

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**GEOMETRIA E DINÂMICA DE MOLÉCULAS DE
ÁGUA INTERCALADAS EM ARGILAS.
APLICAÇÃO NA ARGILA SINTÉTICA
FLUORHECTORITA.**

RÔMULO PINTO TENÓRIO

Recife, abril de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**GEOMETRIA E DINÂMICA DE MOLÉCULAS DE
ÁGUA INTERCALADAS EM ARGILAS.
APLICAÇÃO NA ARGILA SINTÉTICA
FLUORHECTORITA.**

por

RÔMULO PINTO TENÓRIO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte
dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais

Orientador: Mario Engelsberg

Co-Orientador: Fernando Hallwass

Recife, abril de 2010

Tenório, Rômulo Pinto.

Geometria e dinâmica de moléculas de água intercaladas em argilas. Aplicação na argila sintética fluorhectorita. / Rômulo Pinto Tenório. - Recife: O Autor, 2010.

xviii, 161 folhas: il. fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência dos materiais, 2010.

Inclui bibliografia, apêndice e anexo.

1. Ressonância magnética nuclear. 2. Espectroscopia. 3. Argilas. 4. Dinâmica de moléculas. I. Título.

538.36 CDD (22.ed.) FQ 2010-26



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

RÔMULO PINTO TENÓRIO

**“GEOMETRIA E DINÂMICA DE MOLÉCULAS DE ÁGUA INTERCALADAS EM
ARGILAS. APLICAÇÃO NA ARGILA SINTÉTICA FLUORHECTORITA”**

A Banca composta pelos Professores: MARIO ENGELSBERG, do Departamento de Física da UFPE; RICARDO LUIZ LONGO, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; ANDRÉ GALEMBECK, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; BEATE SAEGESSER SANTOS, do Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFPE; e JOSÉ DANIEL FIGUEROA VILLAR, do Departamento de Química – IME-RJ; considera a Tese do candidato:

APROVADA () EM EXIGÊNCIA () REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 23 dias do mês de abril de 2010.

PROF. MARIO ENGELSBERG
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. RICARDO LUIZ LONGO
2º EXAMINADOR

PROF. ANDRÉ GALEMBECK
3º EXAMINADOR

PROF. BEATE SAEGESSER SANTOS
4º EXAMINADOR

PROF. JOSÉ DANIEL FIGUEROA VILLAR
5º EXAMINADOR

A minha esposa Denise e a minha filha Luísa

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Mario Engelsberg pela orientação desta Tese, e ao Professor Fernando Hallwass pela co-orientação.

A todos os Professores da Pós-Graduação em Ciência de Materiais, em especial aos Professores Ricardo Emmanuel, Ricardo Longo, Walter Azevedo, André Galembeck, Celso Melo e Cid Bartolomeu.

A todos os colegas de Pós-Graduação.

Aos meus novos amigos e colaboradores de pesquisa Eduardo Azevedo, Sérgio Campelo e Ricardo Silva.

Ao Professor Jon O. Fossum pela oportunidade de conhecer e trabalhar em outro país, além do fornecimento das amostras de fluorhectorita.

Aos alunos noruegueses de Pós-Graduação Lars R. Alme e Henrik Hemmem.

Aos colegas da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental: Eliete, Érida, Elias, Celso, Lúcio, Conceição, Abene e Elaine.

Ao Departamento de Química Fundamental que possibilitou a execução deste trabalho ao permitir que eu realizasse os experimentos no sistema de ressonância magnética nuclear presente na Central Analítica.

A secretaria da Pós-Graduação em Ciência de Materiais, em especial a Sra. Ângela.

À biblioteca do CCEN, em especial às bibliotecárias, Sras. Joana D'Arc Leão Salvador e Ana Maria Barbosa, exemplos de profissionalismo.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

RESUMO

Moléculas de água podem ser absorvidas por lamelas de argilas do tipo smectitas formando camadas de moléculas ordenadas interlamelar, em que o número de camadas e a dimensão do espaço interlamelar dependem da umidade relativa do ambiente. Essa propriedade físico-química foi abordada neste trabalho através de medidas de ressonância magnética nuclear no estado sólido complementadas por medidas de difração de raios-X.

Neste trabalho utilizou-se a argila sintética fluorhectorita, um análogo da argila natural hectorita, em que os grupos –OH da hectorita são substituídos por átomos de flúor. A utilização desta argila permitiu que o sinal de ressonância magnética nuclear de ^1H fosse atribuído exclusivamente às moléculas de água absorvidas visto que a fluorhectorita não possui átomos de hidrogênios.

Os experimentos de ressonância magnética nuclear foram feitos observando os núcleos de ^1H e ^7Li . No primeiro caso, os espectros observados eram puramente dipolares e a dependência da interação dipolar com a umidade relativa e a temperatura foram avaliados. No caso dos espectros de ^7Li , esses eram puramente quadrupolares e considerações sobre a simetria do gradiente de campo elétrico no núcleo de lítio e sua dependência com a umidade relativa foram checados.

Os resultados de difração de raios-X foram úteis na observação dos estados de hidratação. Duas amostras de fluorhectorita foram utilizadas: Na- e Li-fluorhectorita. Na primeira amostra, dois estados de hidratação, com distâncias interlamelares diferentes, foram observados. Na segunda, foram observadas três regiões com três distâncias interlamelares distintas. Esses experimentos foram realizados em função da variação da umidade relativa.

A partir da observação do dubleto de Pake nos espectros de ^1H em função da umidade relativa e da temperatura, foi possível extrair informações sobre a geometria e a dinâmica das moléculas de água intercaladas. Quanto a geometria confirmou-se que as moléculas água estão arrançadas com uma das ligações O-H perpendicular ao plano das lamelas de fluorhectorita. Entretanto, as moléculas não estão fixas, mas executam

movimento rotacional em torno de um eixo fixo, perpendicular ao plano das lamelas, a uma taxa da ordem de pelo menos 20 microsegundos.

Ainda, constatou-se que os hidrogênios das moléculas de água estão em troca química com moléculas vizinhas e esse fenômeno pode ter um papel crucial na condutividade elétrica das argilas no regime de baixa hidratação.

Por fim, a dinâmica dos íons lítio intercalados na Li-fluorhectorita foi checada através da variação da umidade relativa. Os espectros de ^7Li mostraram que o gradiente de campo elétrico no núcleo de lítio tem simetria cilíndrica e que é bastante sensível ao deslocamento da distância interlamelar.

Palavras-Chave: Ressonância Magnética Nuclear; Espectroscopia; Argilas; Dinâmica de Moléculas

ABSTRACT

Water molecules can be absorbed by lamellas of clay samples, of the kind smectites, forming interlamellar ordered layers, which the number of layers and the dimensions of the interlamellar space depends on the ambient relative humidity. This physical-chemical property was studied in this work by nuclear magnetic resonance experiments in the solid state together with X-ray diffraction studies.

In this work, it was utilized the synthetic clay fluorhectorite, an analogous of the natural clay hectorita, in which the $-OH$ groups on hectorite was substituted by fluor atoms. The utilization of this clay permits that the signal of the 1H nuclear magnetic resonance could be attributed to the absorbed water molecules, since the fluorhectorite do not have hydrogen atoms.

The experiments of nuclear magnetic resonance were done observing the nucleus of 1H and 7Li . In the first case, the observed spectra were purely dipolar and their dependence in the relative humidity and in temperature were evaluated. In the case of the 7Li spectra, theses were purely quadrupolar and considerations about the symmetry of the electric field gradient in the nuclei of lithium and their dependence with the relative humidity was checked.

The X-ray diffraction results were utilized in the observation of the hydration states. Two different samples of fluorhectorite were utilized: Na- and Li-fluorhectorite. In the first sample, two hydration states, with different interlamellar distances were observed. In the second, three regions were observed with three distinct interlamellar distances. These experiments were done in function of the variation of the relative humidity.

By the observation of the Pake doublets in the 1H spectra in function of the relative humidity and temperature, it was possible to extract information about the geometry and the dynamics of intercalated water molecules. As the geometry, the experiment confirm that the water molecules were arranged with at least one O-H bond perpendicular to the plane of the lamellas of fluorhectorite. However, the molecules

were not fixed in the space but reorienting fast in turn of a fixed axis, perpendicular to the plane of the lamellas, in a rate of the order of at least 20 microseconds.

Indeed, it was shown that the hidrogens of the water molecules are in chemical exchange with neighborhood water molecules and that this phenomenon could have a crucial role in the electrical conductivity in clays in the regime of low hidration.

At the end, the dynamics of the lithium ions intercalated in Li-fluorhectorite were checked against the variations in relative humidity. The ^7Li spectra showed that the electric field gradient in the nuclei of lithium has cylindrical symmetry and that it is very sensible to the shift in the interlamellar distance.

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance; Spectroscopy; Clays; Dynamics of Molecules.

Sumário

-Notações e Abreviaturas	XII
-Lista de Figuras	XV
-Lista de Tabelas	XIX
-Introdução	1
-Parte 1 – Argilas: Estrutura, Hidratação, Intumescência e Arranjo Espacial de Moléculas de Água.	
-1.1 Considerações estruturais	4
-1.2 Considerações sobre os fenômenos de hidratação e de intumescência em argilas	8
-1.3 Considerações sobre o arranjo de moléculas de água intercaladas nas argilas	12
-Parte 2 – Ressonância Magnética Nuclear em Sólidos: Considerações Gerais, Introdução, Interação Dipolar e Interação Quadrupolar.	
-2.1 Considerações gerais	17
-2.2 Introdução	17
-2.3 Interação dipolar	25
-2.4 Interação quadrupolar	39
-Parte 3 – Experimentos e Resultados: Considerações Gerais, Metodologia Experimental e Resultados Experimentais.	
-3.1. Considerações gerais	56

-3.2. Metodologia experimental	58
-3.2.1. Obtenção dos espectros de RMN e a transformada de Fourier	63
-3.2.2. Difração de raios-X e distância basal (d_{001})	68
-3.2.3. Espectros de ^1H em função da umidade relativa (UR)	70
-3.2.4. Espectros de ^1H em função da Temperatura	79
-3.2.5. Espectros de ^7Li em função da umidade relativa	81

-Parte 4 – Discussão: Dubletos de Pake, Expansão das Galerias Interlamelares e O Processo de Troca Química.

-4.1. Arranjo espacial e a dinâmica de moléculas de água intercaladas. Dubletos de Pake	87
-4.2. Expansão das galerias. Correlação entre os resultados de difração de raios-X e RMN. Evidência do estado de hidratação 1,5WL em Li-Fluorhectorita	96
-4.3. O pico central e o processo de troca química	100

-Parte 5 – Conclusões.

-5. Conclusões	104
----------------------	-----

-Parte 6 – Apêndices:

-Apêndice A. O Hamiltoniano dipolar em coordenadas esféricas.

A. Dedução do Hamiltoniano dipolar em coordenadas esféricas	107
---	-----

-Apêndice B. A aproximação secular e Hamiltoniano dipolar.

B. Dedução do Hamiltoniano dipolar secular para dois spins isolados	113
---	-----

-Apêndice C. Níveis de energia do Hamiltoniano Zeeman modificados pela interação dipolar.

C. Dedução dos níveis de energia do Hamiltoniano Zeeman na presença de interação dipolar para dois spins idênticos 118

-Apêndice D. O espectro dipolar em materiais policristalinos.

D. Dedução do formato de linha de espectros dipolares para um sistema de dois spins idênticos e isolados em materiais policristalinos. O dubleto de Pake 122

-Apêndice E. A energia de interação entre o núcleo e o potencial elétrico.

E. Demonstração da dependência dos termos da interação elétrica com a razão entre o raio nuclear e raio atômico para contribuição total da energia de interação elétrica 125

-Apêndice F. Anisotropia do deslocamento químico e dubletos de Pake.

F.1. O tensor de deslocamento químico 128

F.2. O efeito da interação de deslocamento químico no formato de linha de dubletos de Pake 129

-Apêndice G. Efeito da rotação do vetor internuclear na modulação da interação dipolar.

G.1. Efeito da rotação rápida do vetor internuclear em torno de um eixo fixo no espaço em relação à direção do campo magnético na interação dipolar 134

-Apêndice H. Cálculo do gradiente de campo elétrico.

H.1. Dedução do gradiente de campo elétrico no núcleo do cátion lítio originado a partir de três moléculas de água de coordenação disposta na base de um triângulo equilátero 137

H.2. Cálculo do centro do vetor momento de dipolo na molécula de água 144

-Parte 7 – Referências

-7. Referências 148

-Parte 8 – Anexos

8.1. Anexo 1. 1ª página do Artigo Publicado na Revista *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 575 155

8.2. Anexo 2. Carta de aceitação e 1ª página do artigo aceito para publicação na Revista *Langmuir* (2010) 156

8.3. Anexo 3. Currículo Lattes resumido 158

NOTAÇÕES E ABREVIATURAS

RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
UR	Umidade relativa.
σ_T	Carga negativa das lamelas de argila.
C^*	Eixo de simetria ao longo do vetor normal as lamelas de argila.
Q	Carga do íon.
Mont	Montmorilonita.
IV	Infravermelho.
C_2	Eixo de simetria da molécula de água.
τ_c	Tempo de correlação molecular.
Fht	Fluorhectorita.
μ	Momento magnético nuclear.
I	Momento angular de spin nuclear ou número quântico de spin nuclear.
Q	Momento de quadrupolo nuclear.
\hat{H}_{Spin}	Hamiltoniano de spin nuclear.
\hat{H}_{Elet}	Hamiltoniano elétrico.
\hat{H}_{Magn}	Hamiltoniano magnético.
$\Phi(\vec{x})$	Distribuição de carga elétrica nuclear.
$V(\vec{x})$	Potencial elétrico.
\hat{H}_Q	Hamiltoniano quadrupolar.
\vec{B}_0	Vetor campo magnético.
$\hat{\mu}$	Operador momento magnético nuclear

$\hat{\mathbf{I}}$	Operador momento angular de spin
\hbar	Constante de Planck dividida por 2π .
γ	Constante giromagnética nuclear.
RF	Radiofrequência.
$\vec{\mathbf{B}}_{\text{RF}}$	Vetor campo magnético de radiofrequência.
t	Tempo.
$\hat{H}_{\text{Ext}}(t)$	Hamiltoniano externo.
\hat{H}_{Est}	Hamiltoniano estático.
$\hat{H}_{\text{RF}}(t)$	Hamiltoniano de radiofrequência.
\hat{H}_{Zeeman}	Hamiltoniano Zeeman.
ω_0	Frequência de Larmor.
ω_{rf}	Frequência do campo oscilante.
$\vec{\mathbf{B}}_{\text{R}}^{\text{RF}}$	Componente em ressonância do campo de radiofrequência.
$\vec{\mathbf{B}}_{\text{NR}}^{\text{RF}}$	Componente fora da ressonância do campo de radiofrequência.
\hat{H}_{CS}	Hamiltoniano de deslocamento químico.
\hat{H}_{D}	Hamiltoniano dipolar.
\hat{H}_{J}	Hamiltoniano de acoplamento escalar.
\hat{H}_{RS}	Hamiltoniano de rotação do spin.
\mathbf{B}_{Loc}	Campo magnético local.
PAS	Sistema de eixos principais.
\hat{H}_{pert}	Hamiltoniano perturbado.
\hat{H}_{Dsec}	Hamiltoniano dipolar secular.
eq	Gradiente de campo elétrico no PAS.

η	Parâmetro de assimetria.
Li-Fht	Li-fluorhectorita.
Na-Fht	Na-fluorhectorita.
FID	Sinal no domínio do tempo de RMN (<i>Free induction decay</i>).
T_1	Tempo de relaxação longitudinal.
T_2	Tempo de relaxação transversal.
M_0	Magnetização nuclear no equilíbrio térmico.
τ_0	Deslocamento da origem do sinal do FID.
$\tilde{\delta}$	Tensor de deslocamento químico.
$\Delta\sigma$	Anisotropia do deslocamento químico.
d_{001}	Distância basal.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** A figura mostra lamelas idealizadas de argilas do tipo 1:1.
- Figura 1.2.** Célula unitária de uma argila do tipo 2:1 com a composição química igual a $[\text{Mg}_6](\text{OH})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}$.
- Figura 1.3.** Estrutura típica de uma argila do tipo 2:1.
- Figura 1.4.** Esquema ilustrativo da expansão e contração da galeria ocupada pelo cátion intercalador e pelas moléculas de água.
- Figura 1.5.** Figuras extraídas de trabalhos experimentais que mostram que o arranjo das moléculas de água tem origem na formação do complexo de hidratação catiônico.
- Figura 2.1.** Ilustração da interação do núcleo com campos elétricos e magnéticos.
- Figura 2.2.** Ilustração das interações internas dos spins nucleares.
- Figura 2.3.** Ilustração da interação dipolar entre dois momentos magnéticos nucleares $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$.
- Figura 2.4.** Sistema de coordenadas utilizado para descrever o acoplamento de dois spins, \hat{I}_1 e \hat{I}_2 , separados por uma distância r .
- Figura 2.5.** Esquema de energia dos estados de spin conectados pelos termos de A a F do Hamiltoniano dipolar.
- Figura 2.6.** Ilustração do diagrama de energia dos auto-estados de spin $I = \frac{1}{2}$ com e sem a interação dipolar e assumindo $\theta = 0^\circ$.
- Figura 2.7.** Gráfico do fator $\left|3\cos^2(\theta) - 1\right|/2$ em função do ângulo θ .
- Figura 2.8.** Espectros calculados para dois spins acoplados por interação dipolar em um monocristal.
- Figura 2.9.** Forma de linha teórica de um espectro de um material policristalino.
- Figura 2.10.** Simulação de dubletos de Pake.
- Figura 2.11.** Ilustração dos níveis de energia para um spin $I = 3/2$ em um monocristal com $\varphi = 0^\circ$ e do espectro hipotético para um único núcleo.
- Figura 2.12.** Espectros de RMN de núcleos quadrupolares em 1ª ordem.

Figura 2.13. Picos satélites simulados pelas equações do formato de linha quadrupolar.

Figura 2.14. Espectros quadrupolares simulados para $I = 3/2$ e 1.

Figura 2.15. Ilustração de uma carga elétrica e em um sistema de coordenadas esféricas.

Figura 3.1. Orientação perpendicular e paralela do pseudo-cristal de Fht.

Figura 3.2. Diagrama em bloco da sequência de pulso utilizada na obtenção dos dados de RMN.

Figura 3.3. Gráficos simulados do sinal de RMN na ausência e na presença de interação dipolar.

Figura 3.4. Espectro de ^1H em Na-Fht à 15% de umidade relativa e em Li-Fht à 32% de umidade relativa.

Figura 3.5. Espectros simulados com a correção da interação de deslocamento químico e espectro experimental da Li-Fht a 32% de UR.

Figura 3.6. Espectros simulados com diferentes valores de τ_0 .

Figura 3.7. Reflexão de raio-X do plano 001 em Li-Fht e em Na-FHT em função de UR e gráfico da distância basal em função de UR.

Figura 3.8. Espectros de ^1H em Na-Fht (esquerda) e Li-Fht (direita) em função da umidade relativa.

Figura 3.9. Espectros de ^1H em amostras hidratadas de Li- e Na-Fht em diferentes valores de umidade relativa, a 20°C.

Figura 3.10. Espectros simulados mostrando a evolução do pico central em função da razão da área do pico central em relação à área total e os respectivos gráficos dos FIDs.

Figura 3.11. Espectro de ^1H em Na-Fht sob condições de UR = 44% obtido a 20°C e deconvolução do espectro em duas componentes, uma central e um dubleto de Pake.

Figura 3.12. Gráfico da razão da área do pico central em relação à área total nos espectros de ^1H em Na-Fht, obtidos a 20°C, como uma função da umidade relativa.

Figura 3.13. Gráfico do resultado da medida de RMN da absorção de moléculas de água em Li-Fht a 20°C em função da umidade relativa.

Figura 3.14. Espectros de ^2H em amostra de Na-Fht obtido a 20°C.

Figura 3.15. Dubleto de Pake em espectro de ^1H obtido a partir de Li-Fht, na forma de pó, previamente exposta a uma umidade próxima de $\sim 5\%$ (sílica gel) e espectro de ^1H obtido, nas mesmas condições de UR, a partir de uma amostra orientada de Li-Fht.

Figura 3.16. Espectros de ^1H em Na-Fht equilibrada em UR = 42% e espectros de ^1H em Li-Fht equilibrada em UR = 32%, ambos em função da temperatura.

Figura 3.17. Razão entre as áreas em função da temperatura para as amostras de Na-Fht e Li-Fht.

Figura 3.18. Dependência na temperatura da separação das componentes do dubleto de Pake, em amostras na forma de pó.

Figura 3.19. Espectros de ^7Li em amostra de Li-Fht na forma de pó, obtidos a uma temperatura de 20°C , em função da umidade relativa.

Figura 3.20. Separação entre os picos satélites, a uma temperatura de 20°C , em amostras de Li-Fht em função da umidade relativa.

Figura 3.21. Espectros de ^7Li em amostras orientadas de Li-Fht (pseudo-cristal), obtidos a 20°C , em UR = 58% e UR = 76%.

Figura 4.1. Sistema de eixos utilizados na descrição da orientação e rotação de moléculas de água confinadas nas galerias da Fluorhectorita.

Figura 4.2. Gráfico da separação entre as componentes do dubleto de Pake com efeitos de rotação molecular em ângulos fixos.

Figura 4.3. Ilustrações dos arranjos geométricos de moléculas de água em Na-Fht segundo o ajuste da separação dipolar pelos dois modelos propostos.

Figura 4.4. Representação esquemática do complexo H_2O -contra-íon Na^+ nas galerias da Na-Fht.

Figura 4.5. Ilustrações dos arranjos geométricos de moléculas de água em Li-Fht segundo o ajuste da separação dipolar pelos dois modelos propostos.

Figura 4.6. Representação esquemática do complexo H_2O -contra-íon Li^+ nas galerias da Li-Fht.

Figura 4.7. Modelo de Prost do complexo $3\text{H}_2\text{O}$ - Li^+ em Li-Hectorita.

Figura 4.8. Ilustração da migração do cátion Li^+ próximo a uma das faces de silicato na região I, para uma posição mais simétrica em relação ao espaço interlamelar com o aumento da umidade relativa.

Figura 4.9. Ilustração do processo de troca química entre cátions H^+ entre uma molécula de água não coordenada e uma molécula de água do complexo $2H_2O:Na^+$.

Figura A.1. Sistema de eixos coordenados.

Figura D.1. Ilustração da distribuição em uma esfera de raio unitário do vetor internuclear \vec{r} . A direção do campo magnético é a mesma de z .

Figura E.1. A esfera de raio \vec{r}_c representa as dimensões do átomo em torno do núcleo de raio \vec{r}_{nu} .

Figura F.1. Ilustração da orientação dos vetores ligação $(O-H)_{1\text{ ou }2}$ e do vetor internuclear em relação ao eixo comum C^* .

Figura G.1. Ilustração dos eixos e ângulos utilizados na dedução do efeito da rotação na interação dipolar.

Figura H.1. A) Ilustração de uma pirâmide invertida de base triangular equilátera, em que o cátion lítio localiza-se no ápice da pirâmide invertida e cada vértice contém um átomo de oxigênio da molécula de água. B) Sistema de eixos coordenados mostrando a orientação do vetor momento de dipolo em relação ao eixo z .

Figura H.2. Ilustração do sistema de eixos cartesianos fixo na molécula de água, em que a origem do sistema coincide com a posição do átomo de oxigênio.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Classificação das argilas segundo a magnitude da carga negativa do cristal.

Tabela 1.2. Comparação entre os valores calculados para a energia de hidratação de cátions alcalinos em argilas e em solução.

Tabela 2.1. Mistura dos estados de spin pelos vários termos do Hamiltoniano dipolar.

Tabela 3.1. Tabela dos sais utilizados para preparar as condições de umidade relativa desejadas.

Tabela B.1. Valores esperados dos termos A a F atuando nos auto-estados Zeeman.

Introdução

Argilas são minerais do tipo aluminossilicatos, amplamente encontrados em ambientes geológicos e em produtos tecnológicos, tais como nanocompósitos. As argilas são formadas por camadas de tetraedros de silicatos e octaedros de óxidos metálicos arranjados em lamelas, nas quais a razão entre as camadas tetraédricas e octaédricas determina o tipo de argila [1].

Dentre as várias famílias de argilas, o grupo das smectitas, formado pelas argilas nas quais a razão entre as camadas de tetraedros de silicato por octaedros é igual a 2:1, são as mais estudadas em virtude da sua grande variabilidade estrutural e química. Além disso, as smectitas possuem interessantes propriedades físico-químicas, tal como a capacidade de expandir o espaço entre duas lamelas devido à absorção de água da atmosfera [2].

A geometria e a dinâmica de moléculas de água absorvidas e intercaladas no espaço interlamelar das argilas tem sido um tópico de extensivos estudos ao longo dos anos [3,4,5,6]. Entre as várias razões que tem contribuído para tornar o interesse por este tópico justificável, pode-se citar a sensibilidade da geometria e a dinâmica em relação à estrutura e a composição química da argila, e os diversos processos químicos e geológicos que dependem das interações água-argila [1,7].

Ainda, a crescente disponibilidade de argilas obtidas por processos sintéticos em laboratório ou em indústrias, em que tais argilas são quimicamente puras em relação à sua composição química, bem como, o desenvolvimento de técnicas e métodos experimentais mais avançados, como a aproximação por métodos de simulação computacional, tem contribuído para o aumento no interesse do estudo desses materiais [8,9,10,11].

A ressonância magnética nuclear (RMN) de moléculas de água e cátions intercalados em argilas provou ser uma ferramenta de pesquisa muito útil, especialmente como complemento as técnicas de difração de raios-X e nêutrons [8,12,13]. Neste trabalho, nós estudamos a geometria e a dinâmica de moléculas de água intercaladas na argila sintética Fluorhectorita.

Os experimentos consistiam em obter espectros de ^1H e de ^7Li de hidratos de fluorhectorita, sob diferentes condições de hidratação e temperatura, seguido da análise do formato de linha observado. Os parâmetros obtidos com a análise espectral foram posteriormente comparados com modelos experimentais e modelos simulados por dinâmica molecular, e em seguida utilizados na proposição dos nossos modelos.

Os textos subsequentes foram organizados da seguinte maneira. A parte 1 foi dedicada a uma pequena introdução sobre a química das argilas e suas propriedades de hidratação e expansão do espaço interlamelar devido à entrada de moléculas de águas. A parte 2 foi dedicada a uma introdução detalhada sobre as duas principais interações que dominam o espectro de amostras no estado sólido. A interação dipolar foi detalhada para facilitar o entendimento da interpretação dos espectros de ^1H obtidos a partir das amostras hidratadas de fluorhectorita. Por outro lado, a teoria da interação quadrupolar é utilizada para explicar os espectros de ^7Li intercalados nas amostras hidratadas de Li-fluorhectorita.

A parte 3 contém os métodos empregados neste estudo e os resultados obtidos. Na parte 4, os resultados são discutidos e comparados com outros trabalhos semelhantes, seguido da parte 5 que contém as principais conclusões. Ainda, após as conclusões seguem os apêndices, os quais contêm algumas deduções matemáticas importantes que foram utilizadas neste trabalho. Por fim, o texto encerra com as referências utilizadas.

Parte 1 – Argilas

- i. Estrutura**
- ii. Hidratação e Intumescência**
- iii. Arranjo Espacial de Moléculas de Água**

1. Argilas

1.1 Considerações estruturais

Argilas são minerais cristalinos naturais encontrados em diversos ambientes geológicos terrestres e aquáticos [1]. Podem ser também obtidas por métodos sintéticos em laboratório [14,15]. Elas fazem parte do grupo de materiais conhecidos como compostos de intercalação devido à estrutura lamelar de tamanho micrométrico de seus cristais, o qual permite a fixação de moléculas em seu interior (moléculas intercaladas) [2].

A estrutura lamelar idealizada dos cristalitos de argilas é formada pela combinação de camadas de tetraedros de aluminosilicatos com camadas de octaedros de óxidos metálicos. Os tetraedros de aluminosilicatos são formados por um átomo de silício ou alumínio tetraedricamente coordenado a quatro átomos de oxigênio. Por sua vez, os octaedros metálicos são formados por um átomo metálico (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , etc) octaedricamente coordenado a seis oxigênios ou hidroxilas. A maneira na qual estas camadas estão combinadas classificam as argilas como argilas do tipo 1:1 ou argilas do tipo 2:1, onde a razão explicita a proporção de camadas tetraédricas por octaédricas. Nas argilas do tipo 2:1, a camada octaédrica está inserida entre duas camadas tetraédricas. Em ambos os tipos, a camada octaédrica está conectada com a camada tetraédrica através de átomos de oxigênio (Figura 1.1) [1,2].

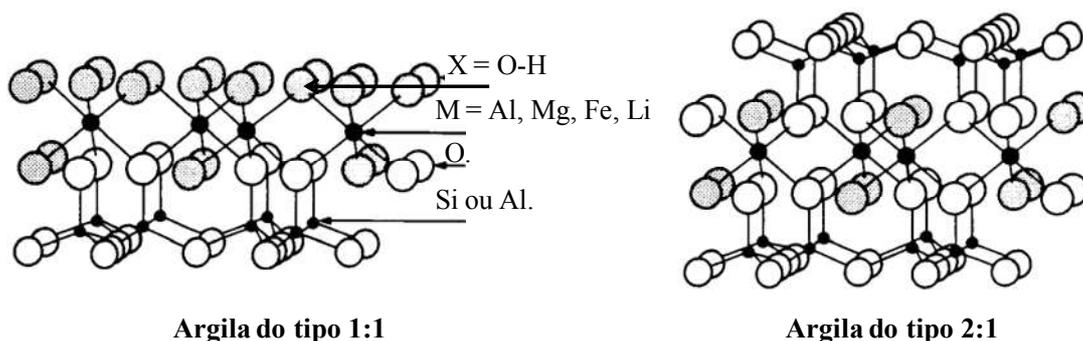


Figura 1.1. A figura mostra lamelas idealizadas de argilas do tipo 1:1 (esquerda) e do tipo 2:1 (direita). Os átomos são: (•) Silício (Si^{4+}) ou alumínio (Al^{3+}); (●) Alumínio (Al^{3+}), magnésio (Mg^{2+}), ferro II (Fe^{2+}), lítio (Li^+), etc; (○) Oxigênio (O^{2-}); (●) Hidroxila (OH). Figuras extraídas da referência [1].

As lamelas de argila podem apresentar carga negativa devido às substituições entre os átomos citados [1,2]. Considere a seguinte situação: uma célula unitária de uma argila do tipo 2:1 com a composição química igual a $[Mg_6](OH)_4Si_8O_{20}$, em que o átomo entre colchetes está localizado no sítio octaédrico. É fácil notar pela soma das cargas dos átomos constituintes que a carga total (σ_T) é igual a zero.

Suponha agora que um átomo de Mg^{2+} na composição química acima seja substituído por outro átomo de Li^+ . A nova composição química será $[Mg_5Li_1](OH)_4Si_8O_{20}$ e a soma das cargas atômicas será igual a -1. Este tipo de substituição chama-se substituição isomórfica o que significa que a substituição de um átomo por outro diferente não altera a morfologia do cristal [1]. O mesmo processo de substituição isomórfica poderia ocorrer nos sítios tetraédricos, em que um átomo de Si^{4+} pode ser substituído por um átomo de Al^{3+} ($[Mg_6](OH)_4Si_7Al_1O_{20}$) gerando também um σ_T igual a -1. A diferença entre as duas situações está na localização da carga residual negativa. No primeiro caso a carga localiza-se nos sítios octaédricos a aproximadamente $\sim 3 \text{ \AA}$ da superfície da lamela, enquanto no segundo caso a carga é formada nos sítios tetraédricos a uma distância menor que 1 \AA da superfície (Figura 1.2). Obviamente, a localização e a própria magnitude das cargas traz sérias conseqüências com relação às propriedades físico-químicas dos materiais argilosos [15,16].

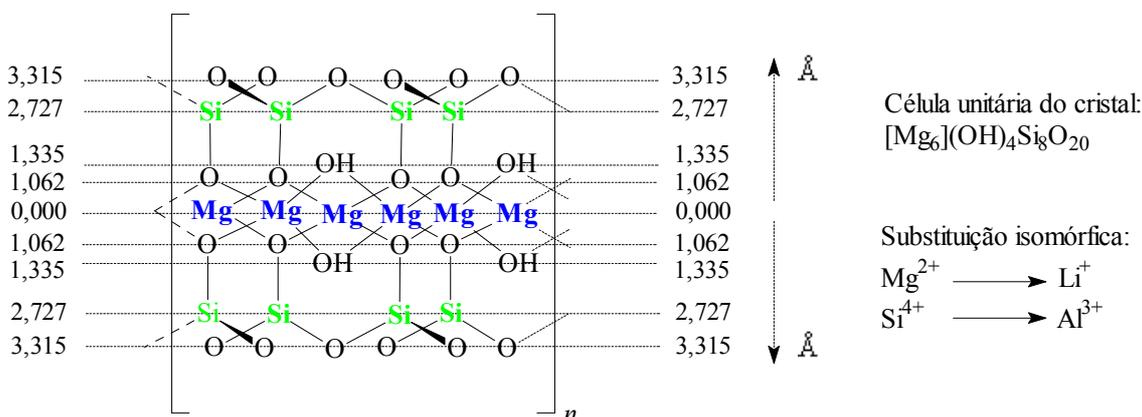
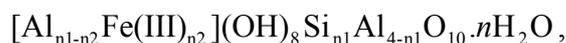


Figura 1.2. Célula unitária de uma argila do tipo 2:1 com a composição química igual a $[Mg_6](OH)_4Si_8O_{20}$. Substituição isomórfica dos elementos Mg^{2+} e Si^{4+} leva a formação de carga negativa residual, onde a magnitude da carga e sua localização dependem de qual átomo está sendo substituído e em qual sítio (tetraédrico ou octaédrico). A célula unitária acima foi construída a partir de dados obtidos por difração de raios-X de uma amostra de Hectorita [17]. A escala está em unidades de Angstrom ($\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

As argilas também podem ser classificadas de acordo com a magnitude de sua carga negativa (Tabela 1.1) [1].

O grupo classificado como Caolinita é representado por argilas do tipo 1:1 e a sua composição química genérica é dada por:



em que os átomos entre colchetes localizam-se nos sítios octaédricos. Visto que a substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} não dá origem a carga negativa, as argilas deste grupo em geral não possuem carga significativa e quando ocorre, é devido à substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos. Além disso, o valor de n para este tipo de argila é igual a zero, com exceção da Halloysita, uma argila deste grupo, que possui n igual a 4 (quatro) [1]. Vale dizer neste momento que os coeficientes estequiométricos podem assumir valores fracionários, significando que a substituição isomórfica não é homogênea. Isto explica o valor próximo a $\sim 0,01$ de carga negativa por unidade de célula unitária observado na tabela abaixo para o grupo da Caolinita.

Os grupos classificados como Illita, Vermiculita e Smectita fazem parte das argilas do tipo 2:1 e apresentam a seguinte fórmula química geral:



em que M_{n_6} pode ser qualquer metal. O átomo C_x tem a função de balancear a carga negativa residual do cristal de argila. Nos parágrafos acima, foi mostrado que substituições isomórficas podem provocar o aparecimento de cargas negativas na estrutura cristalina de magnitude e localização variáveis. Quando isso ocorre, haverá um cátion (C_x) atuando como contra-íon para balancear esta carga negativa (*cátion intercalador*) [1,2]. O valor estequiométrico (x) deste cátion dependerá da sua carga e da carga do cristal. Na situação descrita na figura 1.2, por exemplo, para uma fórmula química igual à $[\text{Mg}_5\text{Li}_1](\text{OH})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}$ (significa fazer $n_1 = 8$, $n_2 = 0$, $n_3 = 0$, $n_4 = 0$, $n_5 = 5$ e $n_6 = 1$ na fórmula genérica), e com um $\sigma_T = -1$, se o contra-íon possuir carga igual a +1, então x será igual a 1. Se o contra-íon possuir carga +2 então x será igual a 0,5. Em outras palavras, a associação cátion – cristal de argila pode ser visualizada como uma interação cátion – ânion em cristal de iônico.

Tabela 1.1. Classificação das argilas segundo a magnitude da carga negativa do cristal. Dados extraídos da referência [1].

Grupos	Tipo de argila	Carga negativa[§] (σ_T)
Kaolinita	1:1	< 0,01
Illita	2:1	1,4 – 2,0
Vermiculita	2:1	1,2 – 1,8
Smectita	2:1	0,5 – 1,2

[§] Carga negativa por unidade de célula unitária.

Outro aspecto importante da estrutura lamelar das argilas do tipo 2:1 é a chamada superfície siloxana. A superfície siloxana é formada pelos oxigênios superficiais das camadas tetraédricas. Estes oxigênios estão arranjados de tal maneira que eles formam cavidades reativas de geometria hexagonal em que o diâmetro dessas cavidades é de aproximadamente 0,26 nm. Se a argila não possuir carga negativa, os oxigênios da superfície siloxana atuam como doadores de elétrons. Por outro lado, se a argila possuir carga negativa devido a substituições tetraédricas ou octaédricas essas cavidades podem formar “buracos” reativos atraindo íons ou moléculas pequenas polares. Novamente, vale salientar que a interação de espécies positivamente carregadas com essas cavidades será mais efetiva se a origem da carga negativa for devido à substituição tetraédrica, em vista da maior proximidade com a superfície siloxana [1,2].

Até este momento foi discutido a influência da substituição isomórfica na formação da carga negativa em argila e sua classificação com base na magnitude desta carga. As argilas podem também ser classificadas em relação à presença de vacâncias nos sítios octaédricos. Dessa forma, elas podem ser argilas trioctaédricas e argilas dioctaédricas [1,2]. No primeiro caso, todos os sítios octaédricos estão preenchidos enquanto no segundo caso, apenas dois – terços ($\frac{2}{3}$) dos sítios estão preenchidos. Nas argilas dioctaédricas do tipo 2:1, os sítios octaédricos não ocupados localizam-se abaixo da cavidade siloxana [1].

Há pouco acima descreveu-se sobre a função dos cátions atuando como contra-íons, exemplificando a sua função de balancear a carga negativa que é formada no interior das lamelas de argila devido a substituições isomórficas. Os contra-íons também são responsáveis pela hidratação das argilas, notadamente das argilas do tipo 2:1, e isto

ocorre devido à tendência natural dos cátions serem hidratados por moléculas de água [1,18,19]. Esse fenômeno será discutido com mais profundidade adiante.

Atualmente existem diversas tentativas de se obter argilas sintéticas, visando um maior controle da composição química e da distribuição dos metais nos sítios octaédricos e tetraédricos (controle da homogeneidade) [14,15]. A obtenção dessas argilas sintéticas é muito importante do ponto de vista científico e tecnológico, pois permitirá um maior controle de suas propriedades físico-químicas. Entretanto, muitos trabalhos vêm esbarrando na complexidade envolvida na síntese desses materiais que tendem a formar estruturas heterogêneas com relação principalmente a distribuição dos átomos metálicos localizados nos sítios octaédricos [14,16]. Esse problema traz sérios prejuízos quanto ao estudo científico desses materiais, visto que dificulta a correlação das propriedades físico-químicas observadas em ensaios experimentais com a estrutura química do material.

1.2 Considerações sobre os fenômenos de hidratação e de intumescência em argilas

Uma das propriedades mais interessantes das argilas é a sua capacidade em absorver água do ambiente externo e intumescer (expandir) [20,21,22]. Tal característica torna este material muito promissor como possível repositório geológico para resíduos radioativos [12]. É de conhecimento geral na físico-química das argilas que tais propriedades dependem da natureza do cátion intercalador e das características cristalinas da argila, tais como a magnitude da carga negativa residual e a localização desta carga [1,23]. Visto que os processos de hidratação e intumescência são mais comuns nas argilas do tipo 2:1, será dada ênfase nessas argilas em detrimento às argilas do tipo 1:1.

Como foi mencionado no tópico acima, as argilas do tipo 2:1, em geral, possuem cátions atuando como contra-íons em argilas. Estes cátions estão localizados nas galerias, um espaço formado entre duas lamelas de argila cujas dimensões podem variar de acordo com a quantidade de água ou outras moléculas polares inseridas [20]. Cristalograficamente pode-se também definir a distância basal, d_{001} , como a menor unidade de repetição ao longo do eixo de simetria C^* (vetor normal, \bar{n} , ver figura 1.3) [2].

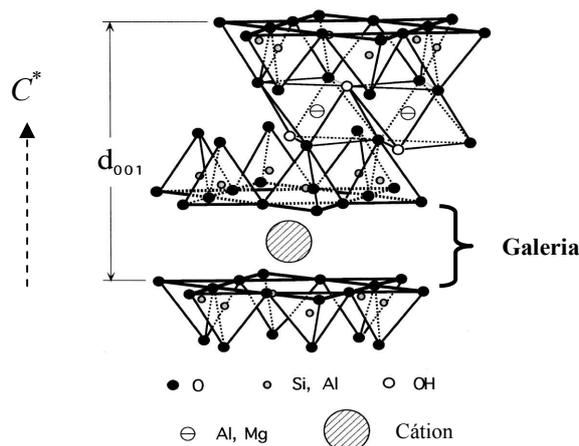


Figura 1.3. Estrutura típica de uma argila do tipo 2:1. A distância basal, d_{001} , é a menor unidade de repetição ao longo do eixo C^* . Figura extraída da referência [2].

A maneira na qual diferentes cátions podem influenciar no processo de hidratação pode ser mostrada nas seguintes observações: i) a quantidade de moléculas de água adsorvidas nas argilas depende de qual cátion está intercalado [24,25], ii) dependendo do cátion pode ocorrer o deslocamento da distância basal, ao longo do eixo C^* , com a entrada de moléculas de água [26,27], iii) a liberação de energia de hidratação global é dependente do tipo do cátion [18,28].

Visto que a interação cátion-argila é puramente eletrostática, é natural que a entrada de moléculas de água altere as interações diretas entre os cátions e a superfície siloxana. Na ausência de água, a interação cátion-argila é muito forte, entretanto, com o aumento de moléculas de água essa interação vai diminuindo, aumentando os graus de liberdade rotacionais e translacionais do cátion. Isto ocorre devido à tendência natural dos cátions formarem complexos de coordenação com as moléculas de água, como ocorre em soluções salinas [29]. Contudo, as comparações entre os dois sistemas, cátion-argila e cátion-solvente, devem ser feitas com muita cautela para evitar o risco de simplificações. A tabela 1.2 mostra, por exemplo, a diferença observada nas energias de hidratação calculadas para cátions em argilas e em soluções. Tais dados podem ser entendidos da seguinte maneira: enquanto o comportamento dos valores calculados decresce na direção $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$ tanto para a energia de hidratação calculada na argila quanto em solução, os valores em solução são sempre maiores. Isso significa que a tendência a hidratar segue a mesma direção que em soluções, ou seja, a hidratação aumenta com a razão carga/raio (Q/r), porém os cátions na argila não são

hidratados com tanta facilidade devido a pelo menos dois fatores: 1) menor quantidade de moléculas de água por cátion e 2) competição dos cátions hidratados pela superfície siloxana [18].

Cátions hidratados em argilas podem formar dois tipos de complexos: *inner-sphere* e *outer-sphere*. No primeiro, apenas uma das faces do cátion está hidratada e a outra face encontra-se coordenada com os grupos funcionais da superfície siloxana. No segundo caso, o cátion estará completamente solvatado, como ocorre em solução [1,2].

O segundo fenômeno de interesse fundamental na físico-química das argilas do tipo 2:1, é o processo de intumescência ou expansão. Este processo está relacionado com o processo anteriormente descrito, e refere-se à expansão ou contração das galerias onde estão localizados os cátions, devido à entrada ou saída de moléculas de água (Figura 1.4) [9].

Dois regimes de expansão das galerias são geralmente observados. O primeiro é o regime de curto alcance ou regime cristalino. Neste, a intumescência ocorre de maneira discreta em decorrência da formação de camadas de moléculas de água de hidratação, onde o número de camadas pode variar de zero (0) a quatro (4). O número de camadas de moléculas de água, por sua vez, depende de uma série de fatores tais como: a magnitude e a localização da carga negativa cristalina, da temperatura, da pressão aplicada e da umidade relativa. Além disso, o tamanho e a carga do cátion intercalador também influenciam na intumescência [9].

Tabela 1.2. Comparação entre os valores calculados para a energia de hidratação de cátions alcalinos em argilas e em solução (Mont = montmorilonita). Os dados mostrados nesta tabela foram extraídos da referência [18].

Cátion- Argila	Energia de hidratação para o cátion na argila (kJ mol^{-1})	Energia de hidratação para o cátion em solução (kJ mol^{-1})
Li-Mont	- 48	- 515
Na-Mont	- 38	- 404
K-Mont	- 12	- 322
Rb-Mont	- 10	- 297
Cs-Mont	13	- 263

Quanto ao mecanismo de intumescência das galerias, em geral aceita-se que a energia liberada pelo processo de hidratação do cátion intercalador é utilizado como força motora do processo. Segundo *Hensen e Smit*, no trabalho intitulado “Why Clays Swell?” (por que as argilas expandem?) [11], ao formar-se o complexo cátion-(H₂O)_x, onde *x* é o número de moléculas de água de hidratação, ocorre liberação de energia que é utilizada para provocar a expansão da galeria. Ao expandir outras moléculas de água são intercaladas formando-se uma *n*-camada (com *n* = 1... 4). É interessante notar que o valor de *x* para uma monocamada pode variar entre 2 – 4 moléculas de água, enquanto para uma bicamada este valor é reportado como sendo 6 – 8 moléculas de água, em ambos os casos dependendo de qual é o cátion intercalador [8,11,30].

Esse mecanismo é amplamente aceito. Ele sugere que o processo de expansão da galeria ocorre em duas etapas distintas, envolvendo inicialmente a formação do complexo de hidratação do cátion intercalador, seguida pelo preenchimento do espaço interlamelar remanescente pelas moléculas de água. O primeiro passo leva à expansão do espaço interlamelar, com algum incremento no número de moléculas de água, enquanto o segundo passo envolve um aumento no conteúdo de moléculas de água sem provocar intumescência [11,13]. Esse mecanismo é suportado por evidências experimentais obtidas através de medidas de difração de raios-X e análise gravimétrica em função da pressão de vapor, que mostram um aumento quase-contínuo da quantidade de moléculas de água, enquanto a expansão da distância basal ocorre de maneira discreta [9].

Contudo, esse mecanismo tem sido questionado uma vez que em argilas contendo Mg²⁺ como cátion intercalador ocorre uma correlação bastante satisfatória entre o conteúdo de moléculas de água intercaladas e o volume interlamelar disponível. Com base nesta observação, alguns autores sugeriram um mecanismo alternativo, no qual a hidratação do cátion intercalador e a expansão das galerias ocorreriam de uma maneira concertada, e seria, portanto, a hidratação das superfícies externas responsáveis pelas discrepâncias entre o espaço interlamelar medido por raios-X e as medidas gravimétricas da quantidade de água [9,31].

1.3 Considerações sobre o arranjo de moléculas de água intercaladas nas argilas

O esquema mostrado na figura 1.4 apresenta as moléculas de água orientadas, ou arrançadas, com ao menos uma das ligações O-H perpendicular a superfície siloxana. Este arranjo tem sido evidenciado em diversos estudos experimentais e computacionais de hidratos de argila [4,10,30,32].

Os métodos experimentais utilizados para inferir sobre o arranjo das moléculas de água são, em geral, a difração de raios-X e nêutrons, a espectroscopia na região do infravermelho (IV) e a espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN). Cada uma dessas técnicas possui a possibilidade de sondar a estrutura das moléculas de água em escalas de tempo diferentes. Numa escala de tempo que é longa relativa ao período vibração de uma ligação de hidrogênio em água líquida, cerca de 10^{-13} segundos (s), mas curta quando comparada com o tempo necessário para uma molécula de água difundir a uma distância igual ao seu próprio diâmetro, 10^{-11} s, a estrutura observada incluirá apenas os efeitos da média dos movimentos vibracionais [13].

A dinâmica de moléculas de água absorvidas em argilas do tipo 2:1 inferidas por experimentos de IV e espalhamento de nêutrons, principalmente, ocorrem numa escala de tempo durante o qual assume-se que o cátion intercalador encontra-se translacionalmente estacionário ($\ll 10^{-9}$ s). Esses cátions, então, podem atuar como “âncoras hidrofílicas” na superfície das galerias, sobretudo quando o conteúdo de moléculas de água é baixo, e portanto, acredita-se que os cátions possuam um importante papel na organização da estruturação de moléculas de água intercaladas. Experimentos feitos com amostras com menos de três camadas de água absorvidas mostram que o arranjo espacial das moléculas de água derivam principalmente da solvatação dos cátions intercaladores (figura 1.6) [13].

Estudos de RMN em soluções aquosas mostram que o tempo médio de residência de uma molécula de água na primeira esfera de solvatação ao redor de um cátion monovalente é cerca de 10^{-11} s, enquanto ao redor de um cátion bivalente este tempo é aumentado para 10^{-8} s [13,33]. Além disso, dados obtidos por RMN indicam que moléculas de água na primeira esfera de solvatação rotacionam ao redor de seu eixo de simetria C_2 com um tempo de correlação $\tau_2 \sim 10^{-11}$ s e que o complexo cátion-(H_2O)_x rotaciona com o tempo de correlação (τ_c) entre 10^{-11} a 10^{-10} s [24].

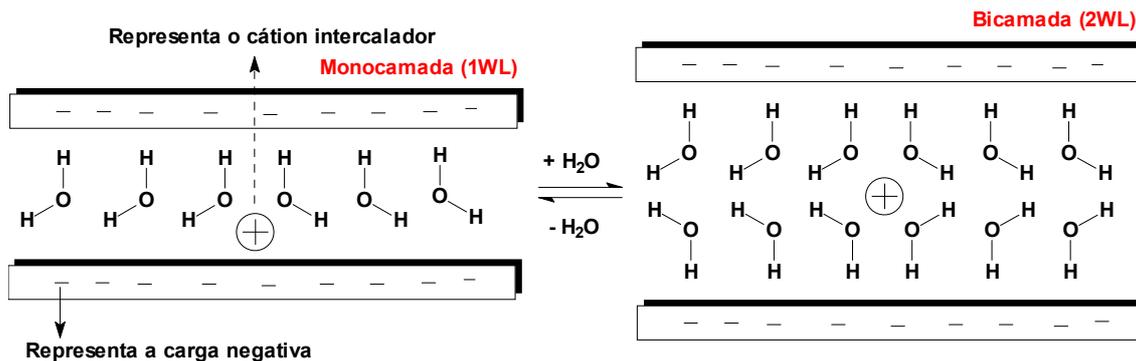


Figura 1.4. Esquema ilustrativo da expansão e contração da galeria ocupada pelo cátion intercalador e pelas moléculas de água. O acrônimo WL – do inglês water layer – aparece com o numeral correspondente ao número de camadas.

Esses movimentos também foram observados em smectitas com RMN, mas são, pelo menos, uma ordem de magnitude maiores. Essa diferença significa que as moléculas de água absorvidas pelas galerias possuem restrição quanto ao movimento rotacional [13].

Dados de relaxação dielétrica também sugerem uma restrição do movimento rotacional de moléculas de água absorvidas em argilas, com maior efeito para baixos conteúdos de água. A hipótese neste caso implica a presença do forte campo elétrico do cátion que mantém “ancorada” as moléculas complexadas. Ao aumentar a quantidade de moléculas de água, o tempo para reorientação das moléculas decresce rapidamente, sugerindo uma diminuição da influência do campo catiônico [13].

Embora exista uma grande influência dos cátions intercaladores na configuração da estrutura das moléculas de água nas galerias, não se pode negligenciar o papel desempenhado pela superfície siloxana. Dados de IV e RMN indicam claramente que moléculas de água nas galerias mantêm uma orientação preferencial relativa à superfície siloxana [4,13,32]. A natureza da interação entre a superfície e as moléculas de água depende da localização e da carga negativa produzida pela substituição isomórfica. Neste sentido, caso a carga tenha origem nos sítios octaédricos, esta tende a ficar deslocalizada ao redor dos oxigênios da superfície siloxana e as moléculas de água poderão formar ligações de hidrogênio com esta distribuição de carga. Por outro lado, se o déficit ocorrer na camada tetraédrica, o excesso de carga tende a se localizar num único átomo de oxigênio, e uma ligação de hidrogênio mais forte é possível (Figura 1.5) [13].

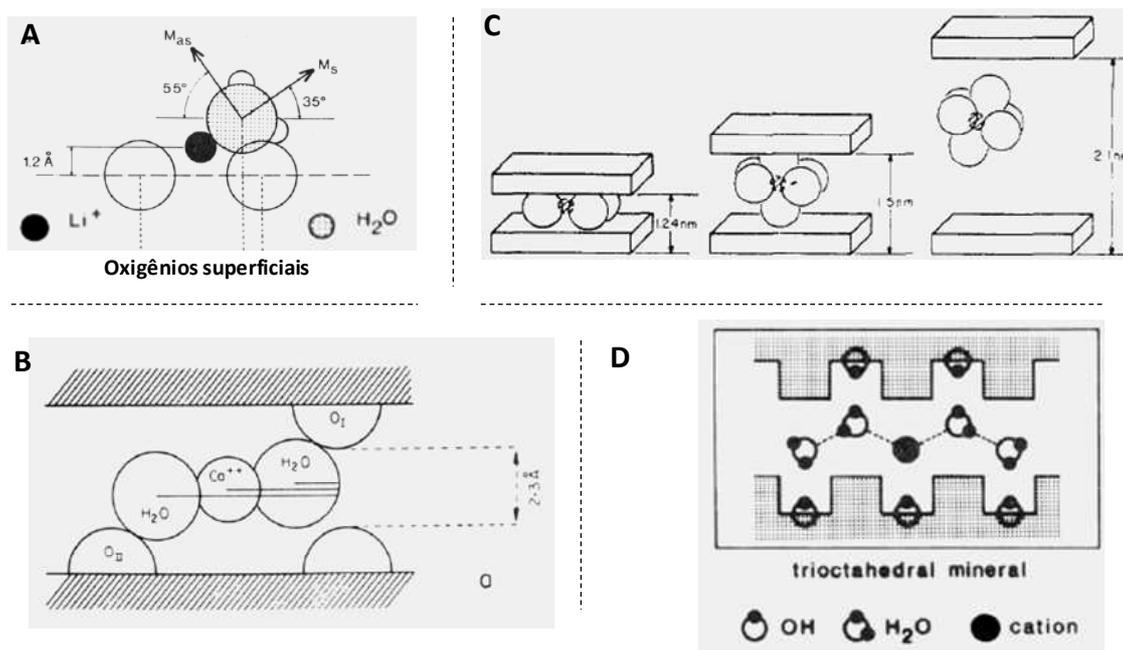


Figura 1.5. Figuras extraídas de trabalhos experimentais que mostram que o arranjo das moléculas de água tem origem na formação do complexo de hidratação catiônico. A) Arranjo espacial de moléculas de água coordenadas ao cátion Li^+ em hectorita determinado por IV. B) Arranjo espacial de moléculas de água de solvatação em Ca^{2+} -saponita obtido por difração de raios-X e espectroscopia de IV. C) Arranjo espacial de moléculas de água de solvatação em cátion bivalente em montmorilonita obtido por espectroscopia de ressonância do elétron (ESR). D) Arranjo espacial de moléculas de água absorvidas pelas galerias em smectitas. Todas as figuras foram extraídas da referência [13].

Logo, a estruturação de moléculas de água nas galerias de argilas do tipo 2:1 pode ser atribuída aos efeitos superpostos dos campos elétricos oriundos da superfície siloxana e dos cátions intercaladores, notadamente, quando a quantidade de moléculas de água é pequena.

Neste ponto, pode-se comentar sobre os objetivos deste trabalho. Pretendemos rever alguns pontos já estudados em argilas do tipo 2:1. Especificamente, fornecer mais informações sobre o arranjo de moléculas de água intercalada nas galerias e a dinâmica dos cátions intercaladores. Para executar este trabalho, foram feitos experimentos com uma argila sintética chamada fluorhectorita (Fht), que nada mais é que uma hectorita modificada. A fórmula química da célula unitária cristalina da hectorita natural é $\text{C}_x[\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x](\text{OH})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}$. Ao obter a fluorhectorita sintética a única diferença esta na

substituição das quatro hidroxilas (OH)₄ por quatro átomos de flúor (F₄), mantendo todos os outros átomos como na hectorita. Como cátions intercaladores, foram utilizados o cátion Na⁺ (sódio) e o cátion Li⁺ (lítio).

A importância da argila sintética neste estudo reside na pureza do material, que possibilita uma análise mais confiável, e na ausência de átomos de hidrogênio na estrutura. Esse último ponto se torna importante devido ao método experimental empregado, que se baseia na obtenção de espectros de RMN de ¹H de amostras hidratadas de fluorhectorita. Visto que na estrutura da Fht não existe átomo de hidrogênio, o espectro obtido por RMN pode ser atribuído exclusivamente as moléculas de água absorvidas pela argila.

Além disso, foi estudado um tópico que tem gerado uma grande controvérsia ao longo dos anos: a ocorrência de troca química de cátions H⁺ entre moléculas de água intercaladas nas galerias das argilas e sua atribuição no espectro de RMN. Muitos autores não mencionam a existência de troca química na análise de seus resultados. Neste trabalho, são lançadas novas evidências de que tal processo ocorre e não pode ser negligenciado. Além disso, é mostrado que desprezar a troca química de cátions H⁺ pode levar a conclusões errôneas, sobretudo, na análise de dados de condutividade elétrica medido em argilas em função da umidade relativa.

Por fim, a dinâmica dos contra-íons de Li⁺ é analisada no contexto da hidratação da Li-fluorhectorita através de espectros de RMN de ⁷Li. Os dados obtidos são então comparados com resultados de difração de raios-X, e observa-se uma correlação muito boa entre os dois resultados obtidos por métodos diferentes, o qual permite esclarecer alguns pontos sobre o mecanismo de hidratação e os estágios de hidratação, com relação à expansão da distância basal.

Parte 2 – Ressonância Magnética Nuclear em Sólidos

- i. Considerações gerais e introdução**
- ii. Interação Dipolar**
- iii. Interação Quadripolar**

2. Ressonância magnética nuclear em sólidos

2.1 Considerações gerais

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de caracterização muito valiosa no estudo de materiais no estado líquido e também no estado sólido. Na área de sólidos, podem-se inferir sobre arranjos atômicos e moleculares, e a distribuição de carga elétrica no material. Também podem ser estudados processos dinâmicos, tais como difusão e alterações de fase cristalina, entre outros. É possível também observar alterações espectrais provenientes de defeitos da rede cristalina, tensões e desvios estequiométricos.

Neste trabalho a RMN foi utilizada como principal ferramenta na obtenção dos dados sobre a hidratação da fluorhectorita. Basicamente os experimentos consistiam na obtenção de espectros de ^1H (hidrogênio) e de ^7Li (lítio), em amostras sólidas de Li- ou Na-fluorhectorita, e análise do formato linha visando a obtenção dos parâmetros espectrais. Em seguida, os resultados foram analisados de acordo com modelos físicos compatíveis com os parâmetros espectrais observados, e comparados com outras interpretações semelhantes e também com alguns modelos obtidos por meio de simulação computacional.

Nesta seção serão mostradas as bases teóricas das duas principais interações que aparecem em espectros de RMN no estado sólido: *a interação dipolar* e *a interação quadrupolar*. A finalidade desta seção é fornecer uma introdução teórica para ajudar na compressão dos resultados que serão mostrados nos próximos capítulos. Antes disso, porém, será feita uma breve introdução sobre os fundamentos básicos da ressonância magnética nuclear com o objetivo de definir alguns conceitos que serão utilizados nas próximas seções.

2.2 Introdução

Considere um núcleo atômico com uma distribuição de cargas elétricas não esférica (figura 2.1). Este núcleo pode interagir com um campo magnético através de seu momento de dipolo magnético nuclear (μ), que por sua vez está relacionado com o momento angular de spin nuclear (I), e com um campo elétrico através de seu momento

de quadrupolo nuclear (Q), (se o mesmo possuir). Nesta seção deseja-se mostrar as origens de tais interações.

O Hamiltoniano que descreve as interações nucleares com os campos elétricos e magnéticos é chamado de Hamiltoniano de spin nuclear (\hat{H}_{Spin}). Este Hamiltoniano contém termos os quais dependem da orientação de polarização do spin em relação aos campos elétricos e magnéticos, e atua sobre as funções que descrevem o estado de energia dos spins nucleares ($|\psi_{\text{spin}}\rangle$) [34].

Pode-se então separar o Hamiltoniano de spin nuclear em duas partes. Um termo que descreve a interação com campos elétricos (\hat{H}_{Elet}), e outro que descreve a interação com campos magnéticos (\hat{H}_{Magn}). Logo:

$$\hat{H}_{\text{Spin}} = \hat{H}_{\text{Elet}} + \hat{H}_{\text{Magn}}. \quad (1)$$

Esta separação é útil visto que se pode tratar as duas interações de maneira separada. O Hamiltoniano elétrico, como foi dito anteriormente, descreve a interação com um campo elétrico vizinho. Portanto, este termo depende da distribuição de carga elétrica no núcleo, o qual será representado pela notação $\Phi(\vec{x})$, em que \vec{x} especifica a localização da carga.

Para entender o fenômeno da interação elétrica, deve-se antes notar que muitos núcleos atômicos não possuem uma distribuição esférica uniforme de cargas elétricas (ver Figura 2.1) [34].

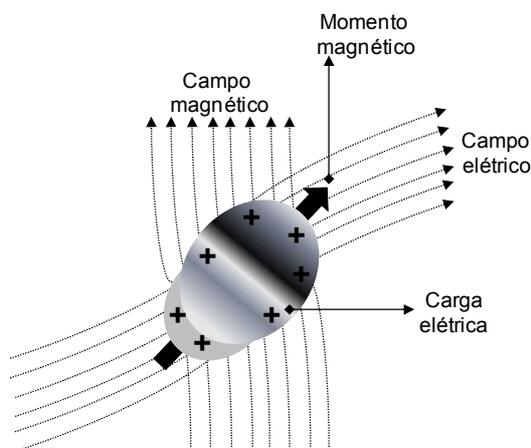


Figura 2.1. Ilustração da interação do núcleo com campos elétricos e magnéticos.

Vamos supor agora que um núcleo, com distribuição de cargas igual a $\Phi(\vec{x})$ esta imerso em um ambiente elétrico, no qual o potencial elétrico é representado por $V(\vec{x})$. Em moléculas reais, o centro do núcleo adota uma posição estável no mínimo do potencial elétrico. Entretanto, o potencial elétrico pode variar de um lado do núcleo ao outro, o que influencia na sua rotação [34].

O potencial elétrico pode ser representado como uma superposição de termos, tais que [35,36]:

$$V(\vec{x}) = V^{(0)}(\vec{x}) + V^{(1)}(\vec{x}) + V^{(2)}(\vec{x}) + \dots + V^{(n)}(\vec{x}), \quad (2)$$

em que $V^{(0)}(\vec{x})$ é o potencial no centro do núcleo, $V^{(1)}(\vec{x})$ é o termo proporcional ao gradiente do potencial no centro do núcleo, $V^{(2)}(\vec{x})$ é o termo proporcional ao gradiente do gradiente do potencial, e assim por diante. O segundo é proporcional a diferença no potencial elétrico de um lado a outro do núcleo (campo elétrico), e o terceiro esta relacionado a quão inclinado é a taxa de variação do potencial de um lado ao outro do núcleo atômico (gradiente de campo elétrico) [34,35]. A energia de interação elétrica do núcleo com o potencial elétrico pode então ser escrita como:

$$E_{\text{Elet}} = E_{\text{Elet}}^{(0)} + E_{\text{Elet}}^{(1)} + E_{\text{Elet}}^{(2)} + \dots + E_{\text{Elet}}^{(n)}, \quad (3)$$

em que cada termo representa uma integral do tipo:

$$E^{(n)} = \int \Phi(\vec{x}) V^{(n)}(\vec{x}) d^3 \vec{x}, \quad (4)$$

em que $n = 0, 1, 2, \dots, n$ [35].

O primeiro termo $E_{\text{Elet}}^{(0)}$ representa as forças eletrostáticas entre o núcleo e os elétrons e não tem importância *direta* para a RMN. O segundo termo, $E_{\text{Elet}}^{(1)}$, representa a interação de um momento de dipolo elétrico nuclear com o campo elétrico. Entretanto, demonstrou-se experimentalmente que núcleos não possuem momento de dipolo elétrico e, portanto a contribuição de $E_{\text{Elet}}^{(1)}$ pode ser desprezada. Analogamente, todos os demais termos com n igual a número ímpar podem ser desprezados. Uma explicação para esta aproximação será dada mais adiante. O terceiro termo, por sua vez representa a interação de um momento de quadrupolo elétrico nuclear com um gradiente de campo elétrico [34].

Na prática as Eqs.(3) e (4) não são avaliadas para todos os valores de n possíveis. Apenas aqueles valores de $n \leq 2I$, onde I é o número quântico de spin nuclear, precisam ser considerados [37]. Logo, isso significa que o somatório da Eq.(3) é interrompido em n igual a $2I$. Esse resultado é derivado a partir da relação entre o momento angular de spin nuclear e o caráter tensorial da distribuição de cargas elétricas nucleares, através do teorema de Wigner-Eckart [38]. Em suma, este teorema postula que o valor esperado da densidade de carga nuclear será diferente de zero apenas quando $n \leq 2I$ [37]. Lembrando que na energia de interação, Eq.(4), apenas os termos com n par são diferentes de zero.

Para spins $\frac{1}{2}$, por exemplo, todos os termos da Eq.(3), com exceção de $E^{(0)}$, se anulam. Logo, isso significa que para spins $\frac{1}{2}$ não existem termos de energia elétrica os quais dependem da orientação do núcleo. Logo, núcleos com spins $\frac{1}{2}$ podem ser aproximados como cargas pontuais, qualquer que seja o ambiente elétrico, a energia elétrica é totalmente independente da orientação do núcleo no espaço. Portanto, para spins $\frac{1}{2}$:

$$\hat{H}_{\text{Elet}} = 0. \quad (5)$$

Para spins maiores que $\frac{1}{2}$, a distribuição de cargas elétricas não é simetricamente esférica. A energia elétrica do núcleo depende de sua orientação no espaço. O termo mais importante da Eq.(3) é portanto $E_{\text{Elet}}^{(2)}$, o qual foi definido anteriormente. Logo, para spins $I > \frac{1}{2}$ o Hamiltoniano elétrico pode ser aproximado como sendo o Hamiltoniano quadrupolar:

$$\hat{H}_{\text{Elet}} = \hat{H}_{\text{Q}}. \quad (6)$$

Em suma, a contribuição elétrica para o Hamiltoniano de spin nuclear, \hat{H}_{Spin} , dependerá do spin nuclear. Para spins $\frac{1}{2}$ ele pode ser completamente descartado, enquanto que para spins $> \frac{1}{2}$, em geral pode-se aproximar como sendo o Hamiltoniano quadrupolar [34,37,39].

Em seguida, vamos considerar a interação representada pelo Hamiltoniano magnético. Considere que um campo magnético no local do núcleo possa ser representado por um vetor \vec{B}_0 :

$$\vec{B}_0 = B_x \vec{i} + B_y \vec{j} + B_z \vec{k}, \quad (7)$$

em que \vec{i} , \vec{j} e \vec{k} são os vetores unitários ao longo de três direções ortogonais no espaço.

O operador momento magnético nuclear é dado por:

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{\mathbf{I}}, \quad (8)$$

em que γ é constante giromagnética nuclear própria de cada núcleo atômico [34]. A Eq.(8) na sua forma explícita é:

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar (\hat{I}_x \vec{i} + \hat{I}_y \vec{j} + \hat{I}_z \vec{k}). \quad (9)$$

O Hamiltoniano magnético é então dado por:

$$\hat{H}_{\text{Magn}} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_0. \quad (10)$$

A energia magnética é mínima quando o momento magnético está paralelo a direção do campo magnético, e é máxima quando o momento magnético está alinhado na direção oposta [34]. Expandindo a Eq.(10) obtêm-se:

$$\hat{H}_{\text{Magn}} = -\gamma \hbar (B_x \hat{I}_x + B_y \hat{I}_y + B_z \hat{I}_z). \quad (11)$$

Os campos elétricos e magnéticos atuando no spin nuclear podem ter origem externa (um campo magnético aplicado, por exemplo) ou interna (gerado pelos próprios átomos ou moléculas). Em geral, as interações externas são puramente magnéticas e isto é dado pela aplicação de um campo magnético externo para manipular os spins nucleares. Ainda, para spins $\frac{1}{2}$, as interações internas são puramente magnéticas, enquanto que para spins maiores de $\frac{1}{2}$ interações de quadrupolo elétrico também são consideradas, como foi mencionado anteriormente [34]. Uma característica da RMN é que na maior parte das vezes as interações externas são muito maiores que as internas. Isso gera uma situação interessante, do ponto de vista de tratamento dos dados, visto que as interações internas podem ser tratadas como perturbações.

O espectrômetro de RMN frequentemente fornece dois tipos de campos magnéticos externos. Um campo estático muito intenso, e um campo de muito menor intensidade e oscilante num plano perpendicular ao campo estático. O campo estático,

longitudinal será chamado de \vec{B}_0 , e o campo transverso, de radiofrequência, será chamado de \vec{B}_{RF} . Em geral assume-se que o campo estático está na direção do eixo z , enquanto o campo oscilante na direção do eixo x . Esse é chamado de *sistema de referencial do laboratório* [34].

A parte externa do Hamiltoniano é então escrita como:

$$\hat{H}_{Ext}(t) = \hat{H}_{Est} + \hat{H}_{RF}(t). \quad (12)$$

O campo magnético estático, escrito no referencial do laboratório é:

$$\vec{B}_0 = B_0 \vec{k}. \quad (13)$$

O Hamiltoniano de spin para a interação do spin com o campo estático é chamado de interação Zeeman:

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z, \quad (14)$$

em que $\gamma B_0 = \omega_0$ é a frequência de Larmor do spin I [34].

O campo magnético transverso é gerado ao longo do eixo x no referencial do laboratório por um pulso de rádio-frequência. Durante a aplicação do pulso o campo transverso oscila com frequência ω_{rf} . Entre os pulsos o campo de RF é zero. Se o pulso é perfeitamente retangular ele tem a forma:

$$\vec{B}_{RF}(t) = \begin{cases} B_{RF} \cos(\omega_{rf}t + \phi) \vec{i}, & \text{durante o pulso de RF,} \\ 0 & \text{, de outra maneira.} \end{cases} \quad (15)$$

O campo de RF pode ser decomposto em duas componentes que rotacionam no plano xy em sentidos opostos, uma rotacionando no sentido horário e outra no sentido anti-horário. A componente que rotaciona no sentido horário será denominada de *componente em ressonância do campo de RF* (a notação utilizada será: \vec{B}_R^{RF}). A componente que rotaciona no sentido oposto é chamada de *componente fora da ressonância do campo de RF* (\vec{B}_{NR}^{RF}) [34,38]:

$$\vec{B}_R^{RF}(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} B_{RF} [\cos(\omega_{rf}t + \phi) \vec{i} + \text{sen}(\omega_{rf}t + \phi) \vec{j}], & \text{durante o pulso de RF,} \\ 0 & \text{, de outra maneira.} \end{cases} \quad (16)$$

$$\vec{B}_{NR}^{RF}(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} B_{RF} [\cos(\omega_{rf}t + \phi)\vec{i} - \sin(\omega_{rf}t + \phi)\vec{j}] & \text{durante o pulso de RF,} \\ 0 & \text{, de outra maneira.} \end{cases} \quad (17)$$

Note que \vec{B}_R^{RF} e \vec{B}_{NR}^{RF} diferem simplesmente pela substituição de ω_{rf} por $-\omega_{rf}$ [38].

Uma vez que a componente fora da ressonância não provoca influencia no movimento dos spins, o Hamiltoniano de RF pode ser aproximado como:

$$\hat{H}_{RF}(t) \cong \begin{cases} -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_{RF} [\cos(\omega_{rf}t + \phi)\hat{I}_x + \sin(\omega_{rf}t + \phi)\hat{I}_y] & \text{durante o pulso de RF,} \\ 0 & \text{, de outra maneira.} \end{cases} \quad (18)$$

O Hamiltoniano de spin interno compreende diversos tipos de interações com origem nos campos elétricos e magnéticos oriundos da própria amostra [34]. Esses são:

1. O Hamiltoniano de Deslocamento Químico, \hat{H}_{CS} (*chemical shift*): Este Hamiltoniano compreende as interações magnéticas indiretas, no qual o campo magnético externo interage com o spin nuclear através dos elétrons;
2. O Hamiltoniano Quadrupolar, \hat{H}_Q : Como foi definido anteriormente, este termo se aplica aos spins $> 1/2$, e representa a interação do spin nuclear com campos elétricos através de seu momento de quadrupolo elétrico;
3. O Hamiltoniano Dipolar, \hat{H}_D : Este termo representa a interação direta mutua entre os momentos magnéticos de spins diferentes;
4. O Hamiltoniano de Acoplamento Escalar, \hat{H}_J (*j-coupling*): Este termo representa as interações indiretas entre spins nucleares diferentes através dos elétrons;
5. O Hamiltoniano de Rotação do Spin, \hat{H}_{RS} (*spin rotation*): Este termo representa a interação dos spins nucleares com campos magnéticos gerados pelo movimento rotacional das moléculas.

O Hamiltoniano total de spin nuclear será então:

$$\hat{H}_{Spin} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_Q + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_{RS}. \quad (19)$$

A figura 2.2 ilustra as interações internas.

Nem todas as interações internas acima são observadas em espectros de RMN. A contribuição de cada uma para a energia do Hamiltoniano de spin total depende em

larga escala do estado físico do material. Em sólidos e para spins $\frac{1}{2}$ frequentemente é necessário considerar apenas a interação dipolar e a interação de deslocamento químico, sendo a primeira mais importante do ponto de vista da magnitude da interação. Por outro lado, ainda em sólidos, para spins $> \frac{1}{2}$ a interação quadrupolar frequentemente contribui em maior peso para o Hamiltoniano de spin, e frequentemente é tratada de maneira isolada [34].

Nas seções subseqüentes serão detalhas apenas as interações dipolares e quadrupolares em virtude destas interações serem dominantes nos espectros observados de ^1H e ^7Li obtidos a partir da amostra de fluorhectorita hidratada. As demais interações podem ser consultadas em outras referências [34,37,38,40,41].

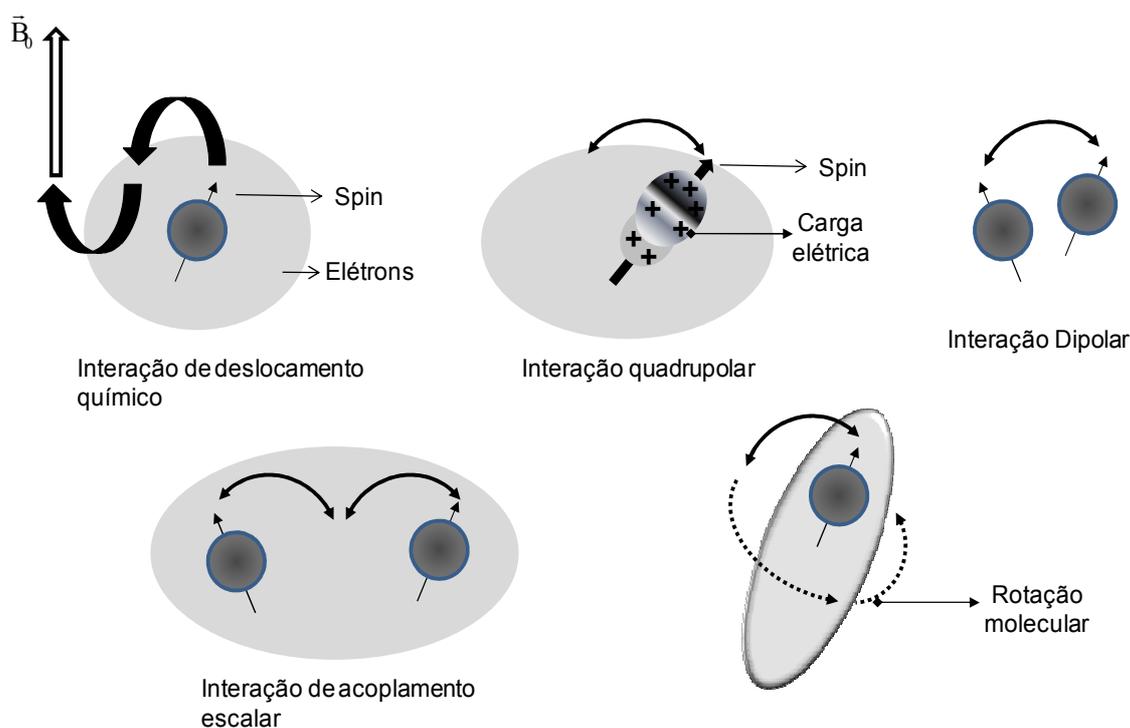


Figura 2.2. Ilustração das interações internas dos spins nucleares. (Parte superior) 1º Interação de deslocamento químico; 2º Interação quadrupolar; 3º Interação dipolar; 4º Interação de acoplamento escalar e 5º Interação de rotação do spin. A figura foi composta a partir de ilustrações contidas na referência [34].

2.3 Interação dipolar

A energia de interação clássica, E , entre dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados a uma distância \vec{r} pode ser escrita como:

$$E_{12} = \frac{1}{|\vec{r}|^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{n})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{n})], \quad (20)$$

em que \vec{n} é o vetor unitário na direção de \vec{r} [35,37].

Pode-se descrever em termos menos exatos o significado da interação dipolar. A interação de dois dipolos magnéticos idênticos, na presença de um campo magnético externo intenso, pode ser descrita classicamente como se segue. O primeiro dipolo, $\vec{\mu}_1$, precessiona ao redor do campo magnético, \vec{B}_0 , com uma frequência de Larmor, tendo assim uma componente estática e uma componente que rotaciona no plano perpendicular ao campo magnético. A componente estática de $\vec{\mu}_1$ produz no local do segundo dipolo, $\vec{\mu}_2$, um pequeno campo estático de orientação relativa à \vec{B}_0 que depende das posições dos spins interagindo. Para campos magnéticos intensos, apenas as componentes paralelas ou anti-paralelas a \vec{B}_0 alteram significativamente o campo estático local resultante no local de $\vec{\mu}_2$ (Figura 2.3) [37].

Um cálculo simples pode ser feito para avaliar o efeito da interação dipolar. Sendo B_{Loc} o campo magnético local ($\vec{B}_{\text{Loc}} = B_{\text{Loc}} \vec{k}$) a uma distância \vec{r} de um momento magnético $\vec{\mu}$, então $B_{\text{Loc}} = \mu/|\vec{r}|^3$. Utilizando $|\vec{r}| = 2 \text{ \AA}$ e $\mu = 10^{-23} \text{ erg G}^{-1}$, obtém-se $B_{\text{Loc}} \approx 1 \text{ G}$ [38].

A Eq.(20) pode ser escrita utilizando o formalismo da mecânica quântica. Para isto o momento magnético deve ser substituído pelo operador momento magnético:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_1 &= \gamma_1 \hbar \hat{\mathbf{I}}_1 \\ \hat{\mu}_2 &= \gamma_2 \hbar \hat{\mathbf{I}}_2 \end{aligned}, \quad (21)$$

em que γ é a constante giromagnética do núcleo, \hbar é a constante de Planck e $\hat{\mathbf{I}}$ é o operador momento angular [38].

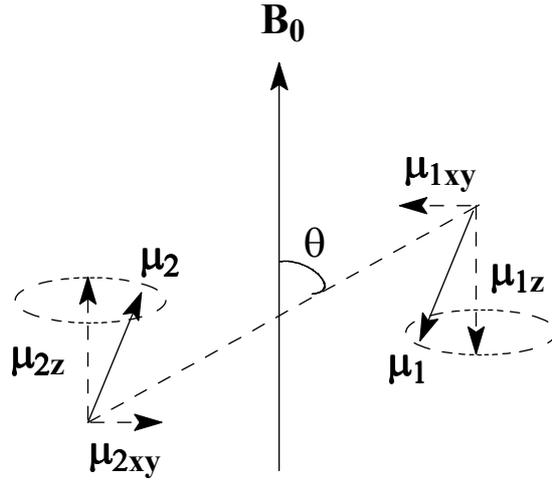


Figura 2.3. Ilustração da interação dipolar entre dois momentos magnéticos nucleares $\bar{\mu}_1$ e $\bar{\mu}_2$.

Substituindo (21) em (20), obtém-se:

$$\hat{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{|\bar{r}|^3} \left[\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 - 3(\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \bar{\mathbf{n}})(\hat{\mathbf{I}}_2 \cdot \bar{\mathbf{n}}) \right], \quad (22)$$

em que \hat{H}_D é o Hamiltoniano dipolar.

Outra forma de representar o Hamiltoniano é expandir o produto interno e colocá-lo na forma matricial [41]. Logo, em coordenadas cartesianas:

$$\hat{H}_D = \mathbf{R} \left\{ \begin{array}{ccc} \hat{\mathbf{I}}_{1x} & \hat{\mathbf{I}}_{1y} & \hat{\mathbf{I}}_{1z} \\ \left[\begin{array}{ccc} (|\bar{r}|^2 - 3x^2)/|\bar{r}|^2 & -3xy/|\bar{r}|^2 & -3xz/|\bar{r}|^2 \\ -3xy/|\bar{r}|^2 & (|\bar{r}|^2 - 3y^2)/|\bar{r}|^2 & -3yz/|\bar{r}|^2 \\ -3xz/|\bar{r}|^2 & -3yz/|\bar{r}|^2 & (|\bar{r}|^2 - 3z^2)/|\bar{r}|^2 \end{array} \right] \end{array} \right\} \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{I}}_{2x} \\ \hat{\mathbf{I}}_{2y} \\ \hat{\mathbf{I}}_{2z} \end{bmatrix}, \quad (23)$$

onde $\mathbf{R} = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 |\bar{r}|^{-3}$ é definido como a constante de acoplamento dipolar e x , y e z são as componentes do vetor \bar{r} . A Eq.(23) pode ser abreviada como:

$$\hat{H}_D = \mathbf{R}(\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{I}}_2), \quad (24)$$

em que \mathbf{D} é o tensor dipolar.

É fácil verificar que o tensor dipolar será diagonal se o vetor internuclear, \bar{r} , estiver ao longo do eixo z . Neste caso, será chamado de tensor dipolar no sistema de eixos principais, \mathbf{D}_{PAS} (PAS – principal axis system). Então:

$$\mathbf{D}_{PAS} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}. \quad (25)$$

Por conveniência pode-se expandir o produto interno da Eq.(22) utilizando coordenadas esféricas (Figura 2.4). Isto é feito ajustando $x = |\vec{n}|\text{sen}(\theta)\cos(\phi)$, $y = |\vec{n}|\text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi)$ e $z = |\vec{n}|\cos(\theta)$ e expressando \hat{I}_x e \hat{I}_y em termos dos operadores de deslocamento, \hat{I}_+ , e, \hat{I}_- (também chamados de operadores de “*flip-flop*” [42]):

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \Rightarrow \hat{I}_x = \hat{I}_+ - i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \Rightarrow -i\hat{I}_y = \hat{I}_- - \hat{I}_x \Rightarrow \hat{I}_y = \frac{\hat{I}_x - \hat{I}_-}{i}. \end{aligned} \quad (26)$$

Em coordenadas esféricas e em termos dos operadores \hat{I}^+ e \hat{I}^- o Hamiltoniano dipolar, Eq.(22), tem a forma (Apêndice A) [37,38,41]:

$$\hat{H}_D = R(A + B + C + D + E + F), \quad (27)$$

em que:

$$A = -\hat{I}_{1Z}\hat{I}_{2Z}(3\cos^2\theta - 1), \quad (28)$$

$$B = \frac{1}{4}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})(3\cos^2\theta - 1), \quad (29)$$

$$C = \frac{3}{4}(\hat{I}_{1Z}\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1+}\hat{I}_{2Z})\text{sen}(\theta)\cos(\theta)\exp(-i\phi), \quad (30)$$

$$D = \frac{3}{4}(\hat{I}_{1Z}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2Z})\text{sen}(\theta)\cos(\theta)\exp(i\phi), \quad (31)$$

$$E = \frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+}\text{sen}^2(\theta)\exp(-2i\phi), \quad (32)$$

$$F = \frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}\text{sen}^2(\theta)\exp(2i\phi), \quad (33)$$

Cada termo de A a F contém um fator geométrico e um fator de spin, cujos os efeitos podem ser apreciados separadamente. Como foi mencionado anteriormente, a interação dipolar corresponde à interação de um momento magnético, $\vec{\mu}$, com um campo estático local de aproximadamente 1 G. Por outro lado, a interação Zeeman, na aproximação de campos intensos ($|\vec{B}_0| \geq 10^4$ G), a interação do spin nuclear ocorre com

um campo de pelo menos 10^4 vezes maior. Logo, pode-se tratar a interação dipolar como uma pequena perturbação do Hamiltoniano Zeeman [38].

Para ver o significado dos vários termos da Eq.(27) pode-se assumir a condição mais simples possível: dois spins idênticos com $I = 1/2$. Neste caso, a energia Zeeman e as funções de onda podem ser dadas em termos dos números quânticos individuais m_1 e m_2 , os quais são autovalores dos operadores \hat{I}_{1z} e \hat{I}_{2z} , respectivamente. Então, a energia Zeeman é:

$$E_Z = -\gamma\hbar B_0 m_1 - \gamma\hbar B_0 m_2 \quad (34)$$

A figura 2.5 esquematiza os níveis de energia apropriados e suas conexões com os termos da Eq.(27). Os números quânticos $m_1 = 1/2$ e $m_2 = -1/2$, estão representados pela notação $(+ -)$. Logo, os estados $|+ -\rangle$ e $| - +\rangle$ são degenerados e ambos têm energia, E_Z , igual a zero. Os estados $|++\rangle$ e $|--\rangle$ são, respectivamente, $-\hbar\omega_0$ e $+\hbar\omega_0$, onde $\omega_0 = \gamma B_0$.

A contribuição dipolar provoca a mistura desses estados de energia. O termo A que é proporcional a $\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$ mistura os estados $|m_1 m_2\rangle \leftrightarrow \langle m_1 m_2|$. O termo B, por outro lado, é proporcional a $\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}$ e mistura os estados $|m_1 m_2\rangle \leftrightarrow \langle m_1 + 1, m_2 - 1|$ (ou $\langle m_1 - 1, m_2 + 1|$) [37,38]. Costuma-se dizer que o termo B alterna simultaneamente um spin para cima e outro para baixo (usualmente chamado de flip-flop). Os estados conectados por A e B estão representados na figura 2.5 (esquerda).

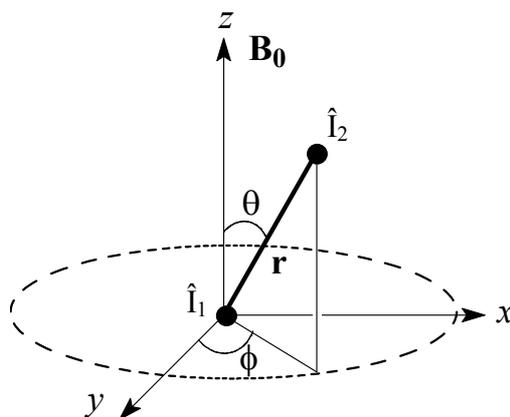


Figura 2.4. Sistema de coordenadas utilizado para descrever o acoplamento de dois spins, \hat{I}_1 e \hat{I}_2 , separados por uma distância r . A direção do campo magnético aplicado é a mesma de z .

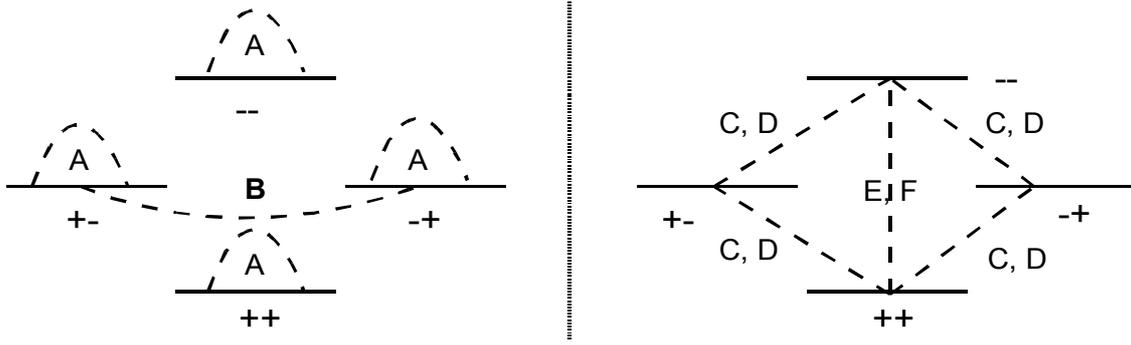


Figura 2.5. Esquema de energia dos estados de spin conectados pelos termos de A a F do Hamiltoniano dipolar.

Os termos C e D alternam apenas um spin de cada vez, misturando os estados que diferem em energia por $\hbar\omega_0$. Por fim, existe os termos E e F o quais alternam os spins simultaneamente para cima ou para baixo, misturando os estados separados por $2\hbar\omega_0$.

A tabela 2.1 mostra que os estados conectados pelo termo A são todos diagonais, e são chamado de estados de ordem zero. Os termos B, C, D, E e F são todos fora da diagonal e produzem pequena mistura dos estados de ordem zero. Uma forma de estimar a “quantidade” de mistura dos estados é utilizando a teoria da perturbação em primeira ordem [43].

Uma expressão bastante conhecida para a correção das funções de estado é:

$$u_n = u_n^0 + \sum_{n \neq l} \frac{\langle n | \hat{H}_{pert} | l \rangle}{E_n^0 - E_l^0} u_l^0, \quad (35)$$

resultante da teoria da perturbação independente do tempo [38]. Nesta equação u_n é a função de onda corrigida pelo efeito da perturbação, $\langle n | \hat{H}_{pert} | l \rangle$ são os elementos de matriz computados entre os auto-estados não-perturbados, e E_k (com $k = n$ ou l) são os autovalores de \hat{H}_{Zeeman} .

Através da Eq.(35) pode-se ver que o estado $|++\rangle$ terá uma pequena mistura dos estados $|--\rangle$, $|+-\rangle$ e $| -+\rangle$. A magnitude da mistura dos estados dependerá de $\langle n | \hat{H}_{pert} | l \rangle$ e do valor de $E_n^0 - E_l^0$. O primeiro será da ordem de $\gamma^2 \hbar^2 / |\vec{r}|^3$ multiplicado pelo elemento de matriz do spin. Visto que o elemento de matriz é sempre da ordem de

aproximadamente 10^0 , e uma vez que $B_{Loc} = \mu/|\vec{r}|^3 = \gamma\hbar/|\vec{r}|^3$, pode-se dizer que $\langle n|\hat{H}_{pert}|l\rangle \approx \gamma\hbar B_{Loc}$. Por outro lado, $E_n^0 - E_l^0 = \hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0$, de modo que:

$$\frac{\langle n|\hat{H}_{pert}|l\rangle}{E_n^0 - E_l^0} \approx \frac{B_{Loc}}{B_0} \approx 10^{-4}, \quad (36)$$

correspondendo a uma mistura dos estados muito pequena [38].

O efeito mais importante do resultado da Eq.(36), do ponto de vista da aplicação da RMN no estudo de materiais, é que essa mistura de estados permite que o campo de radio frequência (RF) induza transições que de outra maneira não seriam permitidas. Assim, a transição de $|++\rangle \rightarrow |--\rangle$, que seria proibida pela regra de seleção se estes fossem estados exatos, pode agora ocorrer devido à pequena mistura dos estados $|+-\rangle$ e $|-+\rangle$ [38].

A Eq.(27) pode ser ainda simplificada quando é considerada na presença de campos magnéticos intensos. O método aproximado que é utilizado para simplificar o Hamiltoniano dipolar é também resultante da teoria da perturbação independente do tempo e se chama *aproximação secular* [34]. Esta aproximação assume que a dinâmica dos spins é relevantemente dominada pelas interações fortes, o qual tende a mascarar alguns componentes de baixa magnitude presentes no Hamiltoniano.

No Hamiltoniano dipolar secular (\hat{H}_{Dsec}), a parte dita “*não-secular*” pode ser desprezada. Ainda, a forma final de \hat{H}_{Dsec} dependerá se os spins que estão interagindo são da mesma espécie isotópica ou não. Isto ocorre em virtude da aproximação secular estar baseada nas diferenças entre os níveis de energia associados aos estados do Hamiltoniano Zeeman, e essas diferenças dependem fortemente de qual é o sistema de spin em questão [34,44].

Pela aproximação secular, o Hamiltoniano da interação dipolar de um sistema de spins AX contém apenas o termo A da Eq.(27). Por outro lado, quando o sistema é do tipo A_2 o termo B deve ser considerado [34]. Em ambos os casos os demais termos podem ser desprezados uma vez que a contribuição destes é muito pequena para o Hamiltoniano total [34,37,38,42,44].

Tabela 2.1. Mistura dos estados de spin pelos vários termos do Hamiltoniano dipolar.

Estados de spin ($m_1 m_2$)	++	+-	-+	--
++	A	C	C	E
+-	D	A	B	C
-+	D	B	A	C
--	F	D	D	A

Em linhas gerais, o Hamiltoniano dipolar secular será:

$$\hat{H}_{\text{Dsec}} = \sum_n h_{nn} |n\rangle\langle n| + \sum_{l \neq n} h_{ln} |l\rangle\langle n|, \quad (37)$$

em que $|n\rangle$ e $|l\rangle$ são os auto-estados do Hamiltoniano Zeeman, $h_{nn} = \langle n | \hat{H}_D | n \rangle$ e $h_{ln} \equiv \langle l | \hat{H}_D | n \rangle$ são elementos de matriz diagonal e fora da diagonal, respectivamente. O segundo somatório da Eq.(37) será feito apenas sobre os elementos de matriz degenerados ou próximos da degenerescência. Isto é, não são somados aqueles elementos de matriz em que a desigualdade abaixo é satisfeita:

$$|h_{ln}| \ll |E_l - E_n|, \quad (\text{com } l \neq n) \quad (38)$$

em que E_k ($k = l$ ou n) é o elemento de matriz do Hamiltoniano Zeeman [34]. A aplicação das Eq.(37) e (38) na Eq.(27) fornece (Apêndice **B**):

$$\hat{H}_{\text{Dsec}} = \underbrace{-R \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (3 \cos^2(\theta) - 1)}_{\text{Termo A}} + \underbrace{R \frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) (3 \cos^2(\theta) - 1)}_{\text{Termo B}}, \quad (39)$$

e o Hamiltoniano total secular (\hat{H}_{Ts}), considerando apenas a interação dipolar, será então:

$$\hat{H}_{\text{Ts}} = \underbrace{-v_0 h (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})}_{\text{Parte Zeeman}} - \underbrace{R \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (3 \cos^2(\theta) - 1) + R \frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) (3 \cos^2(\theta) - 1)}_{\text{Parte Dipolar}}, \quad (40)$$

em que $v_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, $R = \gamma^2 \hbar^2 / |\vec{r}|^3$, e θ é o ângulo entre o vetor internuclear, \vec{r} , e a direção do campo magnético, \vec{B}_0 [44]. Neste ponto, vale a pena ressaltar que a Eq.(40)

foi resolvida para apenas dois spins interagindo. Na situação mais comum, muitos spins interagindo, deve-se adicionar o somatório na parte Zeeman, $-\nu_0 h \sum_j \hat{I}_z^j$, e na parte dipolar, $\gamma^2 \hbar^2 \sum_{j < i} (A_{ji} + B_{ji}) / |\vec{r}_{jk}|^3$ [37]. Nesta situação, o efeito global da interação dipolar em um material sólido é observado no espectro de RMN como um alargamento da linha de ressonância.

Em algumas situações, entretanto, acontece que os spins nucleares num material formam pequenos grupos dentro dos quais a distância, $|\vec{r}|$, entre eles é muito menor que a distância entre spins de grupos diferentes. Uma vez que a interação dipolar cai rapidamente com a distância entre os spins que estão interagindo ($|\vec{r}|^{-3}$), numa primeira aproximação pode-se considerar tais grupos como sistemas de spins isolados e calcular então seus níveis de energia na presença de um campo magnético externo, \vec{B}_0 . A forma de linha do espectro de RMN, agora, exibirá uma estrutura, a qual se tornará crescentemente complicada com o crescente aumento no número de spins que estão interagindo no sistema isolado [37]. A estrutura observada no formato da linha de um sistema deste tipo será posteriormente alargada pelas interações entre grupos distintos.

Esta aproximação é relativamente importante neste trabalho. Na maior parte das vezes, será assumido que a interação dipolar, observada nos espectros de ^1H , é devido à interação dipolar intramolecular entre os pares de hidrogênio na molécula da água (H_2O). Ainda, será assumido que cada par H-H está suficientemente distante de outro par, $|\vec{r}_s| \gg |\vec{r}|$, onde $|\vec{r}_s|$ é a distância entre dois grupos diferentes, de modo que a estrutura do formato da linha corresponde ao que seria observado para o sistema de dois spins $1/2$ isolados e idênticos interagindo entre si. Esta aproximação, por mais que pareça pouco realista, já foi utilizada com sucesso dezenas de vezes [45,46,47,48,49,50]. Neste trabalho ela também será utilizada e as razões que a justificam serão mencionadas ao longo deste trabalho.

Como foi dito acima, deseja-se calcular os níveis de energia associados a um sistema isolado formado por dois spins $1/2$ e idênticos. Nesse primeiro momento, os níveis de energia serão calculados para uma rede rígida. Efeitos causados pelos

movimentos moleculares serão inicialmente desconsiderados. Posteriormente, eles serão mencionados e seus efeitos avaliados.

Inicialmente, deseja-se escrever um conjunto de auto-estados que seja comum a ambos os componentes de \hat{H}_{Ts} . Isto é feito através da combinação linear dos quatro estados Zeeman: $|++\rangle$, $|--\rangle$, $|+-\rangle$ e $| -+\rangle$ que formam uma base do espaço de \hat{H}_{Ts} . Os auto-estados são os três estados tripletos, $|t_+\rangle$, $|t_0\rangle$, $|t_-\rangle$, e um estado singlete, $|s\rangle$, em que [51]:

$$\begin{aligned} |t_+\rangle &= |++\rangle \\ |t_-\rangle &= |--\rangle \\ |t_0\rangle &= \left(\frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\ |s\rangle &= \left(\frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (41)$$

A aplicação da Eq.(40) nesses auto-estados fornece os seguintes valores esperados (Apêndice C) [37,44,51]:

$$\begin{aligned} \langle t_+ | \hat{H}_{Ts} | t_+ \rangle &= -\gamma \hbar B_0 - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4|\vec{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1) \\ \langle t_0 | \hat{H}_{Ts} | t_0 \rangle &= \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2|\vec{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1) \\ \langle t_- | \hat{H}_{Ts} | t_- \rangle &= \gamma \hbar B_0 - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4|\vec{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1) \\ \langle s | \hat{H}_{Ts} | s \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (42)$$

Uma vez que só o primeiro e o terceiro auto-estados estão conectados pelo campo de radiofrequência, através das transições $|t_+\rangle \rightarrow |t_0\rangle$ e $|t_0\rangle \rightarrow |t_-\rangle$ (figura 2.6), serão observadas apenas duas transições [37,51]:

$$\begin{aligned} \nu &= h^{-1} \Delta E_{+\rightarrow 0} = E_0 - E_+ = \nu_0 + \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar}{|\vec{r}|^3} \frac{(3\cos^2(\theta) - 1)}{2} \\ \nu &= h^{-1} \Delta E_{0\rightarrow -} = E_- - E_0 = \nu_0 - \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar}{|\vec{r}|^3} \frac{(3\cos^2(\theta) - 1)}{2} \end{aligned} \quad (43)$$

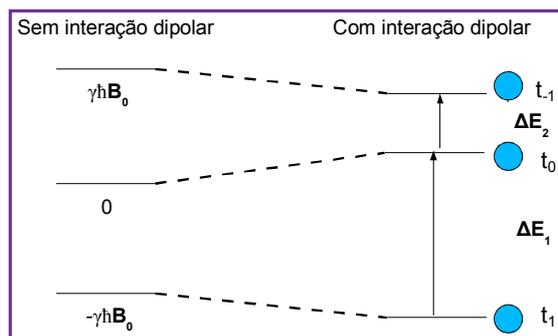


Figura 2.6. Ilustração do diagrama de energia dos auto-estados de spin $I = \frac{1}{2}$ com e sem a interação dipolar e assumindo $\theta = 0^\circ$. Nesta ilustração $t_1 = t_+$ e $t_{-1} = t_-$.

A Eq.(43) pode ser colocada na forma:

$$\nu(\theta) = \nu_0 \pm \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar}{|\vec{r}|^3} \frac{|3\cos^2(\theta) - 1|}{2}. \quad (44)$$

O espectro de RMN observado consistirá de apenas duas linhas separadas, simetricamente em relação a ν_0 , em que a separação entre os dois picos, $\Delta\nu(\theta)$ será igual a:

$$\Delta\nu(\theta) = \left(\frac{3}{2\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar}{|\vec{r}|^3} \frac{|3\cos^2(\theta) - 1|}{2}. \quad (45)$$

A Eq.(45) permite que informações como distâncias internucleares e arranjos moleculares, assim como os efeitos que modulam esses parâmetros, sejam extraídos experimentalmente e comparados com dados teóricos [46,50]. Note que em unidades de frequência, a Eq.(45) e o segundo termo da Eq.(44) devem ser multiplicados por um fator igual a $(\mu_0/4\pi)$, no qual μ_0 é a constante de permeabilidade do vácuo com valor igual a $4\pi \times 10^{-7} [\text{kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}]$ [34,44].

Em uma amostra de monocristal, e assumindo as condições mencionadas acima (dois spins $\frac{1}{2}$ isolados e idênticos), onde todos os vetores internucleares apontam na mesma direção, o espectro de RMN observado dependerá obviamente da orientação relativa do monocristal em relação a direção do campo magnético. Isso pode ser facilmente constatado devido à modulação de $\Delta\nu(\theta)$ pelo fator $|3\cos^2(\theta) - 1|/2$ (Figura 2.7). Logo, num monocristal o valor de θ pode ser facilmente encontrado através da

variação da orientação do material em relação a \vec{B}_0 . Observe que para $\theta = \pi/2$ a separação deverá ser igual a $\Delta\nu(0^\circ)/2$, e que para $\Delta\nu(54,7^\circ)$ a interação dipolar é anulada, observando apenas um único pico.

Para simular o formato de linha de espectros de RMN em um monocristal, nas condições acima, é suficiente calcular a soma de duas gaussianas centradas nos valores singulares de $\nu(\theta)$, onde cada gaussiana tem uma largura determinada pelas interações intermoleculares. A figura 2.8 mostra quatro espectros simulados para um monocristal nas seguintes condições:

$$f(\nu) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\chi} \sum_{m=-1 \text{ ou } 1} \exp\left\{-\frac{(\nu + \nu_m(\theta))^2}{2\chi^2}\right\}, \quad (46)$$

em que:

$$\begin{aligned} \nu_1(\theta) &= D \frac{|3\cos^2(\theta) - 1|}{2} \\ \nu_{-1}(\theta) &= -D \frac{|3\cos^2(\theta) - 1|}{2} \end{aligned} \quad (47)$$

onde valor de D nas Eqs.(47) é igual a $(\mu_0/4\pi)(3/4\pi)(\gamma^2\hbar|\vec{r}|^{-3})$. Ainda, nas simulações foi utilizado $\gamma = 2,685 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$, $\hbar = 1,054 \times 10^{-27} \text{ erg s}$ e $|\vec{r}| = 2,08 \text{ \AA}$. Vale salientar que na Eq.(46) χ foi propositalmente reduzido para favorecer a observação dos efeitos da variação de θ nos espectros (Figura 2.8).

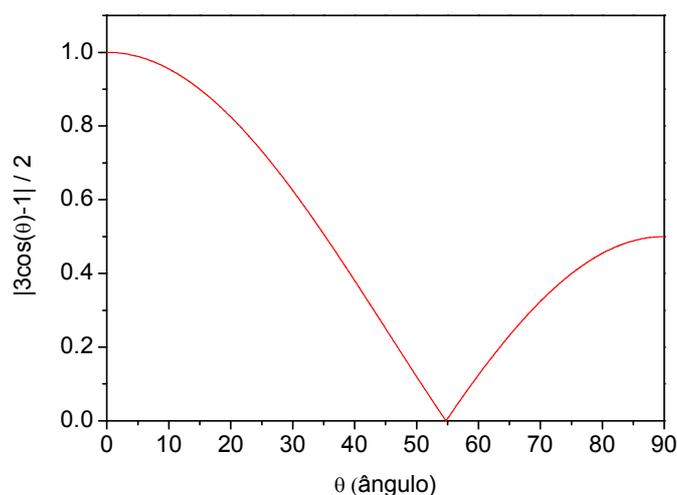


Figura 2.7. Gráfico do fator $|3\cos^2(\theta) - 1|/2$ em função do ângulo θ .

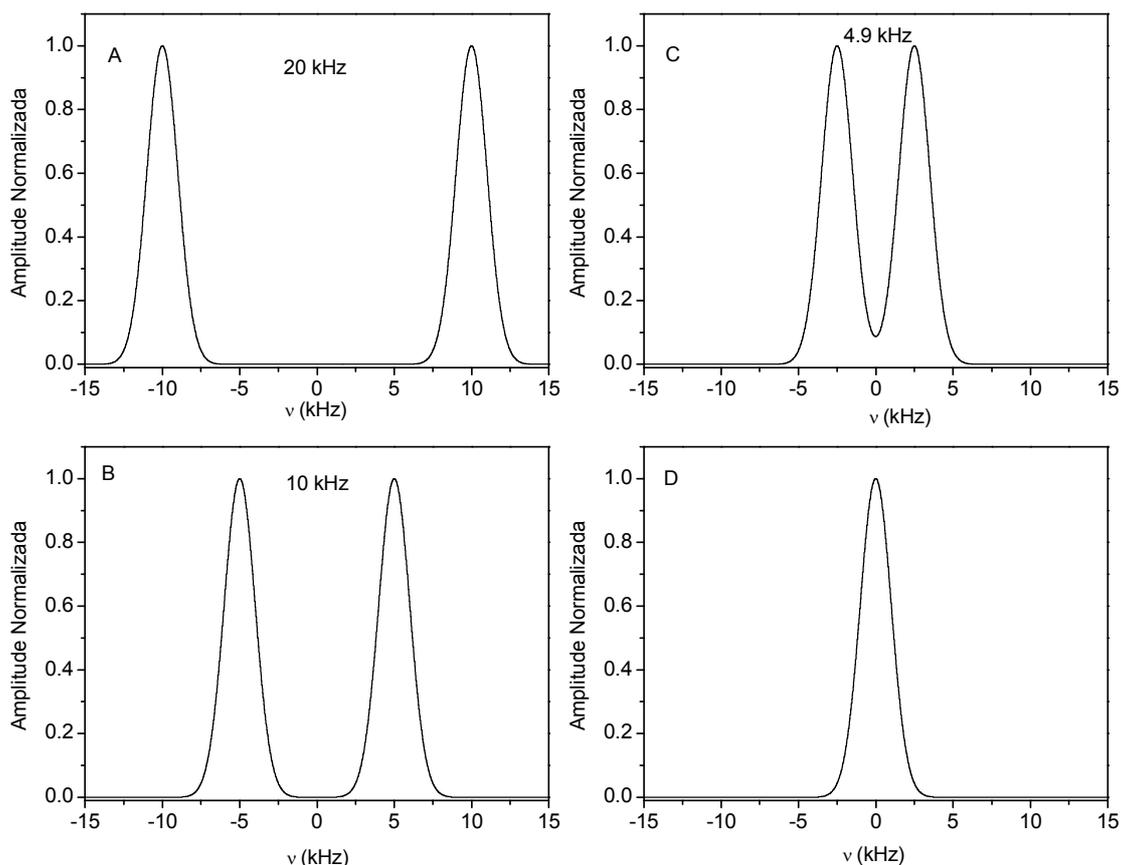


Figura 2.8. Espectros calculados para dois spins acoplados por interação dipolar em um monocristal. A) $\nu(\theta = 0^\circ)$; B) $\nu(\theta = 90^\circ)$; C) $\nu(\theta = 45^\circ)$ e D) $\nu(\theta = 54,7^\circ)$.

Em sólidos policristalinos (pó) a situação fica um pouco mais complicada visto que é necessário levar em consideração todas as orientações possíveis do vetor \vec{r} em relação à direção do campo magnético \vec{B}_0 [38,40]. Logo, no caso em que todos os valores possíveis de $\cos(\theta)$ são igualmente prováveis em uma esfera de raio unitário, a superposição das linhas de ressonância relativas para cada valor de $\cos(\theta)$ da origem a um formato de linha com densidade proporcional à $d(\cos(\theta))/d(\nu)$. Se fizermos $u = -\cos(\theta)$ e $\varepsilon = (3/8\pi)(\gamma^2\hbar|\vec{r}|^{-3})$ na Eq.(44) e $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, então (Apêndice D):

$$P(\nu)_\pm = -\frac{1}{2} \left(\frac{d(u_\pm)}{d\nu} \right), \quad (48)$$

em que $P(\nu)_\pm$ é a probabilidade de que a frequência esteja entre ν e $\nu + d\nu$. Uma vez que $u_\pm = (1/\sqrt{3})[(\pm \Delta\nu/\varepsilon) + 1]^{1/2}$, obtém-se:

$$P(v)_{\pm} = \left| \frac{\mp 1}{4\sqrt{3}\varepsilon} \right| \left(\pm \frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} \quad (49)$$

em que $P(v)_{+}$ contribui para a densidade espectral no intervalo $-\varepsilon < \Delta v < 2\varepsilon$ e $P(v)_{-}$ contribui no intervalo $-2\varepsilon < \Delta v < \varepsilon$.

A densidade espectral completa será dada pela combinação de $P(v)_{+}$ e $P(v)_{-}$ no intervalo de $-2\varepsilon < \Delta v < 2\varepsilon$. Logo, o espectro total será dado por [37]:

$$P(v, \varepsilon) = \begin{cases} \left(-\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} & , (-2\varepsilon < \Delta v < -\varepsilon) \\ \left(-\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} + \left(\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} & , (-\varepsilon < \Delta v < \varepsilon) \\ \left(\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} & , (\varepsilon < \Delta v < 2\varepsilon) \end{cases} \quad (50)$$

cujo formato da linha está mostrado na figura 2.9. Na Eq.(50) o fator comum $\left| \mp 1/4\sqrt{3}\varepsilon \right|$ foi desconsiderado.

Observe na figura 2.9 que a forma de linha teórica apresenta dois picos intensos, correspondendo a $P(v)_{+}$ e $P(v)_{-}$, em que v é igual a $-\varepsilon$ e ε (Eq.(49)), respectivamente, e na qual correspondem a $\theta = 90^\circ$ nas Eqs.(44), (45) e (47). Ainda, para $\theta = 0^\circ$ tem-se $v = 2\varepsilon$. Esse resultado mostra que a separação entre os picos observados num espectro de pó é idêntico ao que seria observado num monocristal caso $\theta = 90^\circ$. O espectro da figura 2.9 costuma ser chamado de “*Powder pattern*” (padrão de pó) [40].

Em materiais policristalinos reais, a interação entre spins de grupos diferentes pode ser levada em consideração pelo mesmo protocolo aplicado na simulação de materiais monocristalinos. Assume-se desta forma que a interação dipolar entre spins de grupos diferentes é pequena e leva a apenas um alargamento de cada uma das transições possíveis de $v(\theta)$ [37]. Esses efeitos podem ser adicionados através da convolução da Eq.(50) com uma função de distribuição. A função mais comumente utilizada é a função Gaussiana.

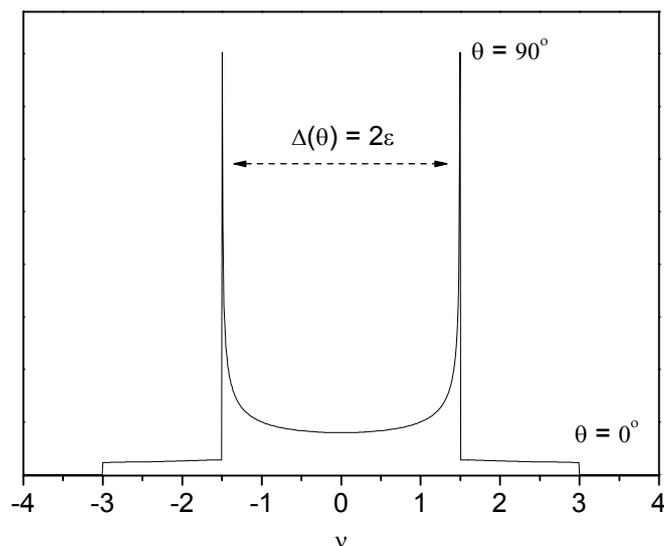


Figura 2.9. Forma de linha teórica de um espectro de um material policristalino. O espectro foi calculado de acordo com as Eq.(50) assumindo um valor de $\epsilon = 1,5$.

Então:

$$S(\nu) = \int_{-a}^a P(f, \epsilon) \left[\frac{1}{(2\pi)^{1/2} \chi} \exp\left\{ -\frac{(\nu - f)^2}{2\chi^2} \right\} \right] df, \quad (51)$$

em que a figura 2.10 mostra quatro espectros simulados pela Eq.(51) com diferentes valores de χ . Como pode ser observado, aumentando do valor de χ o espectro tende a perder a estrutura, dificultando, a obtenção dos parâmetros espectrais. Isto significa que, o aumento da proximidade entre pares de spins de grupos vizinhos provoca o aparecimento de interações intermoleculares que podem mascarar a estrutura do espectro dipolar, limitando a sua utilização na caracterização de materiais. É interessante notar que a função gaussiana não é a única que pode ser utilizada para alargar o dubleto de Pake teórico. Em algumas situações é necessário convoluir com uma função lorenziana, ou até mesmo com uma função de Voigt. Os espectros mostrados na figura 2.10 são chamados de *Pake doublet* (dubleto de Pake).

O que foi exposto acima sobre a interação dipolar servirá de base para a interpretação e a discussão dos resultados obtidos através dos espectros de ^1H em fluorhectorita hidratada. Ao longo do texto, serão discutidos também os efeitos da modulação da interação dipolar devido aos movimentos anisotrópicos das moléculas de água intercaladas na fluorhectorita.

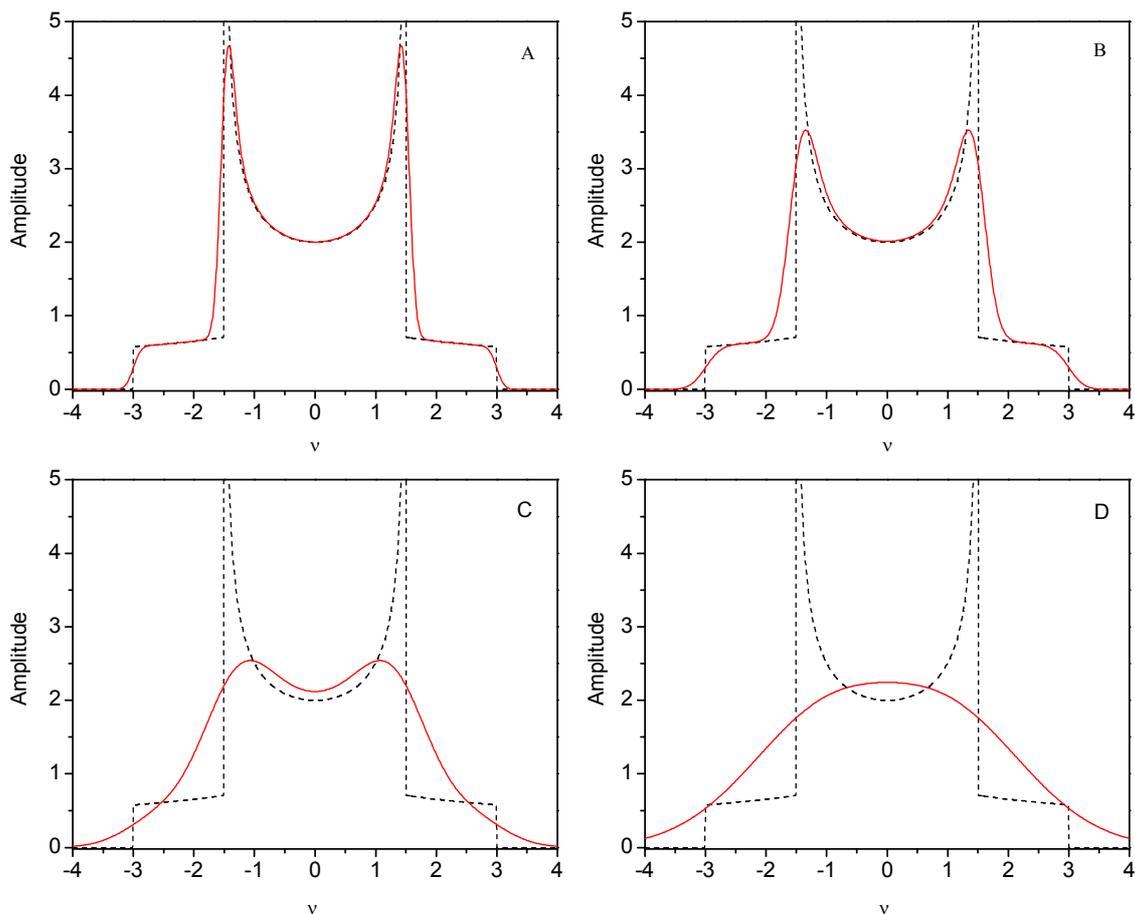


Figura 2.10. (Linha Vermelha) Dubletos de Pake simulados pela Eq.(51) com quatro valores diferentes de χ . A) $\chi = 0,1$; B) $\chi = 0,2$; C) $\chi = 0,5$ e D) 1. (Linha Preta pontilhada) Forma de linha teórica dada pela Eq.(50).

Além disso, será discutido como os efeitos de troca química entre spins nucleares afetam a interação dipolar através da “mistura” dos auto-estados de spins com auto-estados diferentes.

O próximo tópico será a interação quadrupolar, necessária na interpretação dos espectros de ${}^7\text{Li}$. O átomo de lítio possui núcleo com spin $3/2$ e, portanto possui momento magnético quadrupolar. Novamente, a discussão se concentrará apenas nos aspectos necessários para o entendimento dos resultados experimentais.

2.4 Interação quadrupolar

Considere um núcleo de número atômico Z cuja carga elétrica total Ze encontra-se distribuída sobre o volume nuclear com uma densidade $\Phi(\vec{x})$. Ainda, considere $V(\vec{x})$

como o potencial eletrostático proveniente de todas as cargas elétricas, com exceção do núcleo. Nesta seção deseja-se computar a energia de interação eletrostática do núcleo com as cargas elétricas da vizinhança. Mais particularmente, deseja-se encontrar a parte do Hamiltoniano elétrico, dependente da orientação do núcleo, e que desta forma contribui para a ressonância magnética nuclear.

Nas páginas iniciais definiu-se a energia de interação elétrica como uma expansão em multipolos elétricos, em que cada termo da expansão é uma integral do tipo $\int \Phi(\vec{x})V^{(n)}(\vec{x})d^3\vec{x}$ com $n = 0, 1, 2, \dots$, (Eq.(4)), em que $\Phi(\vec{x})$ descreve a distribuição de cargas do núcleo e $V^{(n)}(\vec{x})$ é a parte relativa ao potencial elétrico.

Em adição comentou-se que o termo $E_{\text{Elet}}^{(0)}$ e $E_{\text{Elet}}^{(1)}$ poderiam ser descartados da Eq.(3). O primeiro porque representa a interação eletrostática direta entre as cargas nucleares e os elétrons vizinhos, e não possui dependência orientacional, e, portanto não tem importância para a RMN [37,39]. O segundo termo por sua vez necessita de maiores explicações.

Para explicar é necessário realizar a expansão da energia de interação E_{Elet} :

$$E_{\text{Elet}} = \int \Phi(\vec{x})V(\vec{x})d^3\vec{x}. \quad (52)$$

Expandindo o potencial elétrico ($V(\vec{x})$) em séries de potência ao redor do centro de massa nuclear obtém-se [39]:

$$E_{\text{Elet}} = \int \Phi(\vec{x})d^3\vec{x} \left\{ V_0 + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_j x_k + \dots \right\}, \quad (53)$$

em que $x_1 = x$, $x_2 = y$ e $x_3 = z$. Rearranjando a Eq.(53) obtém-se:

$$E_{\text{Elet}} = ZeV_0 + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 P_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 Q'_{jk} + \dots \quad (54)$$

onde a integral $\int \Phi(\vec{x})d^3\vec{x}$ foi substituída por Ze . Os símbolos P_j e Q'_{jk} são:

$$\begin{aligned} \int \Phi(\vec{x})x_j d^3\vec{x} &= P_j, \text{ momento de dipolo nuclear.} \\ \int \Phi(\vec{x})x_j x_k d^3\vec{x} &= Q'_{jk}, \text{ momento de quadrupolo nuclear.} \end{aligned} \quad (55)$$

Para estados nucleares de paridade definida, $\Phi(\vec{x})$ é uma função par [35,38]. Logo, visto que o argumento da integral correspondente ao momento de dipolo nuclear da Eq.(55) contém o fator x_j , o qual assume sinais opostos em octantes opostos, pode-se verificar por argumentos simples que a integral é igual a zero. O mesmo argumento pode ser utilizado para justificar a anulação de todos os termos de $E_{\text{Elet}}^{(n)}$, com n igual a número ímpar. O argumento da integral sempre será uma função ímpar e, portanto igual a zero em um intervalo simétrico.

A Eq.(54) pode agora ser reduzida à [39]:

$$E_{\text{Elet}} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 Q'_{jk} + \text{Termos de ordem superior (n = n}^\circ \text{ par)} \quad (56)$$

A Eq.(56) pode ser novamente simplificada visto que cada termo é proporcional a $(r_{\text{nu}}/r_e)^n$, onde r_{nu} é o raio nuclear e r_e é o raio atômico e n é sobrescrito definido anteriormente. A verificação deste fator de proporcionalidade é mostrado no apêndice E. Considere que r_{nu} é da ordem de 10^{-12} cm e r_e da ordem de 10^{-8} cm (dimensões atômicas típicas) [39]. Logo, o primeiro termo da Eq.(56) é da ordem de $(Ze^2/r_e)(10^{-8})$, enquanto o segundo termo (com $n = 4$) é proporcional $(Ze^2/r_e)(10^{-16})$. Portanto os termos de ordem superior a 2 podem ser desprezados em uma primeira aproximação [39]. Em adição, a proporcionalidade dos termos de E_{Elet} por $(r_{\text{nu}}/r_e)^n$ explica porque existe pouca evidência experimental de interações eletrostática com $n > 2$.

Esse resultado permite que a Eq.(56) seja novamente aproximada para conter apenas a interação quadrupolar. Isto significa que o Hamiltoniano elétrico conterá apenas o termo quadrupolar e, portanto pode ser chamado de Hamiltoniano quadrupolar (Eq.(6)). A forma quântica é obtida pela substituição da função de distribuição $\Phi(\vec{x})$ pelo operador de densidade de carga.

O momento de quadrupolo nuclear da Eq.(56) é um tensor simétrico de ordem 2 e desta forma possui 6 componentes independentes. É vantagem, entretanto, definir um tensor Q_{jk} que não seja apenas simétrico, mas também que possua de traço nulo ($\sum_e Q_{ee} = 0$). Isto é feito definindo Q_{jk} como [39]:

$$Q_{jk} = 3Q'_{jk} - \delta_{jk} \sum_e Q_{ee} , \quad (57)$$

em que δ_{jk} é o delta de Kronecker. Devido a condição do traço nulo Q_{jk} tem apenas 5 componentes independentes. O Hamiltoniano quadrupolar então se escreverá como (substituindo Eq.(57) na Eq.(56)):

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{j,k} Q_{jk} V_{jk} , \quad (58)$$

em que V_{jk} é igual à $(\partial^2 V / \partial x_j \partial x_k)_0$ e é o gradiente de campo elétrico. Note que ao substituir a Eq.(57) na Eq.(56) o somatório em V_{jk} com $j = k$ satisfaz a condição de Laplace ($\nabla^2 V_{jj} = 0$) e, portanto pode ser descartado [35].

O próximo passo é relacionar as cinco componentes de Q_{jk} a apenas um. Para isso, deve-se assumir que as cargas nucleares precessionam rapidamente ao redor da direção do spin nuclear, de modo que as cargas externas interagem com uma média temporal da distribuição de cargas, a qual é cilíndrica na direção de x_3 . Por simetria, as componentes quadrupolares moduladas no tempo são então $Q_{jk} = 0$ para $j \neq k$ e $Q_{11} = Q_{22}$. Ainda, pela condição do traço nulo, temos que $Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0$, de modo que $Q_{11} = Q_{22} = -1/2 Q_{33}$. Assim, todas as componentes quadrupolares podem ser expressas em termos de Q_{33} [39].

O argumento quântico é muito similar. A precessão rápida das cargas nucleares ao redor da direção do spin corresponde ao fato de que I é um bom número quântico. Logo, pode-se aplicar o teorema de Wigner-Eckart [38]. Através deste teorema pode-se correlacionar todos os elementos de matriz de um tensor simétrico, de ordem 2 e de traço nulo às componentes do momento angular de spin. A partir deste teorema obtém-se [38,39]:

$$\langle Im' | Q_{jk} | Im \rangle = C \langle Im' | \frac{3}{2} (\hat{I}_j \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_j) - \delta_{jk} \hat{I}^2 | Im \rangle , \quad (59)$$

onde C é independente de m e m' e onde $\hat{I}^2 = \hat{I}_1^2 + \hat{I}_2^2 + \hat{I}_3^2$.

Através da Eq.(59) todas as componentes de Q_{jk} são expressas em termos de um único parâmetro C . A constante C pode ser então relacionada a uma quantidade convencionalmente chamada de “*momento de quadrupolo elétrico nuclear*”, sendo denotada pela letra Q [37,39]. Então, Q é definido como o valor esperado, medido em

unidades de carga protônica e , de Q_{33} no estado no qual a componente de \hat{I} ao longo do eixo de quantização z é máxima. Simbolicamente, essa definição é [39]:

$$eQ = \langle II | Q_{33} | II \rangle. \quad (60)$$

Resolvendo a Eq.(60) de acordo com o teorema da Eq.(59) obtém-se:

$$eQ = \langle II | 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 | II \rangle = C[3I^2 - I(I+1)], \quad (61)$$

logo,

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}. \quad (62)$$

Substituindo a Eq.(59) e a Eq.(62) em Eq.(58), obtém-se a expressão final para o valor esperado do Hamiltoniano quadrupolar [37,38,39]:

$$\langle Im' | \hat{H}_Q | Im \rangle = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{j,k} \langle Im' | \frac{3}{2} (\hat{I}_j \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_j) - \delta_{jk} \hat{I}^2 | Im \rangle V_{j,k}. \quad (63)$$

Em termos físicos, o momento de quadrupolo elétrico nuclear mede o desvio de uma distribuição de carga nuclear de uma simetria esférica. Para uma distribuição esfericamente simétrica $Q = 0$. Q tem dimensões de área e é da ordem da magnitude de $(r_{nu})^2$ ($\sim 10^{-24} \text{ cm}^2$) [39].

O gradiente de campo elétrico, $V_{j,k}$, tem 5 componentes independentes uma vez que ele também é simétrico e tem traço nulo (condição de Laplace). É possível, entretanto, reduzir este tensor simétrico à sua forma diagonal através da escolha de um novo conjunto de eixos ortogonais, X , Y e Z , os chamados eixos principais (PAS). Com relação ao sistema de eixos principais o tensor gradiente possui apenas 3 componentes não nulas, V_{XX} , V_{YY} e V_{ZZ} e possui traço nulo. Fazendo isso, apenas dois parâmetros são suficientes para especificar o gradiente de campo no sistema de eixos principais.

Sem perda de generalidade pode-se orientar os eixos principais de modo que o eixo Z seja a direção da componente principal do tensor gradiente, e X a direção da menor componente. De modo que:

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|. \quad (64)$$

Pode-se agora definir os dois parâmetros q e η como [39]:

$$eq = V_{zz} = \left(\partial^2 V / \partial Z^2 \right)_0, \quad (65)$$

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}. \quad (66)$$

Como o tensor gradiente no PAS tem traço nulo, V_{yy} e V_{xx} tem o mesmo sinal.

O gradiente de campo elétrico é então especificado pela orientação dos eixos principais do tensor e pelos dois parâmetros q e η . Se o gradiente possui simetria axial, $V_{xx} = V_{yy}$ e $\eta = 0$. Por esse motivo η é chamado de parâmetro de assimetria e mede o desvio de um gradiente de campo de uma geometria cilíndrica [37,39]. O valor de η pode variar entre 0 e 1. Se o gradiente, por outro lado, possui simetria esférica, ou cúbica, todas as componentes são iguais no PAS e a interação quadrupolar se anula [37].

O Hamiltoniano quadrupolar no PAS tem a seguinte forma:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right], \quad (67)$$

e em termos dos operadores \hat{I}_+ e \hat{I}_- (Eq.(26)):

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]. \quad (68)$$

Em muitos casos o Hamiltoniano de spin total pode ser aproximado considerando apenas a interação Zeeman e a interação quadrupolar. Esta aproximação é freqüente em núcleos quadrupolares quando o experimento é feito em campos magnéticos altos [37,38]. Obviamente, a definição de “alto” dependerá da magnitude das outras interações. Assumindo que apenas a interação quadrupolar é importante, tem-se que o Hamiltoniano de spin será:

$$\hat{H}_{\text{Spin}} = \hat{H}_{\text{Zeeman}} + \hat{H}_Q. \quad (69)$$

Para resolver a Eq.(69) é conveniente considerar que a direção do campo magnético é a mesma do eixo z . Ainda, por simplicidade, pode-se considerar que o parâmetro de assimetria é igual a zero. Assumindo que o eixo Oz esta paralelo ao plano XOZ , pode-se escrever:

$$\hat{I}_z = \hat{I}_z \cos(\varphi) + \hat{I}_x \sin(\varphi), \quad (70)$$

em que φ é o ângulo entre a componente do momento angular no referencial do laboratório, \hat{I}_z , e a componente do momento angular no sistema de eixos principais, \hat{I}_z . A substituição de Eq.(70) em Eq.(68) fornece:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2}(3\cos^2(\varphi)-1)(3\hat{I}_z^2 - I(I+1)) \\ + \frac{3}{2}\sin(\varphi)\cos(\varphi)[\hat{I}_z(\hat{I}_+ + \hat{I}_-)] \\ + (\hat{I}_+ + \hat{I}_-)\hat{I}_z + \frac{3}{4}\sin^2(\varphi)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \end{array} \right]. \quad (71)$$

Os operadores \hat{I}_+ e \hat{I}_- da Eq.(71) são definidos no sistema de eixos Oxyz, enquanto na Eq.(68) os mesmos estão definidos no PAS.

A Eq.(71) foi escrita numa maneira a mostrar os elementos de matriz diagonais ($\Delta m = 0$) e fora das diagonais ($\Delta m = \pm 1, \pm 2$) do Hamiltoniano quadrupolar, o qual será tratado como uma perturbação do Hamiltoniano Zeeman.

Os vários níveis de energia da Eq.(69) e (71) podem ser escritos como:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots + E_m^{(n)}, \quad (72)$$

onde n representa a ordem da perturbação. Introduzindo as seguintes simplificações na Eq.(71):

$$v_Q = \frac{3e^2 q Q}{h2I(2I-1)}, \quad a = I(I+1), \quad \mu = \cos(\varphi), \quad v_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}, \quad (73)$$

obtem-se a partir da Eq.(71) [39]:

$$\begin{aligned} E_m^{(0)} &= -m\gamma\hbar B_0 = -mhv_L, \\ E_m^{(1)} &= \frac{1}{4}hv_Q(3\mu^2 - 1)\left(m^2 - \frac{1}{3}a\right), \\ E_m^{(2)} &= -h\left(\frac{v_Q}{12v_L}\right)m\left[\frac{3}{2}\mu^2(1-\mu^2)(8m^2 - 4a + 1) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{8}(1-\mu^2)^2(-2m^2 + 2a - 1)\right] \end{aligned} \quad (74)$$

em que os termos de ordem superior a 2 foram omitidos. Uma vez que $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$ provocam alterações nos níveis de energia de ordem zero, o espectro de ressonância exibirá várias linhas:

$$v_m = v_L + v_m^{(1)} + v_m^{(2)} + \dots + v_m^{(n)}, \quad (75)$$

em que a correção de 1ª ordem é dada, por exemplo, como:

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = -\nu_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{3\mu^2 - 1}{2}\right). \quad (76)$$

A correção de 1ª ordem se anula para $m = \frac{1}{2}$ de acordo com a Eq.(76). Isto significa que para núcleos com spins fracionários, as transições de energia $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ (onde, $m = I, I-1, \dots, -I$) não são afetadas pela correção de 1ª ordem da interação quadrupolar, e portanto não se observa o deslocamento da linha de ressonância correspondente a esta transição (transição central) [39]. As freqüências correspondentes as outras transições, por outro lado, são afetadas pela correção de 1ª ordem, e linhas satélites relacionadas às transições $m \leftrightarrow (m-1)$, com $m \neq \pm\frac{1}{2}$, aparecem simetricamente de cada lado da transição central ($\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) [37,39]. Em um monocristal, onde $\mu = \cos(\varphi)$ tem um valor definido, o espectro exibirá desta forma $2I$ linhas.

A correção de 2ª ordem, por outro lado provoca o deslocamento da linha de ressonância relativa à transição $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$. Neste caso, a correção é dada por [39]:

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_L} \left(a - \frac{3}{4}\right) (1 - \mu^2) (9\mu^2 - 1). \quad (77)$$

Como se pode observar na Eq.(77), a correção de 2ª ordem é inversamente proporcional ao campo magnético (fator ν_L), logo para núcleos com momento de quadrupolo elétrico pequeno, em geral, não é observado o seu efeito em espectros obtidos em espectrômetros com campos magnéticos altos. Ainda, pode-se mostrar que a correção de 2ª ordem provoca um deslocamento da mesma magnitude nas freqüências de ressonâncias das transições $m-1 \leftrightarrow m$ e $-m \leftrightarrow -(m-1)$, com $m = I$.

Considerando um núcleo com spin $I = 3/2$, pode-se calcular as energias Zeeman e as correções de 1ª e 2ª ordens. A correção de 1ª ordem tem a forma:

$$E_{3/2}^{(1)} = E_{-3/2}^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{8} (3\mu^2 - 1), \quad (78)$$

e,

$$E_{1/2}^{(1)} = E_{-1/2}^{(1)} = -\frac{e^2 q Q}{8} (3\mu^2 - 1), \quad (79)$$

enquanto a correção de 2ª ordem é:

$$\begin{aligned}
 E_{3/2}^{(2)} &= -\frac{3}{4}h\left(\frac{v_Q^2}{8v_L}\right)(-7\mu^4 + 6\mu^2 + 1) \\
 E_{1/2}^{(2)} &= -\frac{3}{4}h\left(\frac{v_Q^2}{8v_L}\right)(9\mu^4 - 10\mu^2 + 1) \\
 E_{-1/2}^{(2)} &= \frac{3}{4}h\left(\frac{v_Q^2}{8v_L}\right)(9\mu^4 - 10\mu^2 + 1) \\
 E_{-3/2}^{(2)} &= \frac{3}{4}h\left(\frac{v_Q^2}{8v_L}\right)(-7\mu^4 + 6\mu^2 + 1)
 \end{aligned} \tag{80}$$

logo, $E_{-3/2}^{(2)} = -E_{3/2}^{(2)}$ e $E_{-1/2}^{(2)} = -E_{1/2}^{(2)}$, ou de maneira geral [39]:

$$E_{-m}^{(n)} = (-1)^{(n+1)} E_m^{(n)}, \text{ para todo } n. \tag{81}$$

A figura 2.11 ilustra os níveis de energia dos estados de spin para $I = 3/2$ em um monocristal e com $\varphi = 0^\circ$.

Como pode ser observado na figura 2.11 a correção de 1ª ordem não provoca alteração na transição de energia entre os níveis $1/2$ e $-1/2$ e, portanto, o pico de ressonância associado a esta transição de energia não é afetado em relação a sua posição. Em segunda ordem por outro lado, como mostra a Eq.(77), esta transição e as demais serão modificadas, com exceção do caso para $\varphi = 0^\circ$ em que a correção de 2ª ordem se anula. A figura 2.11 ilustra a situação para $\varphi = 0^\circ$.

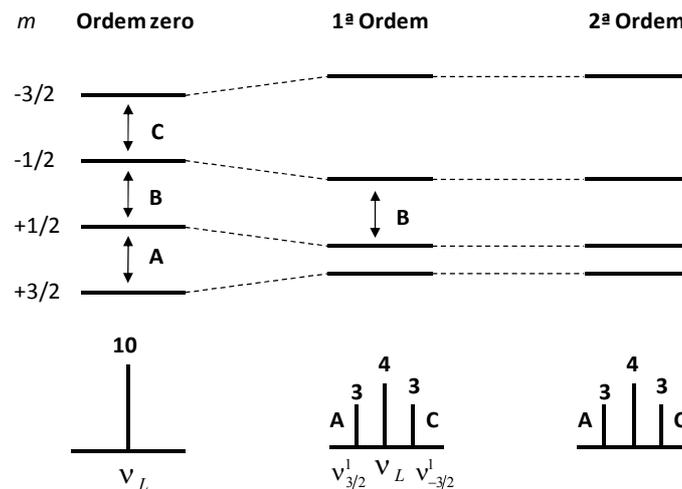


Figura 2.11. Ilustração dos níveis de energia (parte superior) em um monocristal com $\varphi = 0^\circ$ e do espectro para um único núcleo (parte inferior). Os níveis de energia foram esquematizados assumindo um $I = 3/2$.

Em adição, a separação, Δv , entre os satélites **A** e **C** (figura 2.11) será igual a:

$$\Delta v = \Delta v^{(1)} + \Delta v^{(2)}. \quad (82)$$

Entretanto, como pode ser observado pela Eq.(81), a correção de 2ª ordem é uma função ímpar de m e isso significa que as diferenças $v_m^{(2)} = \frac{1}{h}(E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)})$ e $v_{-m}^{(2)} = \frac{1}{h}(E_{-m}^{(2)} - E_{-(m-1)}^{(2)})$ são iguais, e portanto $\Delta v^{(2)} = 0$ [39]. Logo a equação para a separação entre os satélites, $\Delta v = \Delta v^{(1)}$, será:

$$\Delta v_m^{(1)} = \frac{1}{h}(v_{-m}^{(1)} - v_m^{(1)}) = \frac{1}{h}((E_{-m}^{(1)} - E_{-(m-1)}^{(1)}) - (E_{m-1}^{(1)} - E_m^{(1)})). \quad (83)$$

Uma vez que a correção de 1ª ordem é uma função par de m então $E_{-m}^{(1)} = E_m^{(1)}$ e $E_{-(m-1)}^{(1)} = E_{m-1}^{(1)}$, então a Eq.(83) pode ser reescrita como:

$$\Delta v_m^{(1)} = \frac{1}{h}((2E_m^{(1)} - 2E_{(m-1)}^{(1)})) = v_Q(3\mu^2 - 1)(m - \frac{1}{2}). \quad (84)$$

A Eq.(84) pode então ser utilizada para descrever a separação entre os satélites **A** e **C** em 1ª e 2ª ordem. Logo, espectros de RMN de spins $> \frac{1}{2}$ podem ser utilizados para determinar a orientação entre a direção do campo magnético aplicado e a componente principal do tensor gradiente de campo elétrico no PAS, o qual é paralelo ao momento angular de spin no PAS [37,39]. Para spin 3/2 o valor de Δv é igual à $(e^2qQ/2h)(3\cos^2(\varphi)-1)$.

Num monocristal o espectro real pode ser obtido pela convolução com uma gaussiana ou lorentziana, como foi feito, por exemplo, na Eq.(46) para a interação dipolar. Num pó, por outro lado, deve-se considerar todos os valores possíveis de $\cos(\varphi)$ como foi feito também na interação dipolar.

Para spins $I = 3/2$ ou 1 os dois satélites são dados pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} v_m^{(1)} &= \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = -v_Q(m - \frac{1}{2})\left(\frac{3\mu^2 - 1}{2}\right) \\ v_{-m}^{(1)} &= \frac{E_{-m} - E_{-(m-1)}}{h} = v_Q(m - \frac{1}{2})\left(\frac{3\mu^2 - 1}{2}\right). \end{aligned} \quad (85)$$

Assumindo apenas a correção de 1ª ordem, a frequência de ressonância será dada por $v_m = v_L \pm v_{\pm m}^{(1)}$. Deve-se então resolver a equação para μ e, novamente, a densidade

espectral será dada por $d(\mu)/d(\nu)$, em que $\Delta\nu = \nu_m - \nu_L$. Para facilitar a resolução pode-se fazer:

$$x = \frac{\nu_m - \nu_L}{\nu_Q \left| m - \frac{1}{2} \right|}, \quad (86)$$

obtendo-se:

$$u_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{3}}(1 \pm 2x)^{1/2}, \quad (87)$$

em que a densidade espectral dos picos satélites será [39]:

$$P(x) = \begin{cases} \left| -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{3}x \right)^{-1/2} \right| & , (-1 < x < 1/2) \\ \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3}x \right)^{-1/2} & , (-1/2 < x < 1) \end{cases}. \quad (88)$$

Para spins $I = 1$ o espectro real é obtido pela convolução da Eq.(88) com uma função gaussiana ou lorentziana. Para o caso de $I = 3/2$, deve-se levar em consideração o pico central referente à transição $1/2 \rightarrow -1/2$. Isso é facilmente alcançado pela soma dos picos satélites, convoluídos com alguma função de distribuição, com uma função que descreva a densidade espectral do pico central. Deve-se considerar neste caso a razão entre as áreas dos picos satélites e do pico central. Essa razão é dada por $I(I+1)-m(m-1)$ [37,39]. Para spins $3/2$ é igual à 3:4:3. Logo:

$$S_Q(\nu) = \int_{-a}^a P(x) s(x - \nu) dx, \quad (89)$$

e, no caso do pico central:

$$f(\nu) = (1/\pi\chi) \left(1 / (1 + \nu^2 \chi^{-2}) \right) \left(\frac{2}{3} \left(\int_{-\nu}^{\nu} S_Q(\nu) d\nu \right) \right). \quad (90)$$

A figura 2.12 mostra dois espectros quadrupolares convoluídos com uma função lorentziana em que a separação entre os picos satélites é igual a ν_Q .

Argumentos similares podem ser utilizados para derivar a equação que descreve a forma de linha assumindo efeitos de 2ª ordem. Entretanto, não será mostrado aqui. Maiores detalhes com relação a este ponto podem ser obtidos na referência [39].

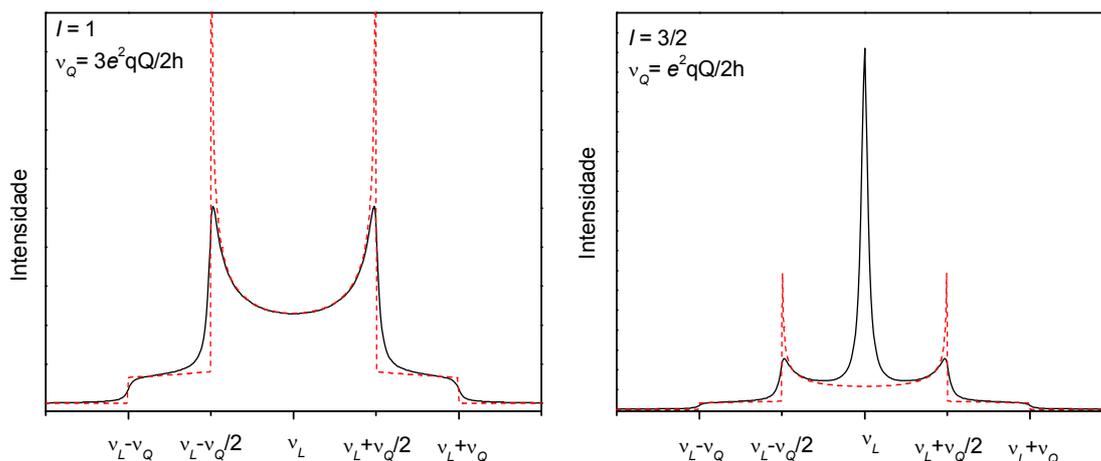


Figura 2.12. Espectros de RMN de núcleos quadrupolares em 1ª ordem. Os espectros correspondem a spins $I = 1$ (esquerda) e $3/2$ (direita). Os espectros foram simulados para $\eta = 0$. No espectro à direita, a área do pico central é igual a $2/3$ da área dos picos satélites.

Deve-se frisar que o formato de linha mostrado na figura 2.12 foi obtido assumindo um parâmetro de assimetria igual a zero, ou seja, considerando um gradiente de campo elétrico axialmente simétrico no núcleo. Em muitos casos esta aproximação é válida. Entretanto uma equação mais geral pode ser obtida. Neste caso a Eq.(76) é modificada para:

$$v_m^{(1)} = -v_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{3 \cos^2(\beta) - 1 - \eta \sin^2(\beta) \cos(2\alpha)}{2} \right), \quad (91)$$

onde β e α são os ângulos de Euler. Para $\eta = 0$, $\beta = \varphi$.

Bloembergen e Rowland resolveram a equação geral para o formato de linha de espectros de RMN quadrupolar com correção de 1ª ordem. Mais detalhes sobre a derivação desta equação podem ser encontrados nas referências [38,39,40]. Considere a integral elíptica completa:

$$K(\alpha) = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{1}{(1 - (\sin(\alpha)\sin(\phi))^2)^{1/2}} \right) d\phi, \quad (92)$$

e definindo $S(x)$ igual à:

$$S(x, \eta) = \frac{1}{2} \left(\frac{(2x + 1 + \eta)(3 - \eta)}{\eta(1 - x)} \right)^{1/2}, \quad (93)$$

em que x é definido como na Eq.(86), tem-se que a equação geral corrigida em 1ª ordem para a densidade espectral quadrupolar é:

$$P_+(x, \eta) = \begin{cases} \frac{K(\alpha = \arcsen(S(x, \eta)))}{\pi(\eta(1-x))^{\frac{1}{2}}}, & (-\frac{1}{2}(1+\eta) < x < -\frac{1}{2}(1-\eta)) \\ \frac{2K(\alpha = \arcsen(S(x, \eta)^{-1}))}{\pi((2x+1+\eta)(3-\eta))^{\frac{1}{2}}}, & (-\frac{1}{2}(1-\eta) < x < 1) \end{cases} \quad (94)$$

e,

$$P_-(x, \eta) = \begin{cases} \frac{K(\alpha = \arcsen(S(-x, \eta)))}{\pi(\eta(1+x))^{\frac{1}{2}}}, & (\frac{1}{2}(1-\eta) < x < \frac{1}{2}(1+\eta)) \\ \frac{2K(\alpha = \arcsen(S(-x, \eta)^{-1}))}{\pi((-2x+1+\eta)(3-\eta))^{\frac{1}{2}}}, & (-1 < x < \frac{1}{2}(1-\eta)) \end{cases} \quad (95)$$

No intervalo entre $-\frac{1}{2}(1+\eta) < x < 1$ a função $P_+(x, \eta)$ tem uma singularidade em $x = -\frac{1}{2}(1-\eta)$. Por outro lado, no intervalo $-1 < x < \frac{1}{2}(1+\eta)$ a equação $P_-(x, \eta)$ tem uma singularidade em $x = \frac{1}{2}(1-\eta)$. Logo, a separação entre os dois picos é $\Delta = v_Q(1-\eta)$ (Figura 2.13). Para spins 3/2 esse valor é $(e^2qQ/2h)(1-\eta)$. Ainda, pode-se observar que o valor de Δ para $\eta = 0$ é o mesmo que na Eqs.(88) e (90). O espectro final é obtido pela soma das componentes $P_+(x, \eta)$ e $P_-(x, \eta)$, seguido da convolução de acordo com procedimento empregado anteriormente nas Eqs.(89) e (90). Alguns espectros são mostrados na figura 2.14 para $I = 3/2$ e 1.

Nesse momento é interessante fazer alguns comentários sobre o gradiente de campo elétrico eq no núcleo ($eq = V_{zz} = (\partial^2 V / \partial Z^2)_0$). Foi visto que a interação quadrupolar depende da derivada segunda do potencial elétrico no núcleo (expansão de Taylor de $V(\vec{x})$ em torno do núcleo).

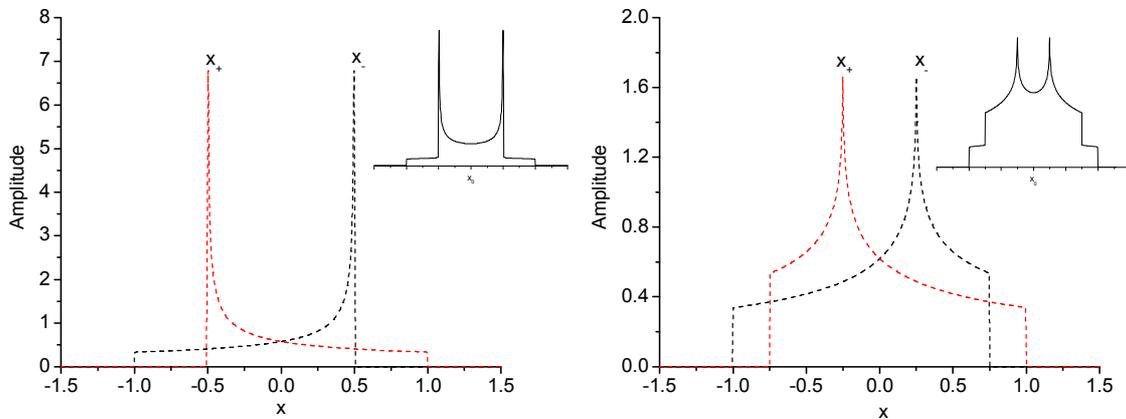


Figura 2.13. Picos satélites simulados pelas Eqs. (94) (Linha vermelha tracejada) e (95) (Linha preta tracejada). (Esquerda) $\eta = 0$. (Direita) $\eta = 0,5$.

O potencial elétrico $V(\vec{x})$ tem origem a partir das cargas elétricas externas, que podem ser tanto de outros núcleos quanto de elétrons livres. O potencial elétrico produzido por uma carga e ao longo do eixo principal z , em que o centro do núcleo coincide com o a origem do sistema de coordenadas é [38]:

$$eq = V_{zz} = \left(\partial^2 V / \partial Z^2 \right) = e \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5}, \quad (96)$$

em que x , y e z são os eixos coordenados e $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ é a distância entre a carga e o núcleo (figura 2.15).

A Eq.(96) enfatiza a dependência de eq com a distância entre a carga e o núcleo. Em outras palavras, as cargas mais próximas ao núcleo contribuem em maior efeito com o valor do gradiente.

Pode-se supor, então, que os elétrons pertencentes ao próprio núcleo atômico contribuiriam mais para o valor de eq . Entretanto, se os elétrons encontram-se distribuídos em uma camada “fechada”, então numa primeira aproximação pode-se considerar que o potencial elétrico gerado por esses elétrons tem simetria esférica e, portanto, o gradiente deste potencial se anula [38].

O gradiente de campo elétrico em um determinado ponto reflete a simetria desse local. Suponha, por exemplo, que um eixo de simetria C_4 passa através de um núcleo na direção de z . Uma rotação de 90° envia x para y e y para $-x$. Logo, $V_{xx} = V_{yy}$, $V_{xy} = -V_{yx}$, $V_{xz} = V_{yz}$, e $V_{yz} = -V_{xz}$. Logo, η será igual a 0, e o eixo C_4 é um eixo de simetria para um gradiente de campo elétrico. Similarmente, η será igual a 0 para todos os eixos de simetria C_n , com $n > 2$. Ainda, o gradiente de campo elétrico se anula para simetria esférica, cúbica ou tetraédrica, visto que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ para satisfazer a condição de Laplace ($\nabla^2 V_{jj} = 0$) [37,39].

De fato, em virtude da camada eletrônica do átomo estar mais próxima ao núcleo qualquer desvio de uma simetria esférica do potencial oriundo dos elétrons do próprio átomo, ocasionado por uma carga e externa, terá um efeito no valor do gradiente sentido pelo núcleo. Este resultado indica que o gradiente de campo elétrico eq oriundo das cargas externas deve ser corrigido para levar em consideração o efeito das cargas externas na distorção da camada eletrônica do átomo [38].

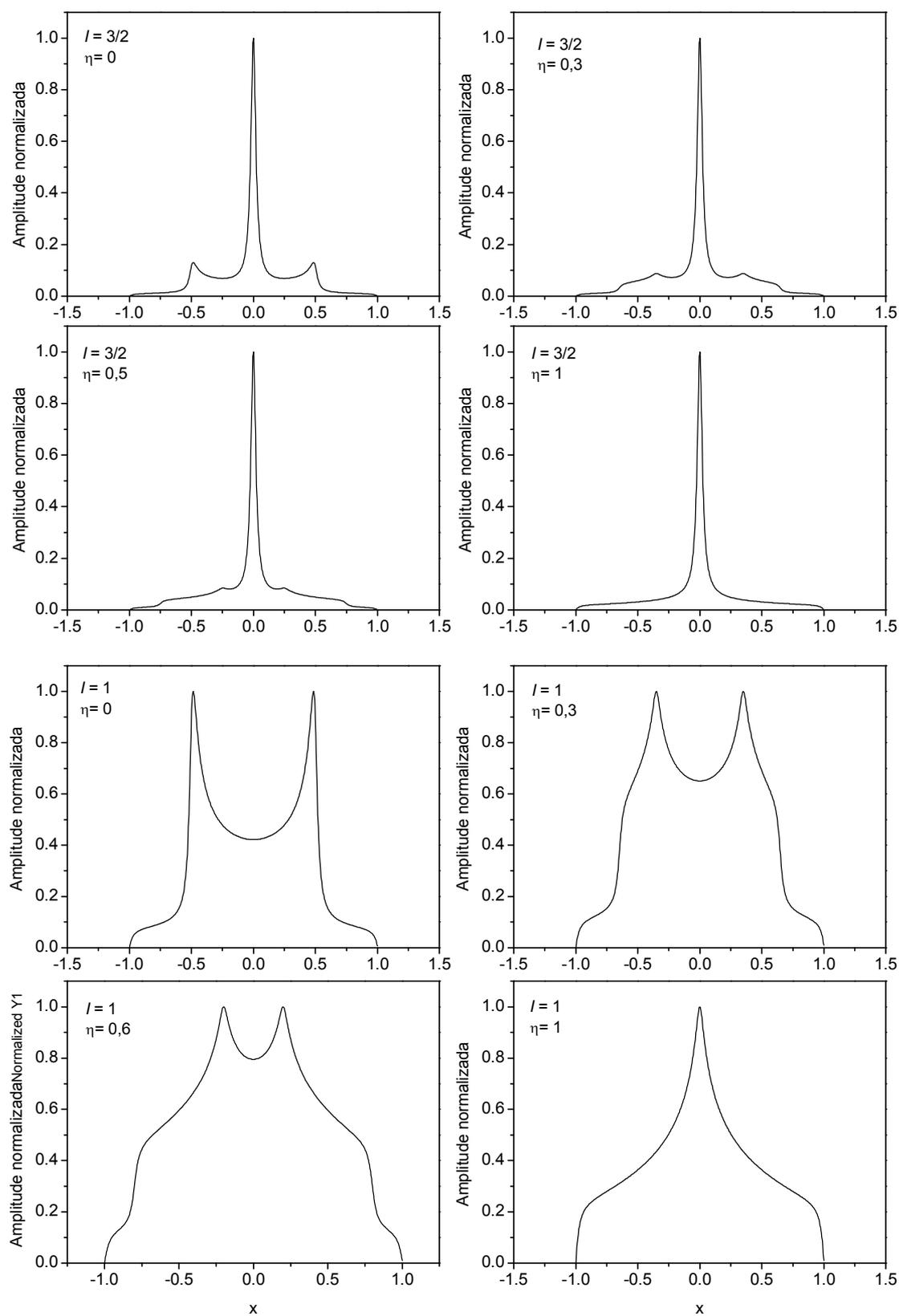


Figura 2.14. Espectros quadrupolares simulados para $I = 3/2$ e 1.

O gradiente de campo elétrico observado, eq_{obs} , será então [37,38,39]:

$$eq_{\text{obs}} = eq(1 - \gamma_{\infty}), \quad (97)$$

em que γ_{∞} é o fator de anti-blindagem de Sternheimer (“*Sternheimer anti-shielding factor*”) em referência aos trabalhos pioneiros de Sternheimer nesta área [37,39,40]. Para íons de lítio (Li^+) $\gamma_{\infty} = 0,255$. Valores para outros núcleos podem ser encontrados em tabelas especializadas [52].

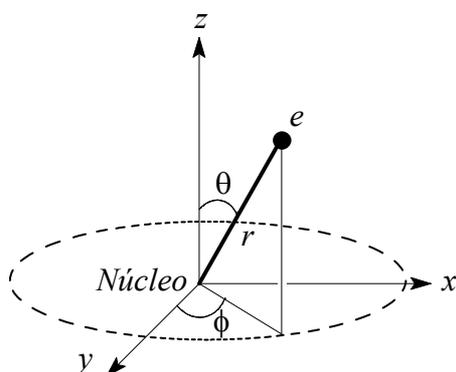


Figura 2.15. Ilustração de uma carga elétrica e em um sistema de coordenadas esféricas ($eq = e(3 \cos^2(\theta) - 1/r^3)$).

Parte 3 – Experimentos e resultados

- i. Considerações gerais**
- ii. Metodologia experimental**
- iii. Resultados experimentais**

3. Experimentos e Resultados

3.1. Considerações gerais

Nas primeiras duas partes desta tese dissertou-se, de uma maneira geral, sobre as argilas e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Nesta última, enfatizaram-se as duas principais interações que ocorrem em espectros de RMN no estado sólido: a interação dipolar e a interação quadrupolar.

As argilas vêm sendo estudadas por ressonância magnética nuclear a muitos anos [3,4,5,6]. A principal razão para isto está relacionada com as propriedades físico-químicas apresentadas pelas argilas e também à sua grande variedade estrutural [1,7]. Em geral, dois campos de pesquisa podem ser visados pela ótica da RMN. A primeira esta relacionada com estudos baseados na obtenção de espectros de RMN e análise dos espectros obtidos assumindo algum modelo físico. Nesta pode-se inferir sobre a estrutura molecular, ou arranjos moleculares do sistema em estudo e também, inferir sobre efeitos dinâmicos, como movimentos moleculares rotacionais e translacionais, e seus efeitos nos espectros de RMN [6,53]. A segunda ótica preocupa-se em obter dados a partir da relaxação dos spins nucleares e, tal como anteriormente mencionado, analisar os dados em confronto com modelos propostos. Visto que a relaxação nuclear é um processo que depende da troca de energia com o meio, os dados obtidos desta maneira estão relacionados com a dinâmica do conjunto de spins [54,55].

Neste trabalho, optou-se pela obtenção dos espectros de RMN, em detrimento à análise do perfil de relaxação, em virtude dos objetivos traçados. Um assunto de grande interesse e de longo debate no campo das argilas é o modelo experimental para o arranjo de moléculas de água intercaladas em argilas. Diversas tentativas experimentais já foram utilizadas, tais como infravermelho, difração de raios-X e nêutrons e mesmo RMN, produzindo quase sempre resultados conflitantes [13,30].

Uma das principais causas para isto reside na dificuldade de correlacionar dados obtidos por diferentes métodos experimentais, visto que cada método tem uma escala de tempo característica. Além disso, simplificações excessivas na análise dos dados experimentais podem provocar erros, e assim por diante.

Os espectros de RMN podem fornecer evidências experimentais a respeito do arranjo das moléculas de água [4,6,32]. Como foi colocado na parte 2, a interação dipolar depende da orientação dos vetores internucleares e a direção do campo magnético [51]. Logo, pode-se inferir sobre o arranjo espacial de moléculas de água absorvidas pela argila. Ainda, mostrou-se que o formato de linha de espectros quadrupolares possui uma forte dependência com parâmetros de simetria do gradiente de campo elétrico no núcleo dos átomos, portanto, podendo ser aplicado em problemas que se supõem que a simetria do gradiente se altera em resposta a algum estímulo externo [56].

Os resultados experimentais que serão apresentados foram obtidos a partir da hidratação da argila sintética Fluorhectorita (Fht) [32,58]. Como foi dito na parte 1, a Fluorhectorita é uma argila obtida por métodos laboratoriais e faz parte do grupo das smectitas [14,57]. Sua fórmula química é semelhante a da hectorita, com a exceção desta apresentar a função (-OH) em substituição ao átomo de flúor (-F). Por este motivo, os resultados apresentados podem ser comparados com resultados obtidos com outras argilas do grupo smectita, diga-se, a própria hectorita e a montmorilonita. Ainda, visto que a fórmula química da Fluorhectorita não possui hidrogênio, pode-se atribuir todo sinal proveniente do espectro de ^1H a moléculas de água absorvidas pela argila.

Tendo em vista o crescente aumento no número de trabalhos realizados por simulação computacional focando o processo de hidratação e expansão das argilas, notadamente smectitas, pode-se também justificar a realização deste estudo com a finalidade de testar algumas previsões sugeridas a partir dos dados simulados [10,18,23,59]. Uma desta é a existência de um estado de expansão intermediário entre uma monocamada e uma bicamada de moléculas de água. Esta observação foi feita recentemente a partir da simulação da hidratação da Li-montmorilonita e necessita de demonstração experimental [10].

Posto isso, pode-se dizer que o *objetivo central* desta tese é:

- ***Caracterizar o arranjo espacial de moléculas de água intercaladas em Fluorhectoritas.***

Todos os resultados obtidos neste trabalho estão relacionados a este tema central. Ainda, como *objetivos secundários*, buscou-se dar uma contribuição nos seguintes temas:

- ***Formação de íons H^+ em Fluorhectoritas;***
- ***Comportamento de íons Li^+ intercalados na Fluorhectorita.***

Essas e outras informações foram investigadas por meio da obtenção de espectros de RMN e também a partir de experimentos de raios-X. Os experimentos de RMN foram executados em espectrômetro localizado no Departamento de Química Fundamental da UFPE, enquanto os experimentos de raios-X foram executados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado na cidade de Campinas (São Paulo).

3.2. Metodologia experimental

Os objetivos deste trabalho podem ser investigados através da variação do conteúdo de água na argila compreendendo os regimes de monocamada a bicamada de moléculas de água, seguida da obtenção dos espectros correspondentes de RMN. Para alcançar isto, pode-se utilizar uma estratégia experimental bastante utilizada e amplamente aceita em diversos estudos. Trata-se da exposição da amostra, Fluorhectorita, a vapores de água controlados, em outras palavras, a diferentes condições de umidade relativa (UR) [4,6,57].

A umidade relativa pode ser definida, em termos simples, como a razão entre a pressão de vapor de água do ambiente em relação à pressão de vapor de água de saturação [60]:

$$UR = \frac{P}{p_v} 100\%, \quad (98)$$

em que p é a pressão de vapor de água do ambiente e p_v é a pressão de vapor de água de saturação. Considere uma caixa fechada no qual o fundo é coberto com uma pequena quantidade de água a uma temperatura T . Assumindo que o ar ambiente dentro da caixa inicialmente esta completamente seco, pode-se esperar que após certo tempo, devido à evaporação, o ar torna-se úmido. Quando a taxa de evaporação e a taxa de condensação

são iguais diz-se que o ar está saturado e então a pressão de vapor é chamada de pressão de vapor de saturação. Isto significa que em uma caixa fechada contendo água pura no fundo, a umidade relativa após atingir o equilíbrio é igual a 100%.

Pode-se modificar a umidade relativa em um dado ambiente através do emprego de soluções salinas saturadas. Para soluções diluídas, o efeito sobre a pressão de vapor pode ser explicada pela equação linear de Raoult, que postula uma relação linear entre a pressão de vapor da solução e a pressão de vapor de saturação através da fração molar do solvente na solução ($p = X_{\text{solvente}} p_v$) [61].

Em soluções salinas saturadas a umidade relativa pode ser escrita como [62]:

$$UR = A \exp\{B/T\}, \quad (99)$$

em que A e B são constantes que dependem do sal em solução. A tabela 3.1 lista os sais e seus respectivos valores de UR a uma temperatura de 20°C [62,63].

As amostras para estudo foram preparadas da seguinte maneira:

1. Experimentos com a Fluorhectorita na forma de pó em função da umidade relativa. Neste caso amostras de Fluorhectorita, em recipientes adequados, foram colocadas dentro de caixas plásticas fechadas. Em cada caixa foi colocado, também, uma placa de Petri contendo uma solução super-saturada do sal desejado. Para alcançar o valor esperado de umidade relativa, cada solução do sal foi preparada de tal maneira a deixar apenas uma fina camada de água acima do sal precipitado. Ainda, dentro de cada caixa, colocou-se um higrômetro para checar o valor de UR obtido. Cada caixa foi mantida nessas condições por pelo menos 48 horas a temperatura ambiente aproximadamente constante de 20°C antes da obtenção dos espectros. Em algumas situações, a solução salina foi substituída por placas de Petri contendo *silica gel*. Nesses casos a intenção era produzir um ambiente com UR entre zero e 10%.

2. Experimentos com a Fluorhectorita na forma orientada (pseudo-cristal) em função da umidade relativa. Amostras orientadas foram preparadas pelo método de sedimentação. Suspensões de Fluorhectorita em água foram obtidas após agitação intensa de aproximadamente 3% de Fluorhectorita em água destilada e deionizada. A suspensão foi então colocada sobre um recipiente plástico e deixada evaporar lentamente. Após a evaporação da água, o pseudo-cristal de Fluorhectorita, com

espessura de aproximadamente 1 mm, foi cortado em pedaços cilíndricos de aproximadamente 4 mm de diâmetro e submetidos a secagem com sílica gel. Em seguida, os pseudo-cristais foram colocados nas condições de UR desejadas, pelo mesmo procedimento descrito acima.

As Fluorhectoritas sintéticas empregadas neste trabalho foram cedidas pela empresa Corning Inc (New York, USA). A composição química das amostras de Fluorhectorita utilizadas neste trabalho foi determinada como: $M_x(Mg_{6-x}Li_x)F_4Si_8O_{20}$, em que M é o cátion intercalador que pode ser Li ou Na, e x é o valor da carga negativa da lamela de argila. Um valor de x igual a 1,2 foi reportado por Kaviratna e colaboradores para Fluorhectoritas sintetizadas pela indústria Corning Inc [57]. Entretanto, estudo recente mostrou que o procedimento de síntese tradicionalmente empregado nas indústrias de síntese de argilas pode levar a ligeiras modificações na composição química afetando, desta forma, algumas propriedades destes materiais [14].

As amostras de Fluorhectorita foram cedidas na forma de Li-Fluorhectorita (Li-Fht), as quais foram posteriormente submetidas a processo de troca iônica para obter a Na-Fluorhectorita (Na-Fht) [8]. Antes de serem expostas aos diferentes valores de umidade relativa, as amostras foram aquecidas por 48 h em fornos a 80°C.

Após a preparação das amostras, obtiveram-se os espectros de RMN. Para isto foi utilizando um espectrômetro Varian UNITY Plus 300 MHz (7,04 T) equipado com bobinas de detecção direta e inversa. Durante os experimentos a temperatura foi controlada pelo módulo padrão de temperatura variável disponível no sistema Varian. O módulo de temperatura variável controla a temperatura com uma resolução de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

As amostras de Fht foram colocadas em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro. As amostras orientadas foram dispostas em duas diferentes orientações: uma com o eixo de sedimentação paralelo à direção do campo magnético externo, e uma com o eixo de sedimentação perpendicular à direção do campo (Figura 3.1).

Os espectros de ^1H e ^7Li foram obtidos utilizando uma sequência de um único pulso seguido da aquisição do sinal. Todos os experimentos foram feitos com 500 repetições numa janela espectral de 100 kHz. O tempo entre cada sequência foi ajustado em 1 segundo (tempo de espera). Nos experimentos com temperatura variável, entre cada variação de temperatura esperou-se 20 minutos antes da obtenção dos espectros.

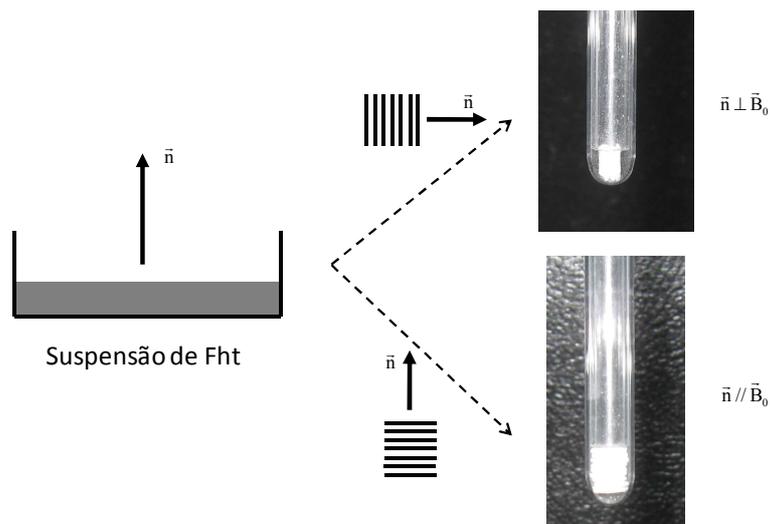


Figura 3.1. (a) ($\vec{n} \perp \vec{B}_0$) orientação perpendicular do pseudo-cristal de Fht; (b) ($\vec{n} // \vec{B}_0$) orientação paralela.

Alguns espectros foram obtidos em amostras de Fht expostas a vapor de água deuterada (D_2O). Nesses casos, as amostras foram preparadas segundo o método descrito acima, com a exceção do emprego de água deuterada ao invés de água deionizada e destilada. As especificações técnicas são: **Deuterium Oxide (D_2O), 99,9%, ALDRICH**. Os espectros de 2H foram obtidos com 150000 repetições.

Os experimentos quantitativos foram feitos com total controle dos parâmetros espectrais e eletrônicos. O ganho de sinal da bobina de detecção foi ajustado para zero dB, com a finalidade de evitar a saturação do sinal. Uma amostra sólida de Adamantano, M.M = 136,26 g/mol (massa molecular), foi utilizada como referência externa nos experimentos quantitativos. Os espectros de 1H do Adamantano foram obtidos com um tempo de repetição de 60 segundos.

Os experimentos de raios-X realizados no LNLS foram feitos utilizando um comprimento de onda $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$. Neste caso, as amostras foram colocadas num porta-amostra sob fluxo contínuo de ar úmido/seco, o qual mantinha a umidade relativa em valores aproximadamente constantes. Este controle da umidade foi feito pelo bombeamento de ar através de uma solução salina saturada, a qual posteriormente era misturada com ar seco bombeado através de uma coluna de sílica gel. Valores de UR entre 10% e 90% foram obtidos por esse método.

A temperatura no porta-amostra foi ajustada em 25°C utilizando um sensor termoeletrônico Peltier, e a umidade relativa foi monitorada continuamente por um sensor de umidade inserido próximo à amostra.

Tabela 3.1. Sais utilizados para preparar as condições de umidade relativa desejadas [62,63].

Sal	UR	Temperatura (°C)
LiCl.H₂O	15%	20
CaBr₂.6H₂O	18%	20
KC₂H₃O₂	20%	20
CaCl₂	32%	20
MgCl₂	34%	20
NaI.2H₂O	39%	20
Zn(NO₃)₂.6H₂O	42%	20
K₂CO₃.2H₂O	44%	20
KCNS	47%	20
Na₂Cr₂O₇.2H₂O	52%	20
Ca(NO₃)₂.4H₂O	54%	20
Mg(NO₃)₂.6H₂O	55%	20
NaBr.2H₂O	58%	20
NH₄NO₃	65%	20
NaNO₂	66%	20
KI	70%	20
NaClO₃	75%	20
NaCl	76%	20
NH₄Cl	79%	20
KBr	84%	20
KCl	86%	20
ZnSO₄.7H₂O	90%	20
Na₂SO₄	93%	20
K₂SO₄	97%	20

3.2.1. Obtenção dos espectros de RMN e a transformada de Fourier

Como foi mencionado acima, os espectros de RMN foram obtidos por meio de uma sequência de pulsos de um único pulso e aquisição do sinal (FID). A figura 3.2 ilustra o diagrama, em bloco, da sequência utilizada. Note que a escala do diagrama é temporal. Inicialmente tem-se o tempo de espera (DT) que possui a função de preparar os spins em um determinado estado. Em geral, para experimentos quantitativos deve-se fazer DT igual $5 \times T_1$ ($5T_1$), em que T_1 é o tempo de relaxação longitudinal dos spins sondados. Em termos simples, T_1 é uma constante de tempo que mensura quão rápido os spins retornam ao seu estado de equilíbrio após a perturbação com o campo de rádio-frequência. Valores típicos de DT são da ordem de segundos em líquidos e milissegundos em amostras quase-sólidas ou com alta viscosidade [64].

Entre o pulso de RF e a aquisição do sinal de RMN existe um tempo, comumente chamado de tempo morto (“*dead time*”), da ordem de microssegundos, no qual em sólidos deve ser o menor possível para evitar distorções do sinal.

O sinal de RMN pode ser expresso, em sua forma mais simples, por uma função cosseno (correspondente à parte real) e uma função seno (correspondente a parte imaginária), ambas moduladas por uma exponencial que decai com uma constante de tempo relacionada à coerência entre os spins. Esta constante é o tempo de relaxação transversal, T_2 , e, sem maiores detalhes, mede o quão rápido a magnetização transversal decai (perde a coerência). Em líquidos, T_2 é da ordem de segundos e em sólidos, é da ordem de microssegundos. Maiores detalhes podem ser consultados nas referências [44,64].

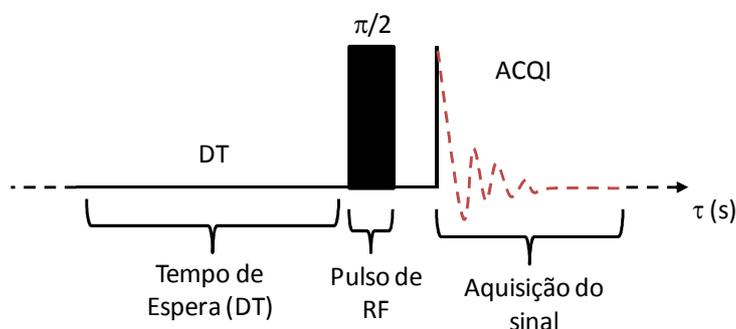


Figura 3.2. Diagrama em bloco da sequência de pulso utilizada na obtenção dos dados de RMN.

Na situação descrita acima, o sinal de ressonância magnética nuclear para um único tipo de spin tem a forma matemática [65]:

$$M(\tau) = M_0 \exp\left\{-\frac{\tau}{T_2}\right\} \exp\{i2\pi\nu_0\tau\}, \quad (100)$$

em que M_0 é a magnetização nuclear no equilíbrio térmico e ν_0 é a frequência de precessão nuclear de Larmor. Se considerarmos apenas a parte de real da Eq.(100) e fizermos $M_0 = 1$ e $\nu_0 = 0$, então a Eq.(100) pode ser simplificada como:

$$\text{Re}[M(\tau)] = \exp\left\{-\frac{\tau}{T_2}\right\}. \quad (101)$$

As Eqs.(100) e (101) podem ser generalizadas para o caso de vários spins diferentes, com diferentes frequências de Larmor. Para isto é suficiente executar a soma sobre cada spin ($M(\tau) = \sum_{j=1}^k M_0^{(j)} \exp\{-\tau/T_2^{(j)}\} \exp\{2\pi i \nu_0^{(j)} \tau\}$). Essas equações foram deduzidas para o caso onde a frequência de Larmor não é afetada por efeitos, tais como a interação de deslocamento químico e a interação dipolar, por exemplo.

Uma expressão semelhante, levando em consideração a interação dipolar em um material policristalino, pode ser obtida. Como foi feito nas Eqs.(48), (49) e (50) deve-se considerar todos os valores possíveis de $\cos(\theta)$ (θ o ângulo entre a direção de \vec{B}_0 e o vetor internuclear). Dessa forma, partindo da Eq.(100), tem-se [65]:

$$M(\tau) = M_0 \exp\left\{-\frac{\tau}{T_2}\right\} [\exp\{i2\pi\nu_1\tau\} + \exp\{i2\pi\nu_{-1}\tau\}], \quad (102)$$

em que ν_1 e ν_{-1} são dados pela Eq.(47) e $\nu_0 = 0$. Fazendo, $M_0 = 1$, $U_+ = \pi D$ e $U_- = -\pi D$, e reconhecendo que $U_- = -U_+$, a Eq.(102) pode ser escrita como

$$M(\tau) \propto \exp\left\{-\frac{\tau}{T_2}\right\} [\cos((3\cos^2\theta - 1)\tau)].$$

Num pó, $M(\tau)$ deve ser integrado em todos os

valores possíveis de $\cos(\theta)$ assumindo que o vetor internuclear está distribuído numa esfera de raio unitário. Dessa forma, denominando $x = \cos(\theta)$ e fazendo $|dx| = |-\sin(\theta)d\theta|$ obtém-se a equação do sinal de RMN para um par de spins interagindo por interação dipolar:

$$S(\tau) \propto \int_{-1}^1 \exp\left\{-\frac{\tau}{T_2}\right\} [\cos((3x^2 - 1)\tau)] dx . \quad (103)$$

Os espectros referentes às Eqs.(101) e (103) são então obtidos após a transformada de Fourier. A figura 3.3 mostra os gráficos das Eqs.(101) e (103) e suas respectivas versões no espaço espectral.

Espectros de RMN de ^1H obtidos das amostras hidratadas de Li- e Na-Fluorhectorita (Li-Fht e Na-Fht), preparadas sob condições de baixa umidade relativa (UR < 45%), apresentam, em adição ao dubleto de Pake um pico central, cuja sua origem será destacada mais adiante. Os espectros são mostrados na figura 3.4 em que os valores de umidade relativa são iguais a 15%, para a Na-Fht, e 32% , para a Li-Fht. Note que os espectros mostram um deslocamento da “base” do dubleto de Pake, o que pode ser mais facilmente visualizado no espectro da Li-Fht. Esse deslocamento é atribuído à contribuição da interação de deslocamento químico, o qual também é dependente da orientação dos spins em relação ao campo magnético. Em geral, ela causa apenas pequenas distorções da forma de linha dipolar.

O campo magnético efetivo experimentado ou “sentido” pelo núcleo atômico em uma dada molécula depende de seu ambiente eletrônico. Logo, o campo magnético efetivo será dado por $\vec{B}_{\text{efetivo}} = \vec{B}_0(1 + \tilde{\delta})$, em que o parâmetro $\tilde{\delta}$ é o tensor de blindagem magnética.

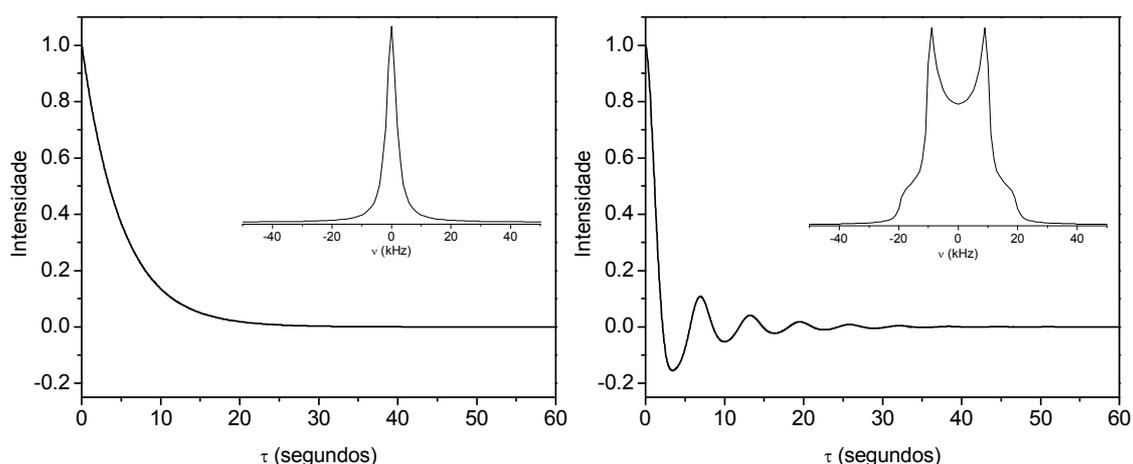


Figura 3.3. Gráficos simulados do sinal de RMN na ausência (esquerda) e na presença (direita) de interação dipolar. No detalhe, os espectros obtidos após a transformada de Fourier.

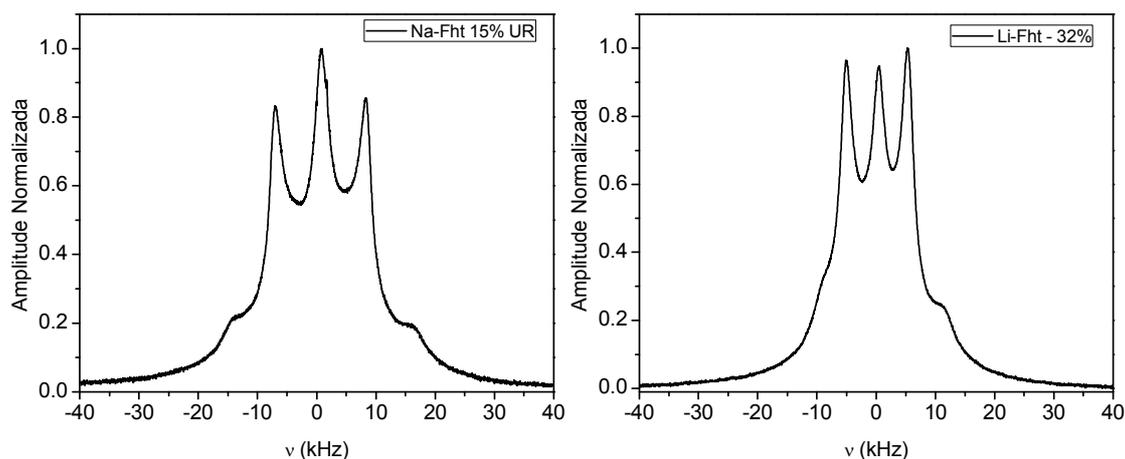


Figura 3.4. Espectro de ^1H em Na-Fht à 15% de umidade relativa (esquerda) e em Li-Fht à 32% de umidade relativa (Direita).

Os elementos do tensor $\tilde{\delta}$ dependem da orientação dos eixos moleculares em relação à direção do campo magnético. Dessa maneira, a interação de deslocamento químico é representada por um tensor (de ordem 2), o qual reflete a interação, dependente de orientação, do ambiente eletrônico de um dado núcleo com o campo magnético externo. Logo, valores diferentes de deslocamento químico serão observados para um spin nuclear em diferentes orientações em relação ao campo magnético. O Apêndice F contém uma breve introdução ao tensor de deslocamento químico e ao cálculo de seu efeito na perturbação da forma de linha dipolar mostrado na Eq.(50) para um par de spins idênticos e isolados. Neste momento, entretanto, será mostrado apenas o resultado final. A Eq.(104) apresenta a expressão matemática da forma de linha dipolar corrigida pelo efeito da interação de deslocamento químico, assumindo que o tensor de blindagem magnética tem simetria axial (Apêndice F):

$$P(\nu, \epsilon_1, \Sigma) = \begin{cases} \left(-\frac{\Delta\nu}{\epsilon_1 + \Sigma} + 1 \right)^{-1/2} & , -2(\epsilon_1 - \Sigma) < \Delta\nu < (\epsilon_1 + \Sigma) \\ \left(\frac{\Delta\nu}{\epsilon_1 - \Sigma} + 1 \right)^{-1/2} & , -(\epsilon_1 - \Sigma) < \Delta\nu < 2(\epsilon_1 + \Sigma) \end{cases} \quad (104)$$

Observe que no caso do tensor de blindagem magnética ser axialmente simétrico a equação corrigida da forma de linha dipolar difere por um fator Σ da Eq.(50), o qual é proporcional à $(\gamma B_0 / 2\pi)(\Delta\sigma / 6) \{ (3\cos^2(\varphi_1) - 1) + (3\cos^2(\varphi_2) - 1) \}$, em que $\Delta\sigma$ é a anisotropia do deslocamento químico ($\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$) e φ_1 e φ_2 são os ângulos entre e o vetores (O-

$H)_1$ e $(O-H)_2$ e um eixo comum denominado de C^* , o qual está orientado em relação a \bar{B}_0 por um ângulo ψ (apêndice F). A interpretação geométrica para $\Delta\sigma$ está relacionada com o desvio de uma simetria esférica do tensor de deslocamento químico. A figura 3.5 mostra o espectro simulado pela Eq.(104) e o espectro experimental obtido a partir da Li-Fht à 32% de UR. O espectro foi simulado com Σ igual a $\epsilon/10$.

Uma maneira de realçar as características e diferenças entre os espectros experimentais de 1H obtidos a partir da Li- e Na-Fht, tais como a diferença na amplitude do pico central em função da umidade relativa entre as amostras e a presença da anisotropia do deslocamento químico, é provocando uma perturbação de 1ª ordem na fase do espectro. Isto pode ser feito através do deslocamento da origem do tempo τ do sinal do FID por uma quantia τ_0 seguido da transformada de Fourier [66,67].

Em RMN não é possível sincronizar perfeitamente o início do processo de relaxação e a observação do sinal (FID), de maneira que o sinal adquirido $S(\tau)$ não é o FID real, mas é o sinal deslocado da origem do tempo, em outras palavras, $S(\tau)=FID(\tau + \tau_0)$. A aplicação da transformada de Fourier em $S(\tau)$ não retorna o espectro de RMN verdadeiro, mas o espectro $S(\nu)$ com uma perturbação na fase, o qual é uma função linear da frequência [66]. Dessa maneira:

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\tau + \tau_0) \exp\{-2i\pi\nu\tau\} d\tau = F(\nu) \exp\{i2\pi\nu\tau_0\}. \quad (105)$$

A figura 3.6 mostra quatro espectros simulados com diferentes deslocamentos τ_0 .

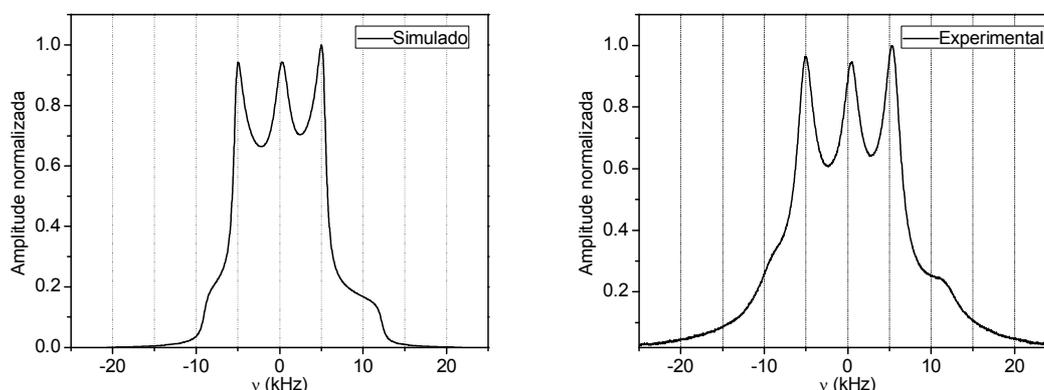


Figura 3.5. (Esquerda) Espectro simulado com a correção da interação de deslocamento químico. (Direita) Espectro experimental (Li-Fht 32% UR). No espectro simulado o valor de Σ corresponde a 10^{-1} do valor de ϵ .

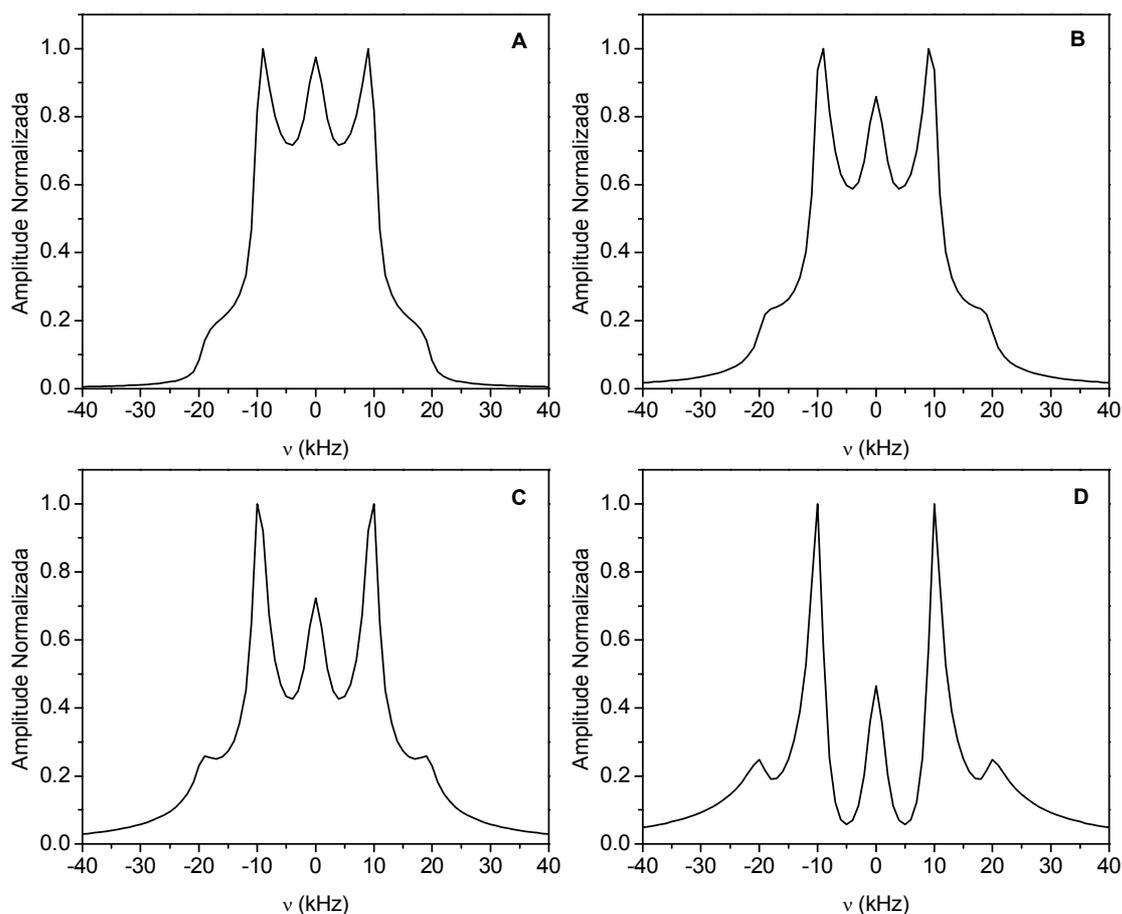


Figura 3.6. Espectros simulados com diferentes valores de τ_0 . (A) $\tau_0 = 0$; (B) $\tau_0 = \tau_n$; (C) $\tau_0 = 3\tau_n$; (D) $\tau_0 = 4\tau_n$. O fator τ_n representa a magnitude do deslocamento.

3.2.2. Difração de raios-X e distância basal (d_{001})

Como foi mencionado na seção 1.2, a hidratação de argilas do tipo 2:1 vem acompanhada da expansão da distância basal (d_{001}) [57,68]. O intervalo de hidratação empregado neste estudo corresponde ao regime entre uma monocamada e uma bicamada de moléculas de água. Para ficar mais claro esta definição de camadas de moléculas de água, nesta seção serão mostrados os resultados de difração de raios-X obtidos a partir das amostras de Li- e Na-Fht obtidas em função da umidade relativa. As amostras e os experimentos foram obtidos segundo a metodologia mostrada na seção 3.2. A figura 3.7 mostra no lado esquerdo os resultados de raios-X obtidos, e do lado direito o gráfico das distâncias basais em função da umidade relativa.

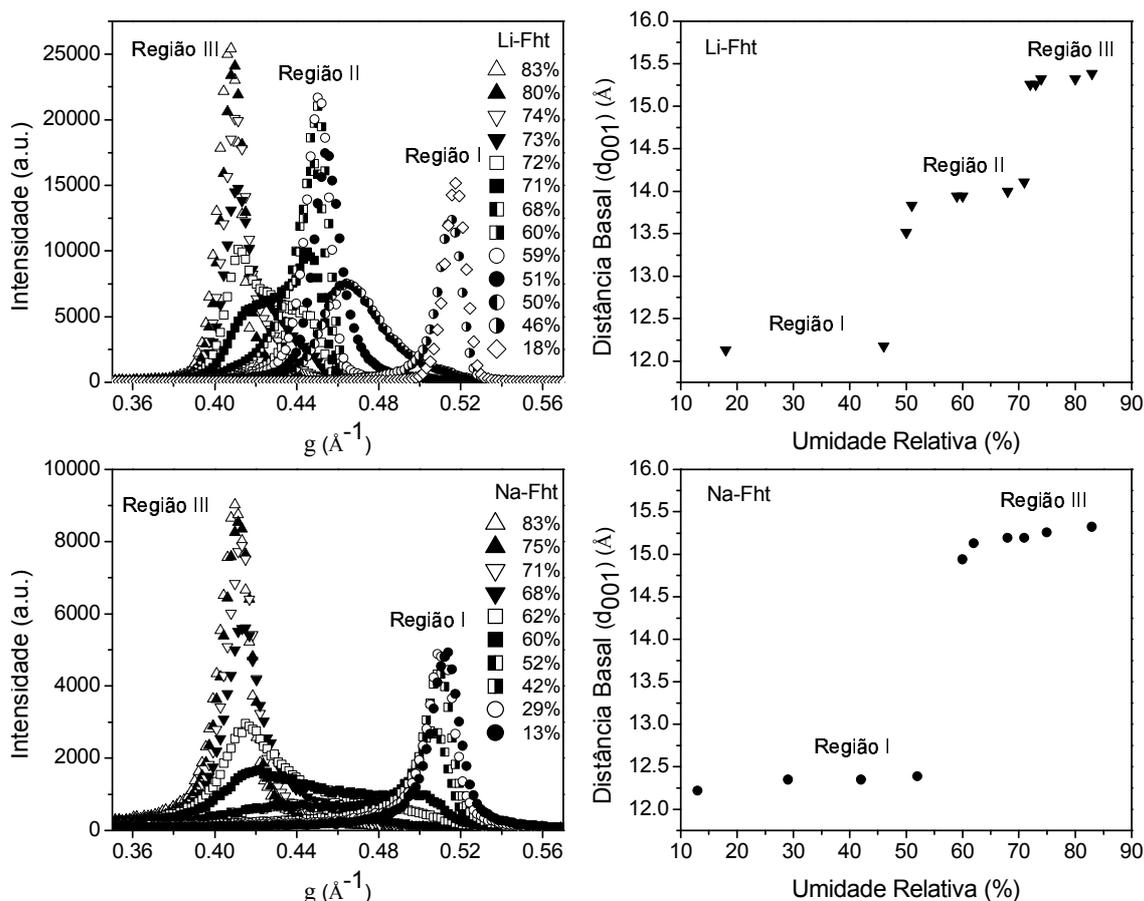


Figura 3.7. (Acima, esquerda) Reflexão de raio-X do plano 001 em Li-Fht em função de UR; (acima, direita) Gráfico da distância basal em Li-Fht em função de UR; (abaixo, esquerda) Reflexão de raio-X do plano 001 em Na-Fht em função de UR; (abaixo, direita) Gráfico da distância basal em Na-Fht em função de UR.

Os gráficos de raios-X da figura 3.7 mostram apenas a reflexão do plano 001 em função da umidade relativa. Os gráficos estão mostrados em unidades de $g = 4\pi\text{sen}(\Theta)/\lambda$, em que $g = 2\pi/d$ é o módulo do vetor transferência de momento ou vetor de rede recíproca, 2Θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda dos raios-X [69]. Na amostra de Na-Fht a reflexão correspondente ao plano 001 aparece em g_{001} aproximadamente igual à $0,51 \text{ \AA}^{-1}$ no intervalo de UR entre 13% e 55%. O aumento da umidade acima deste intervalo provoca um deslocamento da posição da reflexão 001 para $g_{001} \sim 0,4 \text{ \AA}^{-1}$. O gráfico da distância basal, calculado a partir dos resultados obtidos da Na-Fht, é mostrado no lado direito da figura 3.7. Note que os valores da distância basal foram calculados considerando apenas a amplitude máxima das reflexões.

A partir do gráfico da distância basal, pode-se definir duas regiões distintas. A primeira região será denominada de região I ou 1WL e corresponde ao intervalo experimental de umidade relativa igual a 13% a 52%. A segunda região, região III ou 2WL, corresponde ao intervalo entre 60% e 90%. Na primeira região a distância basal é aproximadamente igual a 12,2 Å, enquanto na região III d_{001} é igual a ~ 15,4 Å.

Um comportamento diferente é observado na amostra de Li-Fht. Nesta são observadas três regiões diferentes. A primeira, compreendida no intervalo de 18% a 45% com uma distância basal de ~ 12 Å, a segunda entre 50% à 70% possui um $d_{001} \approx 14$ Å, e a terceira região entre 70% e 90% com um $d_{001} \approx 15,4$ Å. A segunda região observada para a amostra de Li-Fht será chamada de 1,5WL. Esses resultados mostram que existe uma dependência da hidratação bem como da expansão das galerias da Fluorhectorita em relação ao cátion intercalador. Esse resultado também tem sido observado em outras argilas do tipo 2:1 [10,70].

3.2.3. Espectros de ^1H em função da umidade relativa (UR)

A figura 3.8 mostra espectros de ^1H obtidos a uma temperatura de 20°C em Li- e Na-Fht em função de UR. Os espectros foram obtidos com as argilas na forma de pó. Note, ainda, que os espectros foram obtidos a partir da transformada de Fourier do sinal deslocado da origem do tempo, como na figura 3.6. Portanto, os dois picos mais externos não devem ser interpretados como um segundo dubleto de Pake, mas como um efeito da perturbação da fase do espectro.

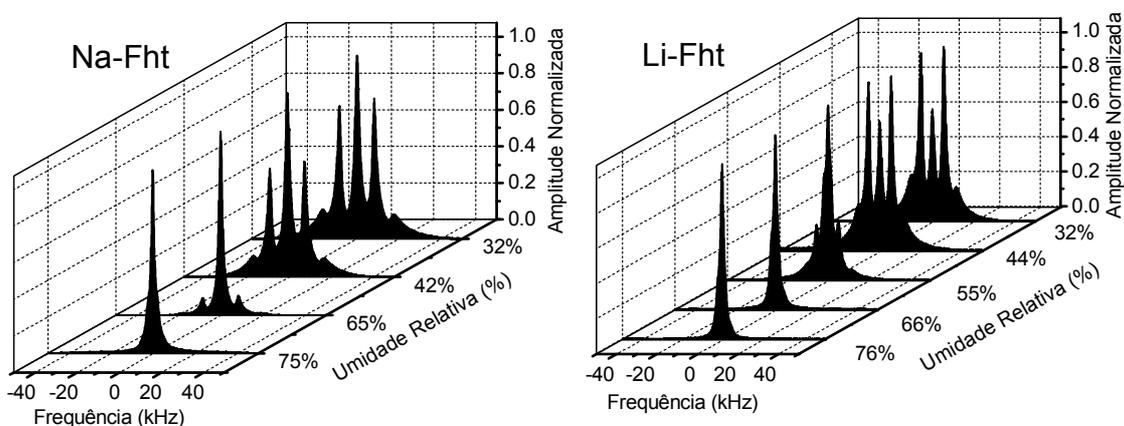


Figura 3.8. Espectros de ^1H em Na-Fht (esquerda) e Li-Fht (direita) em função da umidade relativa.

Tanto na amostra de Na-Fht quanto na amostra de Li-Fht existe um valor crítico de UR no qual não é mais possível observar o dubleto de Pake, uma vez que a contribuição do pico central se torna dominante. Mesmo na região de baixa umidade, diga-se UR < 50% a presença do pico central se mostra intensa, notadamente na amostra de Na-Fht. A figura 3.9 mostra uma comparação entre os espectros da Li-Fht e da amostra de Na-Fht em determinados valores de UR. A comparação mostra que a amplitude do pico central é maior na amostra de Na-Fht em relação a amostra de Li-Fht, em todos os valores de UR.

Um modo de analisar a evolução do pico central em função da umidade relativa é através da sua separação em relação ao espectro total e quantificação em função da umidade relativa. Inicialmente, pode-se mostrar, através da simulação aproximada dos espectros, que com o aumento da umidade relativa, o FID e, conseqüentemente o espectro tornam-se mais isotrópicos. Considere que o sinal do FID deslocado da origem de τ por uma quantia τ_0 é dado por:

$$S(\tau + \tau_0) = f_1 g(\tau + \tau_0) + K f_2 h(\tau + \tau_0), \quad (106)$$

em que $g(\tau + \tau_0)$ é dado pela Eq.(103) e $h(\tau + \tau_0)$ é dado pela Eq.(101). O primeiro termo refere-se à contribuição dipolar para o sinal do FID, enquanto o segundo termo é a contribuição isotrópica, que aparece no espectro na forma do pico central. Os fatores f_1 e f_2 especificam a contribuição de cada um dos termos da Eq.(106) para o FID, e $f_1 + f_2 = 1$. K por sua vez é a constante de normalização de $S(\tau + \tau_0)$.

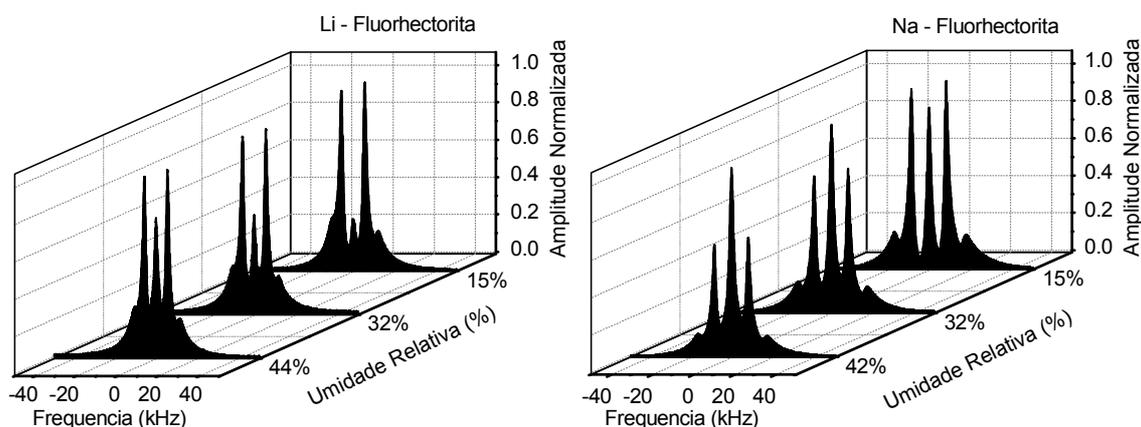


Figura 3.9. Espectros de ^1H em amostras hidratadas de Li- (esquerda) e Na-Fht (direita) em diferentes valores de umidade relativa, a 20°C.

A transformada de Fourier da Eq.(106) fornece os espectros simulados mostrados na figura 3.10. Observe que os espectros simulados são muito parecidos com os espectros obtidos experimentalmente na amostra de Na-Fht. Os espectros estão mostrados em função da razão entre a área do pico central e à área total, que é equivalente à razão entre $[Kf_2h(0)]/[S(0)]$, em que $\tau + \tau_0 = 0$ é a origem do tempo do sinal.

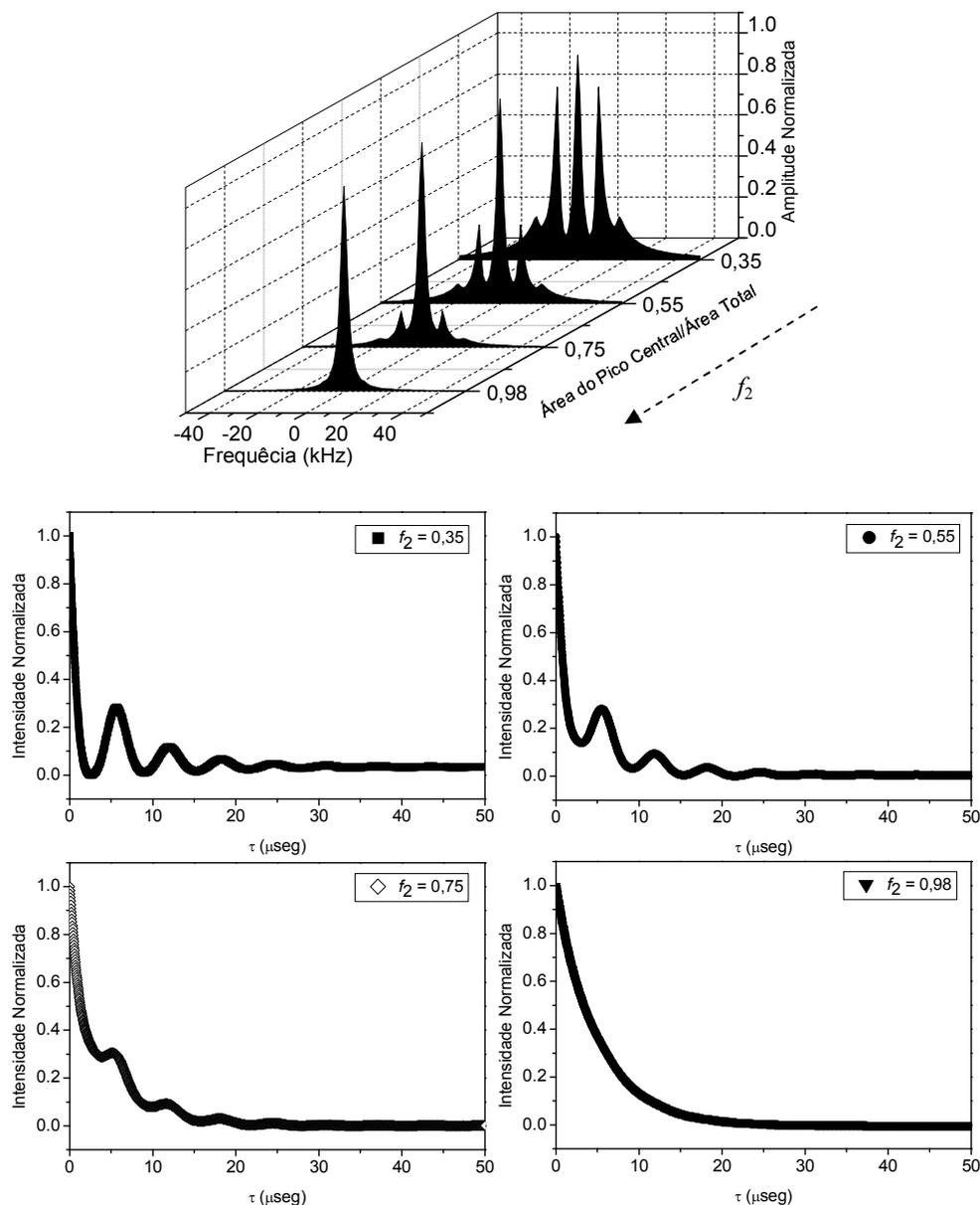


Figura 3.10. (acima) Espectros simulados com diferentes valores de f_2 mostrando a evolução do pico central em função da razão da área do pico central em relação à área total. (abaixo) Gráficos dos FIDs em função de f_2 . Todos os gráficos estão normalizados.

Ainda na figura 3.12 estão mostrados os gráficos dos respectivos FIDs. Estes gráficos mostram que o aumento na fração da contribuição de $h(\tau + \tau_0)$ se reflete na diminuição da anisotropia do FID, o que pode ser interpretado como um aumento no número de spins que se comportam como em um sistema isotrópico, diga-se, como moléculas de água movimentando-se livremente, ou como spins isolados na ausência de interação dipolar [71].

O cálculo da razão entre a área do pico central em relação à área total pode ser realizada nos espectros experimentais. Isto pode ser feito através de um protocolo simples de deconvolução. O procedimento envolve uma interpolação parabólica entre os pontos do espectro em que o pico central não interfere apreciavelmente. A figura 3.11 ilustra este procedimento.

Para o espectro de ^1H experimental da Na-Fht a 32% de UR a 20°C o valor da razão é aproximadamente igual a 0,23, enquanto que o valor obtido para o espectro simulado referente a 32%, este valor é próximo de 0,35, uma diferença de aproximadamente 0,12. Para o espectro obtido a 65% de UR, o espectro simulado referente a ele é aquele da figura 3.12 com $f_2 = 0,75$. O valor experimental calculado da razão foi de 0,7, uma diferença de 0,05. Essas diferenças podem ser explicadas da seguinte maneira: o alargamento da linha dos espectros simulados é puramente lorentziano, o que significa que o decaimento das linhas de ressonância é mais suave e, portanto o cálculo da razão entre as áreas é superestimado em relação ao cálculo a partir dos espectros experimentais, cujo decaimento das linhas é mais abrupto. Este efeito tende a diminuir com o aumento de f_2 .

O gráfico da razão entre as áreas para diferentes valores experimentais de UR é mostrado na figura 3.12 para a amostra de Na-Fht. Todos os valores foram obtidos a uma temperatura de 20°C. O gráfico mostra uma transição relativamente pronunciada no intervalo de UR igual à $45\% < \text{UR} < 65\%$. Este intervalo compreende a transição da região I, de uma monocamada (1WL), para a região III, de uma bicamada (2WL), observada na figura 3.7. Isto sugere que aparentemente a razão entre a área do pico central em relação à área total é sensível a transição do regime de 1WL para o regime de 2WL. Este resultado mostra que o pico central está relacionado com moléculas de água nas galerias, pois de outra maneira tal correlação não seria esperada.

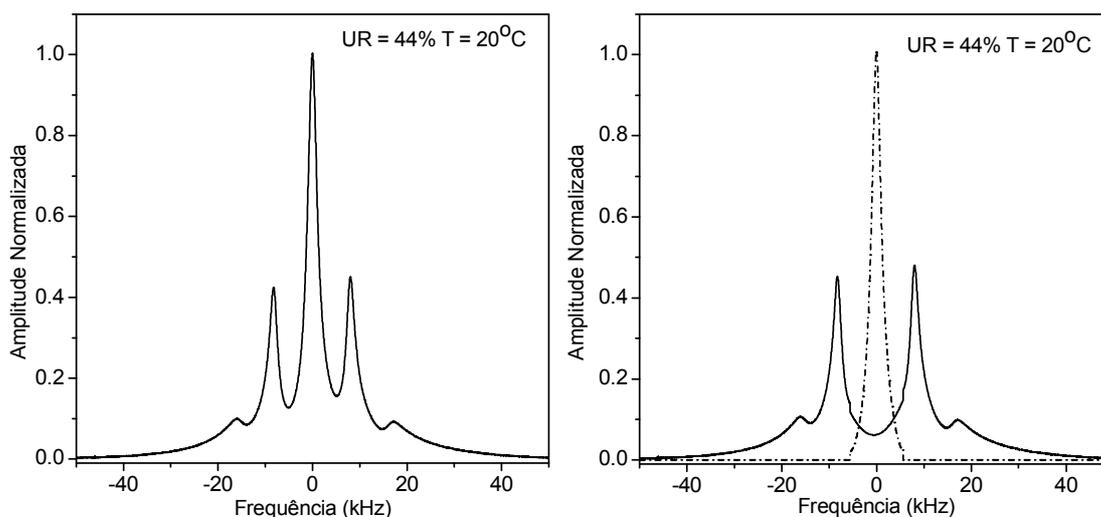


Figura 3.11. (Esquerda) Espectro de ^1H em Na-Fht sob condições de UR = 44% obtido a 20°C . (Direita) Deconvolução do espectro em duas componentes, uma central e um dubleto de Pake. A soma das duas componentes reproduz o espectro.

Visto que acredita-se que as moléculas de água absorvidas localizam-se nas galerias, é interessante tentar estimar a quantidade de moléculas de água inseridas. Para fazer isto, os espectros de ^1H das argilas podem ser comparados com o espectro de uma amostra de referência externa. Na seção 3.2 mencionou-se que uma amostra sólida de Adamantano seria utilizada para este fim. Além disso, neste tipo de experimento é necessário muito cuidado no controle dos parâmetros espectrais e no ganho da bobina.

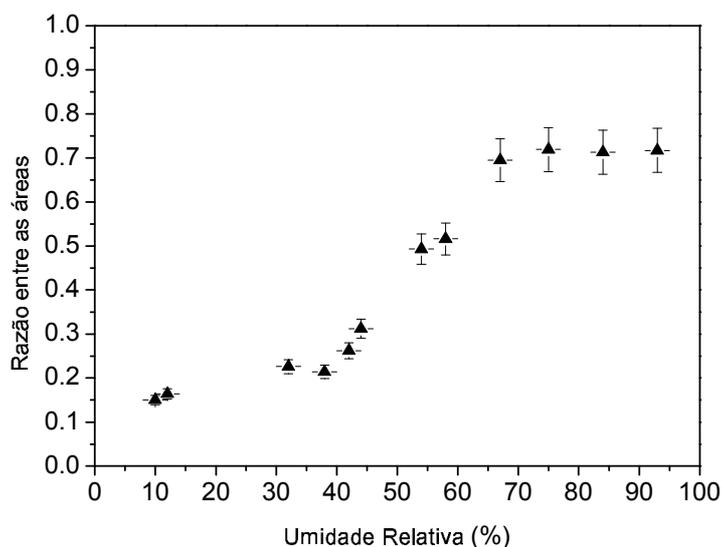


Figura 3.12. Gráfico da razão da área do pico central em relação à área total nos espectros de ^1H em Na-Fht, obtidos a 20°C , como uma função da umidade relativa.

O experimento consiste em comparar a área do espectro de ^1H da argila com a área do espectro de ^1H do Adamantano. Sabendo que a área do espectro de ^1H é dado por:

$$\text{Área do espectro} = [k][n][N], \quad (107)$$

em que $[k]$ é uma constante onde estão incluídos os parâmetros eletrônicos e espectrais (tais como, ganho da bobina de detecção, número de repetições, janela espectral). $[n]$ é o número de mols da molécula e $[N]$ é o número de átomos de hidrogênio por molécula. Dessa maneira, obtendo-se os espectros da amostra de interesse e da amostra de referência sob as mesmas condições experimentais, o fator $[k]$ pode se desprezado.

A razão entre as áreas dos espectros, de referência e de interesse, é dada pela seguinte equação:

$$R_{\text{ad/argila}} = \left[\frac{m_{\text{ad}}}{m_{\text{argila}}} \right] \left[\frac{M \cdot M_{\text{argila}}}{M \cdot M_{\text{ad}}} \right] \left[\frac{N_{\text{ad}}}{N_{\text{argila}}} \right], \quad (108)$$

em que $[m_{\text{ad}}]$ é a massa, em gramas, $[M \cdot M_{\text{ad}}]$ é a massa molecular e $[N_{\text{ad}}]$ é o número de átomos de hidrogênios conhecidos da molécula de Adamantano. O Adamantano tem a seguinte fórmula molécula: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ($M \cdot M = 136,23$). Das duas argilas em estudo apenas a Li-Fht foi avaliada pela Eq.(108) em virtude do conhecimento de sua composição química: $\text{Li}_{1,2}[\text{Mg}_{4,8}\text{Li}_{1,2}]\text{F}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Não foi possível determinar a extensão da troca iônica de Li por Na, embora análises preliminares por espectroscopia de absorção indiquem um valor de aproximadamente 80% de troca (*dados não mostrados*).

Na fórmula química da Li-Fht o valor de n quantifica o número de moléculas de água por fórmula química, ou célula unitária. Para $n = 0$ $[M \cdot M_{\text{Li-Fht}}] = 753,392$. Visto que $[M \cdot M_{\text{Li-Fht}}]$ e $[N_{\text{Li-Fht}}]$ são funções do número de moléculas de água, em outras palavras, da umidade relativa, pode-se correlacionar o número de moléculas de água com o valor da umidade relativa. Substituindo $[N_{\text{Li-Fht}}]$ por $[2n]$, em virtude de cada molécula de água conter dois átomos de hidrogênio, um ajuste a razão $R_{\text{ad/Li-Fht}}$ em função da umidade relativa fornece o valor de n . A partir do valor de n pode-se obter a massa, em gramas, de água absorvida por 100 g de Li-Fht seco ($m_{\text{H}_2\text{O}} = (n \cdot M \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 100 / M \cdot M_{\text{Li-Fht}}^{n=0}$). A figura 3.13 mostra os resultados.

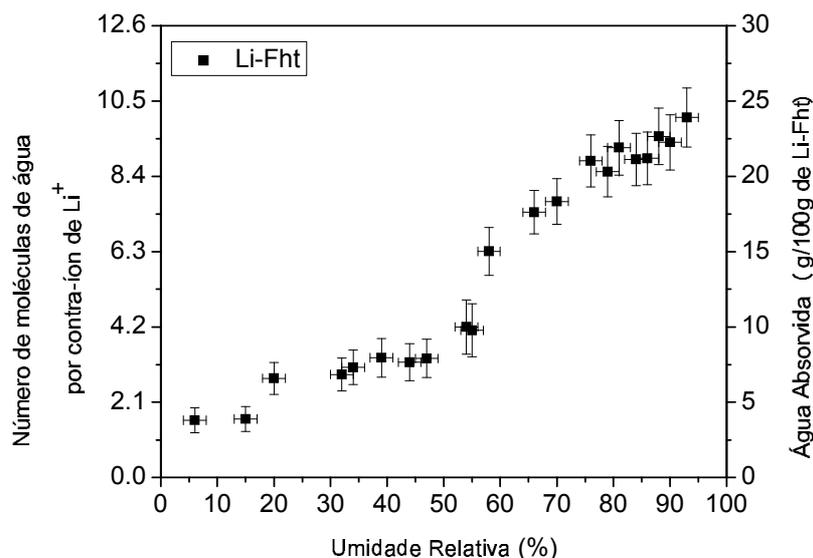


Figura 3.13. Gráfico do resultado da medida de RMN da absorção de moléculas de água em Li-Fht a 20°C em função da umidade relativa. (Esquerda) Número de moléculas de água calculado por contra-íon de Li⁺. (Direita) Gramas de água por 100 g de Li-Fht seco.

No gráfico da figura 3.13 o número de moléculas de água por célula unitária, n , foi substituído por $n/1,2$, o qual é o número de moléculas de água por contra-íon de Li⁺. O resultado mostra que no intervalo de $20 < UR < 45\%$, o número de moléculas de água é aproximadamente $3\text{H}_2\text{O}/\text{Li}^+$. Esse valor é compatível com os valores encontrados nesta região (região I) por outros trabalhos em outras argilas do tipo 2:1. Os valores para umidades mais altas também estão em concordância com valores encontrados na literatura [4,8,11,13,30,57,68].

Esse resultado reforça a interpretação de que as moléculas de água absorvidas encontram-se nas galerias, em outras palavras, no espaço basal, e não na superfície dos cristalitos ou em mesoporos formados pelo contato entre diferentes cristalitos como foi interpretado recentemente [65]. Tal afirmação é válida pelo menos no intervalo de umidade empregado neste estudo.

A razão de três moléculas de H₂O para cada átomo de Li⁺ ($3\text{H}_2\text{O}/\text{Li}^+$), sugere que não existe água livre, como é mencionado em alguns trabalhos, pelo menos na região de baixa umidade [65]. Em geral, íons de lítio em solução aquosa formam complexos de coordenação com até quatro moléculas de água na primeira esfera de coordenação e até nove na segunda esfera [72,73]. Logo, a origem isotrópica do pico

central observado nos espectros deve ser atribuída a outra espécie que também provoca a perda da interação dipolar.

Como foi sugerido em trabalhos pioneiros com montmorilonita, a origem do pico central pode ser atribuída a cátions H^+ que eventualmente são formados por ocasião da dissociação das moléculas de água [74]. Para verificar esta possibilidade espectros de 2H (spin $I = 1$) foram obtidos para as amostras de Na- e Li-Fht. Os espectros de deutério (2H) em meios anisotrópicos apresentam o formato de linha de dubleto de Pake e não são afetados pela troca química devido à dissociação de moléculas de água, como ocorre com a interação dipolar [6,71,75]. Os espectros são mostrados na figura 3.14 para dois valores de UR em Na-Fht. Espectros semelhantes foram observados na amostra de Li-Fht.

Os espectros de 2H foram obtidos em amostras previamente preparadas em umidade alta (97% e 87%). Mesmo nesses valores altos de UR não é observado à componente isotrópica nos espectros adquiridos, como é observado nos espectros de 1H . Caso houvesse moléculas de água livre, rotacionando livremente como em um sistema isotrópico, seria observado nos espectros de 2H um sinal referente a parte isotrópica. Como esse sinal não foi observado nos espectros, a existência de água livre não pode ser sustentada, sendo necessário recorrer a outro modelo. Neste trabalho, assim como em outros trabalhos pioneiros, o pico central será interpretado como cátions H^+ dissociados a partir das moléculas de água.

O gráfico da figura 3.12, neste sentido, pode ser interpretado como um aumento gradativo da fração de espécies H^+ como o concomitante aumento da umidade relativa.

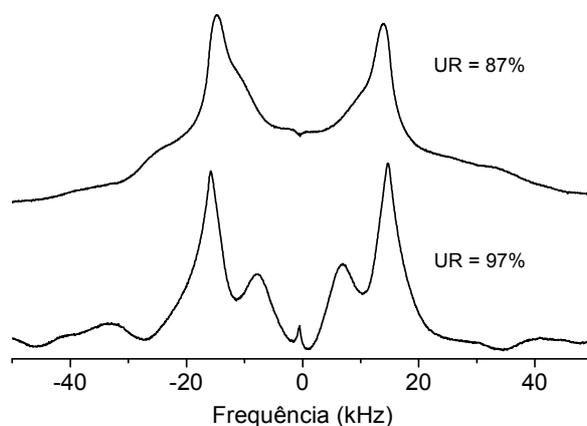


Figura 3.14. Espectros de 2H em amostra de Na-Fht obtido a 20°C.

Ainda, pode-se esperar que a formação de cátions H^+ deve ser favorecida com o aumento no conteúdo de moléculas de água, em virtude da formação de mais ligações de hidrogênio entre moléculas de água vizinhas. Tal evento favorece a anulação da interação dipolar devido ao aumento na probabilidade de troca química entre moléculas de água vizinhas. Isto ocorre porque a troca química entre moléculas afeta drasticamente a dependência temporal da magnetização nuclear transversal, responsável pelo sinal de RMN. Se um átomo de hidrogênio do par intramolecular em uma molécula de água é substituído por outro com um auto-estado de spin diferente, o auto-estado de spin do par é alterado. Consequentemente, a energia associada a aquele estado de spin também é alterada [76]. Quando a troca é rápida ($> (\Delta\nu(\theta))$, Eq.(45)) a modulação do sinal do FID com o $\cos(3x^2-1)$, onde x é igual ao $\cos(\theta)$, é sobrepujada pela componente isotrópica e a observação direta da interação dipolar é obscurecida. O efeito da componente isotrópica devido ao efeito de troca química na modulação do FID pode ser observada na figura 3.10, e suas respectivas versões no domínio espectral.

A troca de deutérios (2H) entre moléculas de água não produz tais efeitos no FID. O acoplamento entre o momento de quadrupolo elétrico do deutério e o gradiente de campo elétrico não depende do estado do spin nuclear de outro deutério na molécula de água. Logo, cada deutério pode ser tratado separadamente [76]. Consequentemente, a troca química de deutérios entre moléculas de água diferentes, mas com o mesmo valor da constante de acoplamento quadrupolar (ν_Q), não obscurece a modulação do FID pelo fator $\cos(3x^2-1)$, em que x neste caso é o $\cos(\varphi)$, sendo φ o ângulo entre a direção do campo magnético e a componente principal do tensor quadrupolar no sistema de eixos principais (PAS). Por todas essas razões o pico central pode ser interpretado como proveniente de espécies catiônicas H^+ .

É interessante ressaltar ainda que mesmo em condições baixíssimas de umidade relativa ($\sim 5\%$ a 8% , ~ 1 molécula de água por contra-íon), ainda é possível observar a presença do pico central nos espectros de 1H (Figura 3.15). Isto sugere que a dissociação das moléculas de água em cátions H^+ tem início na interação cátion- H_2O , o qual pode enfraquecer uma das ligações O-H devido ao seu efeito de polarização [73,77,78]. Ainda, deve ser ressaltado que a própria superfície siloxana pode também exercer um efeito de polarização na molécula de água, enfraquecendo uma das ligações O-H.

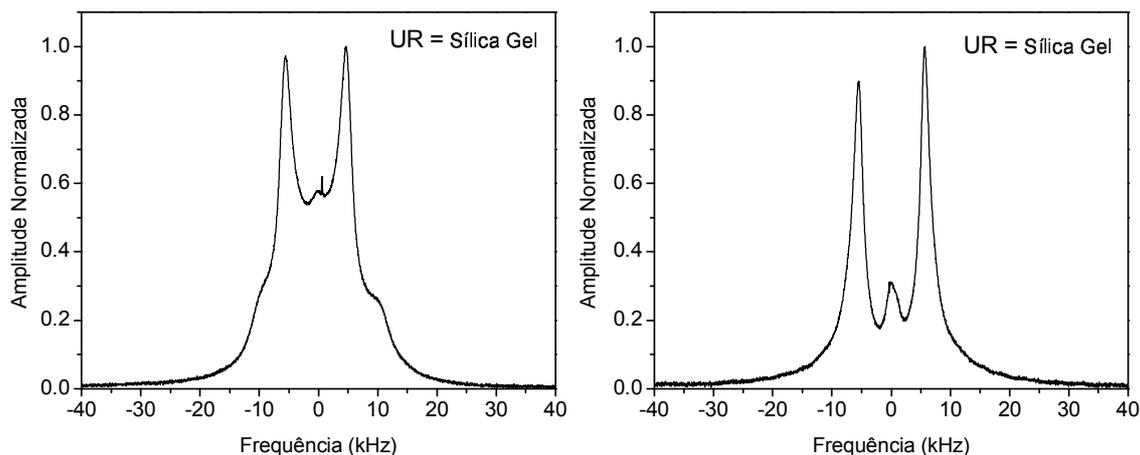


Figura 3.15. (Esquerda) Dupleto de Pake em espectro de ^1H obtido a partir de Li-Fht, na forma de pó, previamente exposta a uma umidade próxima de $\sim 5\%$ (sílica gel). (Direita) Espectro de ^1H obtido, nas mesmas condições de UR, a partir de uma amostra orientada de Li-Fht. Esse espectro foi obtido com o campo magnético aplicado em direção perpendicular ao vetor normal do pseudo-cristal. Ambos os espectros foram adquiridos a uma temperatura de 20°C . A transformada de Fourier foi aplicada no FID sem o deslocamento da origem do sinal no domínio do tempo.

3.2.4. Espectros de ^1H em função da Temperatura

A figura 3.16 mostra espectros de ^1H em função da temperatura para as amostras de Na-Fht previamente expostas a uma condição de umidade relativa igual a 42%, e Li-Fht previamente exposta a uma umidade de 32%. Em ambos os casos os espectros foram obtidos inicialmente a 20°C e lentamente a temperatura foi elevada até 80°C .

Através do cálculo da razão entre a área do pico central em relação à área total e a organização dos resultados em função da temperatura, obtém-se um gráfico o qual pode ser utilizado para estimar a energia necessária para promover um átomo de hidrogênio a condição de troca química. Isto é feito através do ajuste dos dados pela equação $\ln(R_{\text{Ad/Argila}}) = \ln(A) - (E_a/R)(1/T)$, em que R é a constante dos gases ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura (K), A é uma constante e E_a é a energia que se deseja determinar. Visto que a variação da temperatura empregada neste experimento é relativamente pequena ($20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$) pode-se assumir que E_a é independente da temperatura. Os gráficos são mostrados na figura 3.17.

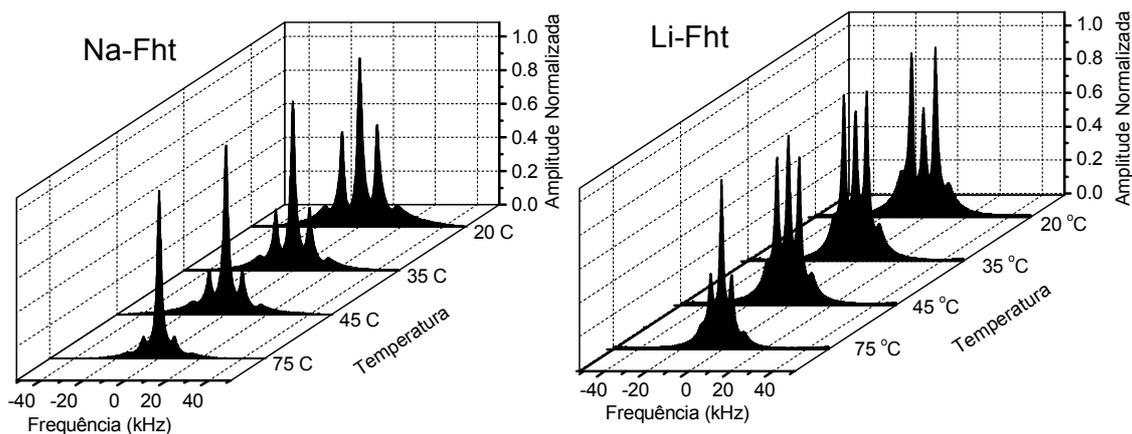


Figura 3.16. Espectros de ^1H em Na-Fht (esquerda) equilibrada em UR = 42% e espectros de ^1H em Li-Fht (direita) equilibrada em UR = 32%, ambos em função da temperatura.

O ajuste dos gráficos fornece valores de $E_a = 9,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a Na-Fht e $16,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a amostra de Li-Fht. Esse resultado mostra que a formação de cátions H^+ na amostra de Li-Fht é mais difícil em comparação com a amostra de Na-Fht. Esses valores são muito próximos ao valor observado de $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ reportado para a energia de ativação da transferência de cátions H^+ em solução aquosa [79].

Este resultado pode parecer estranho uma vez que em solução aquosa a tendência de cátions metálicos alcalinos hidrolisarem moléculas de água aumenta com a razão carga/raio (Q/r). Em outras palavras, seria natural esperar que o efeito polarizador do cátion Li^+ provocasse uma maior formação de cátions H^+ na amostra de Li-Fht em comparação com a amostra de Na-Fht. Contudo, como foi mostrado acima, a teoria de cátions metálicos em solução sozinha, parece não satisfazer os resultados mostrados acima, e, portanto, abre a possibilidade de outros efeitos, não menos importantes, na formação das espécies H^+ .

O experimento da variação da temperatura também pode ser utilizado para avaliar o comportamento da separação entre as componentes do dubleto de Pake (Figura 3.4). Em 20°C essa separação é igual a 15 kHz na amostra de Na-Fht em UR = 15% e igual a 10 kHz na amostra de Li-Fht em UR = 32% (Figura 3.4). Na mesma temperatura e para uma mesma amostra, a separação entre as componentes do dubleto não variam significativamente em função da umidade relativa (*dados não mostrados*). Por outro lado, como mostra a figura 3.18, ao variar a temperatura ocorre a variação da separação entre os dubletos.

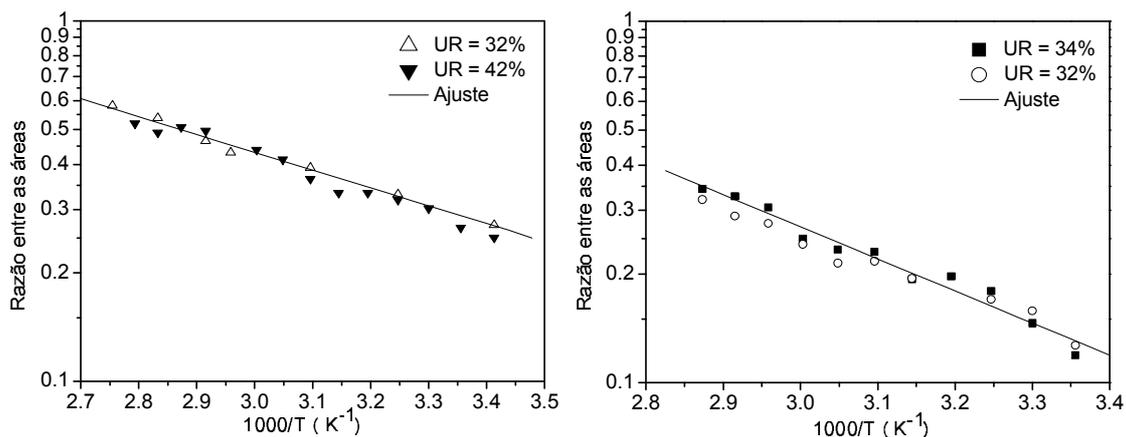


Figura 3.17. Razão entre as áreas em função da temperatura para as amostras de Na-Fht (esquerda) e Li-Fht (direita).

Nesse experimento (figura 3.18), a temperatura foi variada de -80°C (193 K) a $+80^{\circ}\text{C}$ (353 K).

Abaixo de -65°C (208 K) o dupletto de Pake perde totalmente a sua estrutura e não é mais possível quantificar a separação entre as suas componentes. Essa temperatura foi então interpretada como a temperatura de estreitamento por movimento, ou seja, $T_M \approx 208$ K. O aumento da temperatura a partir de T_M causa a diminuição gradativa de $\Delta\nu(\theta)$, o que pode sugerir uma modulação da distância internuclear entre os átomos de hidrogênio da molécula de água em função da temperatura ($\Delta\nu(\theta, |\bar{r}(T)|)$), bem como um mecanismo baseado na reorientação do vetor internuclear em relação à direção de \vec{B}_0 , ou ainda, os dois mecanismos atuando simultaneamente.

3.2.5. Espectros de ^7Li em função da umidade relativa

Em virtude da amostra de Li-Fht possuir o contra-íon de lítio, é interessante analisar o espectro de ^7Li em função da umidade relativa. ^7Li tem spin $I = 3/2$ e portanto o seu espectro de RMN é dominado pela interação quadrupolar. Partindo do ponto de vista de que alterações no ambiente químico do núcleo de ^7Li provocam alterações no gradiente de campo elétrico no núcleo, seja devido ao incremento na quantidade de moléculas de água seja devido à expansão das galerias, pode-se esperar que a ressonância do ^7Li seja uma sonda sensível ao processo de hidratação e expansão das galerias na amostra de Li-Fht.

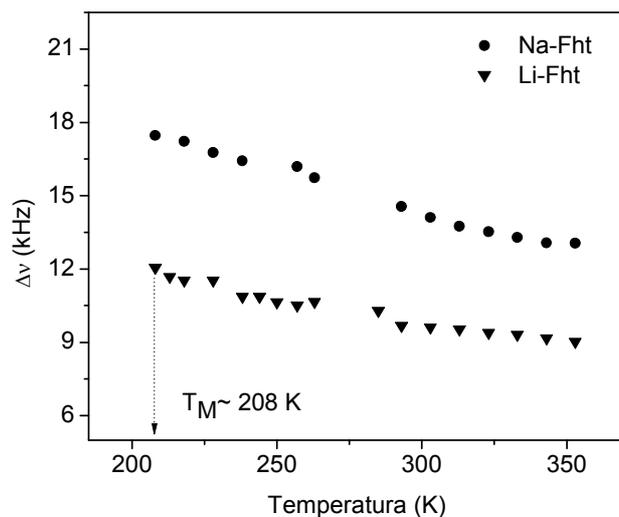


Figura 3.18. Dependência na temperatura da separação das componentes do dubleto de Pake, em amostras na forma de pó. Símbolos: (●) Na-Fht e (▼) Li-Fht. As amostras de Na-Fht e Li-Fht foram previamente preparadas em condições de umidade relativa igual a 15% e a 20°C.

Como o átomo de lítio também faz parte da estrutura dos cristalitos de Li-Fht ($\text{Li}_{1,2}[\text{Mg}_{4,8}\text{Li}_{1,2}]\text{F}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}$) compondo 1/5 dos sítios octaédricos, é de se esperar que o espectro de RMN do ^7Li seja composto da contribuição do lítio contra-íon e do lítio da estrutura. O lítio da estrutura não é importante neste trabalho, visto que possivelmente ele não é sensível as alterações provocadas pela absorção de água pela argila. De modo a filtrar a sua contribuição para o espectro, os espectros de ^7Li foram obtidos com uma taxa de repetição da sequência de 1 segundo. Em geral, o tempo de relaxação longitudinal (T_1) de spins numa rede rígida é da ordem de dezenas de segundos. Experimentos preliminares mostraram que a área sob os espectros de ^7Li atingiam um valor de equilíbrio apenas quando a taxa de repetição era ajustada acima de 100 segundos. Isso significa que T_1 deve ser de aproximadamente 20 segundos (*dados não mostrados*).

O lítio contra-íon possui alguma mobilidade, em comparação com o lítio da estrutura, visto que sua interação com a superfície siloxana, puramente eletrostática, se dá através da interação com a carga negativa residual localizada nos sítios octaédricos, situada a uma distância de aproximadamente 3 Å. Do ponto de vista das interações eletrostáticas essa distância é suficientemente longa quando comparamos com a distância de 1,6 Å comumente reportada para a interação eletrostática Li-O (lítio –

oxigênio) na primeira esfera de solvatação de cátions lítio [73]. Além disso, pode-se esperar que a sua mobilidade seja aumentada a partir da entrada de moléculas de água devido à atenuação da interação com a superfície siloxana. Por esses motivos acredita-se que os espectros mostrados na figura 3.19 possam ser atribuídos aos contra-íons de Li^+ .

O formato da linha dos espectros de ^7Li em função da umidade relativa exibem uma estreita correlação com as três regiões observadas na figura 3.9. Para valores de umidade relativa $< 40\%$, região I (1WL) da figura 3.7, os espectros mostram um pico central estreito ($\Delta\nu_{1/2} \approx 600$ Hz) correspondente a transição $1/2 \rightarrow -1/2$ e dois picos satélites, de separação aproximadamente igual a 39 kHz, referentes as transições $3/2 \rightarrow 1/2$ e $-1/2 \rightarrow -3/2$. No detalhe da figura 3.19 pode-se observar melhor a separação entre os picos satélites para os espectros de ^7Li obtidos em UR $< 40\%$. No intervalo compreendido entre 45% e 70%, região II (1,5WL) da figura 3.7, os espectros de ^7Li sofrem uma diminuição da separação entre os picos satélites para um valor aproximadamente igual à 6 kHz, sem nenhuma alteração significativa da largura da linha da componente central.

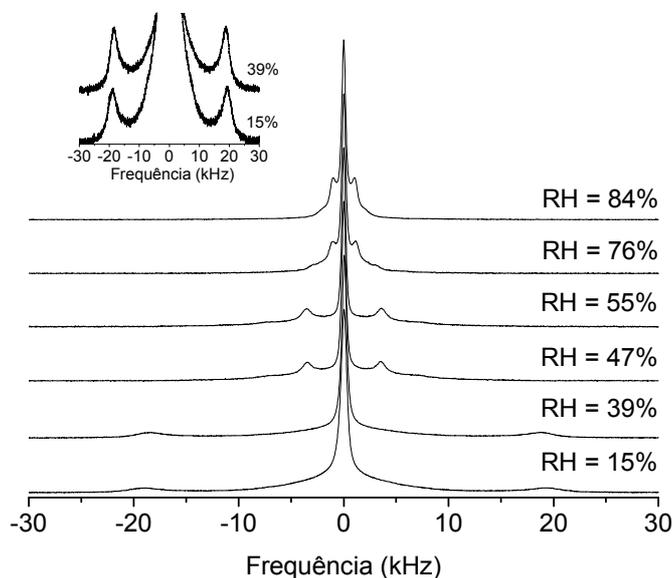


Figura 3.19. Espectros de ^7Li em amostra de Li-Fht na forma de pó, obtidos a uma temperatura de 20°C , em função da umidade relativa. Inserido no detalhe é mostrada a ampliação dos espectros de ^7Li obtidos a partir das amostras previamente preparadas em UR = 15% e 39%.

De 75% a 85%, região III (2WL), o espectro muda novamente com uma separação próxima de 2 kHz. Finalmente, para valores de UR maiores que 90% o espectro colapsa em um único pico. Essas três regiões também são mostradas no gráfico da figura 3.20 que mostra a separação entre as componentes dos picos satélites em função da umidade relativa. Observa-se desta maneira um comportamento semelhante ao que foi observado através dos experimentos de raios-X.

A separação entre os picos satélites em amostras orientadas de Li-Fht perpendicular a direção do campo magnético coincide com os valores obtidos a partir de amostras na forma de pó, nas suas respectivas regiões de umidade relativa (Figura 3.21).

Note que a separação entre as componentes satélites de um spin $I = 3/2$ num pó, $\Delta\nu_Q = e^2qQ/2h$ (figura 2.12), é igual à separação entre as componentes numa amostra orientada perpendicular a direção do campo magnético, $\Delta\nu_Q = (e^2qQ/2h)(3\cos^2(\varphi)-1)$, com φ igual a $\pi/2$, quando o gradiente de campo elétrico tem simetria axial e a componente principal do tensor de quadrupolo elétrico é paralela a direção normal ao pseudo-cristal.

A figura 3.21 mostra espectros de amostras orientadas de ^7Li obtidos a partir das amostras previamente equilibradas nos valores de umidade relativa iguais a 58% e 76%. Observe que a separação entre as componentes dobra de valor quando os espectros são mostrados com uma orientação paralela entre a direção do campo magnético e a normal.

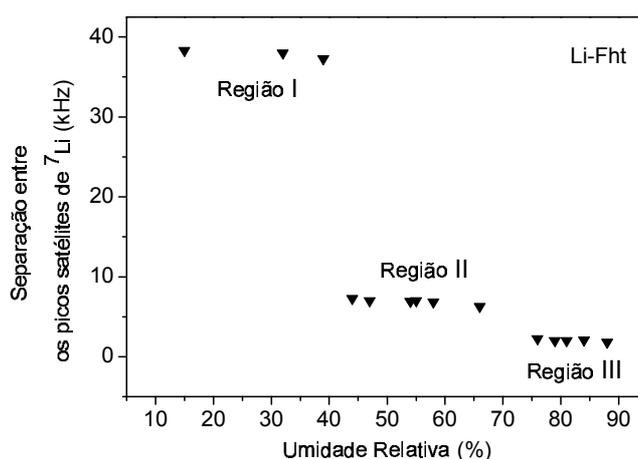


Figura 3.20. Separação entre os picos satélites, a uma temperatura de 20°C, em amostras de Li-Fht em função da umidade relativa.

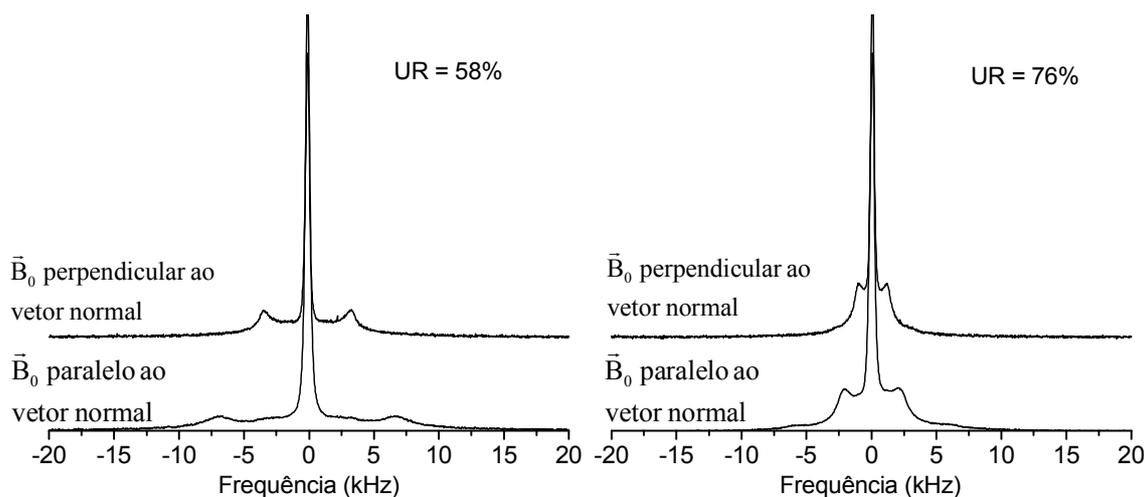


Figura 3.21. Espectros de ${}^7\text{Li}$ em amostras orientadas de Li-Fht (pseudo-cristal), obtidos a 20°C , em UR = 58% (esquerda) e UR = 76% (direita). Em cada caso, duas orientações em relação à direção do campo magnético, perpendicular e paralela ao vetor normal ao pseudo-cristal, são mostradas.

Os espectros mostram que o gradiente de campo elétrico tem simetria cilíndrica ($\eta = 0$) e a direção do eixo principal do tensor quadrupolar no PAS é paralelo à direção do vetor normal, \vec{u} , a superfície do pseudo-cristal, caso contrário os espectros não seriam observados como na figura 3.21. Logo, o eixo principal é paralelo a direção do eixo de simetria C^* , o qual tem direção normal à superfície de cada lamela de Li-Fht e que numa amostra orientada é paralelo ao vetor \vec{u} (eixo de sedimentação).

Parte 4 – Discussão

- i. Dubletos de Pake**
- ii. Expansão das Galerias Interlamelares**
- iii. Processo de troca Química**

4. Discussão

4.1. Arranjo espacial e a dinâmica de moléculas de água intercaladas. Dubletos de Pake.

O espectro de RMN de pares de spin $I = \frac{1}{2}$ estáticos e isolados, tais como os dois átomos de hidrogênio numa molécula de água suficientemente distante de outra molécula de água, interagindo principalmente por interação dipolar, consiste de duas linhas separadas (em frequência) por $\Delta\nu(\theta) = (\mu_0/4\pi)(3/2\pi)(\gamma^2\hbar/|\vec{r}|^3)(3\cos^2(\theta) - 1/2)$ (Eq.(45)) [32,44,51,58]. No regime de baixa umidade relativa, o modelo acima pode ser empregado para explicar o aparecimento dos dubletos de Pake nas amostras de Li-Fht e Na-Fht. Neste caso, $|\vec{r}|$ é a distância entre os dois átomos de hidrogênio na molécula de água.

Em uma amostra de pó, onde as lamelas de fluorhectorita estão orientadas aleatoriamente com relação a \vec{B}_0 , o espectro consistirá da média ponderada de todas as orientações possíveis, como foi demonstrado na seção 2.3 através das Eqs.(48) e (49). O padrão de pó observado (dubleto de Pake) então exibirá duas singularidades, as quais têm sido amplamente utilizadas como uma ferramenta em estudos estruturais [46,48,49,50]. A separação em frequência entre as duas singularidades no dubleto de Pake obtido a partir de uma amostra na forma de pó pode ser obtida fazendo-se $\theta = \pi/2$.

Dessa maneira, fazendo-se $\theta = \pi/2$ e utilizando $|\vec{r}| = 1,58 \text{ \AA}$, obtido a partir de moléculas de água de cristalização em $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [45], obtém-se uma separação em frequência igual a 46 kHz. Valores diferentes de $|\vec{r}|$ podem ser encontrados em outros trabalhos [4,76]. Por exemplo, para moléculas de água intercaladas em calcogenetos em camadas (*layered chalcogenides*) o valor de $|\vec{r}|$ igual à 1,63 Å foi assumido como mais aceitável [80]. Neste caso o valor de $\Delta\nu(\pi/2)$ seria igual à 41,9 kHz.

Mesmo considerando esse intervalo de possíveis valores de $|\vec{r}|$, o valor calculado da separação entre as componentes seria em qualquer uma das situações substancialmente maior que o medido experimentalmente nas amostras de Li-Fht e Na-Fht. A -65°C (208 K), correspondente a temperatura de estreitamento por movimento

mostrado na figura 3.18, os valores de $\Delta\nu(\pi/2)$ são iguais a 12 kHz, na amostra de Li-Fht, e 17,6 kHz, na amostra de Na-Fht. Isto sugere que as moléculas de água estejam sofrendo rápida reorientação ao redor de eixos espacialmente fixos, a uma taxa que é rápida comparada com $\Delta\nu(\theta) \approx 50$ kHz. Esta reorientação pode inclusive explicar, em parte, a largura de linha relativamente estreita observada para as componentes do dubleto de Pake da figura 3.4, o qual pode ser atribuída a modulação das interações dipolares intermoleculares.

Considere o sistema de eixos fixo na molécula mostrado na figura 4.1, em que \vec{B}_0 faz um ângulo θ com o vetor internuclear. Assumindo que as moléculas de água não se encontram fixas em relação a \vec{B}_0 , mas rotacionam a uma frequência que é rápida comparada com $\Delta\nu(\theta)$ ao redor de um eixo fixo C^* , cujo o mesmo é paralelo ao vetor normal a superfície siloxana, pode-se mostrar que $\Delta\nu(\theta)$ é reduzido para um novo valor dado por (Apêndice G):

$$\Delta\nu(\psi, \varphi) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{3}{2\pi} \right) \left(\frac{\gamma^2 \hbar}{|\vec{r}|^3} \right) \left(\frac{|3\cos^2(\psi) - 1|}{2} \right) \left(\frac{|3\cos^2(\varphi) - 1|}{2} \right), \quad (109)$$

em que ψ é o ângulo entre o eixo C^* e a direção do campo magnético \vec{B}_0 , e φ é o ângulo de reorientação entre o eixo C^* e o vetor internuclear.

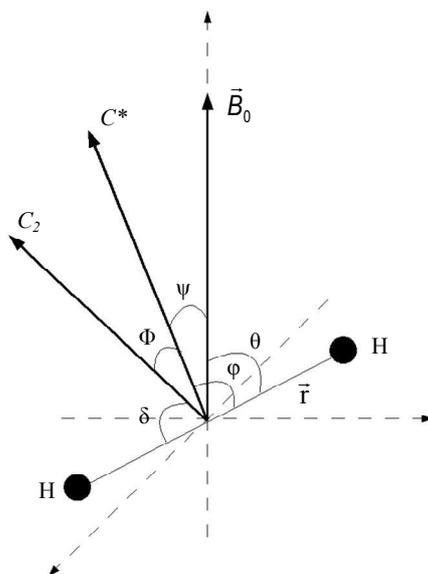


Figura 4.1. Sistema de eixos utilizados na descrição da orientação e rotação de moléculas de água confinadas nas galerias da Fluorhectorita.

Num pó, o ângulo ψ pode assumir todos os valores possíveis. Logo, pode-se demonstrar que a Eq.(49) pode ser modificada, fazendo-se $u = u_1 = -\cos(\psi)$ e $\varepsilon = \varepsilon_2 = (3/16\pi)(\gamma^2\hbar/|\vec{r}|^3)(3\cos^2(\varphi)-1)$. A separação $2\varepsilon_2$ entre as componentes do dubleto de Pake, em unidade de frequência, será dada por:

$$\Delta\nu(\varphi) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{3}{4\pi}\right) \left(\frac{\gamma^2\hbar}{|\vec{r}|^3}\right) \left(\frac{3\cos^2(\varphi)-1}{2}\right). \quad (110)$$

Note que a expressão Eq.(110) é a mesma de Eq.(109) fazendo-se $\psi = \pi/2$. A separação entre as componentes foi reduzida a uma função do ângulo entre o vetor internuclear da molécula de água e o eixo C^* . Logo, o resultado experimental da separação do dubleto de Pake pode ser utilizado para determinar o arranjo das moléculas de água inserida nas galerias da Fluorhectorita em relação à superfície siloxana.

Se considerarmos, por outro lado, que as moléculas de água rotacionam em dois eixos com taxas maiores que $\Delta\nu(\theta)$, em que o primeiro eixo continua sendo o eixo C^* e o segundo eixo é o eixo de simetria da molécula de água, C_2 , então, por argumentos semelhantes que levaram a Eq.(109), obtém-se a partir de Eq.(109):

$$\Delta\nu(\psi, \phi, \delta) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{3}{2\pi}\right) \left(\frac{\gamma^2\hbar}{|\vec{r}|^3}\right) \left(\frac{3\cos^2(\psi)-1}{2}\right) \left(\frac{3\cos^2(\phi)-1}{2}\right) \left(\frac{3\cos^2(\delta)-1}{2}\right), \quad (111)$$

onde os ângulos ϕ e δ representam o ângulo entre o eixo C^* e C_2 e o ângulo entre o eixo C_2 e o vetor internuclear $|\vec{r}|$. Uma vez que δ é igual a $\pi/2$, visto que o eixo de simetria C_2 é perpendicular ao vetor distância entre os dois átomos de hidrogênio, e sabendo que num pó ψ também é igual a $\pi/2$, a Eq.(111) reduz-se à:

$$\Delta\nu(\phi) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{3}{8\pi}\right) \left(\frac{\gamma^2\hbar}{|\vec{r}|^3}\right) \left(\frac{3\cos^2(\phi)-1}{2}\right). \quad (112)$$

Em algumas argilas o modelo da rotação entre os dois eixos C^* e C_2 tem sido empregado para explicar a dinâmica das moléculas de água intercaladas [4,6]. A Eq.(112) mostra que neste caso a separação será dada como uma função do ângulo entre o eixo C^* e o eixo C_2 . A figura 4.2 mostra o gráfico das Eqs.(110) e (112).

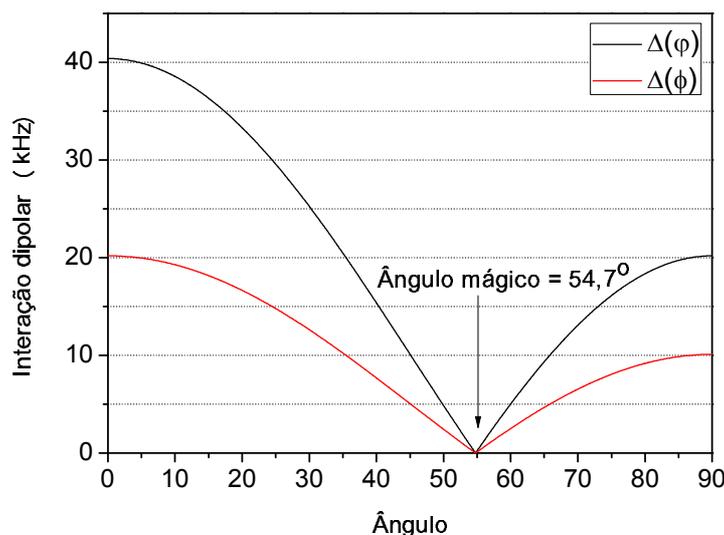


Figura 4.2. Gráfico da separação entre as componentes do dubleto de Pake com efeitos de rotação molecular em ângulos fixos. (Preto) Gráfico de $\Delta\nu(\varphi)$ (Eq.110). (Vermelho) Gráfico de $\Delta\nu(\phi)$ (Eq.112).

Dois comentários podem ser feitos sobre o gráfico da figura 4.2. Primeiro (i) é que existe um valor de φ e/ou ϕ no qual a observação da interação dipolar é obscurecida. Este ângulo é $\sim 54,7^\circ$, frequentemente chamado de ângulo mágico e amplamente empregado em experimentos de RMN no estado sólido como um meio de simplificar espectros obtidos a partir de amostras sólidas, no qual o padrão de pó característico é alargado e sem estrutura devido a interações com muitos spins em diferentes orientações.

Segundo (ii) para determinados valores da interação dipolar é possível ajustar até dois valores de ângulo diferentes. Isto pode ficar ainda mais complicado, notadamente abaixo de 20 kHz, se os dois modelos (os mais) forem considerados ao mesmo tempo; neste caso, até quatro valores diferentes de ângulos podem ser ajustados. O gráfico acima mostra claramente os efeitos rotacionais na observação da interação dipolar, indicando que quanto mais eixos rotacionais forem adicionados, menor será o valor da separação entre as componentes do dubleto de Pake. Note também que não foi considerado o efeito da modulação da distância internuclear intramolecular, o que pode complicar ainda mais a análise dos espectros.

Dentro do que foi exposto, não é possível, caracterizar completamente o movimento das moléculas de água intercaladas nas galerias, simplesmente a partir da

separação entre as componentes do dubleto de Pake, o qual sob certas condições de temperatura e umidade relativa pode ser bastante complexo.

Contudo, no regime de baixa umidade relativa, quando o número de moléculas de água por contra-íon é cerca de 2 a 4, é possível comparar os resultados com outros trabalhos e tentar justificar algumas previsões obtidas recentemente por métodos de simulação computacional. Simulação computacional do processo de expansão por hidratação na argila montmorilonita preve que as moléculas de água absorvidas pelas galerias encontram-se orientadas com uma das ligações O-H perpendicular à superfície dos cristalitos, em outras palavras, paralelo ao eixo C^* [10]. Esta hipótese pode ser testada com os modelos propostos acima.

Considerando inicialmente a amostra de Na-Fht, o valor da separação entre as componentes do dubleto de Pake na temperatura de estreitamento por movimento é igual à 17,6 kHz, como mostra a figura 3.18. Se o modelo da rotação rápida das moléculas de água em torno do eixo C^* for assumido, e se o valor de $|\vec{r}|$ for feito igual à 1,65 Å [4], obtêm-se dois valores de ϕ iguais a 37,75° e 78,2° ($\Delta\nu(\phi = 37,75^\circ \text{ ou } 78,2^\circ) = 17,6 \text{ kHz}$).

Assumindo que o ângulo interno da molécula de água é igual a 104,5° [81], um ângulo ϕ igual à 37,75° significa que uma das ligações O-H da molécula de água encontra-se perpendicular à superfície siloxana (vetor $\overline{O-H} // C^*$), corroborando o resultado previsto pela simulação computacional [10]. Por outro lado, quando o segundo valor de ϕ encontrado é considerado observa-se que a ligação O-H se desvia do eixo C^* de 40,45°, totalmente em desacordo com o que foi previsto pela simulação computacional.

Se o modelo da rotação em dois eixos for considerado apenas um valor de ϕ pode ser ajustado para fornecer a separação entre as componentes de $\Delta\nu(\phi) = 17,6 \text{ kHz}$. Nesse caso, ϕ deve ser igual à 16,8°. Como é mostrado na figura 4.3, por esse modelo uma das ligações O-H estaria desviada por um valor igual 35,45° do eixo C^* , e portanto também não seria justificável pelo resultado da simulação computacional [10]. Dessa forma, por exclusão pode-se assumir que o resultado obtido pelo modelo da rotação rápida de $|\vec{r}|$ em torno de um único eixo de rotação (C^*) é mais aceitável.

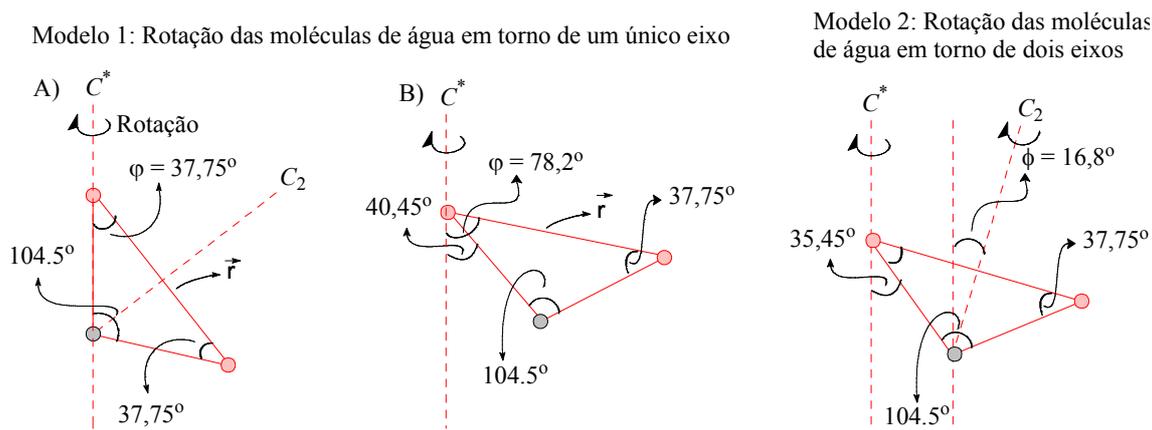


Figura 4.3. Ilustrações dos arranjos geométricos de moléculas de água em Na-Fht segundo o ajuste da separação dipolar pelos dois modelos propostos. (●) Átomo de oxigênio. (●) Átomos de hidrogênio.

Pode-se dizer então que as moléculas de água encontram-se ancoradas ao longo do eixo C^* normal a superfície siloxana, como foi previsto pela simulação molecular de Tambach e colaboradores em montmorilonita [10]. Em adição, as moléculas de água estariam também executando movimento rotacional em torno da normal a uma taxa da ordem de pelo menos 20 microssegundos $(50 \text{ kHz})^{-1}$. Esse modelo é esquematizado na figura 4.4 assumindo uma razão de duas moléculas de água para cada contra-íon de sódio ($2\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$). Esta razão foi obtida através de experimentos de difração de raios-X em amostras de Na-Fht hidratadas [8].

Com o aumento da temperatura, como pode ser observado na figura 3.18, a separação do dubleto de Pake é reduzida. Uma forma de interpretar esse resultado é assumir que com o aumento da temperatura a direção das ligações O-H começariam a flutuar dentro de um cone ao redor do eixo C^* . Embora a dinâmica deste “desvio” não possa ser inferida diretamente dos espectros, um modo de fazê-lo é caracterizando o processo por um parâmetro de ordem, o qual diminui com o aumento da temperatura [82]. Alternativamente, se o modelo da rotação rápida em torno de C^* fosse aplicado, a uma temperatura de 20°C (293 K) e uma separação de 14,5 kHz, um desvio de C^* aproximadamente igual a 3° seria observado.

A mesma abordagem pode ser aplicada aos espectros de Li-Fht. A -65°C (208 K) a separação observada no dubleto de Pake é igual à 12 kHz (Figura 3.18).

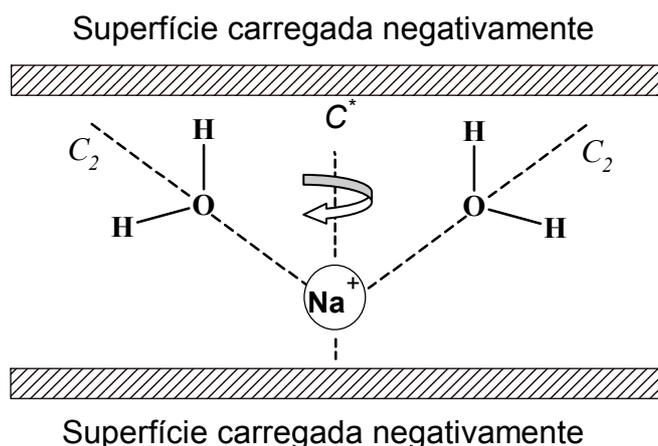


Figura 4.4. Representação esquemática do complexo H_2O -contra-íon Na^+ nas galerias da Na-Fht. O eixo C^* é perpendicular ao plano do silicato e o eixo C_2 é o eixo de simetria da molécula de água.

A figura 4.5 mostra que o arranjo geométrico dado pela letra A, onde uma ligação O-H está deslocada de $5,4^\circ$ do eixo C^* também está em acordo com a simulação molecular [10]. A separação dipolar medida (12 kHz) é consistente com um ângulo φ igual à $43,15^\circ$ entre o vetor H-H e o eixo C^* . A figura 4.6 mostra um esquema ilustrativo baseado na razão de 3 moléculas de água por contra-íon de lítio medido no regime I (1WL). Deve-se ressaltar, entretanto, que como pode ser observado na figura 3.19 a largura de linha a meia altura do pico central observado nos espectros de ^7Li não ultrapassa o valor de 600 Hz, mesmo sob condições de baixa umidade. O pico central nesses espectros corresponde a transição $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$, em que a largura de linha a meia altura é dada predominantemente pelas interações do tipo dipolo magnético entre o núcleo de ^7Li e os átomos de hidrogênio da molécula de água [37,39].

Logo, não se pode assumir que a distância Li-H permanece fixa na escala de tempo da ressonância magnética nuclear, como pode ser entendido a partir da figura 4.6, uma vez que isso provavelmente levaria a um alargamento considerável do pico central observado no espectro de ^7Li . Nesse sentido, pode-se dizer que na escala de tempo da RMN, mesmo nas condições de umidade relativa baixa, os cátions Li^+ e as moléculas de água encontram-se em movimento. Mas informações sobre o mecanismo desta modulação da interação dipolar responsável pela atenuação da largura de linha observada nos espectro de ^7Li é necessária para um entendimento mais completo.

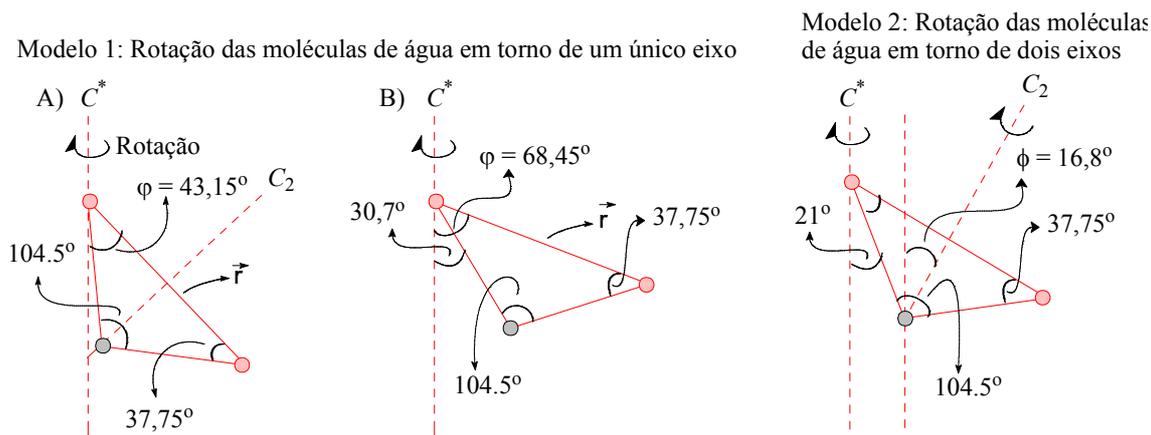


Figura 4.5. Ilustrações dos arranjos geométricos de moléculas de água em Li-Fht segundo o ajuste da separação dipolar pelos dois modelos propostos. (●) Átomo de oxigênio. (●) Átomos de hidrogênio.

O arranjo das moléculas de água no espaço das galerias em argilas do tipo 2:1 tem sido objeto de considerável controvérsia. De acordo com alguns autores, o arranjo é controlado pelo tipo do contra-íon [83], enquanto outros consideram que a estrutura é determinada pela camada de silicatos [70]. Medidas de RMN, entretanto, tendem a apontar que ambos são determinantes na configuração das moléculas intercaladas.

Resultados obtidos por RMN de ^1H em amostras de Vermiculita, uma argila do tipo 2:1 e com carga residual localizada nos sítios tetraédricos, estão em concordância com os resultados mostrados neste trabalho, com exceção da argila de Na-Vermiculita, em que o vetor H-H das moléculas de água encontra-se paralelo ao eixo C^* e, portanto as moléculas estariam localizadas no plano médio [4]. Nesse trabalho, uma razão de duas moléculas de água por Na^+ também foi encontrada. Considerando, em termos simples, que a principal diferença entre a Na-Vermiculita e a Na-Fht é a localização da carga residual, em que na segunda a carga está localizada na camada octaédrica, fica claro que a estrutura de silicato tem uma influência na estruturação das moléculas de água intercaladas.

Em Vermiculita contendo cátions Li^+ ou Ba^{2+} como contra-íons, no regime de hidratação compreendido na região I (1WL), também foi reportado uma orientação das moléculas de água com uma das ligações O-H paralela ao eixo C^* , formando um ângulo de aproximadamente 38° entre o vetor internuclear e o eixo normal [4]. Este resultado corrobora o que foi determinado na amostra de Na-Fht.

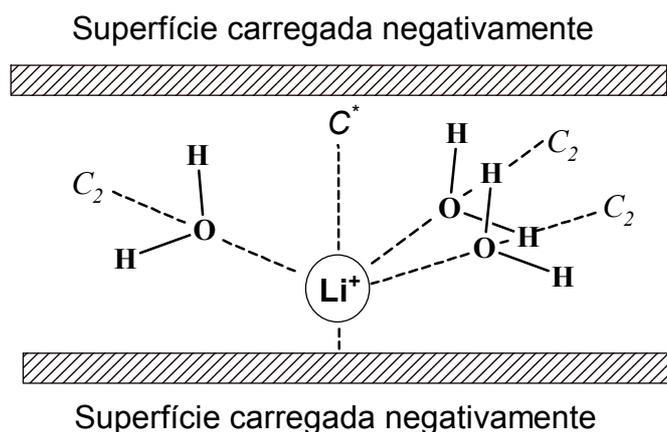


Figura 4.6. Representação esquemática do complexo H₂O-contraião Li⁺ nas galerias da Li-Fht.

Na simulação molecular de Montmorilonita contendo como contra-íon algum dos cátions Na⁺, Li⁺ ou K⁺, as moléculas de água aparecem formando o ângulo de 38° entre o vetor H-H e a normal, no regime de 1WL [10]. De fato, a Montmorilonita possui algumas semelhanças com a Fluorhectorita. Nas duas argilas a carga residual está localizada em sítios octaédricos. Na argila Montmorilonita a carga é de 0,6 e⁻/célula unitária e na Fluorhectorita a carga é duas vezes maior [57].

Resultados obtidos por infravermelho também justificam o modelo de uma ligação O-H perpendicular a superfície de silicatos. Prost e colaboradores determinaram uma razão de três moléculas de água por cátion Li⁺ em uma amostra de Li-Hectorita no regime de hidratação de 1WL [30,84].

A Hectorita, como foi dita anteriormente, é o análogo natural da Fluorhectorita, em que as hidroxilas foram substituídas pelo átomo de flúor. Neste trabalho, Prost e colaboradores, postularam que o complexo tri-hidratado de lítio existia na região interlamelar da hectorita, no qual o cátion Li⁺ residia no ápice de uma pirâmide invertida, cuja base compreendia três moléculas de água de solvatação [84]. A partir dos dados desse trabalho pode-se encontrar um ângulo entre o vetor H-H e o eixo C* igual 35° relativamente próximo do valor encontrado na amostra de Li-Fht e na amostra de Na-Fht. A figura 4.7 ilustra o modelo de Prost e colaboradores [30,84].

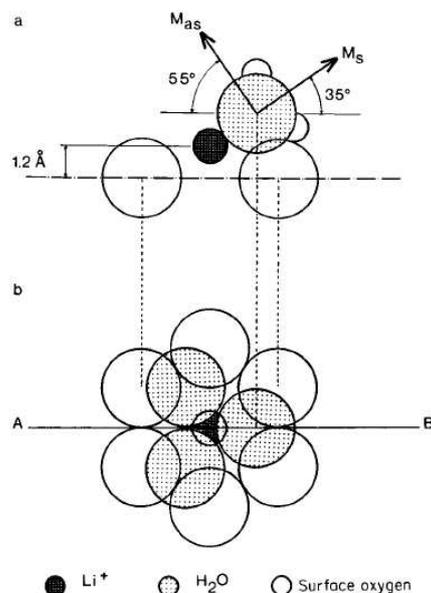


Figura 4.7. Modelo de Prost do complexo $3\text{H}_2\text{O}-\text{Li}^+$ em Li-Hectorita. (●) Oxigênio da molécula de água. (●) Cátion Li^+ . Os círculos grandes brancos representam os oxigênios da superfície siloxana. M_{as} e M_s representam os vetores momento de dipolo de transição para as vibrações anti-simétrica e simétrica, respectivamente. Em (a) é mostrada a visão no plano (x,z) e em (b) a visão no plano (x,y). A figura foi extraída da referência [30].

Visto que existe uma concordância satisfatória entre o arranjo das moléculas de água, proposto pelo modelo da rotação rápida em torno do eixo C^* com um ângulo φ fixo, e resultados publicados anteriormente, pode-se dizer que as moléculas de água intercaladas em Li- e Na-Fht, no regime de baixa umidade, encontram-se orientadas com relação ao eixo normal, com uma das ligações O-H aproximadamente perpendicular ao vetor normal. Além disso, as moléculas de água rotacionam ao redor deste eixo com uma taxa da ordem de 20 microsegundos. As figuras 4.4 e 4.6 ilustram estas conclusões.

4.2. Expansão das galerias. Correlação entre os resultados de difração de raios-X e RMN. Evidência do estado de hidratação 1,5WL em Li-Fluorhectorita.

A simulação de Tambach e colaboradores do processo de hidratação em Montmorilonita contendo como contra-íons Na^+ ou Li^+ preve uma diferença interessante entre elas. Na amostra de Na-Montmorilonita foi previsto que o processo de hidratação compreende até dois valores diferentes para a distância basal, diga-se 12,5 Å no regime

de 1WL e 14.75 Å no regime de 2WL. Por outro lado, na amostra de Li-Montmorilonita um terceiro valor de d_{001} , intermediário entre 12,5 Å e 14,75 Å, igual a 13,5 Å foi também previsto [10].

A observação experimental de tal estado intermediário já foi realizada anteriormente em experimento de raio-X em Li-Montmorilonita, entretanto o padrão de difração foi atribuído a heterogeneidade estrutural provocada pela inter-estratificação dos estados 1WL e 2WL coexistindo ao mesmo tempo e resultando numa distância basal média [70]. Tal conclusão pode ser utilizada para explicar o alargamento de algumas reflexões 001 em função da umidade relativa mostrada na figura 3.7. Contudo, ela não se aplica a reflexão intermediária observada na amostra de Li-Fht.

Por outro lado, os resultados mostrados pelas figuras 3.19 a 3.21 suportam as conclusões evidenciadas pela simulação molecular de Tambach e colaboradores, em outras palavras, os resultados podem ser utilizados para confirmar a existência do estado intermediário 1,5WL.

Para alguns valores de umidade relativa, tal como UR = 59% na figura 3.7 (acima, esquerda), o pico de difração de raio-X, em $g_{001} = 0,454 \text{ \AA}^{-1}$, aparece como um pico isolado sem nenhuma mistura considerável dos picos referentes aos estados 1WL e 2WL. Em adição, os resultados obtidos a partir dos espectros de ^7Li mostrados nas figuras 3.19 e 3.20 reforçam a hipótese de um estado de hidratação intermediário entre os estados 1WL (região I) e 2WL (região III).

Os espectros de ^7Li obtidos a partir de amostras orientadas, no qual o eixo de orientação coincide com a direção do eixo C^* , indicam que o tensor gradiente de campo elétrico no sistema de eixos principais tem simetria cilíndrica no núcleo, ou seja, $\eta = 0$. O valor do gradiente de campo elétrico no núcleo, eq , produzido pelas cargas elétricas ao redor do núcleo de Li^+ determina o valor da separação entre as componentes do espectro quadrupolar (figura 3.19 e 3.20) dada pelas transições $3/2 \rightarrow 1/2$ e $-1/2 \rightarrow -3/2$, através da equação $\Delta v_Q = e^2 q_{\text{obs}} Q / 2h$, em que eq_{obs} é igual à $(1-\gamma_\infty)eq$, em que γ_∞ é o fator de anti-blindagem de Sternheimer [38]. Para o núcleo de Li^+ γ_∞ é igual à 0,255 [52]. O fator Q representa o momento de quadrupolo elétrico do núcleo de Li^+ , h é a constante de Planck e e é a carga do elétron.

Quando a distância basal e o ambiente químico do núcleo de ${}^7\text{Li}$ se alteram bruscamente, como uma consequência do aumento da umidade relativa, os valores de e_q , e conseqüentemente de $\Delta\nu_Q$, devem mudar também, como é observado na figura 3.20. Essa figura mostra três regiões bem distintas com diferentes valores de $\Delta\nu_Q$, aproximadamente correspondentes com as três regiões observadas no gráfico de difração de raios-X (Figura 3.7, acima, esquerda) relativa às reflexões 001. Essa correspondência mostra que a reflexão 001 da região II na amostra de Li-Fht não pode ser provocada pela inter-estratificação entre os estados de hidratação 1WL e 2WL, uma vez que essa mistura de estados não deve provocar um gradiente de campo elétrico médio. Pelo contrário, uma mistura dos estados provocaria um alargamento das componentes do espectro quadrupolar [39].

Em amostra de Li-Hectorita no estado de hidratação em que o complexo água-lítio é dado pela razão $3\text{H}_2\text{O}/\text{Li}^+$, foi sugerido que a contribuição dominante para o gradiente de campo elétrico e_q no núcleo de ${}^7\text{Li}$ deveria ser atribuída a coordenação com as três moléculas de água [53]. Embora para obter um resultado exato seria necessário um cálculo mais elaborado, envolvendo as contribuições dos outros átomos próximos ao núcleo de ${}^7\text{Li}$, um valor estimado de e_q pode ser obtido usando o mesmo modelo que foi utilizado para o caso da Li-Hectorita. Uma justificativa para essa verificação pode ser colocada em termos das semelhanças entre as amostras de Li-Fht e Li-Hectorita, cuja única diferença na composição química é a substituição dos grupos O-H por flúor.

Assumindo que o gradiente de campo elétrico no núcleo de ${}^7\text{Li}$ tem simetria axial ao longo do eixo C^* (como foi mostrado na figura 3.21) e é causado por três dipolos a uma distância R do núcleo de ${}^7\text{Li}$, arranjadas em um triângulo equilátero, pode-se mostrar que o valor de e_q nessas condições é igual à (Apêndice H):

$$e_q = \left(\frac{9|\vec{p}|}{R^4} \right) |3 \cos^2(\alpha) - 1|, \quad (113)$$

em que $|\vec{p}| = 1,85 \text{ D}$ (debye) é o valor do momento de dipolo da água e α é o ângulo entre o eixo C^* e o eixo de simetria C_2 ($\alpha = \phi$) e R é a distância entre cátion Li^+ e o centro do vetor momento de dipolo da molécula de água. Note que o eixo de simetria C_2

da molécula de água coincide com a direção do vetor momento de dipolo na molécula de água. Portanto, substituindo a Eq.(113) em Δv_Q obtém-se:

$$\Delta v_Q(\alpha) = \frac{(1 - \gamma_\infty) e Q \left(\frac{9 |\bar{p}|}{R^4} (3 \cos^2(\alpha) - 1) \right)}{2h}. \quad (114)$$

Observe que a constante de acoplamento quadrupolar escrita desta maneira mostra a sua dependência angular em α e, portanto pode ser utilizada para confirmar a orientação das moléculas de água complexadas com o cátion Li^+ nas galerias da Li-Fht. Considerando o valor reportado por Zachariassen de 1,95 Å para a distância entre o cátion Li^+ e o átomo de oxigênio da molécula de água [53], e uma distância de 0,109 Å entre o átomo de oxigênio e o centro do vetor momento de dipolo da molécula de água (cujo o cálculo esta mostrado no apêndice H), obtém-se uma distância $R = 2,059$ Å. Em adição, utilizando o valor de γ_∞ é igual à 0,255 [52] e Q igual à $0.041 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ [85] pode-se calcular o valor de α que se ajusta a $\Delta v_Q(\alpha) = 39$ kHz medido experimentalmente na região I (1WL), em que a razão de número de moléculas de água por contra-íon de lítio é igual 3. O valor de α encontrado é igual a $47,2^\circ$.

O ângulo entre os eixos C^* e C_2 encontrado ao ajustar a separação entre as componentes do dubleto de Pake observados na amostra de Li-Fht, assumindo o modelo em que uma das ligações O-H encontra-se desviada de C^* por $5,4^\circ$, é igual à $46,85^\circ$. Este valor é apenas $0,35^\circ$ menor que o valor obtido a partir da Eq.(114), portanto tal resultado mostra que o modelo assumido da rotação rápida em torno do eixo C^* é também suportado pela interpretação dos espectros de ^7Li .

Quando a umidade relativa aumenta, e o estado de hidratação muda do regime de uma monocamada (1WL) para uma monocamada e meia (1,5WL) e posteriormente para o regime de uma bicamada (2WL), o cátion Li^+ pode migrar de uma posição próxima a uma das faces de silicato do espaço interlamelar, onde ele forma um complexo com as moléculas de água do tipo *inner sphere*, a uma posição mais simétrica em relação ao espaço interlamelar [11,10]. O resultado dessas alterações e, conseqüentemente, suas diferentes dinâmicas podem, então causar as variações observadas no valor do gradiente de campo elétrico, como foi mostrado na figura 3.22.

A figura 4.8 esquematiza o processo de migração do cátion Li^+ considerando apenas as regiões I e III.

4.3. O pico central e o processo de troca química.

Os espectros de ^1H obtidos nas amostras de Li-Fht e Na-Fht, mostrados na figura 3.4 por exemplo, exibem em adição ao dubleto de Pake um pico central. O dubleto de Pake foi interpretado como originado a partir de moléculas de água orientadas ao longo do eixo normal a superfície siloxana. O pico central, por outro lado, poderia ser interpretado, em uma primeira análise, como proveniente do movimento isotrópico rápido de moléculas de água em torno de eixos aleatoriamente orientados.

Contudo, a existência desse movimento isotrópico levaria ao aparecimento de um pico central no espectro de ^2H , o que não é observado (figura 3.14) e sua ausência sugestiona que o pico central não tem origem no movimento isotrópico rápido das moléculas de água.

Hougarly e colaboradores propuseram um mecanismo de troca química de cátions H^+ entre moléculas de água para explicar o pico central observado no espectro de ^1H de amostras de Na-Vermiculita, uma argila do tipo 2:1 com carga negativa localizada nos sítios tetraédricos. Os autores assumiram que este processo era promovido por uma fração relativamente pequena de moléculas de água, fora da esfera de hidratação do cátion Na^+ [6]. O mesmo mecanismo parece ser responsável pelo aparecimento do pico central nos espectros de ^1H nas amostras de Li-Fht e Na-Fht.

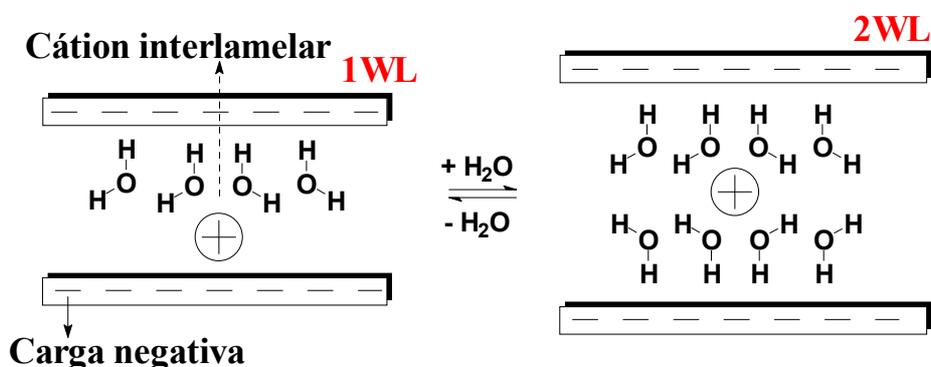


Figura 4.8. Ilustração da migração do cátion Li^+ próximo a uma das faces de silicato na região I, para uma posição mais simétrica em relação ao espaço interlamelar com o aumento da umidade relativa.

Se for considerado que o pico central é formado pelo processo de troca química entre cátions H^+ , pode-se dizer então que a fração de moléculas de água dissociadas é representada pela razão entre a área do pico central versus a área total (figura 3.12). Logo, a fração de moléculas de água dissociadas seria maior na amostra de Na-Fht se comparada com a amostra de Li-Fht. A figura 4.9 resume o processo de troca química na amostra de Na-Fht.

A figura 4.9 pode ser também representada pela equação molecular:



Considerável controvérsia ainda existe, entretanto, com relação ao processo de troca química em argilas. Enquanto alguns autores consideram este processo como o mecanismo prevalecente de transporte de carga em argilas, notadamente no regime de baixa umidade [74,86,87], outros sequer consideram este processo na interpretação de dados experimentais ou em simulações computacionais [28,88].

O primeiro a sugerir que o processo de troca química deveria desempenhar um papel dominante na condutividade elétrica de argilas no regime de baixa umidade foi Fripiat e colaboradores [74]. Entretanto, esta hipótese foi questionada por Kaviratna e colaboradores. Medidas de condutividade realizadas em fluorhectorita de Li-, Na- e Cu- aparentemente contradiz a hipótese de Fripiat [57].

Kaviratna e colaboradores argumentaram que quanto maior a razão carga/raio do cátion intercalado maior deveria ser o efeito de polarização nas moléculas de água coordenadas e, conseqüentemente maior seria a probabilidade de dissociação. Assim, se a condutividade elétrica fosse dominada pelos cátions H^+ então a condutividade deveria ser maior na amostra de Li-fluorhectorita em comparação com a amostra de Na-fluorhectorita, em virtude do cátion Li^+ apresentar uma maior razão carga/raio. Entretanto, observou-se exatamente o contrário [57].

Por outro lado, se a condutividade elétrica fosse atribuída aos cátions intercalados, a menor razão carga/raio para o cátion Na^+ tenderia a enfraquecer a sua atração eletrostática pela superfície siloxana, aumentando desta maneira a sua mobilidade e condutividade quando comparado ao cátion Li^+ [57].

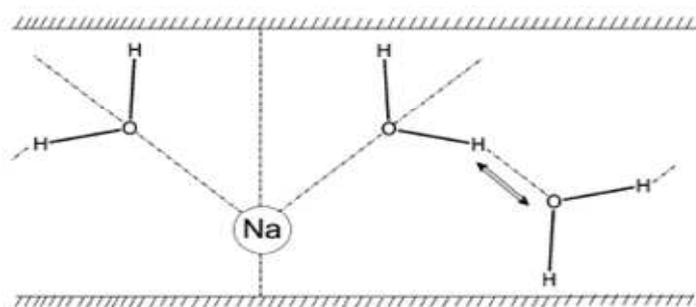


Figura 4.9. Ilustração do processo de troca química entre cátions H^+ entre uma molécula de água não coordenada e uma molécula de água do complexo $2H_2O:Na^+$.

Embora os argumentos acima expliquem as observações sobre a condutividade elétrica na fluorhectorita de sódio e lítio, feitas a partir medidas de condutividade elétrica em função da umidade relativa [57], ela falha na explicação do comportamento observado na argila montmorilonita. Medidas de condutividade elétrica em Na-montmorilonita e em Li-montmorilonita mostrou que a amostra de Li-montmorilonita é mais condutora que a amostra de montmorilonita intercalada com o cátion Na^+ no regime de baixa umidade [89].

Uma vez que o argumento sustentado por Kaviratna deveria, em princípio, ser também aplicável no caso da montmorilonita, pode-se sugerir que a sua validade é aparentemente questionável e que outros aspectos neste processo devem ser considerados. Vale ressaltar que, em solução aquosa, a importância da razão carga/raio do cátion predomina como fator determinante na dissociação de moléculas de água [77,78].

A interpretação do pico central como proveniente do processo de troca química de cátions H^+ entre moléculas de água pode estar correlacionado com mecanismo de transporte de carga, como foi sugerido anteriormente por Fripiat no regime de baixa umidade [74]. No regime de baixa umidade, região I, a troca química pode ser interpretada como possivelmente o mecanismo prevaiente do transporte de carga, enquanto para umidade alta, a condutividade catiônica predominaria. Visto que possivelmente a razão carga/raio do cátion intercalado não se aplica na explicação da formação de cátions H^+ como efeito dominante, outros mecanismos na geração dessas espécies catiônicas devem ser considerados [59].

Parte 5 – Conclusões

5. Conclusões

Os resultados mostrados neste trabalho forneceram evidências experimentais sobre o arranjo e a dinâmica das moléculas de água intercaladas nas galerias das amostras de Na- e Li-fluorhectorita. A análise e a interpretação dos espectros de ^1H obtidos a partir das amostras hidratadas confirmaram resultados obtidos anteriormente por outros métodos experimentais e métodos computacionais.

Pode-se dizer a respeito da estruturação de moléculas de água intercaladas que as mesmas encontram-se orientadas com ao menos uma ligação O-H perpendicular à superfície siloxana. Na amostra de Na-fluorhectorita uma das ligações O-H da molécula de água coincide com o eixo C^* (normal a superfície siloxana). Por outro lado, na amostra de Li-fluorhectorita o ângulo entre esses dois vetores é aproximadamente $5,4^\circ$, realçando desta forma a dependência do arranjo molecular em relação ao contra-íon intercalado. Esse modelo das moléculas de água intercaladas está em concordância com outros modelos obtidos a partir de simulação molecular em amostras de Na- e Li-montmorilonita e em experimentos com outras argilas.

Os resultados mostram também que as moléculas de água intercaladas nas fluorhectoritas de lítio e sódio, a baixa temperatura, rotacionam anisotropicamente em relação ao eixo fixo C^* a uma taxa que é rápida e da ordem de pelo menos 20 microsegundos. A uma temperatura de 208 K as moléculas de água giram em torno de C^* com os ângulos de $37,75^\circ$ para as moléculas de água intercaladas na Na-fluorhectorita e $43,15^\circ$ para as moléculas de água intercaladas na Li-fluorhectorita. Ao elevar a temperatura observa-se uma diminuição das interações dipolares e isso foi atribuído ao efeito da rotação do vetor internuclear em torno de um cone ao redor da direção do eixo C^* .

Os experimentos de raios-X e os espectros de ^7Li obtidos a partir da amostra de Li-Fht em função da unidade relativa confirmaram a previsão de um terceiro estado de hidratação intermediário entre os estados de monocamada (1WL) e bicamada (2WL) observada na simulação computacional da argila Li-Montmorilonita. Nas simulações de Tambach e colaboradores [10] observou-se um estado intermediário o qual foi denominada de uma monocamada e meia (1,5WL). Os experimentos confirmaram esta previsão. Além disso, observou-se que a magnitude da interação quadrupolar era

reduzida a medida que aumentava-se a umidade relativa, indicando possivelmente que o ambiente químico do contra-íon de lítio se torna mais simétrico com o aumento da quantidade de moléculas de água.

A partir da estimativa da quantidade de três moléculas de água por contra-íon de lítio na região I, medido através da razão entre as áreas dos espectros de Li-Fht em relação à área do espectro do adamantano, foi possível efetuar um cálculo aproximado do gradiente de campo elétrico no núcleo do cátion Li^+ . Calculou-se então o gradiente de campo elétrico na vizinhança do cátion Li^+ oriundo de três moléculas de água distribuídas na base de um triângulo equilátero.

O resultado mostrou que, nessas condições, o gradiente é função do ângulo entre os eixos de simetria da molécula de água, eixo C_2 , e o eixo C^* , e, portanto poderia ser utilizado para checar o modelo da orientação das moléculas de água proposto a partir da análise dos espectros dipolares. O resultado obtido com esta aproximação confirmou que as moléculas de água encontram-se orientadas ao longo da normal a superfície siloxana, corroborando os resultados de simulação computacional [10].

Por fim, o papel da transferência de cátions H^+ entre moléculas de água como fator dominante da condutividade elétrica em argilas do tipo 2:1, no regime de baixa umidade, foi pontuado. Os resultados sugerem que a interpretação do pico central como moléculas de água livre, rotacionando ao redor de eixos aleatórios, não possui sustentação teórica. Logo, o pico central foi interpretado como proveniente do efeito de troca química de cátions H^+ entre moléculas de água vizinhas.

Os resultados mostraram também que outros mecanismos mais complexos de geração de espécies H^+ a partir de moléculas de água absorvidas em argilas devem ser considerados para explicar as diferenças observadas na condutividade elétrica de Na- e Li-fluorhectorita e Na- e Li-montmorilonita no regime de baixa umidade relativa [89] e não apenas a razão carga/raio como fator predominante.

Parte 6 – Apêndices

Apêndice A. O Hamiltoniano dipolar em coordenadas esféricas.

A. Dedução do Hamiltoniano dipolar em coordenadas esféricas.

O Hamiltoniano dipolar é dado pela seguinte equação (Eq.(22)):

$$\hat{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{|\vec{r}|^3} \left[\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 - 3(\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \vec{n})(\hat{\mathbf{I}}_2 \cdot \vec{n}) \right]. \quad (\text{A.1})$$

Deseja-se demonstrar a dedução da Eq.(A.1) em coordenadas esféricas. Visto que:

$$\begin{aligned} \vec{n} &= x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \\ \hat{\mathbf{I}} &= \hat{I}_x \vec{i} + \hat{I}_y \vec{j} + \hat{I}_z \vec{k}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

então expandindo o produto interno $(\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \vec{n})(\hat{\mathbf{I}}_2 \cdot \vec{n})$ obtêm-se:

$$3 \underbrace{(\hat{I}_{1x}x + \hat{I}_{1y}y + \hat{I}_{1z}z)}_{\hat{I}_1} \underbrace{(\hat{I}_{2x}x + \hat{I}_{2y}y + \hat{I}_{2z}z)}_{\hat{I}_2}. \quad (\text{A.3})$$

Substituindo a Eq.(A.3) em Eq.(A.1) obtêm-se o Hamiltoniano dipolar em sua forma simplificada:

$$\hat{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{|\vec{r}|^3} \left[\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 - 3\hat{I}_1 \hat{I}_2 \right]. \quad (\text{A.4})$$

O próximo passo na resolução da Eq.(A.4) é colocá-la em coordenadas esféricas e em termos dos operadores de deslocamento (\hat{I}_\pm). Em coordenadas esféricas (figura A.1):

$$\begin{aligned} x &= |\vec{n}| \text{sen}(\theta) \cos(\phi) = \text{sen}(\theta) \cos(\phi) \\ y &= |\vec{n}| \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi) = \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi). \\ z &= |\vec{n}| \cos(\theta) = \cos(\theta) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Substituindo a Eq.(A.5) em cada um dos termos \hat{I}_k da Eq.(A.3) (em que k é igual a 1 ou 2) obtêm-se:

$$\hat{I}_k = \hat{I}_{kz} \cos(\theta) + \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{kx} \cos(\phi) + \hat{I}_{ky} \text{sen}(\phi)). \quad (\text{A.6})$$

Os operadores de deslocamento (\hat{I}_\pm) estão relacionados da seguinte maneira com os operadores do momento angular \hat{I}_x e \hat{I}_y :

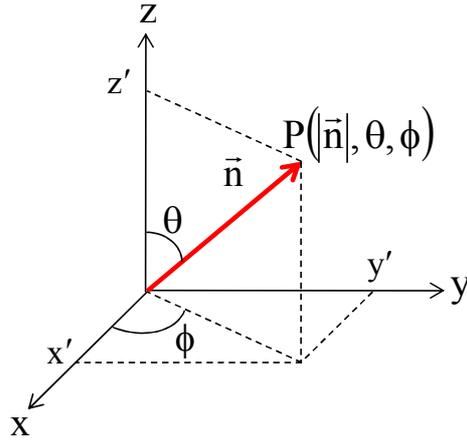


Figura A.1. Sistema de eixos coordenados. A direção de z é a mesma do campo magnético e \vec{n} é o vetor internuclear normalizado.

$$\begin{aligned}\hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \Rightarrow \hat{I}_x = \hat{I}_+ - i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \Rightarrow -i\hat{I}_y = \hat{I}_- - \hat{I}_x \Rightarrow \hat{I}_y = \frac{\hat{I}_x - \hat{I}_-}{i}\end{aligned}\quad (\text{A.7})$$

em que $i = (-1)^{1/2}$. Então resolvendo \hat{I}_x e \hat{I}_y em termos de \hat{I}_+ e \hat{I}_- obtém-se:

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-), \quad (\text{A.8})$$

e,

$$\hat{I}_y = \frac{-i}{2}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-). \quad (\text{A.9})$$

Desenvolvendo \hat{I}_k em coordenadas esféricas (Eq.(A.6)) e em termos dos operadores de deslocamento, pode-se substituir as Eqs.(A.8) e (A.9) em (A.6). (com k igual a 1 e 2):

$$\begin{aligned}\hat{I}_k &= \hat{I}_{kz} \cos(\theta) + \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{kx} \cos(\phi) + \hat{I}_{ky} \text{sen}(\phi)) \\ \hat{I}_k &= \hat{I}_{1k} \cos(\theta) + \text{sen}(\theta) \left(\frac{1}{2} (\hat{I}_{k+} + \hat{I}_{k-}) \cos(\phi) + \left(\frac{-i}{2} \right) (\hat{I}_{k+} - \hat{I}_{k-}) \text{sen}(\phi) \right) \\ \hat{I}_k &= \hat{I}_{kz} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{k+} \cos(\phi) + \hat{I}_{k-} \cos(\phi) - i\hat{I}_{k+} \text{sen}(\phi) + i\hat{I}_{k-} \text{sen}(\phi)) \\ \hat{I}_k &= \hat{I}_{kz} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{k+} \cos(\phi) - i\hat{I}_{k+} \text{sen}(\phi) + \hat{I}_{k-} \cos(\phi) + i\hat{I}_{k-} \text{sen}(\phi))\end{aligned}$$

$$\hat{I}_k = \hat{I}_{kz} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{k+} (\cos(\phi) - i \text{sen}(\phi)) + \hat{I}_{k-} (\cos(\phi) + i \text{sen}(\phi))). \quad (\text{A.10})$$

Visto que $\exp(\pm i\phi) = \cos(\phi) \pm i \text{sen}(\phi)$, pode-se reorganizar a Eq.(A.10) na forma:

$$\hat{I}_k = \hat{I}_{kz} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{k+} \exp(-i\phi) + \hat{I}_{k-} \exp(i\phi)). \quad (\text{A.11})$$

Substituindo a Eq.(A.11) em (A.4) e explicitando k, obtém-se:

$$\hat{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{|\vec{r}|^3} \left[\underbrace{\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2}_{1^\circ \text{ termo}} - 3 \underbrace{\left(\hat{I}_{1z} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{1+} \exp(-i\phi) + \hat{I}_{1-} \exp(i\phi)) \right)}_{2^\circ \text{ termo}} \left(\hat{I}_{2z} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \text{sen}(\theta) (\hat{I}_{2+} \exp(-i\phi) + \hat{I}_{2-} \exp(i\phi)) \right) \right]. \quad (\text{A.12})$$

Expandindo o 2º termo do Hamiltoniano dipolar, obtém-se:

$$\begin{aligned} & -3 \left(\hat{I}_{1z} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \hat{I}_{1+} \exp(-i\phi) \text{sen}(\theta) + \frac{1}{2} \hat{I}_{1-} \exp(i\phi) \text{sen}(\theta) \right) \left(\hat{I}_{2z} \cos(\theta) + \frac{1}{2} \hat{I}_{2+} \exp(-i\phi) \text{sen}(\theta) + \frac{1}{2} \hat{I}_{2-} \exp(i\phi) \text{sen}(\theta) \right) = \\ & -3 \left(\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \cos^2(\theta) + \frac{1}{2} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2+} \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(-i\phi) + \frac{1}{2} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2-} \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(i\phi) + \frac{1}{2} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1+} \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(-i\phi) \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2+} \text{sen}^2(\theta) \exp(-2i\phi) + \frac{1}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} \text{sen}^2(\theta) + \frac{1}{2} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1-} \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(i\phi) + \frac{1}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \text{sen}^2(\theta) + \frac{1}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2-} \text{sen}^2(\theta) \exp(2i\phi) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Substituindo o 6º e o 8º termos da Eq. (A.13) pela identidade trigonométrica $\text{sen}^2(\theta) = 1 - \cos^2(\theta)$ obtém-se a Eq.(A.14):

$$\left(-3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\cos^2(\theta) - \frac{3}{2}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2+}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(-i\phi) - \frac{3}{2}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2-}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(i\phi) - \frac{3}{2}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{1+}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(-i\phi) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+}\sin^2(\theta)\exp(-2i\phi) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-}(1 - \cos^2(\theta)) - \frac{3}{2}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{1-}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(i\phi) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}(1 - \cos^2(\theta)) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}\sin^2(\theta)\exp(2i\phi) \right). \quad (\text{A.14})$$

O próximo passo é expandir o 1º termo da Eq.(A.12) em termos dos operadores de deslocamento. Então:

$$\begin{aligned} \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 &= \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} \\ \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 &= \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \left[\frac{1}{4}(\hat{I}_{1+} + \hat{I}_{1-})(\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{2-}) \right] + \left[\frac{-1}{4}(\hat{I}_{1+} - \hat{I}_{1-})(\hat{I}_{2+} - \hat{I}_{2-}) \right] \\ \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 &= \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \frac{1}{2}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \frac{1}{2}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+} \\ \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 &= \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \frac{1}{2}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Em seguida, as Eq.(A.14) e (A.15) são inseridas na Eq.(A.12) obtendo-se:

$$\begin{aligned} \hat{H}_D &= \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{|\mathbf{r}|^3} \left[\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + \frac{1}{2}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}) - 3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}\cos^2(\theta) - \frac{3}{2}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2+}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(-i\phi) - \frac{3}{2}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2-}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(i\phi) - \frac{3}{2}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{1+}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(-i\phi) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+}\sin^2(\theta)\exp(-2i\phi) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-}(1 - \cos^2(\theta)) - \frac{3}{2}\hat{I}_{2z}\hat{I}_{1-}\sin(\theta)\cos(\theta)\exp(i\phi) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}(1 - \cos^2(\theta)) - \frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}\sin^2(\theta)\exp(2i\phi) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Isolando os termos comuns da Eq.(A.16):

$$\left[\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (\hat{1} - 3\cos^2(\theta)) + \underbrace{\frac{1}{2}(\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+})}_{2^\circ \text{ termo}} - \frac{3}{2}(\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2+} + \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1+}) \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(-i\phi) - \frac{3}{2}(\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1-}) \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(i\phi) \right] \quad (\text{A.17})$$

$$- \frac{3}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2+} \text{sen}^2(\theta) \exp(-2i\phi) - \frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2-} \text{sen}^2(\theta) \exp(2i\phi) - \underbrace{\frac{3}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} \cos^2(\theta)}_{7^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \cos^2(\theta)}_{8^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}}_{9^\circ \text{ termo}} + \underbrace{\frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \cos^2(\theta)}_{10^\circ \text{ termo}}$$

Considerando apenas o 2°, 7°, 8°, 9° e 10° termos da Eq.(A.17), têm-se:

$$\left[\frac{1}{2}(\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) - \frac{3}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} \cos^2(\theta) - \frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \cos^2(\theta) - \frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \cos^2(\theta) \right] \quad (\text{A.18})$$

Agora, os termos da Eq.(A.18) podem ser combinados para obter uma forma mais simplificada:

$$\frac{1}{2} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} - \frac{3}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \frac{1}{2} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} - \frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} + \frac{3}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} \cos^2(\theta) + \frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} \cos^2(\theta) =$$

$$-\frac{1}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} - \frac{1}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} + \frac{1}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} 3\cos^2(\theta) + \frac{1}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+} 3\cos^2(\theta) =$$

$$-\frac{1}{4}(\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+})(1 - 3\cos^2(\theta)). \quad (\text{A.19})$$

Finalmente, a forma final do Hamiltoniano dipolar é obtida após a substituição da Eq.(A.19) em (A.17):

$$\hat{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{|\vec{r}|^3} \left[\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (1 - 3\cos^2(\theta)) - \frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) (1 - 3\cos^2(\theta)) - \frac{3}{2} (\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2+} + \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1+}) \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(-i\phi) \right. \\ \left. - \frac{3}{2} (\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1-}) \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(i\phi) - \frac{3}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2+} \text{sen}^2(\theta) \exp(-2i\phi) - \frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2-} \text{sen}^2(\theta) \exp(2i\phi) \right] \quad , \quad (\text{A.20})$$

em que:

$$\hat{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{|\vec{r}|^3} (A + B + C + D + E + F), \quad (\text{A.21})$$

onde os termos A, B, C, D, E e F são:

$$\begin{aligned} A &= \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (1 - 3\cos^2(\theta)) \\ B &= -\frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) (1 - 3\cos^2(\theta)) \\ C &= -\frac{3}{2} (\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2+} + \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1+}) \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(-i\phi) \\ D &= -\frac{3}{2} (\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{2z} \hat{I}_{1-}) \text{sen}(\theta) \cos(\theta) \exp(i\phi) \\ E &= -\frac{3}{4} \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2+} \text{sen}^2(\theta) \exp(-2i\phi) \\ F &= -\frac{3}{4} \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2-} \text{sen}^2(\theta) \exp(2i\phi) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Apêndice B. A aproximação secular e Hamiltoniano dipolar.

B. Dedução do Hamiltoniano dipolar secular para dois spins isolados.

Nesta seção pretende-se deduzir o Hamiltoniano dipolar secular. O Hamiltoniano dipolar secular é dado pela seguinte equação:

$$\hat{H}_{\text{Dsec}} = \sum_n h_{nn} |n\rangle\langle n| + \sum_{l \neq n} h_{ln} |l\rangle\langle n|, \quad (\text{B.1})$$

em que $|n\rangle$ e $|l\rangle$ são os auto-estados do Hamiltoniano Zeeman, $h_{nn} = \langle n | \hat{H}_D | n \rangle$ e $h_{ln} = \langle l | \hat{H}_D | n \rangle$ são os elementos de matriz na diagonal e fora da diagonal do Hamiltoniano dipolar nas funções de base Zeeman, respectivamente. O segundo somatório da Eq.(B.1) deve ser feito apenas sobre os elementos de matriz degenerados ou próximos da degenerescência dos autovalores do Hamiltoniano Zeeman. Isto é, não são somados aqueles elementos de matriz em que a desigualdade abaixo é satisfeita:

$$|h_{ln}| \ll |E_l - E_n|, \quad (\text{com } l \neq n) \quad (\text{B.2})$$

em que E_k ($k = l$ ou n) é o elemento de matriz na diagonal do Hamiltoniano Zeeman [34]. A aproximação secular é válida na condição de campos magnéticos externos altos. Nessa situação, a interação Zeeman dos spins nucleares com o campo externo é completamente dominante. Logo, as interações internas do Hamiltoniano de spin total podem ser tratadas como uma perturbação [40]. O Hamiltoniano simplificado pela aproximação secular é chamado de Hamiltoniano secular ou Hamiltoniano truncado [40].

Os auto-estados do Hamiltoniano Zeeman para um par de spins idênticos e isolados são as funções $|++\rangle$, $|+-\rangle$, $| -+\rangle$ e $|--\rangle$. Deve-se, então, avaliar o Hamiltoniano dipolar nessa base. Os elementos de matriz do Hamiltoniano dipolar nesse conjunto de bases ortogonais são dados por:

$$\hat{H}_D = \begin{bmatrix} \langle ++ | \hat{H}_D | ++ \rangle & \langle ++ | \hat{H}_D | +- \rangle & \langle ++ | \hat{H}_D | -+ \rangle & \langle ++ | \hat{H}_D | -- \rangle \\ \langle +- | \hat{H}_D | ++ \rangle & \langle +- | \hat{H}_D | +- \rangle & \langle +- | \hat{H}_D | -+ \rangle & \langle +- | \hat{H}_D | -- \rangle \\ \langle -+ | \hat{H}_D | ++ \rangle & \langle -+ | \hat{H}_D | +- \rangle & \langle -+ | \hat{H}_D | -+ \rangle & \langle -+ | \hat{H}_D | -- \rangle \\ \langle -- | \hat{H}_D | ++ \rangle & \langle -- | \hat{H}_D | +- \rangle & \langle -- | \hat{H}_D | -+ \rangle & \langle -- | \hat{H}_D | -- \rangle \end{bmatrix}, \quad (\text{B.3})$$

em que $\hat{H}_D = R(A + B + C + D + E + F)$ (Apêndice A). Cada um dos termos de A à F é

proporcional à pelo menos um operador de spin nuclear, tal como a componente no eixo z do operador momento angular, \hat{I}_z , e os operadores de deslocamento de spin. Logo:

$$\begin{aligned}
 A &\propto \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \\
 B &\propto (\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}) \\
 C &\propto (\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{2z}\hat{I}_{1+}) \\
 D &\propto (\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{2z}\hat{I}_{1-}) \\
 E &\propto \hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+} \\
 F &\propto \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

O valor esperado da componente no eixo z do operador momento angular, \hat{I}_z , atuando nos auto-estados $|+\rangle$ e $|-\rangle$ são respectivamente $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Os operadores de deslocamento atuam invertendo os auto-estados de spin da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 \hat{I}^+|+\rangle &= 0 \\
 \hat{I}^+|-\rangle &= |+\rangle \\
 \hat{I}^-|+\rangle &= |-\rangle \\
 \hat{I}^-|-\rangle &= 0
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

A tabela **B.1** mostra os valores esperados dos operadores dados pela Eq.(B.4) atuando nos auto-estados do Hamiltoniano Zeeman.

A matriz dada pela Eq.(B.3) pode ser dividida em 6 sub-matrizes de A à F e os elementos de matriz respectivos avaliados isoladamente. Dessa maneira a partir dos valores esperados da tabela **B.1**, obtém-se as seguintes matrizes:

$$A \propto \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} \end{bmatrix}, \tag{B.6}$$

$$B \propto \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{B.7}$$

Tabela B.1. Valores esperados dos termos A a F atuando nos auto-estados Zeeman.

	$ ++\rangle$	$ +-\rangle$	$ -\rangle$	$ --\rangle$
$\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$	$\frac{1}{4} ++\rangle$	$-\frac{1}{4} +-\rangle$	$-\frac{1}{4} -\rangle$	$\frac{1}{4} --\rangle$
$(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{1} -\rangle$	$\mathbf{1} -\rangle$	$\mathbf{0}$
$(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{2z}\hat{I}_{1+})$	$\mathbf{0}$	$\frac{1}{2} ++\rangle$	$\frac{1}{2} ++\rangle$	$-\frac{1}{2}(+-\rangle + -\rangle)$
$(\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{2z}\hat{I}_{1-})$	$\frac{1}{2}(-\rangle + +-\rangle)$	$-\frac{1}{2} --\rangle$	$-\frac{1}{2} --\rangle$	$\mathbf{0}$
$\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+}$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{1} ++\rangle$
$\hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-}$	$\mathbf{1} --\rangle$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{0}$

$$C_{\infty} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.8})$$

$$D_{\infty} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.9})$$

$$E_{\infty} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{B.10})$$

e,

$$F_{\infty} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.11})$$

A soma das sub-matrizes de A à F fornece a matriz do Hamiltoniano dipolar avaliada nos auto-estados Zeeman. Dessa forma, obtém-se:

$$\hat{H}_D \propto \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & 1 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{2} \\ 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{4} \end{bmatrix}. \quad (\text{B.12})$$

Os elementos de matriz do Hamiltoniano dipolar secular fora da diagonal devem satisfazer a condição expressa pela Eq.(B.2). Os elementos de matriz do Hamiltoniano Zeeman para dois spins idênticos e isolados ($\hat{H}_{\text{Zeeman}} = -\gamma\hbar B_0 (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})$) são:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}}^{I_1=I_2} \propto \begin{bmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4 \end{bmatrix} \propto \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (\text{B.13})$$

Uma vez que a matriz A contém apenas elementos de matrizes diagonais nos auto-estados Zeeman, ela deve ser considerada como um termo secular (Eq.(B.2)). As outras matrizes, de B à F, devem ser avaliadas.

A matriz B contém apenas dois elementos não nulos. Os elementos b_{23} e b_{32} . Visto que os elementos de matriz do Hamiltoniano Zeeman E_2 e E_3 são ambos iguais a zero, a condição $|h_{ln}| \ll |E_l - E_n|$ não satisfaz e, portanto, o termo B deve ser considerado como um termo secular do Hamiltoniano dipolar.

As matrizes C e D contêm cada uma quatro elementos não nulos. Os elementos c_{12} , c_{13} , c_{24} e c_{34} para a matriz C, e os elementos d_{21} , d_{31} , d_{42} e d_{43} para a matriz D. Cada um desses elementos deve ser multiplicado pelo fator $R = \gamma_1\gamma_2\hbar^2|\vec{r}|^{-3}$ cujo é da ordem de 1 G [38]. Por outro lado, os elementos de matriz do Hamiltoniano Zeeman devem ser multiplicados pelo fator $-\gamma\hbar B_0$ que por sua vez é da ordem de 10^4 G. Aplicando a condição dada pela Eq.(B.2) a cada um dos elementos de matriz não nulos de C e D, obtém-se que todos os elementos c_{ln} e d_{ln} são muito menores que $|E_l - E_n| = \gamma\hbar B_0$. Logo, os termos C e D do Hamiltoniano dipolar não são termos seculares e podem ser descartados numa primeira aproximação.

As matrizes E e F contêm, cada, apenas um elemento não nulo e_{14} e f_{41} , respectivamente. Nesse caso, a condição dada pela Eq.(B.2) é $|E_l - E_n| = 2\gamma\hbar B_0$ (da

ordem de 2×10^4 G). Uma vez que e_{14} e f_{41} são da ordem de 1 G, então conclui-se que os termos E e F também não são seculares e podem ser descartados do Hamiltoniano dipolar. Dessa forma, o Hamiltoniano dipolar secular para dois spins idênticos e isolados será igual à

$$\hat{H}_{\text{Dsec}} = \underbrace{-R\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}}_{\text{Termo A}}(3\cos^2(\theta)-1) + R\frac{1}{4}\underbrace{(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})}_{\text{Termo B}}(3\cos^2(\theta)-1). \quad (\text{B.14})$$

Note que para um par de spins diferentes e isolados a matriz do Hamiltoniano Zeeman possuirá quatro elementos diagonais não nulos:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}}^{I_1 \neq I_2} = \begin{bmatrix} -\gamma_1\hbar\frac{B_0}{2} - \gamma_2\hbar\frac{B_0}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma_1\hbar\frac{B_0}{2} + \gamma_2\hbar\frac{B_0}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_1\hbar\frac{B_0}{2} - \gamma_2\hbar\frac{B_0}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1\hbar\frac{B_0}{2} + \gamma_2\hbar\frac{B_0}{2} \end{bmatrix}, \quad (\text{B.15})$$

logo o Hamiltoniano dipolar secular neste caso será composto apenas do termo A, em virtude de que agora o termo B não será mais secular, pois os elementos b_{23} e b_{32} (da ordem de 1 G) são muito menores que a condição $|E_l - E_n| = 2\gamma\hbar B_0$.

Em suma, pela aproximação secular apenas os termos A e B do Hamiltoniano dipolar necessitam ser considerados para um sistema formado por dois spins isolados e idênticos. O termo A é puramente diagonal e o termo B satisfaz a condição secular. Por outro lado, para um par de spins diferentes apenas o termo A satisfaz a condição secular.

Apêndice C. Níveis de energia do Hamiltoniano Zeeman modificados pela interação dipolar.

C. Dedução dos níveis de energia do Hamiltoniano Zeeman na presença de interação dipolar para dois spins idênticos.

Nesta seção os níveis de energia Zeeman modificados pela perturbação dipolar serão calculados. O Hamiltoniano total secular para um par de spins isolados e idênticos, considerando apenas a interação Zeeman e a interação dipolar pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{Ts} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{Dsec} \quad (C.1)$$

em que \hat{H}_{Dsec} é o Hamiltoniano dipolar secular. Explicitando os termos \hat{H}_Z e \hat{H}_{Dsec} obtém-se a equação abaixo:

$$\hat{H}_{Ts} = \underbrace{-v_0 \hbar (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})}_{\text{Parte Zeeman}} - \underbrace{R \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (3\cos^2(\theta) - 1) + R \frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) (3\cos^2(\theta) - 1)}_{\text{Parte Dipolar}} \quad (C.2)$$

em que $v_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, $R = \gamma^2 \hbar^2 / |\vec{r}|^3$, e θ é o ângulo entre o vetor internuclear, \vec{r} , e a direção do campo magnético, \vec{B}_0 [44]. Os elementos de matriz do Hamiltoniano secular dado pela Eq.(C.2) é obtido a partir da sua avaliação sobre os seguintes auto-estados de spin:

$$\begin{aligned} |t_+\rangle &= |++\rangle \\ |t_-\rangle &= |--\rangle \\ |t_0\rangle &= \left(\frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\ |s\rangle &= \left(\frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (C.3)$$

A Eq.(B.5) do apêndice B mostra os valores esperados dos operadores de momento angular, \hat{I}_z e \hat{I}_{\pm} , na base Zeeman. O Hamiltoniano secular dado pela Eq.(C.2) é proporcional à:

$$\hat{H}_{Ts} \propto \underbrace{(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})}_{\text{Parte Zeeman}} + \underbrace{\hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} + (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+})}_{\text{Parte Dipolar}} \quad (C.4)$$

O primeiro termo da Eq.(C.4) corresponde a parte Zeeman para um sistema de dois spins idênticos. Como foi mostrado na Eq.(B.13) do apêndice **B** a matriz do Hamiltoniano Zeeman possui apenas dois elementos não nulos. O elemento de matriz $\langle ++|E_1|++\rangle = 1$ e o elemento de matriz $\langle --|E_4|--\rangle = -1$. Na ausência da interação dipolar esses autovalores, multiplicados pelo fator $-\gamma\hbar B_0$, corresponderiam aos níveis de energia dos spins.

Na presença da interação dipolar secular essas energias são alteradas devido a perturbação dipolar. Dessa maneira deve-se calcular a parte relativa ao Hamiltoniano dipolar secular nesses auto-estados de energia. Logo os seguintes elementos de matriz devem ser avaliados:

$$\begin{aligned} & \langle ++|\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + (\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})|++\rangle \\ & \langle --|\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + (\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})|--\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

O primeiro termo da parte dipolar secular corresponde ao produto dos operadores de momento angular no eixo z (termo A do Hamiltoniano dipolar). Os elementos de matriz para este termo atuando no auto-estados Zeeman $|++\rangle$ e $|--\rangle$ foram mostrados na Eq.(B.6) do apêndice **B**. Ainda, mostrou-se, através da Eq.(B.7) (apêndice **B**), que o termo B do Hamiltoniano dipolar o qual corresponde a soma $(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})$ é nulo nos auto-estados $|++\rangle$ e $|--\rangle$. Portanto, os valores esperados da Eq.(C.5) são:

$$\begin{aligned} & \langle ++|\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + (\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})|++\rangle = \frac{1}{4} \\ & \langle --|\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + (\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})|--\rangle = \frac{1}{4} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Em virtude de que a contribuição do termo B é nula, a correção dos níveis de energia Zeeman devido a perturbação dipolar é dada pela multiplicação da Eq.(C.6) pelo fator $R(3\cos^2(\theta)-1)$. Logo, os níveis de energia associados aos auto-estados Zeeman $|++\rangle$ e $|--\rangle$ serão corrigidos pelo fator $\frac{1}{4}R(3\cos^2(\theta)-1)$. Sendo assim:

$$\begin{aligned}
 \langle t_+ | \hat{H}_{Ts} | t_+ \rangle &= -\gamma \hbar B_0 - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4|\vec{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1) \\
 \langle t_- | \hat{H}_{Ts} | t_- \rangle &= \gamma \hbar B_0 - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4|\vec{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1)
 \end{aligned}
 \tag{C.7}$$

O próximo passo consiste na avaliação da Eq.(C.4) nos auto-estados correspondentes a combinação simétrica, $|t_0\rangle$, e anti-simétrica, $|s\rangle$, do Hamiltoniano Zeeman.

A parte Zeeman é nula nesses auto-estados visto que os valores esperados dos operadores \hat{I}_{1z} e \hat{I}_{2z} , atuando isoladamente sobre $|t_0\rangle$ e $|s\rangle$, tem sinais opostos e se anulam. Logo,

$$\begin{aligned}
 \langle t_0 | \underbrace{(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})}_{\text{Parte Zeeman}} | t_0 \rangle &= 0 \\
 \langle s | \underbrace{(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})}_{\text{Parte Zeeman}} | s \rangle &= 0
 \end{aligned}
 \tag{C.8}$$

O primeiro termo da parte correspondente a interação dipolar é proporcional ao produto dos operadores de momento angular no eixo z para os spins 1 e 2 ($\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$). Sendo assim, os elementos de matriz diagonais não se anulam e o sinal dos valores esperados é negativo. Portanto,

$$\begin{aligned}
 \langle t_0 | \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} | t_0 \rangle &= -\frac{1}{4} \\
 \langle s | \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} | s \rangle &= -\frac{1}{4}
 \end{aligned}
 \tag{C.9}$$

O segundo termo, ou termo B, por outro lado, contém apenas o produto dos operadores de deslocamento que atuam invertendo os auto-estados de spin para cima e para baixo ao mesmo tempo. O valor esperado nos auto-estados simétrico e anti-simétrico será o mesmo, com exceção do sinal. O sinal dependerá se o auto-estado é simétrico ou anti-simétrico. Dessa maneira,

$$\begin{aligned}
 \langle t_0 | (\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}) | t_0 \rangle &= 1 \\
 \langle s | (\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}) | s \rangle &= -1
 \end{aligned}
 \tag{C.10}$$

Visto que a parte Zeeman é nula para os auto-estados $|t_0\rangle$ e $|s\rangle$, a energia associada aos auto-estados simétrico e anti-simétrico é obtida multiplicando-se os

elementos de matriz obtidos acima pelos respectivos fatores da parte dipolar dados pela Eq.(C.2). Sendo assim substituindo as Eqs.(C.9) e (C.10) em $\langle t_0 | \hat{H}_{Ts} | t_0 \rangle$ e em $\langle s | \hat{H}_{Ts} | s \rangle$ obtêm-se:

$$\begin{aligned} \langle t_0 | \hat{H}_{Ts} | t_0 \rangle &= \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2|\vec{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1) \\ \langle s | \hat{H}_{Ts} | s \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Os três estados $|t_+\rangle$, $|t_0\rangle$ e $|t_-\rangle$ formam o estado tripleto em que o estado $|t_0\rangle$ atua conectando os estados $|t_+\rangle$ e $|t_-\rangle$. Em outras palavras, a interação dipolar provoca a mistura dos estados Zeeman fundamental alterando os níveis de energia por um fator cuja magnitude depende do fator $R(3\cos^2(\theta)-1)$.

Apêndice D. O espectro dipolar em materiais policristalinos.

D. Dedução do formato de linha de espectros dipolares para um sistema de dois spins idênticos e isolados em materiais policristalinos. O dubleto de Pake.

Uma amostra de um material policristalino consiste de pequenos cristalitos cujos eixos cristalinos estão aleatoriamente distribuídos e com igual probabilidade numa esfera de raio unitário. O formato de linha resultante da dependência angular do Hamiltoniano secular dipolar é obtido pela superposição dos espectros para todos os valores possíveis do ângulo θ , entre o vetor internuclear \vec{r} e a direção do campo magnético.

Nesta seção a equação que descreve o formato de linha do espectro dipolar para um sistema de dois spins será deduzida. Considere a esfera de raio unitário mostrada na figura **D.1**.

A probabilidade, dP , de que \vec{r} ocorra em um ângulo sólido infinitesimal $d\Omega = \text{sen}(\theta)d\theta d\phi$ em uma esfera de raio unitário é dada por:

$$dP = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\text{sen}(\theta)d\theta d\phi}{4\pi}, \quad (\text{D.1})$$

em que 4π é a área superficial e $\text{sen}(\theta)d\theta d\phi$ é uma “fatia” da superfície. Sabendo que $d(\cos(\theta)) = -\text{sen}(\theta)d\theta$, então a Eq.(D.1) pode ser rescrita como:

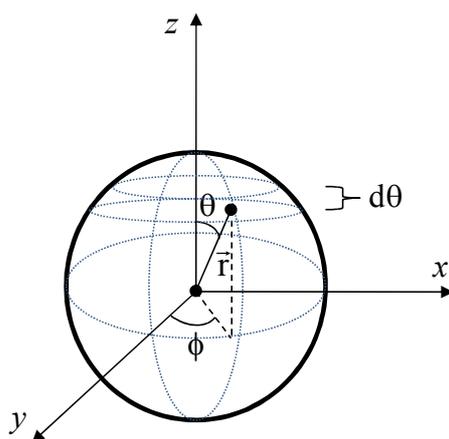


Figura D.1. Ilustração da distribuição em uma esfera de raio unitário do vetor internuclear \vec{r} . A direção do campo magnético é a mesma de z .

$$dP = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{d(-\cos(\theta))d\phi}{4\pi}. \quad (\text{D.2})$$

Ainda, denominando $u = -\cos(\theta)$ e considerando $d\phi = 2\pi$, tem-se que a probabilidade de que \vec{r} esteja em um ângulo sólido $d\Omega$ será dada por:

$$dP = \frac{d(u)}{2}. \quad (\text{D.3})$$

Uma vez que o Hamiltoniano dipolar é modulado pelo ângulo θ entre o vetor internuclear, \vec{r} , e o campo magnético, \vec{B}_0 , a frequência de ressonância observada será então função deste ângulo. Portanto, a relação entre a probabilidade dP (definida acima) e a probabilidade de que a frequência de ressonância ν esteja entre $\nu + d\nu$ é direta, e é dada por:

$$dP = P(\nu)d\nu, \quad (\text{D.4})$$

logo,

$$P(\nu) = \frac{1}{2} \frac{d(u)}{d\nu} = -\frac{1}{2} \frac{d(\cos(\theta))}{d\nu}, \quad (\text{D.5})$$

em que $P(\nu)$ é a equação que descreve o formato de linha dipolar e que se deseja deduzir.

A forma matemática de $d(u)/d\nu$ pode ser encontrada facilmente. A frequência de ressonância de Larmor é modificada positivamente e negativamente por um fator igual a $\varepsilon(3\cos^2(\theta)-1)$, em que $\varepsilon = (3/8\pi)(\gamma^2\hbar|\vec{r}|^{-3})$, devido a presença da interação dipolar. Ou, de outra forma:

$$\nu = \nu_0 \pm \varepsilon(3\cos^2(\theta)-1). \quad (\text{D.6})$$

Fazendo $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ e isolando o fator $\cos(\theta)$, obtém-se:

$$\cos(\theta) = \left[\frac{1}{3} \left(\pm \frac{\Delta\nu}{\varepsilon} + 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (\text{D.7})$$

cuja a derivada em relação a $d\nu$ é igual à:

$$\frac{d(\cos(\theta))_{\pm}}{d\nu} = \pm \frac{1}{2\sqrt{3\varepsilon}} \left(\pm \frac{\Delta\nu}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2}. \quad (\text{D.8})$$

A substituição da Eq.(D.8) em (D.5) fornece diretamente a equação que descreve o formato de linha de espectros dipolares para um par de spins isolados. Portanto:

$$P(v)_{\pm} = \left| \frac{\mp 1}{4\sqrt{3}\varepsilon} \left(\pm \frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right) \right|^{-1/2}. \quad (\text{D.9})$$

Logo, a densidade espectral pode ser aproximado por $P(v)_{\pm} \sim 1/\cos(\theta)$, onde a componente positiva e a componente negativa da Eq.(D.9) são válidas nos seguintes intervalos:

$$P(v, \varepsilon) = \begin{cases} \left(-\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} & , (-2\varepsilon < \Delta v < -\varepsilon) \\ \left(-\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} + \left(\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} & , (-\varepsilon < \Delta v < \varepsilon) \\ \left(\frac{\Delta v}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1/2} & , (\varepsilon < \Delta v < 2\varepsilon) \end{cases}, \quad (\text{D.10})$$

em que para $\Delta v = \pm\varepsilon$ a Eq.(D.10) tende ao infinito.

Apêndice E. A energia de interação entre o núcleo e o potencial elétrico.

E. Demonstração da dependência dos termos da interação elétrica com a razão entre o raio nuclear e raio atômico para a contribuição total da energia de interação elétrica.

Nesta seção pretende-se demonstrar que os termos de ordem superior a 2 da energia de interação elétrica entre as cargas nucleares e o campo de potencial elétrico gerados por elétrons na vizinhança nuclear, podem ser desprezados numa primeira aproximação para fins de consideração em ressonância magnética nuclear.

Nas seções 2.2 e 2.4 da parte 2 deste trabalho mostrou-se que, para fins de cálculo do Hamiltoniano elétrico que tem importância para a ressonância magnética nuclear, o termo relativo à interação eletrostática direta entre as cargas nucleares e os elétrons vizinhos poderia ser desprezado [37,39]. Ainda, mostrou-se que o termo relativo à interação do tipo dipolo elétrico se anula, em virtude da propriedade de paridade nuclear. Logo, a energia de interação elétrica entre o núcleo e os elétrons vizinhos é simplificada à:

$$E_{\text{Elet}} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 Q'_{jk} + \text{Termos de ordem superior (n = n}^\circ \text{ par)}. \quad (\text{E.1})$$

A figura E.1 mostra uma esfera de raio \vec{r}_e representando as dimensões de um átomo qualquer, cujo no centro do sistema coordenado existe uma distribuição de cargas nucleares, o qual é representado por uma esfera na origem, e cujo raio é igual a \vec{r}_{nu} . Logo, $\vec{r}_{\text{nu}} \ll \vec{r}_e$.

O momento de quadrupolo nuclear Q'_{jk} é dado pela seguinte equação:

$$\int \Phi(\vec{x}) x_j x_k d^3 \vec{x} = Q'_{jk}. \quad (\text{E.2})$$

Considerando a versão unidimensional da Eq.(E.2) pode-se analisar qualitativamente a dependência do momento de quadrupolo nuclear, Q'_{jk} , com o raio nuclear. Expandindo a distribuição de cargas nucleares, $\Phi(\vec{x})$, em séries de Taylor ao redor da origem do sistema de coordenadas, x_0 , tem-se:

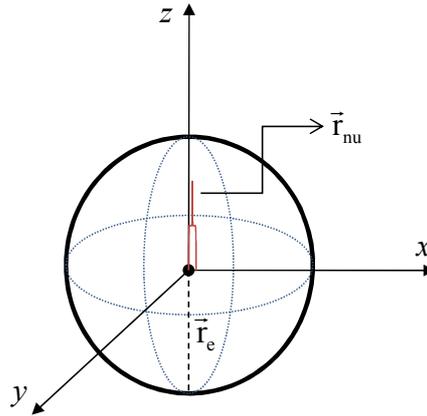


Figura E.1. A esfera de raio \vec{r}_e representa as dimensões do átomo em torno do núcleo de raio \vec{r}_{nu} .

$$\Phi(x) = \Phi(x_0) + (x - x_0) \frac{d}{dx} (\Phi(x)) \Big|_{x=x_0} + \frac{(x - x_0)^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} (\Phi(x)) \Big|_{x=x_0} + \dots \quad (\text{E.3})$$

Uma vez que x_0 é a origem do sistema de coordenadas, a densidade de carga neste ponto é igual a Ze/r_{nu} . Se assumirmos que a diferença $(x-x_0) = r_{nu}$ então o segundo termo da expansão em série de Taylor vai com:

$$r_{nu} \frac{d}{dx} (\Phi(x_0)) = -\frac{Ze}{r_{nu}}, \quad (\text{E.4})$$

e o terceiro termo então,

$$\frac{(r_{nu})^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} (\Phi(x_0)) = \frac{Ze}{r_{nu}}, \quad (\text{E.5})$$

logo a densidade máxima de cargas nucleares pode ser aproximada como a razão entre a carga nuclear e o raio do núcleo. Sendo assim,

$$\Phi(x) \approx \frac{Ze}{r_{nu}}. \quad (\text{E.6})$$

Substituindo a Eq.(E.6) na versão unidimensional da Eq.(E.2), obtém-se que o momento de quadrupolo elétrico nuclear é aproximadamente igual à:

$$Q'_{jk} \approx \frac{Ze}{r_{nu}} \int x^2 dx \approx Ze(r_{nu})^2, \quad (\text{E.7})$$

em que x é igual r_{nu} .

A análise do potencial elétrico pode ser feita de maneira similar. Expandindo o potencial em séries de Taylor:

$$V(x) = V(x_0) + (x - x_0) \frac{d}{dx} (V(x_0)) + \frac{(x - x_0)^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} (V(x_0)) + \dots, \quad (\text{E.8})$$

em que:

$$\frac{d^2}{dx^2} (V(x_0)) = \frac{e}{(r_e)^3}. \quad (\text{E.9})$$

Portanto, o gradiente de campo elétrico é aproximadamente igual à:

$$\left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right|_0 \approx \frac{e}{(r_e)^3}, \quad (\text{E.10})$$

cujo o produto dado pela Eq.(E.1) é aproximadamente igual à:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) Q'_{jk} \approx \left(\frac{Ze^2}{r_e} \right) \left(\frac{r_{nu}}{r_e} \right)^2 \approx ZeV_0 \left(\frac{r_{nu}}{r_e} \right)^2. \quad (\text{E.11})$$

Os raios nuclear e do átomo são da ordem de 10^{-12} e 10^{-8} cm, respectivamente (dimensões atômicas típicas) [39]. Sendo assim o produto dado pela Eq.(E.11) é proporcional ao fator 10^{-8} . O termo seguinte, com $n = 4$ será então proporcional à:

$$\left(\frac{\partial^4 V}{\partial x_j \partial x_k \partial x_i \partial x_l} \right) Q'_{jkil} \approx ZeV_0 (10^{-16}), \quad (\text{E.12})$$

visto que a derivada de ordem 4 do potencial elétrico será aproximadamente igual à $e/(r_e)^5$ e o momento de quadrupolo elétrico será aproximadamente igual à $Ze(r_{nu})^4$. Em outras palavras, a ordem de grandeza de cada um dos termos da expansão da energia de interação elétrica em multipolos elétricos é da ordem de:

$$E^{(n)} = \int \Phi(\vec{x}) V^{(n)}(\vec{x}) d^3 \vec{x} \approx ZeV_0 \left(\frac{r_{nu}}{r_e} \right)^{(n)}, \quad (\text{E.13})$$

no qual o sobrescrito (n) corresponde a ordem da derivada parcial do potencial elétrico no núcleo. A Eq.(E.13) mostra que para termos de ordem superior a $n > 2$ a contribuição para a energia de interação elétrica é desprezível.

Apêndice F. Anisotropia do deslocamento químico e doubletos de Pake.

F.1. O tensor de deslocamento químico.

A interação de deslocamento químico separa a frequência de ressonância dos núcleos através de seu ambiente eletrônico. O campo magnético local “experimentado” pelo núcleo devido à presença dos elétrons vizinhos é igual à $\vec{B}_{\text{local}} = (1 - \tilde{\delta})\vec{B}_0$, em que o símbolo $\tilde{\delta}$ representa o tensor de ordem 2 de deslocamento químico, também chamado de tensor de proteção magnética. Esse tensor expressa a dependência orientacional da interação de deslocamento químico com a direção do campo magnético.

Os elementos do tensor dependem da orientação dos eixos moleculares (x' , y' e z') em relação à \vec{B}_0 . No sistema de eixos moleculares em que o tensor é diagonal (sistema de eixos principais) o tensor de deslocamento químico será igual à:

$$\tilde{\delta}_{\text{PAS}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}. \quad (\text{F.1})$$

As propriedades do tensor $\tilde{\delta}_{\text{PAS}}$ podem ser então descritas pelos elementos σ_{jj} definidos de tal maneira que $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$, e pelos ângulos que especificam a orientação do sistema de eixos principais em relação ao sistema de eixos do laboratório (x , y e z). Uma vez que a direção de \vec{B}_0 coincide com a direção z do sistema referencial do laboratório então a componente do tensor de deslocamento químico determinante na frequência de ressonância será σ_{zz} . Logo o Hamiltoniano de deslocamento químico será:

$$\hat{H}_{\text{CS}} = \gamma\hbar B_0 \sigma_{zz} \hat{I}_z. \quad (\text{F.2})$$

Esta interação produz um desvio na frequência de ressonância ν_0 que depende da orientação de \vec{B}_0 em relação aos eixos principais do tensor $\tilde{\delta}_{\text{PAS}}$. Esta dependência geométrica pode ser explicitada escrevendo a componente σ_{zz} em função das componentes principais σ_{jj} (com $j = 1, 2$ e 3) no sistema de eixos principais. Logo:

$$\sigma_{zz} = \sum_{j=1}^3 \sigma_{jj} \cos^2(\theta_j), \quad (\text{F.3})$$

em que θ_j (com $j = 1, 2$ e 3) é ângulo entre a direção do campo magnético \vec{B}_0 e a direção dos eixos principais 1, 2 e 3. A Eq.(F.3) pode ser também escrita em outra forma:

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \sigma_{jj} (3 \cos^2(\theta_j) - 1), \quad (\text{F.4})$$

onde $\bar{\sigma} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ corresponde a parte isotrópica do tensor de deslocamento químico no sistema de eixos principais. Em sistemas no qual o tensor $\tilde{\delta}_{\text{PAS}}$ tem simetria axial, com as componentes $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\perp}$ e $\sigma_{33} = \sigma_{\parallel}$, a componente σ_{zz} é igual à:

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{3} \Delta\sigma (3 \cos^2(\theta) - 1), \quad (\text{F.5})$$

em que $\bar{\sigma} = (\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp})/3$ e agora θ é o ângulo entre \vec{B}_0 e o eixo z' . Note que em sistemas de simetria axial o eixo principal $\sigma_{33} = \sigma_{\parallel}$ é paralelo ao eixo z' .

Em solução, devido aos movimentos isotrópicos rápidos, a parte dependente do $\cos(\theta)$ deve ser modulada em todos os valores possíveis de θ . Logo:

$$\langle (3 \cos^2(\theta) - 1) \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} (3 \cos^2(\theta) - 1) \frac{1}{4\pi} \sin(\theta) d\theta = 0, \quad (\text{F.6})$$

cuja notação $\langle \rangle$ significa valor médio. A Eq.(F.6) mostra que em solução apenas a parte isotrópica do tensor de deslocamento químico necessita ser considerada.

F.2. O efeito da interação de deslocamento químico no formato de linha de doubletos de Pake.

Nesta seção será deduzida a equação que descreve o formato de linha dubleto de Pake considerando o efeito da interação de deslocamento químico. Ainda, o cálculo será feito para o caso em que o tensor de deslocamento químico no sistema de eixos principais é axial.

Considere que o Hamiltoniano de spin secular para dois spins $1/2$ isolados e idênticos tem a forma dada na Eq.(F.7) abaixo:

$$\hat{H}_{Ts} = \underbrace{-\gamma\hbar B_0(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})}_{\text{Parte Zeeman}} + \underbrace{\hat{H}_{Dsec}}_{\text{Parte dipolar}} + \underbrace{\gamma\hbar B_0\delta(\Psi_1)\hat{I}_{1z} + \gamma\hbar B_0\delta(\Psi_2)\hat{I}_{2z}}_{\text{Parte de deslocamento químico}}, \quad (\text{F.7})$$

onde $\delta(\Psi_1)$ e $\delta(\Psi_2)$ são os tensores de proteção magnética do spin I_1 e do spin I_2 respectivamente. Assumindo que o conjunto de base é dado pelos auto estados triplete $|t_+\rangle$, $|t_0\rangle$ e $|t_-\rangle$ e singleto $|s\rangle$ (definidos no apêndice C), e substituindo por $b_1 = \gamma\hbar B_0\delta(\Psi_1)$, $b_2 = \gamma\hbar B_0\delta(\Psi_2)$ e $A = (\gamma^2\hbar^2/|\vec{r}|^3)(3\cos^2(\theta)-1)$ para facilitar os cálculos, o Hamiltoniano da Eq.(F.7) pode ser avaliado. Então os valores esperados são:

$$\hat{H}_{Ts}|t_+\rangle = \left[-\gamma\hbar B_0 - \frac{A}{4} + \frac{b_1}{2} + \frac{b_2}{2} \right] |t_+\rangle, \quad (\text{F.8})$$

$$\hat{H}_{Ts}|t_-\rangle = \left[\gamma\hbar B_0 - \frac{A}{4} - \frac{b_1}{2} - \frac{b_2}{2} \right] |t_-\rangle, \quad (\text{F.9})$$

$$\hat{H}_{Ts}|t_0\rangle = \frac{A}{2}|t_0\rangle + \frac{1}{2}(b_1 - b_2)|s\rangle \quad (\text{F.10})$$

e,

$$\hat{H}_{Ts}|s\rangle = \frac{1}{2}(b_1 - b_2)|t_0\rangle. \quad (\text{F.11})$$

As Eqs.(F.10) e (F.11) mostram que os auto-estados $|t_0\rangle$ e $|s\rangle$ não são auto-estados corretos para este Hamiltoniano, uma vez que eles não satisfazem a condição de linearidade. Uma forma de resolver este problema é considerando que as componentes das Eqs.(F.10) e (F.11) formam uma sub-matriz, o qual pode ser diagonalizada retornando os valores esperados corretos. Sendo assim:

$$\begin{bmatrix} \frac{A}{2} - \lambda & \frac{1}{2}(b_1 - b_2) \\ \frac{1}{2}(b_1 - b_2) & 0 - \lambda \end{bmatrix} = 0, \quad (\text{F.12})$$

em que o polinômio característico será:

$$\lambda^2 - \frac{A}{2}\lambda - \left[\frac{1}{2}(b_1 - b_2) \right]^2 = 0, \quad (\text{F.13})$$

e as raízes serão:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{A}{2} + \sqrt{\left(\frac{A}{2}\right)^2 + 4 \left[\frac{1}{2} (b_1 - b_2) \right]^2} \right), \quad (\text{F.14})$$

e,

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{A}{2} - \sqrt{\left(\frac{A}{2}\right)^2 + 4 \left[\frac{1}{2} (b_1 - b_2) \right]^2} \right). \quad (\text{F.15})$$

As raízes λ_1 e λ_2 são os valores esperados corretos. Note que na ausência da interação de deslocamento químico, $(b_1 - b_2) = 0$, as raízes λ_1 e λ_2 são exatamente os valores esperados do Hamiltoniano de spin truncado no termo B da parte dipolar atuando nos auto-estados $|t_0\rangle$ e $|s\rangle$, ou seja, $\lambda_1 = A/2$ e $\lambda_2 = 0$.

Assumindo a condição em que a contribuição da interação de deslocamento químico é para o Hamiltoniano de spin truncado é muito inferior a contribuição dipolar, $(b_1 - b_2) \ll A$, então, $\lambda_1 = A/2$ e $\lambda_2 = 0$. Logo, os níveis de energia serão:

$$E_+ = -\gamma\hbar B_0 - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4|\bar{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1) + \frac{\gamma\hbar B_0}{2} (\delta(\Psi_1) + \delta(\Psi_2)), \quad (\text{F.16})$$

$$E_0 = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2|\bar{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1), \quad (\text{F.17})$$

e,

$$E_- = \gamma\hbar B_0 - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4|\bar{r}|^3} (3\cos^2(\theta) - 1) - \frac{\gamma\hbar B_0}{2} (\delta(\Psi_1) + \delta(\Psi_2)). \quad (\text{F.18})$$

e as frequências de ressonância serão:

$$\nu(\theta) = \nu_0 \pm \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar}{|\bar{r}|^3} \frac{|3\cos^2(\theta) - 1|}{2} - \frac{\gamma B_0}{2\pi} \left(\frac{\delta(\Psi_1) + \delta(\Psi_2)}{2} \right). \quad (\text{F.19})$$

No caso de moléculas de água intercaladas em argilas pode-se assumir que o eixo principal de cada um dos tensores de deslocamento químico, $\delta(\Psi_1)$ e $\delta(\Psi_2)$, coincidem com cada das ligações (O-H) e que ambos tem simetria axial. Sendo assim, Ψ_1 é o ângulo entre o vetor ligação (O-H)₁ e a direção do campo magnético e Ψ_2 é o ângulo entre vetor ligação (O-H)₂ e \vec{B}_0 . Para sistemas com simetria axial a Eq.(F.5) é

válida e portanto a parte referente a interação de deslocamento químico pode ser reescrita como:

$$-\frac{\gamma B_0}{2\pi} \left(\frac{\delta(\Psi_1) + \delta(\Psi_2)}{2} \right) = -v_{iso} - \frac{v_0}{3} \Delta\sigma \left(\frac{(3\cos^2(\Psi_1) - 1) + (3\cos^2(\Psi_2) - 1)}{2} \right) \quad (\text{F.20})$$

Num pó os ângulos θ , Ψ_1 e Ψ_2 podem assumir quaisquer valor. Logo é interessante encontrar um ângulo comum que possa ser utilizado para simplificar a Eq.(F.19). É fácil perceber que na molécula de água esses ângulos podem ser relacionados a um eixo comum (figura F.1). Considerando que o eixo comum é o eixo C^* (que para moléculas de água intercaladas em argilas tem um papel importante) os fatores angulares das Eq.(F.19) e (F.20) podem ser rescritos em termos dos ângulos relativos a esse novo eixo. Se for assumido que a molécula de água gira rapidamente com ângulos fixos em volta de C^* , então as seguintes substituições podem ser feitas:

$$(3\cos^2(\theta) - 1) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\psi) - 1)(3\cos^2(\varphi) - 1), \quad (\text{F.21})$$

$$(3\cos^2(\Psi_1) - 1) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\psi) - 1)(3\cos^2(\varphi_1) - 1), \quad (\text{F.22})$$

e,

$$(3\cos^2(\Psi_2) - 1) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\psi) - 1)(3\cos^2(\varphi_2) - 1), \quad (\text{F.23})$$

em que ψ é o ângulo entre o eixo comum C^* e a direção do campo magnético, e φ , φ_1 e φ_2 são os respectivos ângulos entre o vetor internuclear, a ligação $(\text{O-H})_1$ e a ligação $(\text{O-H})_2$ e o eixo C^* .

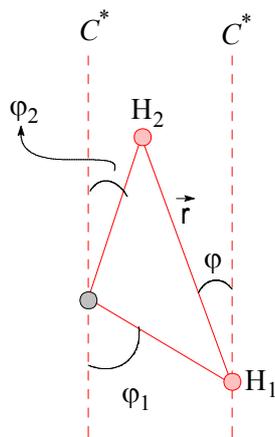


Figura F.1. Ilustração da orientação dos vetores ligação $(\text{O-H})_{1 \text{ ou } 2}$ e do vetor internuclear em relação ao eixo comum C^* .

Todos os termos com fatores angulares contêm o ângulo comum ψ e agora a Eq.(F.19) pode ser simplificada para fins de cálculo da equação que descreve o formato de linha nessas condições. Definindo ε_1 como $\varepsilon_1 = (3/8\pi)(\gamma^2 \hbar |\vec{r}|^{-3})((3\cos^2(\varphi)-1)/2)$, Σ como $\Sigma = (\gamma B_0/2\pi)(\Delta\sigma/6)\{(3\cos^2(\varphi_1)-1)+(3\cos^2(\varphi_2)-1)\}$ e v_m como $v_m = (v_0 - v_{iso})$, a Eq.(F.19) pode ser reescrita como:

$$v = v_m \pm |3\cos^2(\psi) - 1|(\varepsilon_1 \mp \Sigma). \quad (\text{F.20})$$

A equação do formato de linha será dado então como $1/\cos(\psi)$ (apêndice D). Logo:

$$P(v, \varepsilon_1, \Sigma) = \begin{cases} \left(-\frac{\Delta v}{\varepsilon_1 + \Sigma} + 1 \right)^{-1/2} & , -2(\varepsilon_1 - \Sigma) < \Delta v < (\varepsilon_1 + \Sigma) \\ \left(\frac{\Delta v}{\varepsilon_1 - \Sigma} + 1 \right)^{-1/2} & , -(\varepsilon_1 - \Sigma) < \Delta v < 2(\varepsilon_1 + \Sigma) \end{cases}. \quad (\text{F.21})$$

Note que para Σ igual a zero a Eq.(F.21) é igual a solução para o caso dipolar (apêndice D).

Apêndice G. Efeito da rotação do vetor internuclear na modulação da interação dipolar.

G.1. Efeito da rotação rápida do vetor internuclear em torno de um eixo fixo no espaço em relação a direção do campo magnético na interação dipolar.

Nesta seção pretende-se demonstrar através de simples argumentos geométricos como o fator $(3\cos^2(\theta)-1)$ é afetado pela reorientação do vetor internuclear \vec{r} em relação à \vec{B}_0 . Esta demonstração pode ser encontrada também na referência [44]. Considere a figura G.1. Seja θ o ângulo entre \vec{B}_0 e o vetor internuclear \vec{r} ; β o ângulo entre \vec{B}_0 e o vetor \vec{s} , e χ o ângulo entre o vetor internuclear e a direção de \vec{s} . Ainda, considere os vetores unitários \vec{u} e \vec{v} nas direções de \vec{r} e \vec{s} , respectivamente.

Assumindo que os vetores \vec{B}_0 e \vec{s} estão fixos no espaço, e que o vetor \vec{r} gira em torno de \vec{s} com um ângulo fixo χ , tem-se que ϕ é o ângulo azimutal que descreve a rotação de \vec{r} ao redor de \vec{s} . Inicialmente, deseja-se demonstrar que num dado instante de tempo, o módulo do vetor projeção de \vec{u} na direção de \vec{B}_0 , $|\overrightarrow{Ox}|$, é igual à identidade trigonométrica:

$$|\overrightarrow{Oy}| = |\overrightarrow{Ox}| + |\overrightarrow{xy}| = \cos(\chi)\cos(\beta) + \sin(\chi)\sin(\beta)\cos(\phi). \quad (\text{G.1})$$

O módulo de \overrightarrow{Ox} é a projeção do módulo do vetor \vec{v} na direção de \vec{B}_0 . Por sua vez, o módulo do vetor \vec{v} pode ser definido como a projeção do módulo do vetor \vec{u} na direção de \vec{s} . Logo,

$$|\overrightarrow{Ox}| = |\vec{v}|\cos(\beta) = |\vec{u}|\cos(\chi)\cos(\beta) = \cos(\chi)\cos(\beta). \quad (\text{G.2})$$

O módulo do vetor \overrightarrow{xy} é a projeção do módulo do vetor \vec{vz} na direção do campo magnético:

$$|\overrightarrow{xy}| = |\vec{vz}|\sin(\beta), \quad (\text{G.3})$$

em que:

$$|\vec{vz}| = |\vec{vu}|\cos(\phi) = \sin(\chi)\cos(\phi). \quad (\text{G.4})$$

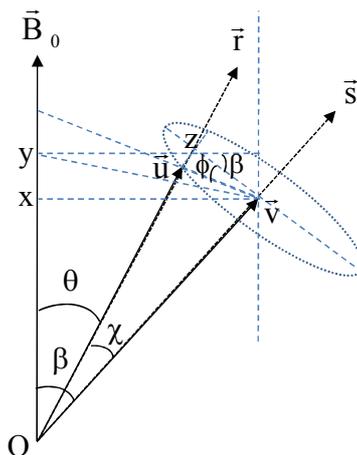


Figura G.1. Ilustração dos eixos e ângulos utilizados na dedução do efeito da rotação na interação dipolar.

Uma vez que o módulo do vetor \vec{Oy} é igual ao $\cos(\theta)$, a Eq.(G.1) pode ser rescrita como:

$$\cos(\theta) = \cos(\chi)\cos(\beta) + \text{sen}(\chi)\text{sen}(\beta)\cos(\phi). \quad (\text{G.5})$$

No caso de rotação do vetor \vec{r} ao redor do vetor \vec{s} , o ângulo azimutal ϕ deve ser substituído pela frequência angular $\omega\tau$. Logo, o $\cos(\theta)$ deve ser substituído pelo seu valor médio:

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \cos(\chi)\cos(\beta) + \text{sen}(\chi)\text{sen}(\beta)\langle \cos(\omega\tau) \rangle. \quad (\text{G.6})$$

Tomando o produto do valor médio do $\langle \cos(\theta) \rangle$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2(\theta) \rangle &= \cos^2(\chi)\cos^2(\beta) + 2\cos(\chi)\cos(\beta)\text{sen}(\chi)\text{sen}(\beta)\langle \cos(\omega\tau) \rangle \\ &+ \text{sen}^2(\chi)\text{sen}^2(\beta)\langle \cos^2(\omega\tau) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{G.7})$$

O valor médio e o quadrado do valor médio do $\cos(\omega\tau)$ podem ser calculados diretamente como:

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos(\omega\tau) d(\omega\tau)}{\int_0^{2\pi} d(\omega\tau)} = \frac{[\text{sen}(\omega\tau)]_0^{2\pi}}{2\pi} = 0, \quad (\text{G.8})$$

e,

$$\langle \cos^2(\theta) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2(\omega\tau) d(\omega\tau)}{\int_0^{2\pi} d(\omega\tau)} = \frac{\left[\frac{1}{2} \cos(\omega\tau) \sin(\omega\tau) + \frac{\omega\tau}{2} \right]_0^{2\pi}}{2\pi} = \frac{1}{2}. \quad (\text{G.9})$$

Substituindo as Eqs.(G.8) e (G.9) em (G.7) obtém-se:

$$\langle \cos^2(\theta) \rangle = \cos^2(\chi)\cos^2(\beta) + \frac{1}{2} \sin^2(\chi)\sin^2(\beta). \quad (\text{G.10})$$

Fazendo uso da identidade $\sin^2(\beta) = 1 - \cos^2(\beta)$, a Eq.(G.10) pode ser reescrita como:

$$\langle \cos^2(\theta) \rangle = \frac{3}{2} \cos^2(\chi)\cos^2(\beta) - \frac{1}{2} \cos^2(\chi) - \frac{1}{2} \cos^2(\beta) + \frac{1}{2}. \quad (\text{G.11})$$

Multiplicando-se ambos os lados da igualdade por 3 a Eq.(G.11) fica igual à:

$$\langle 3 \cos^2(\theta) \rangle = \frac{9}{2} \cos^2(\chi)\cos^2(\beta) - \frac{3}{2} \cos^2(\chi) - \frac{3}{2} \cos^2(\beta) + \frac{3}{2}. \quad (\text{G.12})$$

Finalmente, a Eq.(G.12) pode ser rearranjada e colocada da seguinte forma:

$$\langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\chi) - 1)(3 \cos^2(\beta) - 1). \quad (\text{G.13})$$

Apêndice H. Cálculo do gradiente de campo elétrico.

H.1. Dedução do gradiente de campo elétrico no núcleo do cátion lítio originado a partir de três moléculas de água de coordenação disposta na base de um triângulo equilátero.

Neste tópico o gradiente de campo elétrico no núcleo do cátion lítio gerado pelas moléculas de água de coordenação será deduzido. Inicialmente, considere o cátion lítio coordenado a três moléculas de água, em que o cátion localiza-se no ápice de uma pirâmide invertida cuja base é um triângulo equilátero. Em cada vértice do triângulo existe um átomo de oxigênio de cada molécula de água.

A figura H.1 ilustra o modelo que será utilizado para deduzir o gradiente de campo elétrico. A letra A da figura H.1 ilustra o modelo em que o cátion lítio reside no ápice da pirâmide invertida. Coordenadas ao cátion lítio, os oxigênios das moléculas de água foram dispostas simetricamente nos vértices da base triangular equilátera. Através da figura, fica claro que a direção de cada vetor momento de dipolo \vec{p} coincide com a direção da ligação Li-O.

A letra B da figura H.1 ilustra a orientação de um único vetor \vec{p} em relação ao sistema de eixos coordenados.

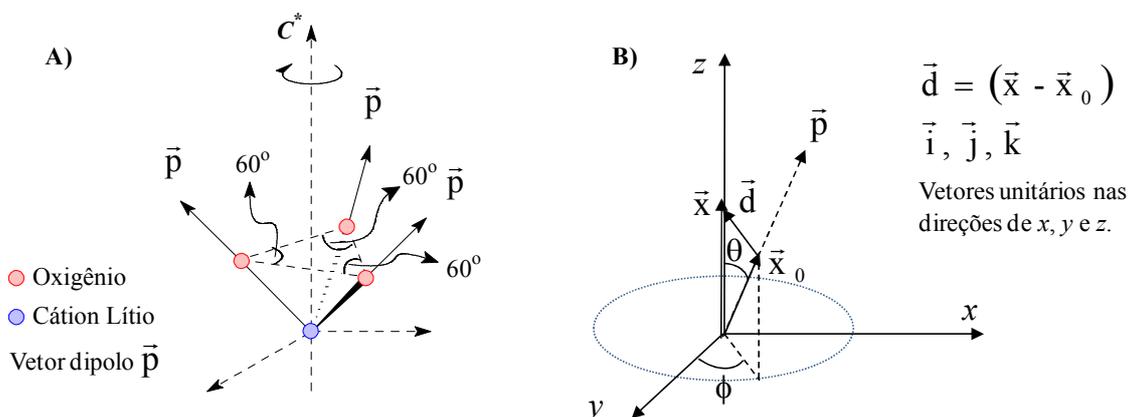


Figura H.1. A) Ilustração de uma pirâmide invertida de base triangular equilátera, em que o cátion lítio localiza-se no ápice da pirâmide invertida e cada vértice contém um átomo de oxigênio da molécula de água. Os símbolos \vec{p} são os vetores momento de dipolo. B) Sistema de eixos coordenados mostrando a orientação do vetor momento de dipolo em relação ao eixo z .

O módulo do vetor \vec{x}_0 é a distância da origem do sistema de eixos coordenados a origem do vetor momento de dipolo elétrico \vec{p} . O módulo do vetor \vec{x} representa a distância entre a origem do sistema de eixos ao ponto de observação do gradiente de campo elétrico. O vetor \vec{d} é o vetor diferença entre \vec{x}_0 e \vec{x} , ou seja o seu módulo é a distância entre a origem do dipolo e o ponto de observação do gradiente.

O modelo dado pela disposição dos átomos numa pirâmide de base triangular equilátera, com os átomos de oxigênio dispostos simetricamente um em relação ao outro e ao cátion lítio apresenta simetria cilíndrica uma vez que o eixo C^* coincide com o eixo de simetria C_3 . Logo, $\eta = 0$ e o gradiente de campo elétrico tem simetria axial. Sendo assim, para calcular o gradiente de campo elétrico neste sistema basta considerar a direção do campo elétrico ao longo do eixo principal definido como o eixo C^* ou eixo z .

O campo elétrico gerado num ponto dado pelo vetor \vec{x} e devido a presença de um dipolo elétrico \vec{p} a uma distância $|\vec{d}|$ ($\vec{d} = \vec{x} - \vec{x}_0$) de \vec{x} é dado por:

$$\vec{E}(\vec{x}) = \frac{3\vec{n}(\vec{p} \cdot \vec{n}) - \vec{p}}{|\vec{x} - \vec{x}_0|^3}, \quad (\text{H.1})$$

em que o vetor \vec{n} é o vetor unitário na direção de $\vec{d} = \vec{x} - \vec{x}_0$. Os vetores \vec{x}_0 e \vec{x} , de acordo com a figura **H.1**, são definidos como:

$$\vec{x}_0 = r\text{sen}(\theta)\cos(\phi)\vec{i} + r\text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi)\vec{j} + r\cos(\theta)\vec{k}, \quad (\text{H.2})$$

em que $r = |\vec{x}_0|$, e,

$$\vec{x} = z\cos(\theta = 0)\vec{k} = z\vec{k}. \quad (\text{H.3})$$

O vetor diferença $\vec{d} = \vec{x} - \vec{x}_0$ pode ser diretamente calculado como:

$$\vec{x} - \vec{x}_0 = -r(\text{sen}(\theta)\cos(\phi)\vec{i} + \text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi)\vec{j} - (\frac{z}{r} - \cos(\theta))\vec{k}), \quad (\text{H.4})$$

onde, o $|\vec{x} - \vec{x}_0|^3 = |-\vec{x} + \vec{x}_0|^3$ será igual à:

$$|-\vec{x} + \vec{x}_0|^3 = [|\vec{x} - \vec{x}_0|^2]^{\frac{3}{2}},$$

$$|-\vec{x} + \vec{x}_0|^3 = \left[r^2 \left(\text{sen}^2(\theta)\cos^2(\phi) + \text{sen}^2(\theta)\text{sen}^2(\phi) + \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2 \right) \right]^{\frac{3}{2}},$$

$$|\vec{x} + \vec{x}_0|^3 = r^3 \left(\text{sen}^2(\theta) + \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{H.5})$$

e,

$$|\vec{x} + \vec{x}_0| = |\vec{x} - \vec{x}_0| = r \left(\text{sen}^2(\theta) + \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{H.6})$$

O vetor \vec{n} por sua vez é unitário na direção de $\vec{d} = \vec{x} - \vec{x}_0$. Logo, o vetor \vec{n} é igual à:

$$\vec{n} = \frac{\vec{x} - \vec{x}_0}{|\vec{x} - \vec{x}_0|}. \quad (\text{H.7})$$

A substituição das Eqs.(H.4) e (H.6) na Eq.(H.7) permite definir o vetor \vec{n} como:

$$\vec{n} = \frac{-\text{sen}(\theta)\cos(\phi)\vec{i} - \text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi)\vec{j} + \left(\frac{z}{r} - \cos(\theta) \right)\vec{k}}{\left[\text{sen}^2(\theta) + \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{H.8})$$

O vetor momento de dipolo pode ser escrito, de acordo com a figura H.1, como:

$$\vec{p} = p \left(\text{sen}(\theta)\cos(\phi)\vec{i} + \text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi)\vec{j} + \cos(\theta)\vec{k} \right), \quad (\text{H.9})$$

em que $p = |\vec{p}|$.

A Eq.(H.1) define o campo elétrico a partir de um único vetor dipolo \vec{p} . Assumindo o modelo dado pela figura H.1, o vetor campo elétrico resultante será dado pela soma dos campos gerados pelos três dipolos dispostos simetricamente em relação ao cátion lítio na origem do sistema coordenado e em relação um com o outro. Sendo assim:

$$\begin{aligned} \vec{E}_T(\vec{x}) &= \vec{E}_1(\vec{x}) + \vec{E}_2(\vec{x}) + \vec{E}_3(\vec{x}), \\ \vec{E}_T(\vec{x}) &= \frac{3\vec{n}_1(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_1) - \vec{p}_1}{|\vec{x} - \vec{x}_0|^3} + \frac{3\vec{n}_2(\vec{p}_2 \cdot \vec{n}_2) - \vec{p}_2}{|\vec{x} - \vec{x}_0|^3} + \frac{3\vec{n}_3(\vec{p}_3 \cdot \vec{n}_3) - \vec{p}_3}{|\vec{x} - \vec{x}_0|^3}, \\ \vec{E}_T(\vec{x}) &= \frac{3[\vec{n}_1(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_1) + \vec{n}_2(\vec{p}_2 \cdot \vec{n}_2) + \vec{n}_3(\vec{p}_3 \cdot \vec{n}_3)] - [\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3]}{|\vec{x} - \vec{x}_0|^3}. \quad (\text{H.10}) \end{aligned}$$

Os ângulos θ_1 , θ_2 e θ_3 que definem a orientação dos dipolos \vec{p}_1 , \vec{p}_2 e \vec{p}_3 em relação ao eixo z são todos iguais ao mesmo ângulo θ , em virtude da definição do modelo da figura **H.1**. Por outro lado, os ângulos azimutais ϕ são definidos como $\phi_1 = 0$, $\phi_2 = 120^\circ$, e $\phi_3 = 240^\circ$. A soma dos dipolos é definido então como:

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 = p \begin{pmatrix} 3 \cos(\theta) \vec{k} + \text{sen}(\theta) \cos(\phi_1) \vec{i} + \text{sen}(\theta) \cos(\phi_2) \vec{i} + \text{sen}(\theta) \cos(\phi_3) \vec{i} \\ + \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi_1) \vec{j} + \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi_2) \vec{j} + \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi_3) \vec{j} \end{pmatrix}, \quad (\text{H.11})$$

em que substituindo os valores de ϕ , obtém-se que a soma dos três dipolo é um vetor resultante na direção de \vec{k} . Sendo assim,

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 = 3p \cos(\theta) \vec{k}. \quad (\text{H.12})$$

Avaliando-se o produto escalar $(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_1)$ através das Eqs.(**H.8**) e (**H.9**) obtém-se a seguinte equação:

$$\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_1 = -p \left[\frac{\text{sen}^2(\theta) \cos^2(\phi_1) + \text{sen}^2(\theta) \text{sen}^2(\phi_1) + \cos(\theta) (\cos(\theta) - z/r)}{\left[\text{sen}^2(\theta) + (\cos(\theta) - z/r)^2 \right]^{1/2}} \right],$$

$$\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_1 = \frac{-p (\text{sen}^2(\theta) + \cos(\theta) (\cos(\theta) - z/r))}{\left[\text{sen}^2(\theta) + (\cos(\theta) - z/r)^2 \right]^{1/2}}. \quad (\text{H.13})$$

Uma vez que $(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}_1) = (\vec{p}_2 \cdot \vec{n}_2) = (\vec{p}_3 \cdot \vec{n}_3)$, então a Eq.(**H.10**) pode ser simplificada como:

$$\vec{E}_T(\vec{x}) = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{n}) [\vec{n}_1 + \vec{n}_2 + \vec{n}_3] - 3p \cos(\theta) \vec{k}}{|\vec{x} - \vec{x}_0|^3}, \quad (\text{H.14})$$

em que a soma dos vetores unitários $[\vec{n}_1 + \vec{n}_2 + \vec{n}_3]$, os quais são definidos cada um pela Eq.(**H.8**) (com ϕ iguais a ϕ_1 , ϕ_2 , e ϕ_3 , respectivamente) é igual à:

$$\vec{n}_1 + \vec{n}_2 + \vec{n}_3 = \frac{3(z/r - \cos(\theta))}{\left[\text{sen}^2(\theta) + (\cos(\theta) - z/r)^2 \right]^{1/2}} \vec{k}. \quad (\text{H.15})$$

Substituindo as Eqs. (H.5), (H.13) e (H.15) na Eq. (H.14) obtém-se o valor do campo elétrico ao longo do eixo z originado a partir de três dipolos dispostos simetricamente nos vértices de um triângulo equilátero. O campo elétrico total será dado por:

$$\vec{E}_T(\vec{x}) = \underbrace{\frac{-3p}{r^3 \left[\sin^2(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}}_A \underbrace{\left\{ \frac{3 \left(\frac{z}{r} - \cos(\theta) \right) \left[\sin^2(\theta) + \cos(\theta) \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right) \right]}{\left[\sin^2(\theta) + \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} + \cos(\theta) \right\}}_B \vec{k}. \quad (\text{H.16})$$

O próximo passo é o cálculo do gradiente de campo elétrico ao longo do eixo z . Para isto basta calcular a derivada de $\vec{E}_T(\vec{x})$ em relação z . A derivada do campo elétrico em z será então:

$$\frac{\partial \vec{E}_T(\vec{x})}{\partial z} = \left[\frac{\partial A}{\partial z} \vec{B} + A \frac{\partial \vec{B}}{\partial z} \right] \vec{k}. \quad (\text{H.17})$$

Calculando inicialmente a derivada de A em relação a z , obtém-se:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = \frac{-3p}{r^3} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[\sin^2(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \right\}, \quad (\text{H.18})$$

em que o polinômio $\left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2$ pode ser substituído por $\left[\left(\frac{z}{r} \right)^2 - 2 \frac{z}{r} \cos(\theta) + \cos^2(\theta) \right]$ para facilitar o cálculo. Logo:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = \frac{-3p}{r^3} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta) - 2 \frac{z}{r} + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \right\} = \frac{-3p}{r^3} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[1 - 2 \frac{z}{r} \cos(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \right\}. \quad (\text{H.19})$$

Calculando a derivada da Eq.(H.19) obtém-se:

$$\begin{aligned}\frac{\partial A}{\partial z} &= \frac{-3p}{r^3} \left\{ \left(\frac{-3}{2} \right) \left[1 - 2 \frac{z}{r} \cos(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]^{\frac{-5}{2}} \left(\frac{-2}{r} \cos(\theta) + 2 \frac{z}{r^2} \right) \right\}, \\ \frac{\partial A}{\partial z} &= \frac{-9p}{r^4} \left\{ \left[1 - 2 \frac{z}{r} \cos(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]^{\frac{-5}{2}} (\cos(\theta) - \frac{z}{r}) \right\}, \\ \frac{\partial A}{\partial z} &= \frac{-9p(\cos(\theta) - \frac{z}{r})}{r^4 \left[\text{sen}^2(\theta) + (\cos(\theta) - \frac{z}{r})^2 \right]^{\frac{5}{2}}}. \quad (\text{H.20})\end{aligned}$$

A derivada em relação a z do termo B é dado por:

$$\begin{aligned}\frac{\partial B}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{3 \left(\frac{z}{r} - \cos(\theta) \right) \left[\text{sen}^2(\theta) + \cos(\theta) (\cos(\theta) - \frac{z}{r}) \right]}{\left[\text{sen}^2(\theta) + (\cos(\theta) - \frac{z}{r})^2 \right]} + \cos(\theta) \right\}, \\ \frac{\partial B}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\left(3 \frac{z}{r} - 3 \cos(\theta) \right) \left(1 - \frac{z}{r} \cos(\theta) \right)}{\left[\text{sen}^2(\theta) + \cos^2(\theta) - 2 \frac{z}{r} \cos(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]} + \cos(\theta) \right\}, \\ \frac{\partial B}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\left(3 \frac{z}{r} - 3 \left(\frac{z}{r} \right)^2 \cos(\theta) - 3 \cos(\theta) + 3 \frac{z}{r} \cos^2(\theta) \right)}{\left[\text{sen}^2(\theta) + \cos^2(\theta) - 2 \frac{z}{r} \cos(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right]} \right\} + \frac{\partial}{\partial z} [\cos(\theta)], \quad (\text{H.21})\end{aligned}$$

em que a Eq.(H.21) pode ser calculada fazendo:

$$u = \left(3 \frac{z}{r} - 3 \left(\frac{z}{r} \right)^2 \cos(\theta) - 3 \cos(\theta) + 3 \frac{z}{r} \cos^2(\theta) \right), \quad (\text{H.22})$$

$$v = \text{sen}^2(\theta) + \cos^2(\theta) - 2 \frac{z}{r} \cos(\theta) + \left(\frac{z}{r} \right)^2, \quad (\text{H.23})$$

e,

$$\frac{\partial}{\partial z} [\cos(\theta)] = 0. \quad (\text{H.24})$$

Sendo assim a derivada de B em relação a z pode ser calculada pela regra do quociente. Logo,

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{u}{v} \right] = \frac{\frac{du}{dz} v - u \frac{dv}{dz}}{v^2}, \tag{H.25}$$

cujo resultado final é igual à:

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} = \frac{\left(\frac{3}{r} \right) \left[\text{sen}^2(\theta) + 2 \cos(\theta) \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right) \right] \left[\text{sen}^2(\theta) + \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2 \right] + \left(\frac{6}{r} \right) \left(\frac{z}{r} \cos(\theta) - 1 \right) \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2}{\left[\text{sen}^2(\theta) + \left(\cos(\theta) - \frac{z}{r} \right)^2 \right]^2}. \tag{H.26}$$

Uma vez que se deseja saber apenas o valor do gradiente no núcleo do átomo de lítio, então a Eq.(H.17) deve ser avaliada na situação em que z é igual a zero ($z = 0$), visto que no modelo idealizado as coordenadas do núcleo de lítio coincidem com a origem do sistema de eixos coordenados. Sendo assim a Eq.(H.17) será:

$$\frac{\partial \vec{E}_T(\vec{x})}{\partial z} \Big|_{z=0} = \left[\frac{\partial A}{\partial z} \Big|_{z=0} \mathbf{B}(z=0) + A(z=0) \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] \vec{\mathbf{k}}, \tag{H.27}$$

logo cada um dos termos da Eq(H.27) necessitam ser calculados para a situação de $z = 0$. Os fatores A e B e suas derivadas em $z = 0$ são iguais à:

$$A(z=0) = \frac{-3p}{r^3}, \tag{H.28}$$

$$\mathbf{B}(z=0) = -2 \cos(\theta), \tag{H.29}$$

$$\frac{\partial A}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{-9p \cos(\theta)}{r^4}, \quad (\text{H.30})$$

e,

$$\frac{\partial B}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{z}{r} (1 - \cos^2(\theta)). \quad (\text{H.31})$$

Finalmente, o gradiente de campo elétrico no local do núcleo de lítio ($z = 0$) será, nessas condições, igual à:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{E}_T(\vec{x})}{\partial z}\Big|_{z=0} &= \left\{ \left(\frac{-9p \cos(\theta)}{r^4} \right) (-2 \cos(\theta)) + \left(\frac{-3p}{r^3} \right) \left[\frac{z}{r} (1 - \cos^2(\theta)) \right] \right\} \vec{k}, \\ \frac{\partial \vec{E}_T(\vec{x})}{\partial z}\Big|_{z=0} &= \left\{ \frac{9p}{r^4} (3 \cos^2(\theta) - 1) \right\} \vec{k}. \end{aligned} \quad (\text{H.32})$$

A Eq.(H.32) mostra que o gradiente de campo elétrico no núcleo de lítio oriundo de três moléculas de água dispostas simetricamente na base de uma pirâmide de base triangular aponta na direção do eixo de simetria C^* ou C_3 , e depende do ângulo θ que o vetor momento de dipolo elétrico de cada molécula de água faz com o eixo de simetria C^* .

O módulo do gradiente de campo elétrico nessas condições será igual à:

$$eq = \left| \frac{\partial \vec{E}_T(\vec{x})}{\partial z}\Big|_{z=0} \right| = \frac{9|\vec{p}|}{R^4} (3 \cos^2(\alpha) - 1), \quad (\text{H.33})$$

em que o ângulo θ , o módulo do vetor momento de dipolo p e a distância r foram substituídos pelos símbolos α , $|\vec{p}|$ e R , respectivamente, a fim de manter a mesma notação da Eq.(113) da seção 4.2.

H.2. Cálculo do centro do vetor momento de dipolo na molécula de água.

Considere o sistema de eixos cartesianos (x , y e z) fixo na molécula de água, mostrado na figura H.2 cuja origem do sistema coincide com o átomo de oxigênio. Considerando apenas os dois átomos de hidrogênio, o centro de massas das cargas positivas e negativas coincidem na posição do vetor \vec{P} , cujo módulo é igual à 0,639 Å.

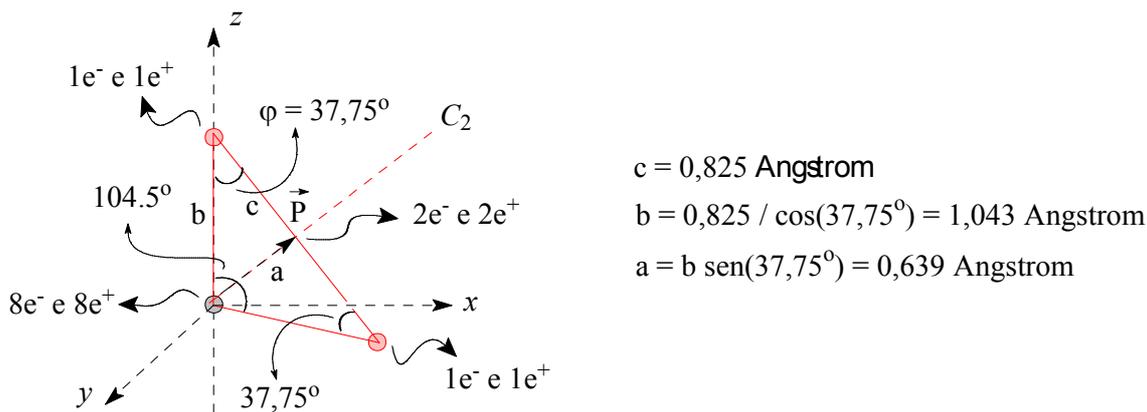


Figura H.2. Ilustração do sistema de eixos cartesianos fixo na molécula de água, em que a origem do sistema coincide com a posição do átomo de oxigênio. A distância H-H é igual $1,65 \text{ \AA}$ [4]. A notação e^- significa elétrons e a notação e^+ significa prótons.

O centro de massas das cargas positivas ao longo do eixo C_2 , o qual é paralelo ao vetor momento de dipolo da molécula de água, é dado por:

$$|\vec{D}_0| = \left| \frac{q_1 \cdot \vec{P}_0 + q_2 \cdot \vec{P}}{q_1 + q_2} \right|, \quad (\text{H.34})$$

em que q_1 e q_2 são as cargas positivas nas posições \vec{P}_0 e \vec{P} respectivamente. A posição \vec{P}_0 corresponde à origem do sistema coordenado, logo q_1 corresponde ao número de prótons do átomo de oxigênio e é igual a 8. Por outro lado, q_2 corresponde à quantidade de cargas positivas na posição \vec{P} e é igual a 2 prótons.

Os vetores posição são definidos como:

$$\vec{P}_0 = 0\vec{i} + 0\vec{j} + 0\vec{k}, \quad (\text{H.35})$$

e,

$$\vec{P} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}. \quad (\text{H.36})$$

A Eq.(H.34) pode ser então escrita como:

$$|\vec{D}_0| = \left| \frac{q_1}{q_1 + q_2} |\vec{P}_0| + \frac{q_2}{q_1 + q_2} |\vec{P}| \right|,$$

$$|\vec{D}_0| = \left| \frac{q_2}{q_1 + q_2} |\vec{P}| \right|. \quad (\text{H.37})$$

O centro de massas das cargas positivas $|\vec{D}_0|$ será igual a 0,128 Å. O cálculo do centro das cargas negativas é direto e a partir da equação do módulo do vetor momento de dipolo. Sendo assim:

$$|\vec{p}| = n \cdot \rho \cdot r_0 = n \cdot \rho \cdot (|\vec{D}_0| - |\vec{D}_1|), \quad (\text{H.38})$$

em que n é o número total de cargas negativas ($10e^-$), ρ é a carga do elétron em unidades de Debye (4,8 D) e $|\vec{D}_1|$ é o centro das cargas negativas que se deseja determinar. Assumindo um valor para $|\vec{p}|$ igual a 1,85 D, obtém-se um valor para $|\vec{D}_1| = 0,09$ Å. Logo, o centro do vetor momento de dipolo será igual à:

$$|\vec{C}_D| = \frac{(|\vec{D}_0| - |\vec{D}_1|)}{2}. \quad (\text{H.39})$$

$$|\vec{C}_D| = 0,109 \text{ Å}.$$

Parte 7 – Referências

7. Referências

1. Sposito, G.; Skipper, N. T.; Sutton, R.; Park, S.; Soper, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1999**, *96*, 3358.
2. Solin, S. A. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 89.
3. Porion, P.; Michot, L. J.; Faugère, A. M.; Delville, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5441.
4. Sanz, J.; Herrero, C. P.; Serratos, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7813.
5. Smirnov, K. S.; Bougeard, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5266.
6. Hougardy, J.; Stone, W. E. E.; Fripiat, J. J. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3840.
7. Cervini-Silva, J.; Larson, R. A.; Stucki, J. W. *Langmuir* **2006**, *22*, 2961.
8. da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Måløy, K. J.; Lutnæs, S. B. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 011303.
9. Young, D. A.; Smith, D. E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9163.
10. Tambach, T. J.; Bolhuis, P. G.; Hensen, E. J. M.; Smit, B. *Langmuir* **2006**, *22*, 1223.
11. Hensen, E. J. M.; Smit, B. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12664.
12. Malikova, N.; Cadène, A.; Marry, V.; Dubois, E.; Turq, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3206.
13. Sposito, G.; Prost, R. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 553.
14. Breu, J.; Seidl, W.; Stoll, A. J.; Lange, K. G.; Probst, T. U. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213.
15. Carrado, K. A.; Xu, L.; Gregory, D. M.; Song, K.; Seifert, S.; Botto, R. E. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3052.
16. Laird, D. A.; Scott, A. D.; Fenton, T. E. *Clay and Clays Miner.* **1989**, *37*, 41.
17. Karmous, M. S.; Oueslati, W.; Rhaïem, H. B.; Robert, J. L.; Amara, A. B. H. *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, *26*, 503.
18. Salles, F.; Bildstein, O.; Douillard, J.; Jullien, M.; Van Damme, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13170.

19. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157.
20. Ferrage, E.; Lanson, B.; Malikova, N.; Plançon, A.; Sakharov, B. A.; Drifts, V. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3499.
21. da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Måløy, K. J. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 094114.
22. Boek, E. S.; Sprik, M. J. *Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3251.
23. Tambach, T. J.; Hensen, E. J. M.; Smit, B. J. *Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7586.
24. Berend, I.; Cases, J. M.; François, M.; Uriot, J. P.; Michot, L.; Masion, A.; Thomas, F. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 324.
25. Hall, P. L. *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 355.
26. Boek, E. S.; Coveney, P. V.; Skipper, N. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12608.
27. Del Pennino, U.; Mazzega, E.; Valeri, S.; Alietti, A.; Brigatti, M. F.; Poppi, L. *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, *84*, 301.
28. Salles, F.; Devautour-Vinot, S.; Bildstein, O.; Jullien, M.; Maurin, G.; Giuntini, J.; Douillard, J-M.; Van Damme, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14001.
29. Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *100*, 115.
30. Greathouse, J.; Sposito, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2406.
31. Laird, D. A. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 630.
32. Tenório, R. P.; Alme, L. R.; Engelsberg, M.; Fossum, J. O.; Hallwass, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 575.
33. Enderby, J. E.; Neilson, G. W. *Rep. Prog. Phys.* **1981**, *44*, 593.
34. Levitt, M. H. *Spin Dynamics – Basics of Nuclear Magnetic Resonance*; John Wiley & Sons, LTD: New York, USA. 2002.
35. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics. 3rd ed.*; John Wiley & Sons, Inc:USA. 1998.

36. Arfken, G. B.; Weber, H. J. *Mathematical Methods for Physicists*. 4rd ed.; Academic Press, Inc: Califórnia, USA. 1995.
37. Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon Press: Oxford, U.K. 1961.
38. Slichter, C. P. In *Solid State Sciences – Principles of Magnetic Resonance*; Cardona, M., Fulde, P., von Klitzing, K., Queisser, H., Eds.; Springer-Verlag, USA, 1989; Vol 1. 3rd ed.
39. Cohen, M. H.; Reif, F. In *Solid State Physics – Advances in Research and Applications*; Seitz, F., Turnbull, D., Eds.; Academic Press, Inc: New York, 1957; Vol. 5.
40. Spiess, H. W. In *NMR Basic Principles and Progress – Dynamic NMR Spectroscopy – Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation*; Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R., Eds.; Springer-Verlag, New York, USA, 1978; Vol. 15.
41. Wasylishen, R. E. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Grant, D. M., Harris, R. K., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1996, Vol 3, p.1685.
42. Vega, S. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Grant, D. M., Harris, R. K., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1996, Vol 3, p.2011.
43. Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*; Addison-Wesley Publishing Company, Inc: USA. 1985.
44. Harris, R. K. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Longman Scientific & Technical: Harlow, U.K. 1986.
45. Pake, G. E. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 327.
46. Yannoni, C. S.; Clarke, T. C. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1191.
47. Gutowsky, H. S.; Pake, G. E. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 162.
48. Engelsberg, M.; Yannoni, C. S.; Jacintha, M. A.; Dybowski, C.; de Souza, R. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2397.
49. Migchelsen, C.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 296.
50. Engelsberg, M.; Yannoni, C. S. *J. Magn. Reson.* **1990**, *88*, 393.

51. Engelsberg, M. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Grant, D. M., Harris, R. K., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1996, Vol 3, p1696.
52. Chihara, H.; Nakamura, N.: 2.6 *Sternheimer antishielding factor for atoms, free ions and ions in crystals*. Chihara, H. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnsterin Database (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/10565418_10.
53. Conard, J. *ACS Symp. Ser.* **1976**, No. 34, 85.
54. Cruz, M. I; Letellier, M.; Fripiat, J. J. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 2018.
55. Walmsley, R. H.; Shporer, M. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2584.
56. Vega, A. J. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*; Grant, D. M., Harris, R. K., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1996, Vol 3, p.3869.
57. Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Schroeder, P. A. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, 57, 1897.
58. Tenório, R. P.; Engelsberg, M.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J. *Langmuir* **2010**, XXX, XXX (artigo no prelo).
59. Churakov, S. V. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, 71, 1130.
60. Wallace, J. M.; Hobbs, P. V. *Atmospheric Science*. 2nd ed.; Elsevier, Inc: California, USA. 2006.
61. Brady, J. E.; Russel, J. W.; Holum, J. R. *Química – A Matéria e suas Transformações*. 3rd ed.; LTC: Rio de Janeiro. 2002.
62. Wexler, A. In *CRC Handbook of Chemistry Physics*; Lide, D. R., Editor; CRC Press: Boca Raton 1993, p.15.
63. O'Brien, F. E. M. *J. Sci. Instrum.* **1948**, 25, 73.
64. Gil, V. M. S.; Geraldés, C. F. G. C. *Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações*; Fundação Calouste Gulbenkian: Coimbra. 1987.
65. Trausch, G.; Canet, D.; Turq, P. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 456, 262.
66. Eveleigh, L. J. In *Data Handling in Science and Technology - Signal Treatment and Signal Analysis in NMR*; Rutledge, D. N., editor.; Elsevier, Amsterdam, 1996, Vol. 18, p1.

67. Glasser, L. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, A306.
68. Rinnert, E.; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsey, J. D. F.; Delville, A.; Robert, J.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23745.
69. Kittel, C. *Física do Estado Sólido*; LTC: Rio de Janeiro. 2006.
70. Del Pennino, U.; Mazzega, E.; Valeri, S.; Alietti, A.; Brigatti, M. F.; Poppi, L. *J. Coll. Interf. Sci.* **1981**, *84*, 301.
71. Woessner, D. E. *J. Magn. Reson.* **1974**, *16*, 483.
72. Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 100.
73. Marshall, C. L.; Nicholas, J. B.; Brand, H.; Carrado, K. A.; Winans, R. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15748.
74. Fripiat, J. J.; Jelli, A.; Poncelet, G.; André, J. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2185.
75. Halle, B.; Wennerstrom, H. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1928.
76. Woessner, D. E.; Snowden, B. S. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1516.
77. Barysz, M.; Leszczynski, J.; Bilewicz, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4553.
78. Barysz, M.; Kedziera, D.; Leszczynski, J.; Bilewicz, A. *Inter. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2422.
79. Luz, Z.; Meiboom, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4768.
80. Halstead, T. K.; Schmidt, C.; Spiess, H. W.; Schöllhorn, R.; Müller-Warmuth, W.; Möller, H. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7167.
81. Matsuoka, O.; Clementi, E.; Yoshimine, M. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1351.
82. Deschamps, M.; Campbell, I. D.; Boyd, J. *J. Magn. Reson.* **2005**, *172*, 118.
83. Michot, L. J.; Villiéras, F.; François, M.; Bihannic, L.; Pelletier, M.; Cases, J. M. C. *R. Geoscience* **2002**, *23*, 5100.
84. Prost, R. *Ann. Agron.* **1975**, *26*, 401.
85. Differt, K.; Messer R. *J. Phys. C. Solid State Phys.* **1980**, *13*, 717.

86. Poinsignon, C. *Solid State Ionics* **1997**, *97*, 399.
87. Aliouane, N.; Hammouche, A.; De Doncker, R. W.; Telli, L.; Boutahala, M.; Brahimi, B. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 103.
88. Malikova, N.; Cadne, A.; Dubois, E.; Marry, V.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Breu, J.; Longeville, S.; Zanotti, J. –M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17603.
89. García, N. J.; Bazán, J. C. *Solid State Ionics* **1996**, *92*, 139.

Parte 8 – Anexos

8. Anexo 1. 1ª página do Artigo Publicado na Revista *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 575.

J. Phys. Chem. C 2008, 112, 575–580

575

Geometry and Dynamics of Intercalated Water in Na-Fluorhectorite Clay Hydrates

Rômulo P. Tenório,^{†,‡} Lars Ramstad Alme,[‡] Mario Engelsberg,^{*,§,‡} Jon Otto Fossum,[‡] and Fernando Hallwass^{||,‡}

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, N-7491 Trondheim, Norway, Departamento de Física, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brazil

Received: August 17, 2007; In Final Form: October 18, 2007

Proton and deuterium NMR measurements are performed in Na-fluorhectorite powdered samples. The results are compared with NMR data from other 2:1 clays, and with the recent results of molecular simulations, they yield new information about the factors governing the geometry and dynamics of intercalated water in these materials. In the one-water layer regime, two different sites were identified, permitting us to elucidate the structure of interlamellar water. The role of proton exchange appears to be more pronounced in Na-Fht than in Na-vermiculite and is not limited to the 2WL regime. It appears to be promoted by a considerable amount of interlamellar water outside the hydration sphere of the cation.

I. Introduction

The geometry and dynamics of water molecules intercalated in the interlamellar space of clays have been studied intensively for many years.^{1–4} Among several reasons that have contributed to make such a long lasting interest justifiable, one can mention: the enormous variety of clay structures found in nature, the sensitivity of water geometry and dynamics to the structure and composition of a particular clay, and the many important chemical and geological phenomena that depend upon confined water-clay interactions.^{5,6} The availability of synthetically manufactured clays largely free from impurities, of improved experimental techniques, and continuous advances in molecular computer simulations have contributed to the further increase in the interest in these materials both from experimental and theoretical points of view.^{7–13}

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy of water protons² and/or deuterons¹ has been found to be a powerful research tool in many specific cases, especially as a complement to X-ray and neutron diffraction studies,^{7,14} but other spectroscopic techniques such as infrared, Raman, and electron paramagnetic resonance have also been employed successfully in the study of intercalated water in clays.¹⁵ Focusing on the so-called 2:1 clays, formed by two inverted silicate tetrahedral sheets sharing their apical oxygens with an octahedral sheet, one of the most widely studied structures from the point of view of NMR is Na-exchanged vermiculite, where crystallites can be relatively large and oriented assemblies are readily attainable.^{2,4} Vermiculite is also interesting for a different reason. It has a rather large negative charge (1.8 e⁻/unit cell) in the aluminosilicate structure, caused by an aluminum for silicon substitution in the tetrahedral sites, and therefore accepts a

relatively large amount of exchangeable interlayer cations with their associated hydration shells.⁵

It is generally believed that the substitution of aluminum for silicon in the tetrahedral sites, closer to the interlamellar region, together with the relatively large negative charge in vermiculite, are responsible for a more-ordered interlayer structure compared to other clays.^{5,16} As an example, the appearance of relatively disordered interlamellar structures in laponite could be attributed to the relatively small negative charge (0.4 e⁻/unit cell) and to the fact that it resides in the octahedral sites.^{5,17}

In this article, we study the geometry and dynamics of intercalated water in Na-exchanged synthetic fluorhectorite (Na-Fht). In fluorhectorite, the magnesium for lithium substitution takes place at the octahedral sites, but the negative charge of fluorhectorite is also relatively large (1.2 e⁻/unit cell).¹⁷ As a consequence, the interlayer structure is still considerably ordered. An interesting aspect of fluorhectorite is that the OH groups of hectorite have been replaced by fluorine, making the interpretation of proton spectra less ambiguous. One drawback exists, however, compared to vermiculite. The small size of the crystallites makes it rather difficult to obtain well oriented samples. As a consequence, the results reported in this article were obtained in powders.

Proton and deuterium NMR measurements in Na-exchanged fluorhectorite as a function of relative humidity and temperature in one-water layer (1WL) and two-water layer (2WL) hydrates are presented. The results suggest that the geometry and dynamics of the Na-water complexes exhibit quite significant differences with what has been observed in Na-vermiculite.^{2,4} In the single layer hydrate, two different types of sites for water molecules are observed. For the most abundant type, the reorientation of the water molecules around the interlamellar axis C* was found to take place in such a way that one of the OH bonds of the water molecule points in a direction almost exactly perpendicular to the silicate layers. For the less abundant type of site, this only approximately true. Moreover, the data presented here also address a different process. The role of proton chemical exchange, via the making and breaking of

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: mario@df.ufpe.br.

[†] Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais.

[‡] Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology.

[§] Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco.

^{||} Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco.

[‡] Universidade Federal de Pernambuco.

8. Anexo 2. 1ª página do Artigo Publicado na Revista *Langmuir*, 2010 (no prelo). (artigo disponível em www.pubs.acs.org/Langmuir).

ScholarOne Manuscripts

Página 1 de 1

Decision Letter (la-2010-00377s.R1)

From: langmuir@georgetown.edu

To: mario@df.ufpe.br

CC:

Subject: Decision on Manuscript ID la-2010-00377s.R1

Body: 01-Apr-2010

Journal: Langmuir
Manuscript ID: la-2010-00377s.R1
Title: "Intercalated water in synthetic fluorhectorite clay" Author(s): Tenório, Rômulo; Engelsberg, Mario; Fossum, Jon; da Silva, Geraldo

Dear Prof. Engelsberg:

We are pleased to inform you that your manuscript has been accepted for publication in Langmuir. Your manuscript has been forwarded to the ACS Publications office. You will be contacted in the near future by the ACS Journal Publishing Staff regarding the page proofs for your manuscript.

After you approve your page proofs, your manuscript will be published on the Web in approximately 48 hours. In view of this fast publication time, it is important to review your page proofs carefully. Once a manuscript appears on the Web it is considered published. Any change to the manuscript once it appears on the Web will need to be submitted to the journal office as additions or corrections.

Sincerely,

Richard G. Weiss
Senior Editor
Langmuir
Phone: 202-687-6169
Fax: 202-687-6081
Email: langmuir@georgetown.edu

Date Sent: 01-Apr-2010

Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay

Rômulo P. Tenório,[†] M. Engelsberg,^{*†‡} Jon Otto Fossum,[§] and Geraldo J. da Silva[†][†]Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil, [‡]Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil, [§]Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, Høgskoleringen 5, N-7491, Trondheim, Norway, and [¶]Departamento de Física, Universidade de Brasília, Asa Norte, 70910-900, Brasília, Distrito Federal, Brazil

Received January 26, 2010. Revised Manuscript Received March 30, 2010

⁷Li and ¹H nuclear magnetic resonance together with X-ray diffraction measurements in powdered samples and pseudocrystalline films of synthetic fluorhectorite as a function of relative ambient humidity permit to address several aspects of the structure and dynamics of intercalated water molecules. The role of proton exchange as a possibly dominant mechanism of charge transport in the one-water layer regime of hydration is reexamined. The experimental results in Li-fluorhectorite support the result of molecular simulations which predict, for Li-montmorillonite, the existence of an intermediate regime, between one-water layer and two-water layer states.

1. Introduction

Clay minerals are one of the most abundant materials in the earth's crust and are also present in an enormous variety of man-made products and processes.¹ Given that the phenomenon of swelling, which is one of the most remarkable characteristics of smectite clays, is controlled by the hydration of charge-compensating counterions present in the interlamellar space, the structure, and dynamics of intercalated water in clays has attracted considerable interest.² Several experimental techniques such as X-ray diffraction,^{3–5} neutron diffraction,^{6–8} nuclear magnetic resonance,^{9–11} and infrared absorption^{12,13} have been employed, not always yielding consistent conclusions,¹⁴ to study the structure and dynamics of intercalated water. In addition to these experimental studies, molecular simulations have recently been able to yield quite detailed information concerning the structure of water intercalated in theinterlamellar space, especially in montmorillonite clays.^{15–18} However, detailed data focused on experimental confirmation of some of the more recent molecular simulation predictions, and their validity in different clays and for various exchangeable counterions, appear to still be lacking.In the present work we employ nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) to study the structure and dynamics of water intercalated in synthetic fluorhectorite. Fluorhectorite is a 2:1 layer silicate where a fraction of Mg²⁺ ions is substituted by Li⁺ in octahedral sites resulting in a structural negative charge which is compensated by exchangeable hydrated cations.⁹ Instead, the structure of montmorillonite, which is also 2:1 clay, exhibits a substitution of Al³⁺ by Mg²⁺ in octahedral sites.¹ In most of our measurements the exchangeable cation was Li⁺ (Li-fluorhectorite), but some new data on Na-fluorhectorite are also presented to complement earlier results in this material.⁹One distinctive aspect of ¹H and ⁷Li NMR spectra as a function of temperature and relative humidity (RH) is that they permit to probe the motion of water proton pairs and counterions averaged over a time scale which is long compared to what is normally accessible by molecular simulations. Another point that can be addressed by our experimental results is the long-standing issue of the role of proton exchange as a mechanism of charge transport in clays.^{19–21} A predominance of proton exchange over cationic diffusion in the one-water layer regime of montmorillonite has been proposed by Fripiat,²⁰ but more recent conductivity measurements in fluorhectorite with various types of counterions appear to contradict Fripiat's conclusions.¹⁹A different issue can also be addressed by our data. Recent molecular simulations have predicted that an intermediate state with a basal spacing corresponding to between a one- and a two-water layer hydrate may be formed in Li-montmorillonite,¹⁵ but

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: meio@d.ufpe.br

(1) Spornio, G.; Skipper, N. T.; Sutton, R.; Park, S.; Soper, A. K.; Goulet, J. A. *Proc Natl Acad Sci U.S.A.* 1999, 96, 3558.(2) Spornio, G.; Proti, R. *Chem. Rev.* 1982, 82, 553.(3) Farges, E.; Lanson, B.; Miklova, N.; Phanon, A.; Sakharov, B. A.; Drits, V. A. *Chem. Mater.* 2005, 17, 3499.(4) da Silva, G. J.; Fouassier, J. O.; D'Almeida, E.; Millay, K. J.; Laitinen, S. B. *Phys. Rev. E* 2002, 66, 011303.(5) da Silva, G. J.; Fouassier, J. O.; D'Almeida, E.; Millay, K. J.; Laitinen, S. B. *Phys. Rev. B* 2003, 67, 094114.(6) Boudal, H. D.; Fischer, H. E.; Skipper, N. T. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 10599.(7) Bostallo, H. N.; Aldridge, I. P.; Chatterman, G. J.; Gato, W. P.; Telling, M. T. F.; Kiefer, K.; Fouassier, J.; Seyd, T.; Kimmer, S. A. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 13982.(8) Miklova, N.; Cadez, A.; Dubois, E.; Marty, V.; Dand-Dubié, S.; Taz, P.; Bess, J.; Longeville, S.; Zannoni, J.-M. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 17603.(9) Tenório, R. P.; Almeida, L. R.; Engstberg, M.; Fossum, J. O.; Haldrup, F. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 575.(10) Sans, J.; Herrera, C. F.; Serizón, J. M. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 7813.(11) Hooper, J.; Stone, W. E. E.; Fripiat, J. J. *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 3840.(12) Prost, R. *Ann. Agron.* 1975, 26, 400.(13) Saquet, H.; Prost, R.; Régnat, H. *Clay Miner.* 1977, 12, 113.(14) Gmelina, J.; Spornio, G. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 2406.(15) Tamahashi, T. J.; Bolintin, P. G.; Herrera, E. J. M.; Sans, B. *Langmuir* 2008, 24, 1223.(16) Tamahashi, T. J.; Herrera, E. J. M.; Sans, B. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 7586.(17) Himm, E. J. M.; Sans, B. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 12664.(18) Salas, F.; Bichara, O.; Douillard, J.-M.; Jakim, M.; Van Damme, H. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 13170.(19) Kaviratna, P. D.; Finnvaara, T. J.; Schneider, P. A. *J. Phys. Chem. Solids* 1996, 57, 1207.(20) Fripiat, J. J.; Jell, A.; Pomelet, G.; Anab, J. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 2185.(21) Fontana, C. *Solid State Ionics* 1997, 97, 399.(22) Garcia, N. J.; Bost, J. C. *Solid State Ionics* 1996, 92, 139.(23) Salas, F.; Devautour-Vinot, S.; Bichara, O.; Jakim, M.; Maurin, G.; Gnanou, J.; Douillard, J.-M.; Van Damme, H. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 9001.

8. Anexo 3. Curriculum Vitae Resumido

Rômulo Pinto Tenório

Nascimento 10/07/1978 - Recife/PE - Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

2005 - 2010 Doutorado em Ciência de Materiais.

Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil

Título: Geometria e Dinâmica de Moléculas de Água Intercaladas em Argilas. Aplicações a Argila Sintética Fluorhectorita.

Orientador: Mario Engelsberg

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2003 - 2005 Mestrado em Biotecnologia de Produtos Bioativos.

Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil

Título: Síntese de Benzaldeídos Tiossemicarbazonas substituídas e Derivados de 4-Tiazolidinonas e avaliação in vitro contra *Toxoplasma gondii*, Ano de obtenção: 2005

Orientador: Alexandre José da Silva Góes

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

1999 - 2002 Graduação em Farmácia.

Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Brasil

Atuação profissional - Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Vínculo institucional

2009 - Atual **Vínculo: Professor Substituto**, Enquadramento funcional: Professor Assistente do Depto de Farmácia, Carga horária: 20, Regime: Parcial

Produção em C, T& A

Artigos completos publicados em periódicos

1. **TENÓRIO, R. P.**; ENGELSBURG, M.; FOSSUM, J. O.; da SILVA, G. J.

Intercalated water in synthetic fluorhectorite clay. *Langmuir*, **2010**, xxx, xxx (no prelo). O artigo pode ser acessado em www.pubs.acs.org/Langmuir.

2. CARVALHO, C.S.; de MELO, E.J.T.; **TENÓRIO, R. P.**; GOES, A. J. S.

Anti-parasitic action and elimination of intracellular *Toxoplasma gondii* in the presence of novel thiosemicarbazone and its 4-thiazolidinone derivatives. *Braz. J. Med. Biol. Res.* **2010**, 43, 225.

3. **TENÓRIO, R. P.**; ALME, L. R.; ENGELSBURG, M.; FOSSUM, J. O.; HALLWASS, F.

Geometry and dynamics of intercalated water in Na-fluorhectorite clay hydrates. *J Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 575.

4. **TENÓRIO, R. P.**; CARVALHO, C. S.; PESSANHA, C. S.; LIMA, J. G.; FARIAS, A. R.; ALVES, A. J.; MELO, E. J. T.; GOES, A. J. S.

Synthesis of Thiosemicarbazone and 4-Thiazolidinone Derivatives and their in vitro anti-Toxoplasma gondii Activity. *Bio. & Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 2575.

5. **TENÓRIO, R. P.**; FARIAS, A. R.; ALVES, A. J.; MENDONCA, T. A.; LIMA, J. G.; GOES, A. J. S.

Tiosemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. *Quím. Nova.* **2005**, 28, 1030.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. **TENÓRIO, R. P.**, Lars Ramstad Alme, ENGELSBURG, M, Jon Otto Fossum, HALLWASS, F.

NMR Spectroscopy Studies of Water Intercalation in Na-Fluorhectorite In: XIV International Clay Conference, 2009, Castellana Mare.

XIV International Clay Conference. , 2009. p.578 - 578

2. **TENÓRIO, R. P.**, Lars Ramstad Alme, ENGELSBURG, M, Jon Otto Fossum, HALLWASS, F.

Nano-Scale Hydration of a Model Clay: NMR Studies In: Materials Research Society 2008 MRS Fall Meeting, 2008, Boston, MA.

Symposium PP: Solid-State Chemistry of Inorganic Materials VII. , 2008. p.PP7-10 -

3. Lars Ramstad Alme, Eduardo N. de Azevedo, **TENÓRIO, R. P.**, Jon Otto Fossum, ENGELSBURG, M, DOMMERSNES, P.

A Search for Possible Universal Anomalous Transport of Water in Meso-/Nano- Porous Materials. In: 2007 MRS Fall Meeting, 2007, Boston.

2007 MRS Fall Meeting. , 2007. v.xxx. p.xxx - xxx

4. **TENÓRIO, R. P.**, ENGELSBURG, M, Lars Ramstad Alme, Jon Otto Fossum, HALLWASS, F

Geometry and dynamics of adsorbed water in Na-fluorhectorite clay hydrates In: EUROMAR - Magnetic Resonance Conference, 2007, Tarragona.

EUROMAR - Magnetic Resonance Conference. , 2007. p.200 - 200

5..SILVA, A. C. P., SILVA, E. C. B., **TENÓRIO, R. P.**, CAVALCANTI, K. P., HIGINO, J. S., SOUSA, I. A.

Avaliação Toxicológica e Atividade Antitumoral da Mimosa hostilis In: VII Congresso Brasileiro de Mutagenese, Carcinogênese e Teratogênese Ambiental - VII SBMCTA, 2005

Genetics and Molecular Biology. Brasil: , 2005. v.28. p.218 - xxx

6. **TENÓRIO, R. P.**, CARVALHO, C. S., GOES, A. J. S., ALVES, A. J., FARIAS, A. R., MELO, E. J. T.

Activity of novel metal chelators against intracellular Toxoplasma gondii In: XX Annual meeting of the brazillian society of protozoology, 2004, Caxambu / MG.

XX Annual meeting of the brazillian society of protozoology. , 2004.

7. MELO, E. J. T., PESSANHA, C. S., GOES, A. J. S., ALVES, A. J., FARIAS, A. R., **TENÓRIO, R. P.**

In vitro effects of thiazolidinone derivatives on development of intracellular *Toxoplasma gondii*
In: XX Annual meeting of the Brazilian Society of Protozoology, 2004, Caxambu / MG.

XX Annual meeting of the Brazilian Society of Protozoology. , 2004.

9. **TENÓRIO, R. P.**, Lima, J. G., FARIAS, A. R., ALVES, A. J., MELO, E. J. T., GOES, A. J. S.

Síntese e avaliação de Tiossemicarbazonas e seus derivados 4-Tiazolidinonas contra *Toxoplasma gondii* In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química / 27a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador.

XXVI Congresso Latinoamericano de Química / 27a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2004.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. **TENÓRIO, R. P.**, HALLWASS, F, ENGELSBERG, M

²H NMR evidence of nematic ordering in a sedimented suspension of clay platelets In: 11th NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE USERS MEETING - Workshop: NMR in South America, 2007, Angra dos Reis. v.único. p.53 – 54.

Citações em bases bibliográficas

Web of Science Número total de citações: 5; Número de trabalhos: 3. Data : 25/03/2010

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

Tenório RP, ou Tenroio, RP (devido a um erro do ISI web of science)

SCOPUS Número total de citações: 21; Número de trabalhos : 3. Data : 25/03/2010

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

Tenório, R. P.