2}qQ}{\hbar}\right)^{2}$$
(5.4)

onde o valor de (e<sup>2</sup>qQ/ħ), medido por técnicas de alta resolução, é da ordem de 200 kHz.

Então  $(T_1^{-1})_Q \approx C_q / \omega_0 \approx 2 - 3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ . Analisando o comportamento da curva de  $1/T_1$  do <sup>7</sup>Li na figura 5.8, observamos que um provável máximo da relaxação poderia estar localizado numa região de temperatura bem acima de  $T_g$ , a 700 K ou 800 K. Estimamos que um provável máximo da relaxação do <sup>19</sup>F deve estar localizado numa região de temperatura entre 740 K e 830 K, bem acima de  $T_g$ . Nesta temperatura, o tempo de correlação dos movimentos é da ordem do inverso da frequência de Larmor ( $\omega_0 \tau_c = 1$ ).

Com esta estimativa da temperatura do máximo da relaxação nuclear e com o valor da energia de ativação  $E_a \sim 0.4$  eV, podemos estimar a ordem de grandeza do tempo de correlação dos movimentos através da relação de Arrhenius. Podemos plotar um gráfico do tempo de correlação em função do inverso da temperatura.



Figura 5.9 – Tempo de correlação ( $\tau$ ) do <sup>7</sup>Li para o sistema 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10PbO–40LiF, em função do inverso da temperatura, medido na freqüência de 36 MHz.

Baseando-nos neste gráfico, estimamos o tempo de correlação à 573 K ,  $\tau_s \approx 10^{-9} - 10^{-8}$  s. O coeficiente de difusão, obtido com o tempo de correlação, pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{2d\tau_s} \tag{5.5}$$

onde  $\langle r^2 \rangle$  é o quadrado da distância Li-Li (~ 3 Å) e *d* indica a dimensionalidade da dinâmica (*d* = 3). O resultado é  $D \approx 10^{-12} - 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s a 573 K. Conhecendo o valor da condutividade nesta temperatura,  $\sigma = 10^{-3}$  S/m, podemos estimar a fração *n* dos íons Li móveis, que participam da condutividade no vidro nesta temperatura, pela relação de Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{Dne^2}{k_B T}$$
(5.6)

onde  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  é a carga do elétron,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Comparando a fração de íons Li móveis na amostra,  $n \sim 10^{27}$  átomos/m<sup>3</sup>, com o valor nominal,  $n \sim 6 \times 10^{27}$  átomos/m<sup>3</sup>, nota-se que estão na mesma ordem de grandeza.

A condutividade iônica neste vidro borato é devida à mobilidade dos íons  $Li^+ e F^-$ . A fração de íons Li móveis, que participam da condutividade, é maior que a fração de íons  $F^-$  móveis pois, como sabemos, o flúor é altamente volátil e há uma perda considerável, causada pela evaporação do flúor, durante a preparação do vidro, isto é, sua quantidade no produto final difere da composição nominal.

Uma análise feita na amostra pelo Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos mostrou que a porcentagem de flúor presente é de aproximadamente 25% da concentração nominal, ou seja, em torno de 60 – 75% do flúor é evaporado na preparação da amostra. Então, considerando que a fração nominal dos íons flúor, n(F), é aproximadamente <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de n(Li), temos que o valor de n(F) é de ~  $2.5 \times 10^{26}$  átomos/m<sup>3</sup>.

Resumindo, este estudo de ressonância magnética nuclear mostrou que há dois F<sup>-</sup> presentes neste vidro, um deles em vizinhaças de Pb (F<sup>-</sup> incorporados à rede vítrea substituindo o oxigênio do grupo PbO), e o outro em vizinhanças de Li . Os dados de largura de linha em função da temperatura para o <sup>19</sup>F e <sup>7</sup>Li mostram que os íons Li tem maior mobilidade que os íons F, sendo que os íons Li começam a se mover à temperaturas relativamente baixas (250 K), enquanto os íons flúor começam a se mover acima de 400 K. Estes resultados mostram que ambos os íons participam da condutividade total medida em altas temperaturas.
## 6. Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um estudo do mecanismo de transporte iônico em vidros fluorsilicatos e boratos, utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear, o que tornou possível a compreensão dos processos de condução iônica nestes sistemas vítreos.

No vidro borato 50B2O3 - 10PbO - 40LiF a condutividade, medida em estudos anteriores, chega a atingir aproximadamente 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> em 500K (227 °C). Estudamos o comportamento da forma de linha dos núcleos responsáveis pelas dinâmicas observadas (19F, no caso dos vidros oxifluoretos, e <sup>19</sup>F e <sup>7</sup>Li, no caso dos vidros boratos) e medimos os tempos de relaxação spin-rede no sistema laboratório (T1). As medidas foram realizadas em função da temperatura e da frequência de Larmor em amostras previamente caraterizadas por condutividade e calorimetria diferencial (DSC). O nosso estudo de RMN da forma de linha do <sup>7</sup>Li revelou a influência das interações dipolares e também quadrupolares na forma de linha. Já para o <sup>19</sup>F a forma de linha é influenciada apenas por acoplamento dipolo – dipolo, e o seu espectro estático sugeriu a presença de mais de uma componente; medidas realizadas num espectrômetro operando a 200 MHz revelou que o espectro estático do <sup>19</sup>F é composto de duas linhas, ou seja, há dois F presentes neste vidro, um deles em vizinhaças de Pb (F incorporados à rede vítrea substituindo o oxigênio do grupo PbO), e o outro em vizinhanças de Li. A largura de linha de RMN do <sup>19</sup>F e do <sup>7</sup>Li dependente da temperatura se estreita ao aumentamos a temperatura, devido ao movimento dos íons. Para o <sup>7</sup>Li, o estreitamento da linha de ressonância começa em torno de 250 K enquanto que para o <sup>19</sup>F começa a partir 400 K. A análise dos dados de estreitamento de linha do <sup>19</sup>F nos mostra dois diferentes processos de ativação: um com baixa energia de ativação, 0.3 eV abaixo de 570 K, e outro com alta energia de ativação, 0.6 eV acima de 570 K, atribuído ao movimento de difusão do íon F em altas temperaturas. Para o estreitamento de linha do <sup>7</sup>Li, a energia de ativação obtida foi de  $\approx$  0.25 eV.

O processo de relaxação nuclear estudado mostrou que, em baixas temperaturas, os movimentos iônicos são muito lentos e não contribuem para a relaxação. Entre 330 K e 560 K os movimentos de difusão do flúor aumentam, devido ao aumento da temperatura, e afetam o processo de relaxação nuclear. Entre 560 K e 666 K os movimentos dos íons flúor são ainda mais rápidos e, acima de 666 K a curva da taxa de relaxação nuclear tem uma transição brusca, atribuída ao começo da cristalização e surgimento de fases cristalinas em meio ao material amorfo, afetando nitidamente o transporte iônico. Concluímos que a condutividade iônica neste vidro borato é devida à mobilidade de ambos os íons Li<sup>+</sup> e F<sup>-</sup>. Os íons Li são mais rápidos que os íons flúor. E a fração dos íons lítio móveis, que participam da condutividade, é maior que a fração de íons F<sup>-</sup> móveis pois, como sabemos, o flúor é altamente volátil e há uma perda considerável, causada pela evaporação do flúor na preparação do vidro.

No vidro  $40\text{SiO}_2 - 40\text{PbF}_2 - 20\text{CdF}_2$  a condutividade aumenta quase 3 ordens de magnitude entre 350 K e 560 K indicando que a mobilidade dos íons flúor é alta e está relacionada com a temperatura. O estudo de RMN da forma de linha do <sup>19</sup>F mostra que, a baixas temperaturas, as interações dipolares magnéticas regem a forma do espectro. Com o aumento da temperatura há um aumento no movimento dos íons, e então as modulações das interações provocam um estreitamento da largura de linha espectral (em torno de 200 – 300 K). Através dos cálculos do segundo momento ( $M_2$ ) foi possível concluir que os íons flúor.

O estudo da relaxação nuclear neste vidro nos mostrou que há dois máximos da taxa de relaxação, estando um deles abaixo da transição vítrea ( $T_g$ = 543 K). Este é um comportamento realmente notável, pois a grande maioria dos vidros de fluoretos e oxifluoritas não apresentam máximo em temperaturas abaixo da  $T_g$ . Dividimos o estudo da relaxação nuclear do <sup>19</sup>F em duas etapas (acima e abaixo da  $T_g$ ). Em temperaturas abaixo da  $T_g$  a análise dos dados nos forneceu uma curva assimétrica, com energias de ativação de ~1 eV (acima de  $T_I^{-1}$ ) e 0.37 eV (abaixo de  $T_I^{-1}$ ). Estimamos a contribuição deste flúor móvel na condutividade a partir do coeficiente de difusão, determinado com o tempo de correlação, e vimos que apenas 10% dos íons flúor participam do processo de condução nessa região de temperatura. Observamos que em T<  $T_g$  a relaxação tem um comportamento similar àquele encontrado em condutores iônicos rápidos - com um máximo da taxa de relaxação bem definido, indicando íons de alta mobilidade na escala da taxa de relaxação no sistema laboratório. Na região de T > $T_g$ , aparece um outro máximo da taxa de relaxação e os dados nos forneceram uma curva quase simétrica, o que pode estar associado à mobilidade dos flúors na amostra cristalizada. Concluímos que, nesta região de temperatura, o nosso sistema vítreo pode ser considerado um material composto, onde os íons flúor se movimentam nas fases cristalinas e nas regiões de interface entre elas.

Entre as perspectivas futuras deste trabalho, podemos mencionar o estudo das propriedades de transporte nas vitrocerâmicas formadas a partir dos vidros oxifluoretos, como o sistema  $SiO_2 - PbF_2 - CdF_2$ . Estas vitrocerâmicas são obtidas a partir da cristalização controlada do vidro, seja por tratamento térmico ou por radiação laser (em vidros dopados). A difusão iônica neste vidro pode ser considerada semelhante a de um material compósito (percolação entre regiões cristalinas numa matriz amorfa).

## **Referências Bibliográficas**

[1] - Julien C., Nazri g.A., Solid State Batteries: materials design and optimization, Kluwer Academic Publ., New York, (1994).

[2] - Wang Y., Ohwaki J., Appl. Phys. Letters 63, 3268 (1993).

[3] - Bigot L, Jurdyc AM, Jacquier B, Gasca L, Bayart D, *Physical Review B* 66,21(2002).

[4] - Menezes L.D., Maciel G.S., Araujo C.B., Messaddeq Y.; *Journal of Applied Physics* 94 (2), 863-866 (2003).

[5] - Meyer B., Borsa F., Martin D.M., Martin S.W., *Physical Review B* 72 (14), Art. No. 144301 (2005).

[7] - Balkanski M., Wallis R.F., Deppe J., Massot M., *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY* 12 (3), 281-298 (1992).

[8] - Hayashi A., Nakai M., Tatsumisago M., Minami T., Katadab M., J. Electrochemical Society 150, A 528 (2003).

[9] - Joo K.H., Vinatier P., Pecquenard B., Levasseur A., Sohn H.J., Solid State Ionics 160 (1-2), 51-59 (2003).

[10] - Doremus R.H., Glass Science, 2<sup>nd</sup> ed., J. Wiley & sons, New York (1994).

[11] - Gil V.M.S., Geraldes C.F.C., "Ressonância Magnética Nuclear-Fundamentos, Métodos e Aplicações", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa-Portugal.

[12] - Lopes L.V.S., Estudo por Ressonância Magnética Nuclear (<sup>4</sup>H e <sup>7</sup>Li) de eletrólitos poliméricos baseados em amilopectina e LiClO<sub>4</sub>, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP (2001).

[13] - Tambelli C.C., Ressonância Magnética Nuclear (<sup>4</sup>H e <sup>7</sup>Li) dos compósitos formados por POE:LiClO<sub>4</sub> e aluminas, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP (2000).

[14] - Pykett I.L., Scientific American 246 (5), 54 (1982).

[15] - Tambelli C.C., Estudo de RMN dos mecanismos de transporte iônico de vidros e vitrocerâmicas de  $PbGeO_3$ -CdF<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> e de blendas poliméricas de peo: LiClO<sub>4</sub>/POMA, Tese de Doutorado, IFSC-USP, (2005).

[16] - Reitz J.R., Milford F.J., Christy R.W., Fundamentos da Teoria Eletromagnética, Addison-Wesley, Rio de Janeiro (1982).

[17] - Chung S.H., Jeffrey K.R., Stevens J.R., *Journal of Chemical Physics* 94 (3), 1803-1811 (1991).

[18] - Mustarelli P., Capiglia C., Quartarone E., Tomasi C., Freloni P., Linati L., *Physical Review B* 60, 7228 (1999).

[19] - León C., Santamaría J., Paris M.A., Sanz J., IbarraJ., Várez A., Journal of Non-Crystalline Solids, 235-237, 753-760 (1998).

[20] - Göbel E., Müller-Warmuth W., Olyschläger H., Dutz H., Journal Magnetic Resonance 36, 371-387 (1979).

[21] - Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, (1986).

[22] - Tambelli C.E.C., Estudo por Ressonância Magnética Nuclear do Condutor Protônico HPb<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-nH<sub>2</sub>O, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, (1998).

[23] - Slichter C.P., *Principles of Magnetic Resonance*- second revised and expanded edition, Springer-Verlag (1978).

[24] - Bloise Jr A.C., *Estudo em Nanocompósitos e Eletrólitos Poliméricos por RMN*, Tese de Doutorado, IFSC-USP (2003).

[25] - Hubbard P.S., The Journal of Chemical Physics, 985 – 987 (3) 53(1970).

[26] - Bueno L.A., Estudo Estrutural e Cristalização em Vidros Fluorogermanatos, Dissertação de Mestrado, IQ - Unesp/Araraquara (1999).

[27] - Silva M.A.P., Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicas contendo  $PbF_2$ -Cd $F_2$ , Tese de Doutorado, IQ - Unesp/Araraquara (2000).

[28] - Mattos R.I., Estudo da influência da umidade nas propriedades de transporte dos eletrólitos poliméricos obtidos de amido plastificado, Dissertação de Mestrado, IFSC/EESC/IQSC-USP (2006).

[29] - Canevarolo S.V., Técnicas de caracterização de polímeros, Artliber, São Paulo (2004).

[30] - Souza A.A., Estudo da morfologia e dinâmica molecular de filmes de MEH-PPV via Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo e Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido, EESC/IQSC/IFSC-USP (2007).

[31] - Souto S.P.A., Espectroscopia de Impedância em Condutores Iônicos -Dos Materiais de Estado Sólido aos de Origem Biológica, Tese de Livre Docência, USP (2006).

[32] - Machado G.O., Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose – hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose, Tese de Doutorado, EESC/IFSC/IQSC - USP (2004).

[33] - Kittel, C.; Introduction to solid state physics, Hoboken- 8ªed, Wiley, NY (2005).

[34] - Coon J., Shelby J.E., Journal of the American Ceramic Society 71 (5), 354-357 (1988).

-1.11.484

[35] - Sokolov I.A., Murin I.V., Wiemhofer H.D., Pronkin A.A., *Glass Physics & Chemistry* 24, 124 e 355 (1998).

[36] - Goldammer S., Runge A., Kahnt H., Solid State Ionics 70-71, 380, (1994).

[37] - Runge A., Kahnt H., Busenges B., Physical Chemistry 100 (9), 1526 (1996).

[38] - Martin S.W., Schiraldi A., Journal of Physical Chemistry 89 (10), 2070-2076 (1985).

[39] - Leroy D., Ravaine D., C.R. Acad. Sci. (Paris) 287C, 455 (1987).

[40] - Chandrashekhar G.V., Shafer M.W., Materials Research Bulletin 15 (2), 221-225 (1980).

[41] - Schultz P.C., Mizzoni M.S., Journal of the American Ceramic Society 56 (2), 65-68 (1973).

[42] - Wang Y.H., Kobayashi M., Osaka A., Miura Y., Takanashi K., Journal of the American Ceramic Society 71 (10), 864-868 (1988).

[43] - Zhu D.M., Kosugi T., Journal of Non-Crystalline Solids 202, 88 (1996).

[44] - Wang Y., Osaka A., Miura Y., Tsugaru T., Journal of Materials Science Letters 8 (4), 421-423 (1989).

[45] - Sokolov I.A., Murin I.V., Pronkin A.A., Glass Physics & Chemistry 28 (5) 296 (2002).

[46] - El-Damrawi G., Physica Status Solidi A-Applied Research 177 (2), 385-392 (2000).

[47] - Rojo J.M., Herrero P., Sanz J., Tanguy B., Portier J., Reau J.M., Journal of Non Crystalline Solids 146, 50 (1992).

[48] - Bueno L.A., Melnikov P., Messaddeq Y., Ribeiro S.L.J., Non-Crystalline Solids 247, 87 (1999).

[49] - Tambelli C.C., Donoso J.P., Magon C.J., Bueno L.A., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Oliveira L.F.C., Kosaki I., *Journal of Chemistry Physics* 120 (20), 9638 (2004).

[50] - Higginbottom R., Shelby J.E., *Physics and Chemistry of Glasses* 39 (5), 281-285 (1998).

[51] - Prabakar S., Rao K.J., Rao C.N.R., European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 29 (1), 95-110 (1992).

[52] - Beggiora M., Reaney I.M., Seddon A.B., Furniss D., Journal of Non-Crystalline Solids 326, 476 (2003).

[53] - Luo W.L., Wang Y.S., Bao F., Journal of Non-Crystalline Solids 347, 31 (2004).

[54] - Silva M.A.P., Briois V., Poulain M., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., J. Phys. Chem. Solids 64(1), 95 (2003).

[55] - Abragam A., Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University, London (1961).

[56] - Lathrop D., Eckert H., J. Am. Chem. Soc. 111, 3536 (1989).

[57] - Zwanziger J.W., Laughlin J.C., Taggs S.L., Physics Review B 56, 5243 (1997).

[58] - Schooman J., Ebert L.B., Hsieh C.H., Huggins R., J. Appl. Phys. 46 (7), 2873 (1975).

[59] - Bueno L.A., Donoso J.P., Magon C.J., Kosacki I., Filho F.A.D., Tambelli C.C., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (8-9), 766-770 (2005).

[60] - Estalji S., Kuchler R., Kanert O., Jain H., Ngai K.L., *Journal Physics IV*, Colloque C2, 159 (1992).

[61] - Kanert O., Dieckhöfer J., Kuchler R., Journal of Non-Crystalline Solids 203, 252 (1996).

[62] - Arbi K., Tabellout M., Lazarraga M.G., Rojo J.M., Sanz J., *Physical Review B* 72 (9), Art. n°. 094302 (2005).

[63] - Cramer C., Gao Y., Brunklaus S., Ratai E., ZEITSCHRIFT FUR PHYSIKALISCHE CHEMIE-INTERNATIONAL JOURNAL OF RESEARCH IN PHYSICAL CHEMISTRY & CHEMICAL PHYSICS 218 (12), 1413-1428 (2004).

[64] - Adams S., Swenson J., Journal of Physics-Condensed Matter 17 (5), S87-S101 Sp. Iss. SI (2005).

[65] - El-Hofy M., Hager I.Z., PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH 199 (3), 448-456 (2003).

[66] - Matsuo T., Shibasaki M., Katsumata T., Solid State Ionics 154-155, 759-766 (2002).

[68] - Swenson J., Matic A., Karlsson C., Borjesson L., Meneghini C., Howells W.S., *Physical Review B* 63 (13), Art. No. 13 2202 (2001).

[69] - Chowdari B.V.R., Rong Z., Solid State Ionics 78, 133 (1995).

[70] - Varsamis C.P.E., Vegiri A., Kamitsos E.I., Journal of Non-Crytalline Solids 307, 956-962 (2002).

[71] - Greaves G.N., Sen S., Advances in Physics 56 (1), 1-166 (2007).

[72] - Wang B., Szu S.P., Greenblatt M., Journal of Non-Crytalline Solids 134 (3), 249-258 (1991).

[73] - Geissberger A.E., Bucholtz F., Bray P.J., Journal of Non-Crytalline Solids 49 (1-3), 117-127 (1982).

[74] - Balzer-Jöllenbeck G., Kanert O., Jain H., Ngai K.L.; *Physical Review B* 39, 6071(1989).

[75] - Ngai K.L., J. Chem. Phys. 98 (8), 6424 (1993).

[76] - Ngai K.L., Habasaki J., Hiwatari Y., Leon C., Journal of Physics-Condensed Matter 15 (16), S1607-S1632 (2003).

[77] - Trunnell M., Torgeson D.R., Martin S.W., Borsa F., Journal of Non-Crystalline Solids 139 (3), 257-267 (1992).

[78] - Rojo J.M., Sanz J., Reau J.M., Tanguy B., *Journal of Non-Crystalline Solids* 116 (2-3), 167-174 (1990).

[79] - Eisenstadt M., Physical Review 132, 630 (1963).

[80] - Réau J.M., Rossignol S., Tanguy B., Paris M.A., Rojo J.M., Sanz J., Solid State Ionics 80 (3-4), 283-290 (1995).

[81] - Bobe J.M., Réau J.M., Senegas J., Poulain M., Journal of Non-Crystalline Solids 209,122 (1997).

[82] - Kavun V.Y., Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Glass Physics and Chemistry 30 (4), 320-324 (2004).

[83] - Hubbard P.S., Journal of Chemical Physics 53 (3), 985 (1970).

## Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo