

**Utilização do Método de Rietveld no  
Estudo Estrutural dos Compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$**

Ademir Antônio Guarnieri

*Orientador:* Nivaldo Lúcio Speziali

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
MINAS GERAIS como requisito parcial para a obtenção  
do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS.

**Novembro de 2005**

# Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa - UFV pelo apoio, incentivo e a licença das atividades didáticas para dedicação exclusiva ao programa de treinamento. O apoio financeiro na forma de bolsa de estudos concedido através do Programa Institucional de Capacitação Docente (PICD/CAPES/UFV) deu os meios necessários para manutenção de minha família em Belo Horizonte.

Sou grato também à Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG por mais uma vez acolher-me num programa de pós-graduação. Agora em nível de doutorado, tive a honra de frequentar as salas de aula e laboratórios do Departamento de Física, onde já tinha alguns amigos e, nessa oportunidade, pude fazer outros.

Tive a felicidade de conhecer e me tornar amigo do professor Dr. Nivaldo Lúcio Speziali cuja orientação segura e excepcional dedicação possibilitaram a conclusão deste trabalho, mesmo com tantas adversidades.

Nas medidas realizadas no difratômetro do laboratório de cristalografia foi fundamental a cooperação e amizade do técnico Alexandre Mello Moreira.

Durante o aprendizado de uso dos computadores e programas de tratamento de dados, tive a colaboração do amigo Dr. Carlos Basílio Pinheiro (KK), hoje docente da Universidade Federal Fluminense, ao qual agradeço pelos “ah, isso é fácil! Vem cá!”, e achava na rede Internet, puxava e já estava eu rodando outro programa. Depois disso, realizou as medidas no síncroton do ERSF.

Sou grato aos colegas Bráulio Archanjo, pela sua ajuda com o programa JANA e pelas boas piadinhas para descontrair, e Fred pela colaboração na etapa final.

Agradeço aos colegas Marcio Lage pela amostra de calaverita, Miguel Tostes pelas adaptações feitas no difratômetro Rigaku e ao Dr. Carlos Joel Franco (UFOP) pela amostra de langbeinita.

Aos professores Dr. Luiz Orlando Ladeira, Dra. Karla Balzuiet, Dr. Roberto Luiz Moreira, Dra. Glauro e Dra. Nelcy Ramalho Della Santina Mohallem sou grato pela orientação e uso de equipamentos de seus laboratórios.

Graças ao colegiado de pós-graduação, tive uma nova oportunidade de conclusão do trabalho, uma vez que meus créditos foram revalidados.

Agradeço a paciência e dedicação da bibliotecária Sra. Cristina Lacerda e da secretária de pós-graduação Sra. Marluce.

Um trabalho experimental requer o apoio indispensável de profissionais competentes e pacientes para a manutenção e adaptações quase sempre necessárias nos equipamentos. Tive a sorte de contar com a colaboração de pessoas como Gilberto e Rubens da oficina de eletrônica e na oficina mecânica com sr. João e sr. Valter.

Como não sou de ferro, tinha que tomar meu cafezinho de vez em quando. E isso só foi possível graças a Dna. Maria, que depois virou Tia Maria e nas horas difíceis tive vontade de chamá-la “Titia” tanto era o carinho com que nos tratava.

Nos primeiros períodos com disciplinas a exigir conhecimentos dos quais restavam vagas lembranças, por diversas vezes fui socorrido por colegas como Hugo, Nathan, Ubirajara, Verônica e outros, ajudando-me no cálculo de integrais que não via desde os idos da minha graduação.

Como pontos de sustentação no campo pessoal contei com a colaboração do Rachid e do Taquinho que são dois grandes amigos.

Na última etapa quando as condições de saúde tornaram-se mais difíceis, o que me deu forças para prosseguir foi o amor e carinho de minha esposa Rosely Martins Colombo Guarnieri.

# Prefácio

A aplicação da difração de raios X no estudo de compostos policristalinos é uma das mais antigas e, provavelmente, a de maior número de exemplos do uso desta radiação como ferramenta de análise estrutural dos sólidos. No final dos anos 60 houve um grande avanço nas possibilidades de aplicação dessa técnica devido aos trabalhos de Hugo Rietveld. Ele foi o pioneiro na utilização de computador no tratamento de dados de difração e criou o hoje conhecido *Método de Rietveld* para refinamento de parâmetros envolvidos em um experimento de difração com policristais.

O presente trabalho teve como objetivo preliminar a implementação do *Método de Rietveld* no **Laboratório de Cristalografia** da UFMG para análise de dados de difração obtidos com cristais normais e também com cristais modulados. Paralelamente à implementação do método, várias outras implementações experimentais e computacionais foram necessárias tendo sido realizada uma longa fase de testes. O objetivo maior do trabalho foi a aplicação do método no estudo das transições estruturais de fase, causadas por variação da temperatura, nos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ .

No primeiro capítulo é feita uma revisão concisa dos principais conceitos de cristalografia estrutural para cristais normais e é também apresentada a formulação introdutória para os cristais modulados. Ainda nesse capítulo comenta-se sobre as condições básicas da difração Bragg-Brentano e, principalmente, apresentam-se os parâmetros e grandezas envolvidas no *Método de Rietveld*. No final são apresentados os principais programas de computador utilizados no trabalho.

No capítulo II são detalhadas as etapas de implementação, ajustes e testes desenvolvidas para avaliar a instrumentação disponível para coletas e análises de dados e as técnicas de preparação de amostras. Foram usados três compostos ( $Rb_2ZnCl_4$ ,  $AuTe_2$  e  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ ) para os quais resultados estruturais obtidos a partir de medidas com monocristais são conhecidos. Os três compostos apresentam pelo menos uma fase modulada e, portanto, o seu estudo serviria como preparação e otimização das condições a serem utilizadas no estudo dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ .

O capítulo III traz uma rápida revisão bibliográfica sobre os compostos puros  $K_2WO_4$  e  $K_2MO_4$  e, em seguida, relata os processos de produção das amostras dos mistos. Em cada etapa é feita uma série de testes de controle. Ao final do capítulo são descritas as etapas de preparação das amostras e as condições de medida para estudo das transições de fase.

Os resultados obtidos com os compostos mistos em várias condições de temperatura são apresentados no capítulo IV. O capítulo V traz detalhes dos resultados para o composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ .

No capítulo VI é feita uma discussão geral e são apresentadas as conclusões.

# Resumo

São apresentados resultados de investigações com os compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , envolvendo estudos estruturais e de transições de fase. A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura foi empregada para determinação das temperaturas de duas transições apresentadas acima da temperatura ambiente, para amostras nas composições  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$  e 1. À temperatura ambiente, amostras policristalinas com essas composições foram analisadas por difração de raios X, em equipamento convencional Bragg-Brentano. Os parâmetros de rede e posições atômicas foram refinados utilizando-se o método de *Rietveld*.

Para a composição  $x = 0,5$  foram feitas medidas de difração de raios X com variação de temperatura acima da ambiente e feitos refinamentos *Rietveld* nas fases apresentadas após cada uma das duas transições. Um fato desconhecido na literatura para os compostos puros ( $x = 0$  e  $x = 1$ ) foi observado neste composto –  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  – quando de novas medidas, em temperatura próxima à ambiente, após um longo tempo em altas temperaturas: não houve retorno à fase esperada, senão depois de exposição à atmosfera ambiente. É feita uma proposta de modelo para a estrutura cristalina do composto nessa nova fase.

Com objetivo de se estudar a fase intermediária desses compostos, mencionada na literatura relativa aos compostos puros como modulada, recorreu-se a medidas com radiação síncrotron, buscando-se melhor qualidade dos dados que permitissem refinamento do vetor de modulação, a partir das intensidades de reflexões satélites.

Preliminarmente às pesquisas relatadas acima, várias séries de experimentos com três outros compostos que apresentam fase modulada –  $Rb_2ZnCl_4$ ,  $AuTe_2$  e  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  – foram realizados durante as etapas de implementação das técnicas de medidas e análise de dados.

# Abstract

The mixed compounds  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  have been studied from the structural and phase transitions point of view. Differential Scanning Calorimetry experiments was used in order to determine the phase transition temperatures for two observed transitions above room temperature, for compounds with  $x = 0; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8$  and 1 have been analysed. At room temperature, powder samples with these compositions have been studied by X-ray diffraction in a conventional Bragg-Brentano; lattice parameters and atomic coordinates were refined employing the *Rietveld* method.

For the  $x = 0.5$  compound, X-ray diffraction data have been collected in temperatures above room and *Rietveld* refinements have been performed for the phases detected above each one of the two transitions. A curious fact, not reported in the literature for the pure compounds ( $x = 0$  and  $x = 1$ ), was observed in this compound –  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  – when new data were collected near room temperature, after a long period of time at high temperatures: the compound did not present the expected phase except after exposition to room atmosphere. A model for the crystal structure in this new phase is proposed.

Intending to study their intermediate phase, referred in the literature for the pure compounds as modulated, experiments were performed using synchrotron radiation for obtaining high quality data allowing refining the modulation wave vector values, after the satellite reflections.

Previous to all the above described research, a series of preliminary experiments involving three other compounds, which present modulated phases, –  $Rb_2ZnCl_4$ ,  $AuTe_2$  and  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  – were performed in the stages of implementation of data collections and data analysis.

# Índice

<b>I- Cristalografia e o Método de Rietveld</b>	01
<b>I-1 – Estruturas Normais e Moduladas</b>	01
I-1.1 – Redes cristalinas e simetria	01
I-1.2 – Cristais Modulados.	02
<b>I-2 – Difração de Raios X em Amostras Policristalinas</b>	04
<b>I-3 – O Método de Rietveld</b>	06
I-3.1 – Intensidade da Difração	07
I-3.2 – Medida da intensidade de difração	07
I-3.3 – O Método	08
I-3.4 – Avaliação do ajuste	09
I-3.5 – Programas de Refinamento	10
<b>II- Trabalhos preliminares</b>	12
<b>II-1 – Implementação, ajustes e testes</b>	12
<b>II-2 – Medidas com o composto <math>Rb_2ZnCl_4</math></b>	14
II-2.1 – Resultados	15
<b>II-3 – Medidas com o composto <math>AuTe_2</math></b>	19
II-3.1 – Resultados	21
<b>II-4 – Medidas com o composto <math>Rb_2Cd_2(SO_4)_3</math></b>	24
II-4.1 – Resultados	26
<b>III- Procedimentos experimentais no estudo dos compostos mistos</b>	
<b><math>K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4</math></b>	29
<b>III-1 – Introdução</b>	29
<b>III-2 – Procedimento para síntese dos compostos</b>	30
<b>III-3 – Avaliação dos reagentes</b>	32
III-3.1 – $K_2CO_3$	32
III-3.2 – $MoO_3$ e $WO_3$ .	32
<b>III-4 – Avaliação das sínteses</b>	35
<b>III-5 – Procedimentos para as medidas de difração de raios X</b>	37
III-5.1 – Preparação das amostras	37
III-5.2 – Coleta de dados com o sistema de alta	37
<b>IV- Resultados de calorimetria e de difração de raios X dos compostos</b>	
<b>mistos <math>K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4</math></b>	39
<b>IV-1 – Medidas de calorimetria diferencial (DSC)</b>	40

<b>IV-2 – Medidas de difração de raios X em temperatura ambiente</b>	42
<b>IV-3 – Medidas de difração de raios X em temperaturas acima da ambiente no difratômetro Rigaku.</b>	44
IV-3.1 – Composto $K_2WO_4$	45
IV-3.1.1 – Evolução da fase monoclinica do $K_2WO_4$	46
IV-3.1.2 – Evolução da fase intermediária do $K_2WO_4$	47
IV-3.1.3 – Evolução da fase hexagonal do $K_2WO_4$	50
IV-3.2 – Composto $K_2MoO_4$	51
IV-3.2.1 – Evolução da fase monoclinica do $K_2MoO_4$	52
IV-3.2.2 – Evolução da fase intermediária do $K_2MoO_4$	53
IV-3.2.3 – Evolução da fase hexagonal do $K_2MoO_4$	55
IV-3.3 – Composto $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$	55
IV-3.3.1 – Evolução da fase monoclinica do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$	56
IV-3.3.2 – Evolução da fase intermediária do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$	57
IV-3.3.3 – Evolução da fase hexagonal do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$	58
IV-3.3.4 – Observação da nova fase do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$	60
<b>IV-4 – Medidas com o síncrotron do ERSF</b>	61
IV-4.1 – Composto $K_2WO_4$	63
IV-4.2 – Composto $K_2MoO_4$	66
IV-4.3 – Composto $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$	70
<b>V- Detalhes estruturais do composto <math>K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4</math> (x = 0,5)</b>	73
V-1 – Fase monoclinica	74
V-2 – A fase intermediária e o modelo de modulação	76
V-3 – Fase hexagonal	79
V-4 – A nova fase de temperatura ambiente	81
V-5 – Comentários finais	85
<b>VI- Discussão final e conclusões</b>	88
<b>Referências e Bibliografia</b>	91
<b>Apêndice: Publicação</b>	93



# Capítulo I

## Cristalografia e o Método de Rietveld

### I-1- Estruturas Normais e Moduladas

#### I-1.1- Redes cristalinas e simetria

O aspecto característico de um cristal ordinário é a periodicidade da sua estrutura, composta de átomos ou moléculas. A estrutura tridimensional pode ser representada por um arranjo periódico infinito de pontos imaginários, designado como *rede cristalina*. A cada ponto da rede associa-se a unidade física (átomos e/ou moléculas) que se repete na construção do cristal. Define-se a *célula unitária* como uma unidade básica tomada nessa rede, cujas dimensões são dadas pelos módulos de três vetores de translação:  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ . Tomando-se um ponto  $O$  como origem, todos os pontos da rede cristalina são descritos pelo vetor  $\mathbf{T} = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c}$ , sendo  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$  inteiros quaisquer.

As condições impostas pela simetria à geometria da célula unitária, definem sete sistemas cristalinos. Na Tabela 1.1 são listados esses sistemas com a simetria mínima e as condições geométricas correspondentes. As dimensões da célula unitária são  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente nas direções dos três vetores de translação, e os ângulos  $\alpha$ , entre  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ ,  $\beta$  entre  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$ , e  $\gamma$  entre  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ .

Tab. 1.1 - Os sete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Simetria mínima	Condições geométricas
Triclínico	Não há.	$a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	Binária segundo $\mathbf{b}$ .	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma \neq \beta$
Ortorrômbico	Binária segundo $\mathbf{a}$ , $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$ .	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Ordem 4, segundo $\mathbf{c}$ .	$a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	a) Ordem 3, segundo $\mathbf{c}$ hexagonal; ou b) Ordem 3, romboédrico.	a) $a = b$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ ; b) $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma$
Hexagonal	Ordem 6, segundo $\mathbf{c}$ .	$a = b$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$
Cúbico	Ordem 3, segundo diagonal principal	$a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Auguste Bravais, em 1848, mostrou que as condições impostas pelos eixos de simetria limitam a quatorze os tipos de células unitárias. As quatorze redes geradas pela

translação dessas células são denominadas redes de Bravais. As células unitárias podem ser: primitiva P, com apenas um ponto da rede; face-centrada A ou B ou C, com um ponto no centro de duas faces opostas; face-centrada F, com um ponto no centro de cada uma das faces e corpo-centrado I, com um ponto no centro da célula.

Quando se combinam todos os elementos de simetria possíveis a um cristal no espaço tridimensional, são obtidos 230 grupos espaciais diferentes. Assim, qualquer cristal ordinário apresenta um arranjo atômico que corresponde a um desses 230 grupos. A União Internacional de Cristalografia (IUCr), publica uma tabela onde são dados os grupos espaciais com os respectivos símbolos, diagramas das operações de simetria, coordenadas de posições, dentre outras informações.

Os pontos da rede cristalina (*espaço direto*) definem planos com diversas orientações, indicadas pela direção de um vetor perpendicular a eles, cujo módulo é igual ao inverso da distância interplanar. Os vetores básicos tomados para descrever o espaço dos vetores associados às famílias de planos (*espaço recíproco*) podem ser definidos por:

$$\mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / V$$

$$\mathbf{b}^* = (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) / V$$

$$\mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / V$$

onde  $V = (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c} = (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b} = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a}$ .

Qualquer família de planos cristalográficos é representada pelos respectivos índices de Miller ( $hkl$ ). O plano mais próximo à origem intercepta os eixos cristalográficos em  $a/h$ ,  $b/k$  e  $c/l$ . Cada reflexão observada num experimento de difração, em um cristal ordinário, está associada a um vetor da rede recíproca dado por:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*.$$

Nessa construção, a distância interplanar é dada pelo inverso do módulo desse vetor:

$$d_{hkl} = 1 / |\mathbf{H}|.$$

A rede recíproca é também o espaço dos vetores de onda,  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}$ , da transformada de Fourier da função densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$  é o vetor posição do espaço ordinário. Isso é visto, imediatamente, na definição do *fator de estrutura*:

$$F(\mathbf{H}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r},$$

sendo que a integral é calculada em uma célula unitária.

## 1.2-Cristais Modulados

Na segunda metade do século passado, surgiram as primeiras evidências da existência de reflexões satélites, menos intensas, em torno das reflexões do cristal normal. A constatação de variação com a temperatura da posição relativa das reflexões satélites levou ao conceito de *cristais incomensuráveis*. Uma das classes de cristais incomensuráveis de interesse no presente trabalho é a de estrutura modulada a qual pode ser descrita por uma estrutura básica de um cristal ordinário mais uma modificação

periódica, ou *modulação*. A modulação pode acontecer no deslocamento e/ou na ocupação de posições atômicas.

É grande a variedade de materiais que exibem fase cristalina com modulação incomensurável (INC); em geral, essa fase existe em um intervalo de temperatura,  $T_i > T > T_c$ , no qual o vetor de modulação depende do valor de T. Acima desse intervalo há uma fase cristalina normal que é, em geral, a estrutura básica da fase INC. Abaixo do intervalo a modulação passa a ser constante com a temperatura e comensurável sendo a fase denominada “lock-in”. São conhecidos, hoje, muitos sistemas que apresentam fase modulada, incluindo-se condutores quase unidimensionais, materiais ferroelétricos, ligas metálicas, compostos orgânicos e minerais.

As reflexões satélites apresentadas em uma fase cristalina modulada incomensurável não podem ser indexadas com números inteiros  $h k l$ . Entretanto, são pontos discretos no espaço recíproco, sendo conveniente adotar índices inteiros adicionais para identificá-las. Considera-se que as reflexões satélites correspondem, no espaço recíproco tridimensional, a projeções de múltiplos inteiros de outros vetores de um espaço de dimensão superior a três. Esses múltiplos inteiros,  $m_i$ , são os novos índices associados às reflexões satélites, também designados como sua ordem. O vetor  $\mathbf{H}'$  do espaço recíproco de dimensão  $3 + i$  é:

$$\mathbf{H}' = ha^* + kb^* + lc^* + \sum m_i (\mathbf{q}^i + \mathbf{d}_i^*)$$

onde  $\mathbf{q}^i$  é um vetor do espaço recíproco tridimensional, com pelo menos uma componente irracional, e  $\mathbf{d}_i^*$  são vetores ortogonais a esse espaço.

Neste trabalho, o interesse se restringe a cristais modulados incomensuráveis cujas reflexões sejam descritas na super-rede recíproca quadri-dimensional. Nesse caso, dispensando o índice  $i=1$ , todas as reflexões são designadas pelo conjunto de índices,  $h k l m$ , e associadas ao vetor

$$\mathbf{H}' = ha^* + kb^* + lc^* + m (\mathbf{q} + \mathbf{d}^*).$$

Como exemplo, considere-se um caso de modulação incomensurável na direção do vetor  $\mathbf{a}^*$  do espaço recíproco normal, ou seja,  $\mathbf{q} = q \mathbf{a}^*$ , com  $q$  irracional. Um satélite observado em um experimento e, portanto, descrito em um espaço tri-dimensional, é associado a um vetor desse espaço dado por:

$$\mathbf{H}' = (h+mq)\mathbf{a}^* + kb^* + lc^*.$$

sendo indexado com números inteiros  $h k l m$ .

Na fase comensurável,  $q = q_0 =$  razão de dois inteiros pequenos. O valor de  $q$  na fase incomensurável pode ser expresso por  $(q_0 + \delta)$ , onde  $\delta = \delta(T)$  varia monotonicamente com a temperatura, indo de zero em  $T_c$  até um dado valor em  $T_i$ . Considerando-se ainda que  $q_0 = 1/3$ , por exemplo, a fase comensurável, corresponde a uma rede cristalina normal cuja célula unitária foi triplicada na direção do vetor  $\mathbf{a}$ ; diz-se que a fase comensurável é uma *super-estrutura* da fase incomensurável.

A abordagem teórica desse problema, usando descrição em espaços de dimensões maiores que 3, permite utilizar um formalismo muito semelhante àquele usado na descrição de cristais normais. Os grupos espaciais, que são 230 no espaço tri-dimensional, multiplicam-se em grupos de simetrias de super-espaço. Os símbolos adotados para os grupos de super-espaço contêm o símbolo do grupo de espaço da fase normal e índices relativos às componentes de modulação da fase comensurável e às operações de translação no super-espaço. Detalhes sobre a nomenclatura estão muito bem descritos no artigo pioneiro de Janner e Janssen (1980).

## I-2- Difração de Raios X em Amostras Policristalinas

Estruturas cristalinas são, na maioria das vezes, determinadas a partir de resultados de medidas de difração em amostras monocristalinas. Entretanto, há situações onde não se é possível usar monocristais.

O desenvolvimento de fontes de raios X mais intensas, de interfaces para aquisição automática de dados digitalizados e de bons métodos de análise, como o *Método de Rietveld* (ver seção I-3), tornou possível a utilização de medidas de difração de amostras policristalinas para determinação de estruturas.

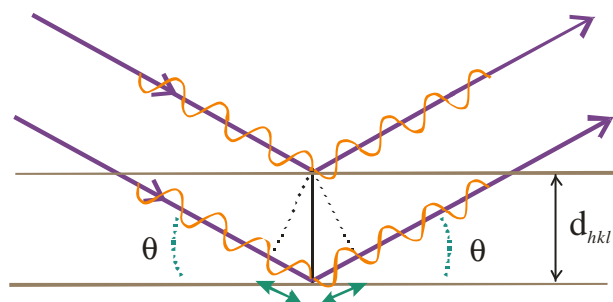
Em analogia com a reflexão, a difração é o resultado da interferência de feixes de raios X refletidos por uma família de planos cristalinos, como ilustrado na Figura 1.1. O feixe de raios X monocromático, comprimento de onda  $\lambda$ , incide com um ângulo  $\theta$  em relação a uma família de planos de uma amostra monocristalina. A família de planos é identificada pelos índices de Miller ( $hkl$ ), sendo seus espaçamentos representados por  $d_{hkl}$ . Para que ocorra uma interferência construtiva, a diferença de caminho entre as reflexões ocorridas em dois planos sucessivos deve corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda. Essa condição é denominada lei de Bragg e é expressa pela equação:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta_{hkl}$$

onde  $n$  é a ordem da reflexão.

Qualquer reflexão observada num experimento de difração satisfaz à lei de Bragg. Entretanto, a ocorrência de uma reflexão vai depender do tipo de átomo espalhador e da simetria do cristal, além de efeitos que afetam sua intensidade.

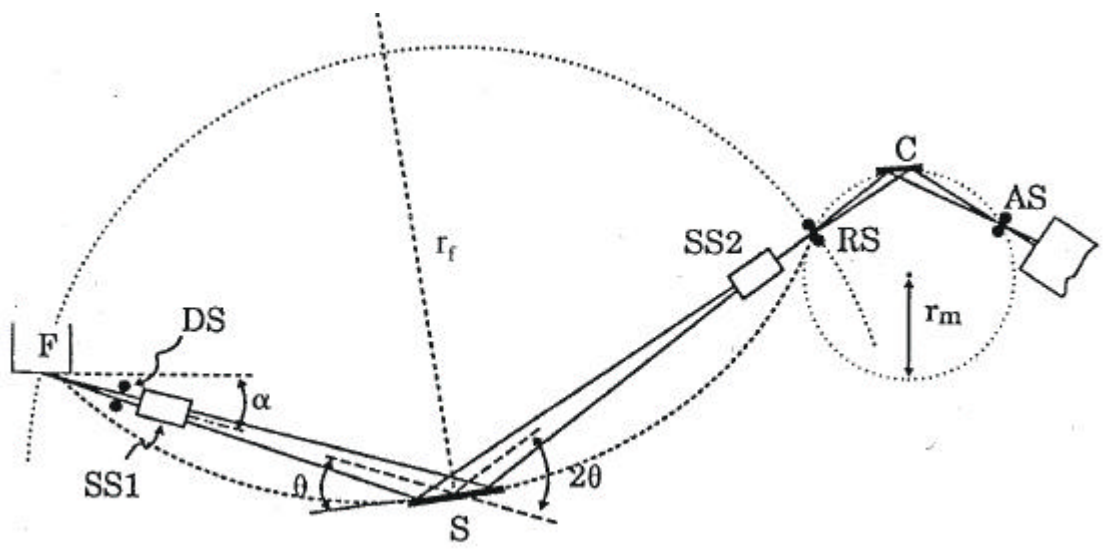
**Fig. 1.1** - Geometria da difração de Bragg, em analogia com a reflexão em dois planos paralelos, espaçados de  $d_{hkl}$ .



Na difração com amostra policristalina, utiliza-se uma radiação monocromática. Devido à orientação aleatória dos grãos cristalinos, ocorrem, simultaneamente, todas as situações que satisfazem à lei de Bragg. Deslocando-se um detector sobre um arco de círculo centrado na amostra, podem ser medidas as intensidades de raios X difratados pelos planos cristalinos nas direções onde a condição de Bragg é satisfeita.

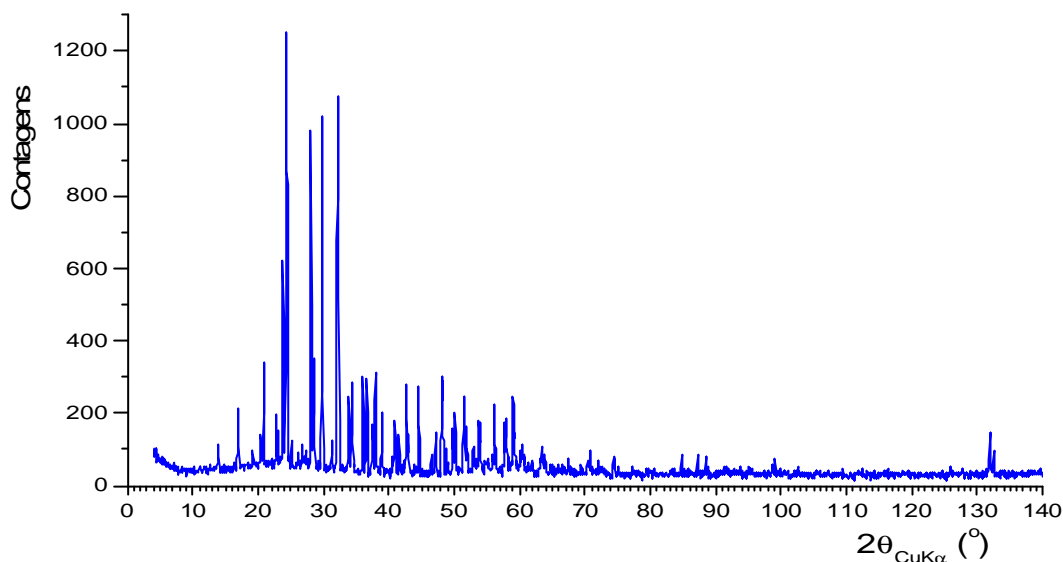
Um tipo de difratômetro de raios X bastante usado para medidas com policristais é o conhecido como Bragg-Brentano. Nesse equipamento, uma amostra plana é montada em um goniômetro de dois eixos coincidentes contidos no seu plano.

A Figura 1.2 mostra a geometria de focalização do feixe nesse tipo de difratômetro, cuja descrição baseia-se no equipamento da marca Rigaku, modelo Geigerflex, equipado com um cristal monocromador. Raios X produzidos por uma fonte F têm a divergência horizontal limitada pela fenda DS e a divergência vertical eliminada pelo conjunto de placas absorvedoras, denominado fendas Soller, SS1. Esse feixe primário incide sobre a amostra de onde saem os raios X difratados pelos grãos cristalinos. A colimação desse feixe secundário é feita, de maneira análoga, por uma segunda fenda Soller, SS2, e pela fenda retangular RS. A partir daí, o feixe incide no monocromador, C, onde nova difração possibilita a separação dos raios X com comprimento de onda desejado, geralmente a linha  $K\alpha$  do alvo. Finalmente, o feixe passa por uma última fenda AS e atinge o detector, dando origem a um sinal eletrônico correspondente ao número de fótons difratados em cada posição. Durante um experimento, a amostra é girada de um ângulo  $\theta$  em relação ao feixe incidente, enquanto o detector é deslocado para a posição correspondente ao ângulo  $2\theta$ .



**Fig. 1.2** - Esboço de um difratômetro em geometria Bragg-Brentano: o feixe de raios X é produzido em F, incide na amostra S sendo difratado e coletado no detector. Na montagem acima há um cristal monocromador C.

As contagens em cada posição angular  $2\theta$  são registradas em intervalos de tempo ou de ângulo. O padrão de difração da amostra, ou difratograma, é o gráfico das contagens em função da posição angular  $2\theta$ . A Figura 1.3 mostra um padrão de difração do composto  $Rb_2ZnCl_4$ , obtido no difratômetro descrito.



**Fig. 1.3** - Padrão de difração de uma amostra policristalina do composto  $Rb_2ZnCl_4$ , obtido com radiação da linha  $K\alpha$  do cobre, na geometria Bragg-Brentano.

### I-3- O Método de Rietveld

Hugo Rietveld foi pioneiro na utilização de computador no tratamento de dados de difração. Criou o hoje conhecido *Método de Rietveld* de refinamento de parâmetros envolvidos em um experimento de difração com policristais. Basicamente, é feita uma comparação entre as contagens observada e calculada, a partir de um modelo, em cada posição angular medida; então se refinam parâmetros para minimizar a diferença entre tais contagens. São calculadas as intensidades das reflexões considerando o fator de espalhamento dos átomos presentes, suas posições na célula unitária e as operações de simetria da estrutura cristalina. Um modelo estatístico de distribuição é usado como perfil das reflexões calculadas. A partir de seus trabalhos de 1967 e 1969 (Rietveld, 1967 e 1969), o método tem-se difundido graças à distribuição livre do programa de refinamento e, mais recentemente, às evoluções nas possibilidades de modelagem e de coleta de dados.

### l-3.1-Intensidade da Difração

O perfil da distribuição das contagens obtidas em um experimento de difração é o resultado de sucessivas transformações sofridas pelo feixe original da radiação, desde a amostra até o detector. Supõe-se que a distribuição original da radiação seja próxima de uma curva gaussiana, expressa por

$$\Phi_1(\theta) = C_1 \exp[-k_1^2(2\theta - 2\theta_0)^2]$$

onde  $C_1$  e  $k_1$  são constantes e  $2\theta_0$  é o centro da distribuição.

Características da amostra, do arranjo óptico e do sistema de detecção modificam o perfil da distribuição original. Representando-se por  $\Phi_2, \Phi_3 \dots$  essas modificações, o perfil final  $\Phi$  será a convolução

$$\Phi = \Phi_1 * \Phi_2 * \Phi_3 * \dots$$

sendo

$$\Phi_1 * \Phi_2 = \int \Phi_1(\eta) \Phi_2(\chi - \eta) d\eta,$$

com  $\chi = 2\theta - 2\theta_0$  e  $-\infty < \eta < +\infty$ .

### l-3.2- Medida da intensidade de difração

A detecção do feixe difratado é um processo quântico, ou seja, são contados fótons difratados. Detectores baseados na cintilação de um material sensível aos raios X são muito comuns. Numa fotomultiplicadora, os fótons de cintilação geram um pulso elétrico. Circuitos eletrônicos processam os pulsos de modo a se obter o registro digital de sua quantidade para as respectivas posições  $2\theta$ .

Para uma dada posição  $2\theta$ , mede-se na verdade, difrações ocorridas num intervalo  $d(2\theta)$  em torno dessa posição. Sendo  $dN(2\theta)$  a contagem de pulsos durante um intervalo de tempo  $dt$ , a razão  $dN(2\theta)/dt$  corresponde à intensidade medida  $dI(2\theta)$  no intervalo  $d(2\theta)$ . A distribuição de intensidades observadas é dada por

$$\Phi(2\theta) = dI(2\theta)/d(2\theta).$$

Em geral,  $\Phi(2\theta)$  é uma sobreposição de intensidades de difrações de diferentes planos com distâncias interplanares de valores próximos. A intensidade integrada da difração produzida pela família de planos com índices de Miller ( $hkl$ ), representados aqui pelo subscrito K, é:

$$I_K = \int \Phi_K(2\theta) d(2\theta).$$

onde  $\Phi_K(2\theta)$  representa a distribuição de intensidades apenas das difrações produzidas pelos planos ( $hkl$ ).

Na análise de dados de difração, ajustam-se curvas parametrizadas como distribuições de intensidades em cada reflexão prevista que, superpostas, devem reproduzir as intensidades observadas. De modo geral, as medidas são tomadas em intervalos fixos de tempo, da ordem de segundos, numa faixa angular de dezenas de graus, subdividida em pequenos intervalos de ângulo, da ordem de centésimos de grau, denominados passos.

### 1-3.3- O Método

Seja  $y_i$  a contagem bruta, isto é, devido à sobreposição de reflexões e ao ruído de fundo (background), numa dada posição angular  $2\theta_i$ , correspondente ao passo  $i$ . A estatística aplicada a esse tipo de medida é a de Poisson que associa uma incerteza igual ao inverso da raiz quadrada da contagem. Essa incerteza pondera as diferenças entre os valores medidos,  $y_i$ , no ajuste dos valores calculados,  $y_{ic}$ .

O *Método de Rietveld* tem por princípio a minimização do resíduo  $S_y$ , definido como

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2,$$

com  $w_i = 1/y_i$ .

Com informações sobre os parâmetros de rede e a simetria do cristal em análise, podem ser gerados os índices ( $hkl$ ) das prováveis reflexões e suas posições  $2\theta_K$ , para um dado comprimento de onda. A cada reflexão pode ser ajustada uma distribuição, denominada função de perfil,  $\Phi_K(2\theta_i - 2\theta_K)$ , de modo que a intensidade bruta calculada para a posição  $2\theta_i$  seja dada por:

$$y_{ic} = \sum_K m_K L_K I_K \Phi_K(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A_K(2\theta_i - 2\theta_K) + y_{ib},$$

onde

{	$I_K$ é a intensidade integrada da reflexão K;
	$m_K$ é a multiplicidade da reflexão;
	$L_K$ é o fator de Lorentz e de polarização;
	$P_K$ é o fator de correção para orientação preferencial;
	$A_K$ é o fator de assimetria;
$y_{ib}$ é a contagem de fundo, ou ruído.	

Por meio de método de mínimos quadrados são realizadas iterações buscando-se o melhor conjunto de parâmetros ajustáveis em cada ciclo. Do ajuste das intensidades  $I_K$  obtêm-se informações relativas ao fator de estrutura,  $F_K$ , cujo conhecimento é essencial para um refinamento completo da estrutura cristalina. Tem-se que

$$I_K \sim |F_K|^2.$$

com o fator de estrutura,  $F_K$ , calculado pela expressão

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(h x_j + k y_j + l z_j)] \exp[-M_j].$$



A soma é feita para todos os átomos  $j$  da unidade assimétrica e estendida à célula unitária pelas operações de simetria do grupo espacial. Na expressão para  $F_K$  tem-se

$x_j, y_j, z_j$  as coordenadas atômicas;

$N_j$  a fração de ocupação de sítio;

$f_j$  o fator de espalhamento atômico; e,

$M_j$  o tensor de deslocamento atômico que é dado por

a)  $2 B_j \sin^2 \theta_K / \lambda^2$ , no caso isotrópico, ou

b)  $\frac{1}{2} [h^2 a^* \beta_{11} + k^2 b^* \beta_{22} + l^2 c^* \beta_{33} + 2hka^* b^* \beta_{12} + 2hla^* c^* \beta_{13} + 2klb^* c^* \beta_{23}]$ , no caso anisotrópico,

onde  $a^*, b^*$  e  $c^*$  são os vetores da rede recíproca,  $B_j$ , ou  $\beta_{ij}$  são os parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos e anisotrópicos, respectivamente.

Em termos do fator de estrutura, a contagem calculada em cada posição é:

$$y_{ic} = s \sum_K [L_K | F_K |^2 \Phi_K(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A_K(2\theta_i - 2\theta_K)] + y_{ib} ,$$

onde  $s$  é o fator de escala, associado à intensidade do feixe incidente e à concentração da fase cristalina na amostra. Com essa expressão deve-se obter o melhor ajuste possível às intensidades medidas, refinando-se o valor do fator de escala e os parâmetros implícitos nos demais fatores.

É importante destacar que estimativas dos valores iniciais dos parâmetros a serem refinados são fundamentais para a convergência no processo de refinamento. Dois exemplos clássicos de aplicação do método são: a) o acompanhamento de parâmetros estruturais em função da temperatura de um composto, para o qual já são conhecidos os mesmos parâmetros em uma temperatura inicial; e b) o refinamento de parâmetros desconhecidos para um composto, a partir de valores conhecidos de um composto isomórfico.

#### 1-3.4- Avaliação do ajuste

Uma decisão importante é quando se deve considerar encerrado o processo de refinamento. Após um número variável de ciclos, quando todos os parâmetros de interesse apresentam convergência para valores com significado físico, supõe-se atingido o valor mínimo de  $S_y$ . Durante o refinamento e ao final deste, alguns parâmetros são calculados como medida da qualidade do ajuste obtido. A definição de cada um desses parâmetros é dada a seguir, com algum comentário sobre sua importância. Todos são simbolizados pela letra R com um índice diferencial.

R-fator de estrutura ( $R_F$ ):

$$R_F = \frac{\sum | I_K(\text{ded.})^{1/2} - I_K(\text{calc.})^{1/2} |}{\sum I_K(\text{ded.})^{1/2}} .$$

$I_K(\text{ded.})$  é a intensidade integrada, deduzida para a reflexão K a partir das medidas com sobreposição de outras reflexões.

$I_K(\text{calc.})$  é a intensidade calculada para a reflexão K.

R-Bragg ( $R_B$ ):

$$R_B = \frac{\sum |I_K(\text{ded.}) - I_K(\text{calc.})|}{\sum I_K(\text{ded.})}$$

R-padrão ( $R_P$ ):

$$R_P = \frac{\sum |y_i - y_{ic}|}{\sum y_i}$$

R-esperado ( $R_e$ ):

$$R_e = [(N - P) / \sum w_i y_i^2]^{1/2},$$

N é o número de pontos;

P é o número de parâmetros independentes ajustados.

R-padrão ponderado ( $R_{wp}$ ):

$$R_{wp} = [\sum w_i (y_i - y_{ic})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2}.$$

$R_F$  e  $R_B$  tendem a indicar um bom ajuste, favoravelmente ao modelo, uma vez que  $I_K(\text{ded.})$  depende deste; por outro lado, não sofrem interferência de reflexões espúrias devidas à presença de fases não identificadas.  $R_P$  e  $R_e$  servem como valores de referência para  $R_{wp}$  que, tendo  $S_y$  em seu numerador, reflete o processo de minimização. Valores de  $R_{wp}$  abaixo de  $R_e$  ocorrem para contagens de fundo muito elevadas. O critério de “bom ajuste” é dado pela razão entre  $R_{wp} / R_e$  também chamada “fator  $\chi$ ”. Valores acima de 1,5 podem indicar um modelo inadequado ou um falso mínimo de  $S_y$ .

Finalmente, uma avaliação que aponte um ajuste satisfatório deve considerar o aspecto do gráfico comparativo do difratograma medido com o calculado e a diferença entre ambos.

### 1-3.5- Programas de Refinamento

Os programas de refinamento baseados no método de Rietveld são, muitas vezes, fornecidos gratuitamente pelos autores, via Internet. Com o objetivo de se adquirir experiência em refinamento com o método de Rietveld, foram realizados testes com os seguintes programas:

- DBWS (Young et al., 1998) - versão 9807.
- FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1998) - versão 05/98.
- SIMREF (Ritter, 1998) - versão 2.6.
- SIMPRO (Ritter, 1996) - versão 1.2.

Os dois primeiros programas foram empregados no estudo estrutural de cristais normais, sendo que a maior parte dos resultados apresentados neste trabalho foi obtida usando-se o DBWS. Os dois outros programas permitem estudos de fases moduladas.

Para execução desses programas são necessários, pelo menos dois arquivos de entrada: um contendo os dados das contagens observadas em cada valor de ângulo  $2\theta$  e outro com informações que permitirão o cálculo e ajuste das contagens previstas. As informações para o refinamento são relativas à técnica de medida, às características da amostra, ao modelo da estrutura a ser ajustado, aos valores iniciais dos parâmetros e ao controle do próprio refinamento. Os dados podem ser de intensidades de difração de raios X ou de nêutrons e as amostras podem conter mais de uma fase estrutural.

Em todos os programas, o conjunto de parâmetros a serem refinados se constitui de parâmetros globais, associados ao experimento em si – depende da instrumentação – e parâmetros estruturais, específicos a cada fase contida na amostra. Para cada fase, são necessárias as seguintes informações (exceto no SIMPRO – ver parágrafo mais à frente):

- a) elementos químicos da unidade assimétrica;
- b) grupo de simetria espacial;
- c) número de unidades assimétricas por célula unitária;
- d) parâmetros da rede cristalina;
- e) posições, fatores de ocupação e de temperatura, aproximados, para cada elemento químico.

Para todas as fases presentes, os programas trabalham com um único modelo de perfil dos picos das reflexões (linhas), mas cada fase tem um conjunto de valores independentes para os parâmetros correspondentes ao perfil escolhido. Como controle do refinamento, tem-se a identificação de quais são os parâmetros a serem refinados, a relaxação na variação desses parâmetros em cada ciclo e o número máximo de ciclos. Após a execução do número máximo de ciclos, definido *a priori*, ou depois de atingido o critério de convergência, são atualizados os valores dos parâmetros refinados no arquivo de entrada e criados os arquivos de saída conforme opções disponíveis.

Para controle da evolução do processo, em cada etapa devem ser observados os valores dos parâmetros que medem a qualidade do ajuste (fatores R) e o gráfico mostrando as contagens  $y$  observadas,  $y_c$  calculadas e suas diferenças. Um resultado final deve ser avaliado do ponto de vista das distâncias e ângulos interatômicos obtidos dos refinamentos e da suavidade da diferença entre  $y_i$  e  $y_c$  além da consideração dos parâmetros descritos na seção 1-3.4.

O programa SIMPRO não possibilita refinamento da estrutura, ou seja, não se consideram informações sobre posições atômicas. A partir do conhecimento do sistema cristalino, ou seja, o grupo de simetria de Laue, e dos valores aproximados dos parâmetros de rede, são calculadas as reflexões de Bragg para as quais são ajustadas funções de perfil de linha. Pelo método de Rietveld são refinados, simultaneamente, os parâmetros de rede (incluindo as componentes de modulação), a forma das linhas e as intensidades. Os refinamentos com esse programa apresentam, em geral, valores do parâmetro de qualidade  $R_B$  (fator de Bragg) que indicam um bom ajuste pois cada intensidade é ajustada pelo valor observado, e não pelo fator de estrutura, e um fator de escala global. Portanto, nesses ajustes, mesmo em uma amostra com forte efeito de orientação preferencial, apresentará pequenos valores para  $R_B$ . Ele é útil em etapas iniciais de uma análise de um composto quando não se tem um modelo de partida muito bem definido. Esse programa foi utilizado no acompanhamento de variações termotrópicas de parâmetros de rede, incluindo componentes de modulação; alguns resultados são descritos mais adiante.

## Capítulo II

### Trabalhos preliminares

A utilização do método de Rietveld de uma maneira sistemática e consistente é uma atividade recente no *Laboratório de Cristalografia* do Departamento de Física - UFMG, mesmo porque são recentes os avanços e as aplicações de programas de computador específicos para isto. Nesse sentido, o presente trabalho foi pioneiro.

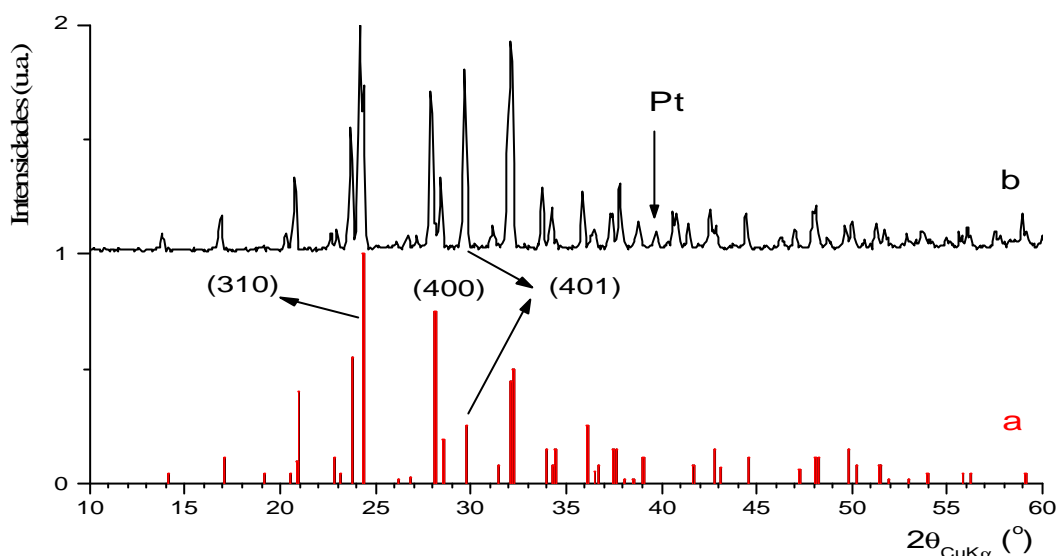
Em uma etapa inicial de testes, foram realizados experimentos para avaliar a instrumentação disponível, tanto para coleta quanto para tratamento e análise de dados, e também para aprimorar as técnicas de preparação de amostras. Foram escolhidos três compostos,  $Rb_2ZnCl_4$ ,  $AuTe_2$  (calaverita) e  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  (langbeinita), para os quais resultados estruturais obtidos com medidas em monocristais são encontrados na literatura. Esses compostos apresentam uma fase modulada e, portanto, permitiram testar todas as etapas que seriam utilizadas no estudo dos compostos mistos,  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , objeto principal de estudo da presente tese.

#### II-1 - Implementação, ajustes e testes

A maior parte dos experimentos de difração com policristais apresentados neste trabalho foi realizada no difratômetro RIGAKU-Geigerflex do *Laboratório de Cristalografia*. Nesse equipamento, a preparação da amostra consiste em compactar o policristal sobre uma placa plana que é montada na posição vertical. O processo de preparação da amostra e do equipamento de medida pode ter consequência no resultado geral do difratograma obtido. Características como a rugosidade, espessura, forma de compactação e pureza da amostra podem causar alterações nas formas dos perfis das reflexões. Outros efeitos como deslocamento do zero da escala  $2\theta$  e na posição da própria amostra, provocados por problemas de alinhamento do feixe e da amostra, também trazem consequências para o difratograma obtido.

Para exemplificar, a Figura 2.1 apresenta o difratograma obtido para o composto  $Rb_2ZnCl_4$  (parte superior) e o correspondente resultado obtido a partir da base de dados “*Powder Diffraction File*” – PDF (parte inferior). Nota-se uma diferença acentuada na reflexão em  $2\theta \sim 30^\circ$ ; a provável causa é a orientação preferencial dos grãos, conseqüente da preparação da amostra ou devida à forma implícita dos cristalitos que constituem o pó. Dificilmente o efeito de orientação preferencial pode ser eliminado durante a preparação da amostra e, por esse motivo, os programas de refinamento possuem modelos para correção (Pecharsky & Zavalij, 2005 e , Dollase 1986)). Observa-se ainda no difratograma uma linha em  $2\theta \sim 40^\circ$  que não pode ser atribuída ao  $Rb_2ZnCl_4$ . Esta linha é, de fato, oriunda da difração pelo porta-amostras de platina, correspondendo à reflexão mais

intensa desse metal. Esta região do difratograma pode ser excluída no tratamento dos dados ou pode-se considerar a platina como uma segunda fase, quando se for fazer um ajuste.



**Fig. 2.1-** Difratograma do  $Rb_2ZnCl_4$ : na parte superior, se vê o resultado de uma medida usando porta-amostra de platina e na parte inferior estão representadas a posição e a altura dos picos mais intensos, conforme o registro PDF 30-1100. A presença da platina é evidenciada pela linha em  $2\theta \sim 40^\circ$ . Um provável efeito de orientação preferencial ocorre para a reflexão (401).

A coleta de dados para refinamento pelo método de *Rietveld* em um equipamento convencional como o aqui empregado, requer medidas de contagens em intervalos de tempo de no mínimo 10 s e intervalos angulares de no máximo de  $0,05^\circ$  em  $2\theta$  (Young, R. A. 1995). Na instrumentação utilizada, um dos programas de aquisição de dados disponíveis registra contagens acumuladas em intervalos fixos de 1,0 s, enquanto o goniômetro faz a varredura angular à velocidade constante, selecionada no equipamento. Por exemplo, para uma velocidade de varredura de  $(1/4)^\circ/\text{min.}$ , cada série de doze valores, somados, corresponde à contagem num intervalo de  $1/20^\circ = 0,05^\circ$  em  $2\theta$ .

Uma outra opção de programa de aquisição, recentemente implementada com o trabalho de mestrado de Miguel Tostes Ribeiro (2001), permite controlar o intervalo do passo do movimento do goniômetro e o tempo de contagem em cada posição.

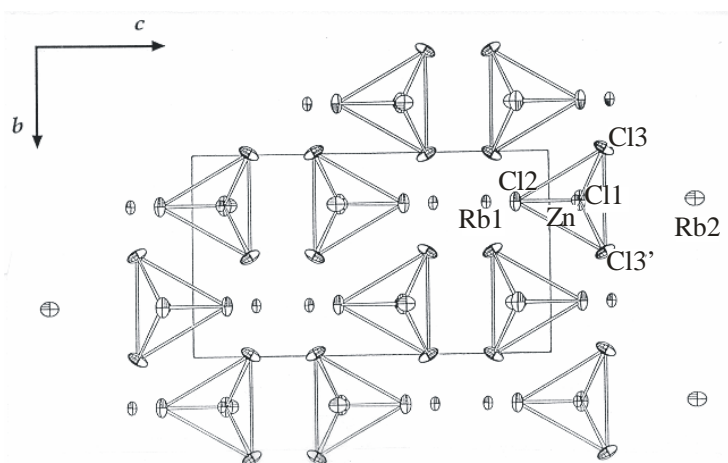
A configuração básica do difratômetro RIGAKU é para realização de medidas à temperatura ambiente e à pressão atmosférica; nesta situação ele será designado como sistema normal. Dois acessórios independentes, um forno e um criostato, permitem realização de medidas a temperaturas acima e abaixo da ambiente, respectivamente. Esses acessórios são aqui referidos como sistema de alta e sistema de baixa.

Uma unidade de potência foi adaptada para servir aos dois sistemas. Nela, um controlador automático, tipo PID, estabelece e mantém estável a temperatura nas vizinhanças da amostra, com uma flutuação de  $\sim 1^\circ\text{C}$ . No sistema de alta, a temperatura pode ser elevada até cerca de  $1.000^\circ\text{C} \cong 1.300\text{ K}$ , sob vácuo entre  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  Torr e

usando-se refletores de radiação em folha de níquel. Sem vácuo, o isolamento térmico é feito com paredes de material refratário; nesta situação pode-se usar um fluxo de gás inerte para evitar oxidação da amostra e do forno. O sistema de baixa usa um reservatório de nitrogênio líquido com um “dedo frio” refrigerando a amostra. O vácuo é indispensável para o isolamento térmico da amostra e do reservatório de nitrogênio líquido. A temperatura mínima atingida é próxima de  $-180^{\circ}\text{C}$ , ou seja, 93 K, sendo possível também se obter temperaturas pouco acima da ambiente (até  $\sim 370$  K).

## II-2 - Medidas com o composto $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$

O composto  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  pertence a uma família de compostos isomórficos com fórmula geral  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , onde A é um cátion e X um ânion, ambos monovalentes. Em geral, B e X são átomos simples enquanto A pode ser também um íon molecular.  $\text{BX}_4$  é sempre um íon bivalente tetraédrico. Muitos desses compostos apresentam uma fase cristalina normal acima de uma temperatura  $T_i$ , uma fase modulada incommensurável entre  $T_i$  e  $T_c$ , e uma fase comensurável abaixo de  $T_c$  (Blinic & Levanyuk, 1986). A estrutura de vários deles, na fase cristalina normal de alta temperatura, é ortorrômbica e isomorfa à fase  $\beta$  do composto  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , simetria  $Pnma$ , tendo quatro unidades por célula unitária ( $Z=4$ ). Os cátions A, o átomo B e dois dos átomos X ocupam posições especiais,  $c$  de Wyckoff, com multiplicidade 4, sobre os planos de simetria em  $y = 1/4$  e  $3/4$ ; os dois outros átomos X estão fora do plano de simetria e são equivalentes por essa operação (Arnold, Kurtz, Richter-Zinnius e Bethke 1981). Há outros casos de compostos que apresentam, ainda, uma fase de mais alta temperatura com simetria hexagonal, isomorfa à fase  $\alpha$  do composto  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , simetria  $P6_3/mma$ , a qual pode ser prevista pela Teoria de Grupo. A figura 2.2 mostra uma projeção da estrutura do  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ .

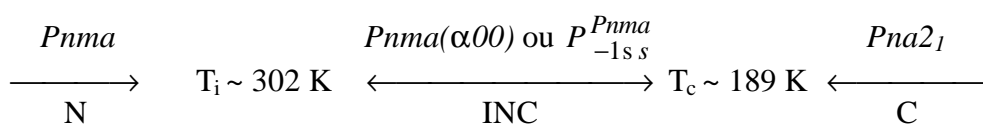


**Fig. 2.2** projeção no plano  $b \times c$  da estrutura do  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . Este arranjo é representativo da fase  $Pnma$  dos compostos da família  $\text{A}_2\text{BX}_4$  (fase  $\beta$  do composto  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

Quilichini & Pannetier (1983), usando difração de nêutrons em monocristais de  $Rb_2ZnCl_4$  constataram o seguinte:

- fase I → hexagonal ( $Z = 4$ ),  $P6_3/mma$ , prevista mas não apresentada pelo composto em estudo;
- fase II → ortorrômbica ( $Z = 4$ ), paraelétrica,  $Pnma$ , que deriva do grupo  $P6_3/mma$  da fase I, quando  $T > T_i = 302K$ ;
- fase III, → incomensurável com modulação  $\mathbf{q} = (\mathbf{a}^*/3)[1 - \delta(T)]$ , onde  $\delta(T)$  cai a zero monotonicamente com a temperatura no intervalo  $T_c = 189K < T < 302K$ ;
- fase IV → ferroelétrica,  $Pna2_1$  ( $Z=12$ ), com polarização espontânea ao longo do eixo  $\mathbf{b}$  da fase paraelétrica e célula unitária triplicada ao longo do eixo  $\mathbf{a}$ , pseudo-hexagonal, para  $T_0 = 74K < T < 189K$ ;
- fase V → ferroelétrica, com polarização espontânea na direção do eixo pseudo-hexagonal  $\mathbf{a}$ , crescente com o abaixamento da temperatura, enquanto decresce a polarização da direção  $\mathbf{b}$ ; provavelmente de simetria  $A1a1 \equiv C1c1$ , com  $Z=48$  para  $T < T_0$  (confirmado em Lu & Hardy, 1991, por cálculo de dinâmica molecular -MD).

Considerando-se apenas as fases normal (N), incomensurável (INC) e comensurável (C), as transições do  $Rb_2ZnCl_4$  podem ser representadas por:



Como esse composto apresenta modulação à temperatura ambiente, ele foi escolhido para se testarem as possibilidades do refinamento de estruturas moduladas com a técnica de pó e o método de Rietveld. Antes de se refinar a fase modulada, é interessante refinar a fase normal e, portanto, realizar uma medida de difração em uma temperatura acima de 302 K.

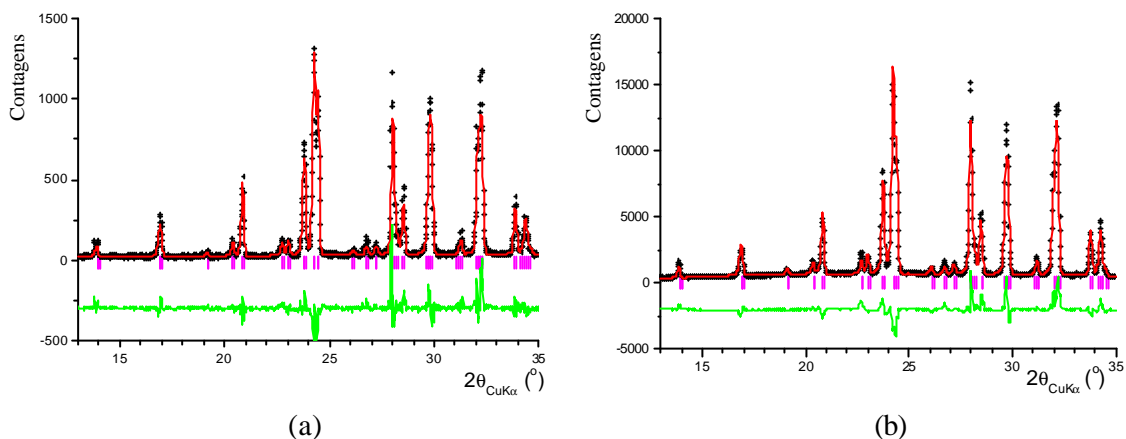
No sistema de baixa temperatura, antes de se iniciar o processo de resfriamento, a amostra foi aquecida a 313K para medida na fase normal. As demais medidas foram feitas em temperaturas abaixo da ambiente para obtenção de dados nas demais fases.

Todos os dados foram refinados com o programa DBWS, versão 9807. As fases incomensurável e comensurável foram consideradas como estrutura normal.

## II-2.1 - Resultados

O objetivo principal desta etapa foi de testar as condições experimentais. Nos primeiros testes, foi usada uma velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ . em  $2\theta$  (60 pontos / grau), o que levou a refinamentos com ajustes de baixa qualidade. Ao se utilizar uma velocidade de varredura oito vezes menor, com posterior agrupamento de 10 em 10 pontos (48 pontos / grau) houve uma aparente melhora dos ajustes. Isso pode ser

visto pelas diferenças entre os difratogramas observados e calculados pelo refinamento de dados das duas velocidades, mostrados na Figura 2.3. Em ambos os casos, os parâmetros de qualidade, dados na Tabela 21, indicam ainda um ajuste ruim. A diminuição dos valores dos parâmetros de qualidade de ajuste deve-se mais ao aumento no nível das contagens, cuja soma aparece no denominador da definição desses parâmetros, do que pela redução das diferenças no ajuste, das quais depende o numerador. Por outro lado, a elevação no valor do parâmetro  $\chi$  reflete o fato de terem aumentado, em valores absolutos, as diferenças entre as contagens observadas e calculadas, para um número menor de dados por grau em  $2\theta$ .



**Fig. 2.3** – Resultados do refinamento de dados de medida do composto  $Rb_2ZnCl_4$  com velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ , em (a), e  $(1/8)^\circ/\text{min}$ , em (b): difratogramas observados -cruzes, difratogramas calculados - linha contínua, posições das reflexões principais - barras verticais, e diferença entre os difratogramas observados e calculados - linha contínua inferior, deslocada.

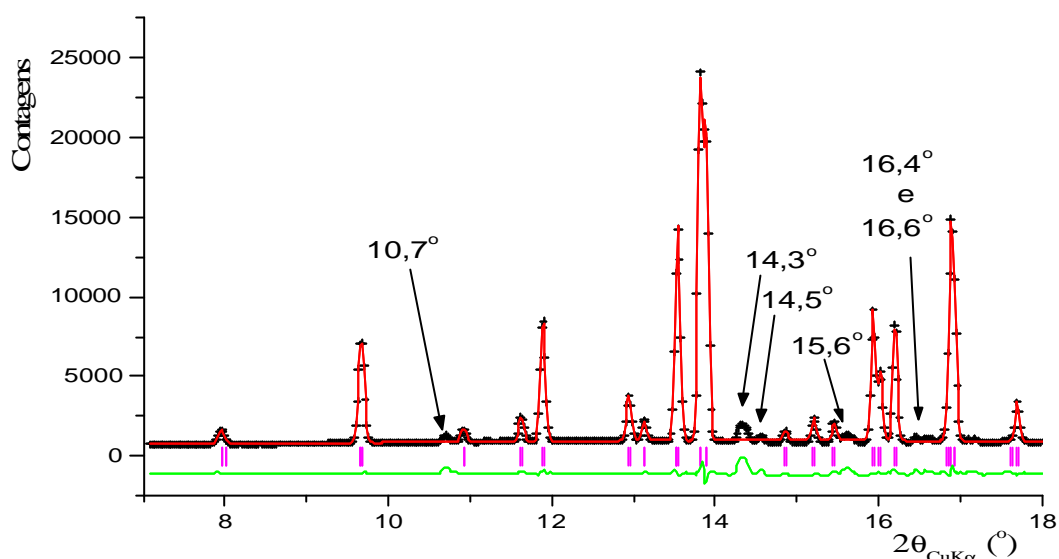
**Tab. 2.1** - Parâmetros de qualidade dos refinamentos de dados de medidas do composto  $Rb_2ZnCl_4$  em duas velocidades de varredura.

Parâmetro de qualidade	Varredura a $1^\circ/\text{min}$ .	Varredura a $(1/8)^\circ/\text{min}$ .
$R_p(\%)$	14,46	9,61
$R_{wp}(\%)$	18,77	11,97
$R_e(\%)$	10,26	2,74
$R_F(\%)$	9,07	6,81
$R_{Bragg}(\%)$	13,95	11,64
$\chi$	1,83	4,37

Os dados foram refinados supondo o composto em sua fase normal; sendo assim, a presença de reflexões satélites no difratograma obtido e não consideradas no modelo de estrutura, é uma provável razão para a baixa qualidade dos ajustes de dados nessa fase. Além do DBWS, também foram utilizados os programas FULLPROF e SIMREF para refinar os mesmos dados durante treinamento com esses programas. Os resultados desses refinamentos não apresentaram diferenças significativas para um mesmo conjunto de parâmetros refinados.



Para efeito de comparação, foram analisados os dados de uma medida com o mesmo composto, realizada no *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), Grenoble, usando  $\lambda = 0,87\text{\AA}$  e passos de  $0,0198^\circ$  ( $\sim 50$  dados/ $^\circ$  com “image plate”). O difratograma mostra alguns prováveis satélites não superpostos a reflexões principais. O refinamento desses dados, sem considerar os satélites, também apresentou resultado ruim ( $\chi \sim 3$ ), apesar da boa qualidade do ajuste das reflexões principais ( $R_{\text{Bragg}} \sim 4$ ). Na Figura 2.4 é mostrado o resultado do ajuste; a figura inclui a indicação das prováveis reflexões satélites.



**Fig. 2.4** - Refinamento de dados de medida do composto  $Rb_2ZnCl_4$  realizada no *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), Grenoble, usando  $\lambda = 0,87\text{\AA}$  e passos de  $0,0198^\circ$  ( $\sim 50$  pontos/grau com “image plate”). Estão apontadas as posições de prováveis satélites [observado: cruzes, calculado: linha contínua, reflexões principais: barras verticais, diferença: linha contínua inferior, deslocada].

Como a temperatura de transição de fase  $N \leftrightarrow INC$  se situa entre 298 e 302 K, uma nova amostra foi preparada no sistema de alta temperatura com objetivo de realizarem medidas na fase normal; foram feitas coletas em três temperaturas: ambiente, 323 K e 353 K.

Os refinamentos dos dados dessas medidas apresentaram resultados que indicam uma qualidade superior do ajuste em relação ao apresentado anteriormente para a mesma velocidade de varredura. Na Tabela 2.2 estão apresentados os valores obtidos para os parâmetros de qualidade dos ajustes, supondo que o composto se encontra na fase normal. Devido a obstáculos no caminho dos feixes incidente e difratado (janelas e fios da resistência do forno), o nível das contagens foi reduzido em cerca de 15% do obtido no sistema normal. Isso justifica a redução nos valores  $\chi$ , enquanto os valores de  $R_{\text{wp}}$  quase não foram alterados.

**Tab. 2.2** - Parâmetros de qualidade dos refinamentos de dados de medidas do composto  $Rb_2ZnCl_4$  em três temperaturas. Programa utilizado: DBWS.

Parâmetros de qualidade	Ambiente	323 K	353 K
$R_p$ (%)	9,98	9,82	10,47
$R_{wp}$ (%)	13,70	13,24	14,43
$R_e$ (%)	6,67	6,91	6,93
$R_F$ (%)	5,73	4,64	5,60
$R_{Bragg}$ (%)	7,79	7,31	8,11
$\chi$	2,05	1,92	2,08

Inicialmente, o refinamento dos dados obtidos em temperatura ambiente foi feito com o programa DBWS, o qual só permite tratamento de cristais com estrutura normal. A partir dos resultados obtidos nesse refinamento, o ajuste das intensidades foi feito com o programa SIMPRO que, por sua vez, considera a modulação na estrutura. Esse programa executa um ajuste de perfil e intensidade para cada reflexão cuja posição em  $2\theta$  é calculada com informações dos parâmetros e do tipo de rede cristalina. Para uma estrutura modulada é possível refinar, como os parâmetros de rede normais, as componentes do vetor de modulação. Admitindo-se uma modulação com  $\mathbf{q} \approx 0,3 \mathbf{a}^*$  e satélites até primeira ordem, é gerada uma lista de reflexões, com respectivos índices de Miller, multiplicidade e posições em  $2\theta$ , as quais devem ser selecionadas durante o processo de refinamento. Do cálculo do fator de estrutura, obtido no refinamento como fase normal, foram selecionadas as reflexões principais. Na seleção das reflexões satélites consideram-se as posições das reflexões suspeitas apresentadas pelos dados do ESRF e a maior multiplicidade. Todas as reflexões identificadas apresentam multiplicidade 8. Na Tabela 2.3 são dadas as informações de cada reflexão, onde o ângulo  $2\theta$  foi recalculado para a radiação  $Cu-K_{\alpha 1}$ , geradas no refinamento. Cada reflexão satélite está simbolizada pela letra  $s$  e um número de ordem. Uma das reflexões selecionadas foi excluída por apresentar intensidade negativa no refinamento.

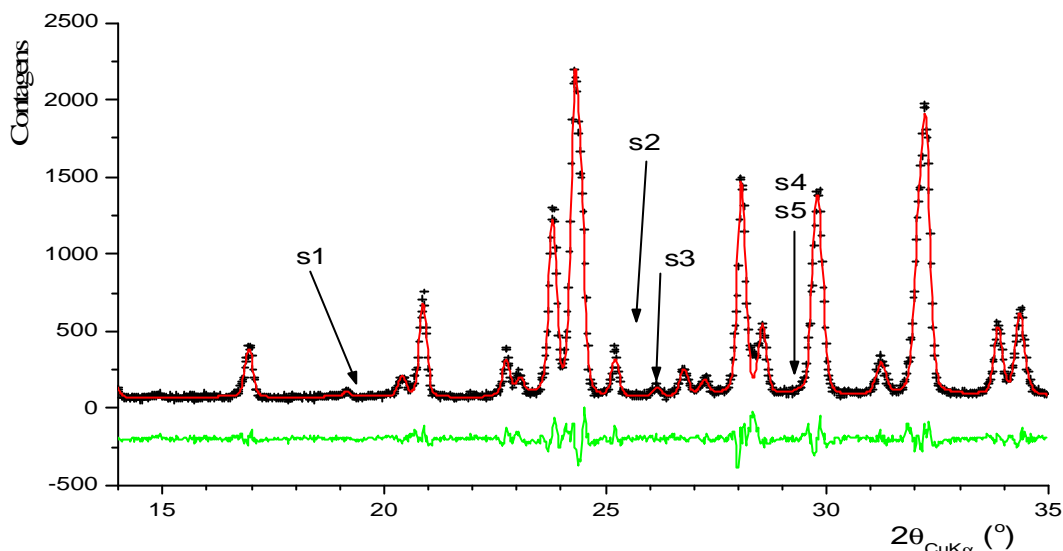
**Tab. 2.3** - Prováveis reflexões satélites observadas em dados do ESRF e refinadas para medidas no aparelho Rigaku, em temperatura ambiente, para o  $Rb_2ZnCl_4$ .

No.	h k l m	Mult.	$2\theta(^{\circ})$	Fator L-p	Intensidade	Incerteza
s1	1 1 1 1	8	18,7766	9,0842	0,02	0,01
s2	-1 1 3 1	8	25,2004	4,9493	1,05	0,05
s3	0 2 1 1	8	25,5986	4,7903	0,06	0,03
s4	-1 2 2 1	8	29,0289	3,6810	0,01	0,04
s5	-2 1 3 1	8	29,3413	3,5990	0,09	0,05

Na Figura 2.5 é mostrado o resultado do ajuste das intensidades incluindo as reflexões satélites. Os parâmetros de qualidade do ajuste são dados na Tabela 2.4. A reflexão satélite  $s_2$  apresenta intensidade comparável à de reflexões principais. Ainda não é conhecido o motivo pelo qual essa reflexão não foi observada nas medidas realizadas no difratômetro RIGAKU da UFMG.

**Tab. 2.4** - Parâmetros de qualidade do ajuste de intensidades, incluindo satélites; foi utilizado o programa SIMPRO (composto  $Rb_2ZnCl_4$ ).

$R_p(\%)$	8,25
$R_{wp}(\%)$	11,05
$R_e(\%)$	6,42
$R_{Bragg}(\%)$	2,10
$\chi$	1,72

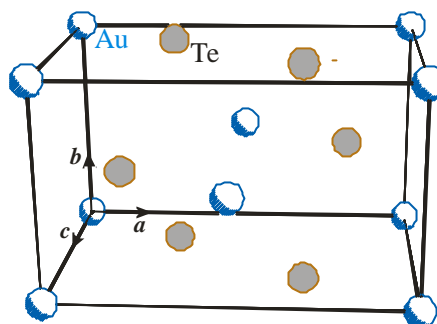


**Fig. 2.5** - Ajuste das intensidades medidas para o  $Rb_2ZnCl_4$  incluindo reflexões satélites prováveis indicadas; foi utilizado o programa SIMPRO [observado: cruces, calculado: linha contínua, diferença: linha contínua inferior, deslocada].

### II-3 - Medidas com o composto $AuTe_2$

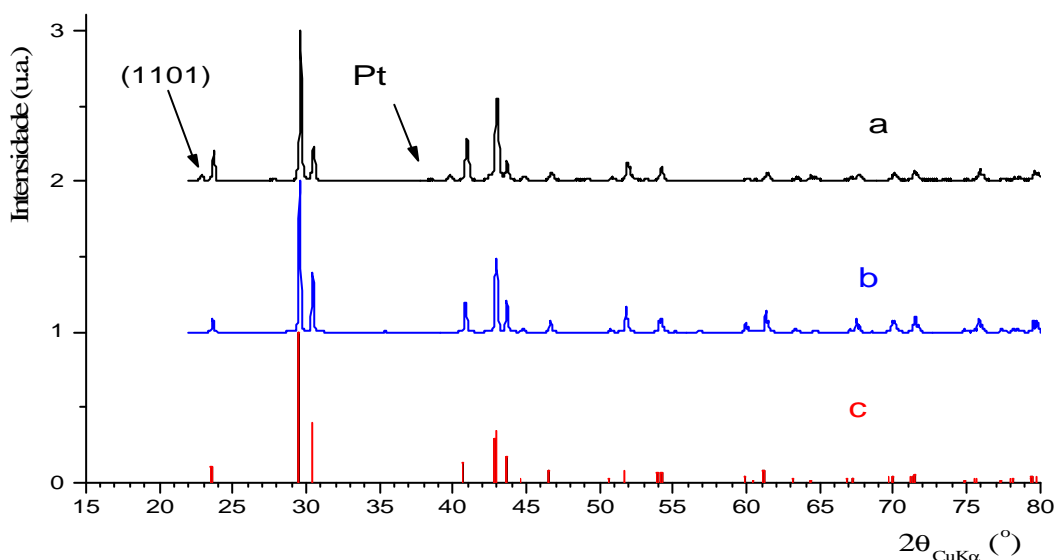
O minério de ouro denominado calaverita pertence ao sistema pseudo-binário, representado pela fórmula  $Au_{(1-x)}Ag_xTe_2$ , onde é possível a substituição do ouro pela prata até  $x = 1/2$ . São conhecidas quatro fases cristalograficamente diferentes, dependendo dos valores de  $x$ , de mesma estrutura básica monoclinica. A calaverita tem  $x < 0,15$  e apresenta modulação incomensurável, com vetor de onda  $\mathbf{q} = q_a \mathbf{a}^* + q_c \mathbf{c}^*$ . As condições de ausências sistemáticas observadas para reflexões de índices  $\{hklm\}$  são  $m = 2n$ , para  $k = 0$  e  $h + k = 2n$  nos demais casos, sendo  $n$  inteiro. Isto permite determinar que o grupo de super-espaco é  $P_{-1}^{C2/m}$ . Outros minerais com  $0,20 < x < 0,50$  apresentam três diferentes modulações. Essas fases são consideradas deformações da estrutura monoclinica, do tipo apresentado pelo  $CdI_2$ , com grupo espacial  $C2/m$  e  $Z = 2$ . A estrutura do composto puro  $AuTe_2$  tem os átomos de ouro nas posições especiais  $2a$  de Wyckoff, origem sobre o eixo  $2/m$ , enquanto os átomos de telúrio ocupam as posições  $4i$ , em  $x = 0,6894$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0,2888$  (Schutte & Boer, 1988). A Figura 2.6 ilustra o arranjo atômico do  $AuTe_2$ . Os parâmetros de rede à temperatura ambiente são  $a = 7,1947 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,4146 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0703 \text{ \AA}$  e  $\beta = 90,038^\circ$  com  $q_a = -0,4076$  e  $q_c = 0,4479$ .

**Fig. 2.6** – Visão em perspectiva de uma célula unitária na estrutura de base da calaverita pura ( $AuTe_2$ ).



Balzuweit (1993) mediu as componentes do vetor de modulação em função da temperatura para calaverita pura ( $x=0$ ), usando amostras monocristalinas. A proposta desta etapa do trabalho é aplicar a técnica de policristal e o refinamento pelo método de Rietveld para, também, determinar as componentes do vetor de modulação nas mesmas temperaturas.

Uma amostra foi montada no sistema de alta, sob vácuo, e medida desde a temperatura ambiente até 523K. Na Figura 2.7 mostra-se o difratograma, obtido à temperatura ambiente. Estão apresentados também, o perfil calculado a partir dos dados do registro PDF 43-1472 – onde se considera a estrutura sem modulação – e as intensidades dadas pelo registro.



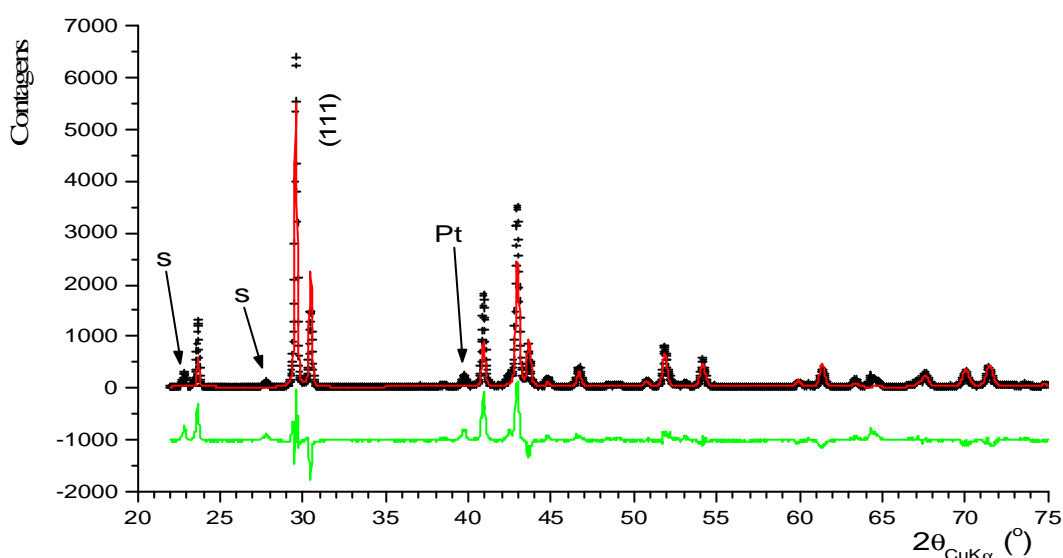
**Fig. 2.7** - a) Difratograma, obtido à temperatura ambiente, de uma amostra de  $AuTe_2$ , preparada em porta amostra de platina, cuja reflexão mais intensa é indicada; b) o perfil calculado para estrutura normal; c) reflexões mais intensas do composto, dadas no registro PDF 43-1472. Em a) está indicada uma provável reflexão satélite (1101).

Todas as medidas com esse composto foram obtidas com velocidade de varredura de  $(1/8)^\circ/\text{min}$ , nas temperaturas ambiente, 373 K, 423 K, 473 K e 523 K.

### II-3.1 - Resultados

Os dados coletados nas várias medidas foram tratados com o programa SIMPRO. Após identificação das reflexões principais e seleção de prováveis satélites procedeu-se o refinamento dos parâmetros de rede, incluindo as componentes do vetor de modulação. O ajuste de intensidades considerou satélites até primeira ordem, com as condições de reflexão dadas anteriormente.

Para identificação das reflexões principais, foram refinados os dados coletados à temperatura ambiente, com informações estruturais da fase normal. O resultado desse refinamento é mostrado na Figura 2.8, com os parâmetros de qualidade dados na Tabela 2.5. A presença de reflexões satélites, não consideradas no refinamento, é uma razão para a baixa qualidade dos ajustes de dados.



**Fig. 2.8** - Refinamento de dados de medida do composto  $AuTe_2$ , à temperatura ambiente, com modelo de estrutura normal. Estão apontados os índices de Miller da linha mais intensa, as posições de prováveis satélites, s, e da linha mais intensa do porta amostra de platina. Foi utilizado o programa SIMREF [observado: cruces, calculado: linha contínua, diferença: linha contínua inferior, deslocada].

**Tab. 2.5** - Parâmetros de qualidade do ajuste de dados como estrutura normal.

$R_p(\%)$	28,74
$R_{wp}(\%)$	35,06
$R_e(\%)$	8,55
$R_{Bragg}(\%)$	28,47
$\chi$	4,10

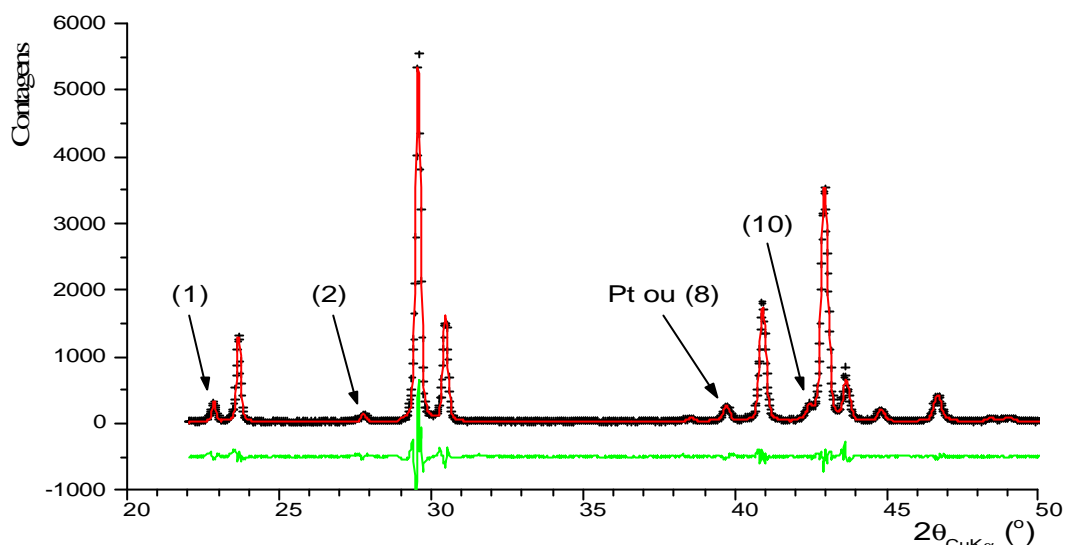
A partir dos valores de parâmetros obtidos nesse refinamento, foram refinadas as componentes de modulação, admitindo-se um vetor  $\mathbf{q} \approx -0,41 \mathbf{a}^* + 0,45 \mathbf{c}^*$ . Da lista de reflexões geradas, foram identificados os índices de Miller dos prováveis satélites, tendo sido selecionadas 28 reflexões, todas com multiplicidade igual a 4. Na Tabela 2.6 são dadas as informações de cada reflexão, como geradas no refinamento dos dados obtidos à temperatura ambiente. Durante os refinamentos dos dados das temperaturas mais altas houve necessidade de exclusão de satélites que perderam intensidade.

**Tab. 2.6** - Prováveis reflexões satélites do composto  $AuTe_2$ ; as intensidades foram ajustadas no refinamento dos dados obtidos à temperatura ambiente.

No.	h k l m	Mult.	$2\theta$ (°)	Fator Lp	Intensidade	Incerteza
1	1 1 0 1	4	22,8386	6,0709	1,64	0,06
2	-1 1 0 1	4	27,7539	4,0454	1,04	0,06
3	-1 1 -1 1	4	28,3891	3,8577	0,09	0,04
4	1 1 -2 1	4	35,0159	2,4726	0,17	0,07
5	-1 1 1 1	4	37,0679	2,1882	0,19	0,08
6	-1 1 -2 1	4	38,531	2,0131	1,1	0,1
7	3 1 0 1	4	39,2328	1,9361	0,2	0,1
8	3 1 -1 1	4	39,6962	1,8876	6,3	0,2
9	0 2 0 1	4	41,9986	1,6703	0,68	0,14
10	0 2 -1 1	4	42,4418	1,6326	5,85	0,30
11	3 1 1 1	4	46,5696	1,3335	4,33	0,74
12	2 2 -1 1	4	46,936	1,3108	1,01	0,25
13	-3 1 -1 1	4	48,7467	1,2067	0,93	0,23
14	0 2 1 1	4	48,9962	1,1933	2,38	0,25
15	-2 2 0 1	4	52,0711	1,0448	6,24	0,59
16	-2 2 -1 1	4	52,4505	1,0284	2,24	0,30
17	2 2 1 1	4	53,0668	1,0026	4,33	0,31
18	-1 1 -3 1	4	53,6616	0,9786	0,42	0,26
19	-2 2 1 1	4	58,152	0,8228	0,85	0,26
20	0 2 -3 1	4	63,204	0,6904	4,39	0,78
21	1 3 0 1	4	64,3164	0,6661	18,07	0,84
22	-1 3 0 1	4	66,6245	0,6204	3,77	0,48
23	-3 1 -3 1	4	68,1531	0,5933	0,69	0,44
24	5 1 1 1	4	69,0992	0,5777	0,99	0,45
25	4 2 -2 1	4	69,7187	0,5679	2,42	0,86
26	1 3 -2 1	4	70,6831	0,5534	1,19	0,54
27	-1 3 1 1	4	71,9576	0,5354	3,35	0,64
28	-1 3 -2 1	4	72,8982	0,523	2,71	0,62

Na Figura 2.9 é mostrado o resultado do refinamento de dados das medidas à temperatura ambiente incluindo as reflexões satélites. Dados obtidos em  $T = 373 \text{ K}$ ,

423 K, 473 K e 523 K foram refinados tomando-se como valor inicial dos parâmetros aqueles refinados para a temperatura ambiente. Os parâmetros de qualidade do ajuste são dados na Tabela 2.7.



**Fig. 2.9** - Ajuste de dados de medida do composto  $AuTe_2$  à temperatura ambiente, incluindo prováveis reflexões satélites, algumas delas indicadas pelo número de ordem da Tabela 2.6. Há um satélite sobreposto à reflexão mais intensa da platina (porta amostra). Foi utilizado o programa SIMPRO [observado: cruzes, calculado: linha contínua, diferença: linha contínua inferior, deslocada].

**Tab. 2.7** - Parâmetros de qualidade dos ajuste de dados de medidas do composto  $AuTe_2$  em função da temperatura. Foi utilizado o programa SIMPRO.

Parâmetros de qualidade	Temp. ambiente	373K	423K	473K	523K
$R_p(\%)$	10,68	10,72	13,86	11,79	10,63
$R_{wp}(\%)$	14,68	14,63	18,22	15,62	14,37
$R_e(\%)$	8,46	8,98	9,00	9,29	9,64
$R_{Bragg}(\%)$	3,26	3,38	4,25	3,35	3,53
$\chi$	1,74	1,63	2,02	1,68	1,49

Na Figura 2.10 são mostrados os resultados dos valores dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $\beta$  em função da temperatura. A evolução dos valores das componentes do vetor de modulação em função da temperatura é mostrada na Figura 2.11. O comportamento dos valores das componentes do vetor de modulação é idêntico ao obtido por Balzuweit (1993) nessa mesma faixa de temperaturas.

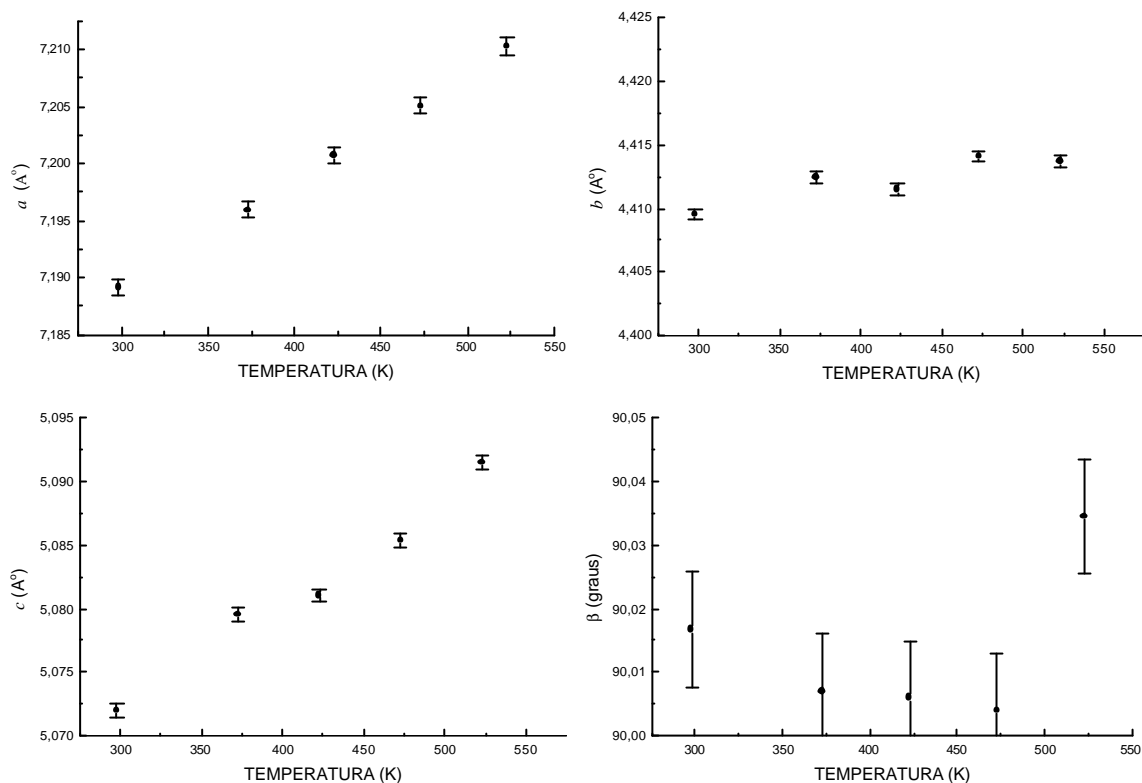


Fig. 2.10 - Parâmetros de rede –  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $\beta$  – do  $AuTe_2$  em função da temperatura.

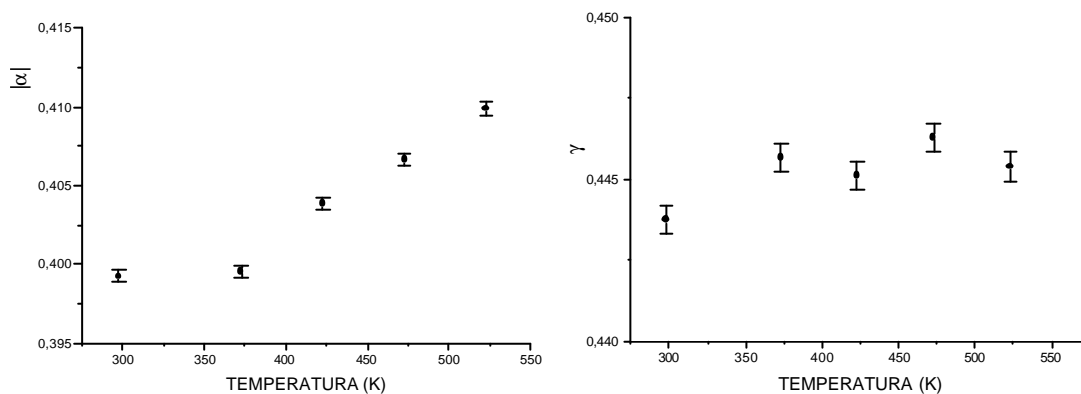


Fig. 2.11 - Comportamento das componentes do vetor de modulação do  $AuTe_2$  em função da temperatura:  $\mathbf{q} = -|\alpha| \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$ .

#### II-4 - Medidas com o composto $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$

Compostos representados pela fórmula geral  $A_2B_2(SO_4)_3$ , com  $A = K, NH_4, Rb, Tl, Cs$  e  $B = Mg, Ni, Zn, Co, Fe, Mn, Ca, Cd$ , são designados como “langbeinitas” por serem isomórficos ao mineral  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  que dá nome ao grupo. Esses compostos apresentam estrutura cúbica na fase de alta temperatura, com grupo de simetria espacial  $P2_13$ , tendo quatro unidades por célula unitária ( $Z=4$ ).



Uma teoria fenomenológica desenvolvida por V. Dvorák (1972), com base na teoria de grupos, prevê transformações para uma fase monoclinica,  $P2_1$  (condensação do ponto M no modo fônon), designada ferroelétrica imprópria, com duplicação do volume da célula, ou uma fase ortorrômbica,  $P2_12_12_1$ , (instabilidade do ponto  $\Gamma$ ) potencialmente ferroelástica, sem duplicação da célula. Fases triclinica,  $P1$ , e romboédrica,  $R3$ , também são possíveis.

Os compostos conhecidos e já sintetizados, foram classificados em três tipos conforme a seqüência das fases apresentadas. Representando as transições com a diminuição da temperatura da esquerda para a direita, a classificação é a seguinte:

Tipo I: Cúbica  $\rightarrow$  Monoclinica  $\rightarrow$  Triclinica  $\rightarrow$  Ortorrômbica.

Exemplos:  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ ,  $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$ ,  $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ .

Tipo II: Cúbica  $\rightarrow$  Ortorrômbica.

Exemplos:  $K_2Mn_2(SO_4)_3$ ,  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$ ,  $K_2Co_2(SO_4)_3$ .

Tipo III: Cúbica (sem transição)

Exemplos:  $K_2Ni_2(SO_4)_3$ .

O composto  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  apresenta as transições nas temperaturas indicadas no esquema abaixo (Yamada & Kawano, 1977):

Cúbica	Monoclinica	Triclinica	Ortorrômbica
—————→	←—————	←—————	←—————
$T_1 = 129$ K	$T_2 = 103$ K	$T_3 \sim 68$ K	

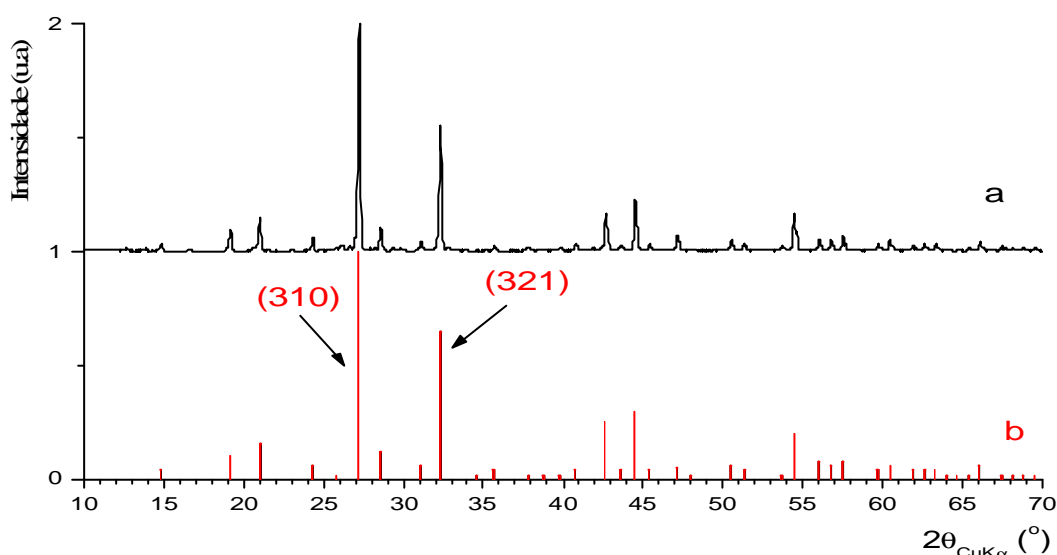
De acordo com Yamada & Kawano, as transições para as fases monoclinica e triclinica, caracterizadas por variações bruscas nos parâmetros de rede, foram verificadas por difração em monocristal. No mesmo trabalho, foi constatado o surgimento de uma superestrutura, associado à transição da fase cúbica para a monoclinica. Uma das formas corresponde à duplicação da célula unitária, confirmando a previsão teórica. Na transição da fase cúbica para a monoclinica ocorre uma variação súbita na célula, surgindo o ângulo monoclinico,  $\beta \sim 90,03^\circ$ , e reduzindo o parâmetro  $b$ , enquanto  $a$  e  $c$  quase não se modificam. Já na transição da fase monoclinica para a triclinica foi observada uma redução no ângulo  $\beta$ , de  $90,06^\circ$  para  $90,04^\circ$  e o ângulo  $\alpha$  passa a ser  $90,02^\circ$ . Verificou-se também o surgimento de superestrutura na transição da fase cúbica para a monoclinica, com dois tipos de modulação: uma de período igual ao dobro da dimensão da célula original, prevista pela teoria, e outra com período igual ao triplo da mesma dimensão. A intensidade das reflexões satélites  $(6, 1+\frac{1}{2}, 0)$  e  $(11, -1-\frac{1}{3}, 0)$  foi medida em função da temperatura. A primeira apresenta uma diminuição na intensidade, à medida que a temperatura se aproxima da transição para a fase triclinica, enquanto a segunda aumenta continuamente.

A proposição de se estudar esse composto através de difração com amostra policristalina, tem por objetivo, conhecer, nas fases descritas, o comportamento dos parâmetros de rede aplicando-se o método de Rietveld para refinamento dos seus valores.

Medidas, no sistema de baixa, foram realizadas desde a fase cúbica, na temperatura ambiente, até a fase triclinica, em cerca de 93K. Foram feitas varreduras entre  $10^\circ$  e  $70^\circ$ , em  $2\theta$ , com velocidade de  $(1/8)^\circ/\text{min}$  nas temperaturas ambiente, 223 K, 173 K, 123 K, e 93 K. Também foram feitas varreduras em intervalos de  $2^\circ$  em  $2\theta$ , à velocidade de  $(1/32)^\circ/\text{min}$  em torno das posições,  $54,7^\circ$ ,  $74,7^\circ$  e  $110,7^\circ$ , correspondendo, respectivamente, às reflexões satélites  $(6, 1+1/2, 0)$ ,  $(8, 2-1/3, 0)$  e  $(11, -1-1/3, 0)$ , com o objetivo de detectá-las na medida com amostra policristalina.

Nos refinamentos pelo método de Rietveld, recorreu-se às posições atômicas de outra langbeinita –  $K_2Zn_2(SO_4)_3$  – dadas em Moriyoshi & Itoh (1996) para a fase cúbica, uma vez que não foram encontradas essas informações para o composto em estudo. Os átomos de Rb e Cd ocupam as posições especiais  $a$  de Wyckoff, com multiplicidade 4, sobre o eixo 3, enquanto os átomos de S e O ocupam as posições gerais  $b$ , com multiplicidade 12.

Na Figura 2.12 tem-se o difratograma do composto  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ , obtido à temperatura ambiente e as intensidades dadas pelo registro PDF 21-1022.



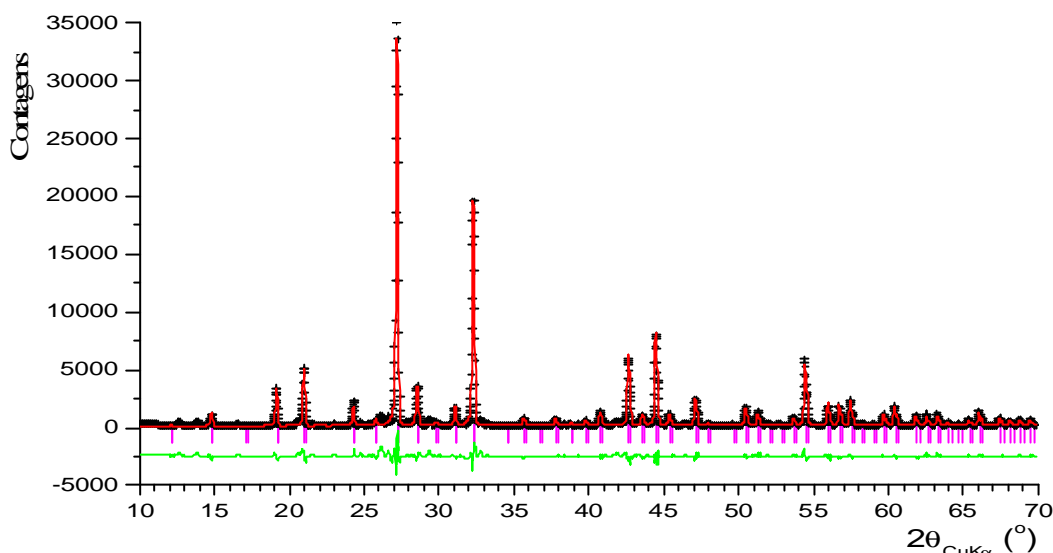
**Fig. 2.12** - a) Difratograma obtido de uma amostra do  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ , à temperatura ambiente; e b) reflexões mais intensas, dadas no registro PDF 21-1022.

#### II-4.1 - Resultados

O interesse no estudo desse composto se relaciona ao comportamento dos parâmetros de rede em baixas temperaturas a partir da temperatura ambiente. Os dados obtidos nas medidas relacionadas anteriormente foram tratados com o programa DBWS.

Os dados coletados em  $T = 93$  K, temperatura em que já se estaria na fase triclinica, não foram analisados, por não serem confiáveis, devido à alta instabilidade da temperatura do sistema.

O refinamento na fase cúbica, à temperatura ambiente, apresentou resultados compatíveis com os da literatura. O resultado do ajuste é mostrado na Figura 2.13 e na Tabela 2.8. As posições atômicas refinadas estão apresentadas na Tabela 2.9 e a Figura 2.14 mostra uma projeção da estrutura do  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ . As demais medidas correspondentes a esta fase também foram analisadas obtendo-se ajustes de mesma qualidade.



**Fig. 2.13** – Resultado do refinamento com dados da medida do  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  na fase cúbica, à temperatura ambiente, com o programa DBWS [observado: pontos, calculados: linha contínua, reflexões principais: barras verticais, diferença: linha contínua inferior, deslocada].

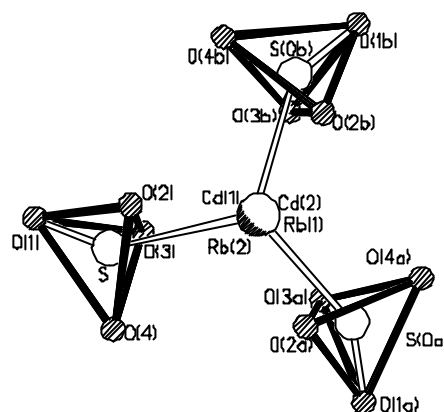
**Tab. 2.8** - Parâmetros de qualidade do ajuste de intensidades do composto  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  à temperatura ambiente (fase cúbica), com o programa DBWS.

$R_p(\%)$	11,58
$R_{wp}(\%)$	17,49
$R_e(\%)$	3,90
$R_F(\%)$	6,08
$R_{Bragg}(\%)$	7,50
$\chi$	4,49

**Tab. 2.9** – Coordenadas atômicas do  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  na fase cúbica, refinadas com dados de temperatura ambiente, utilizando-se o programa DBWS.

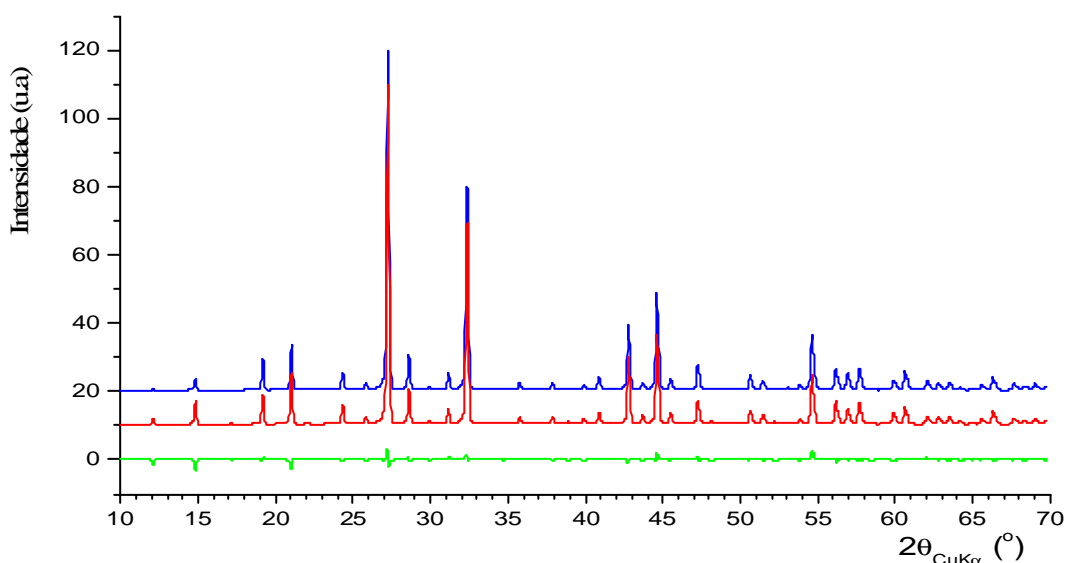
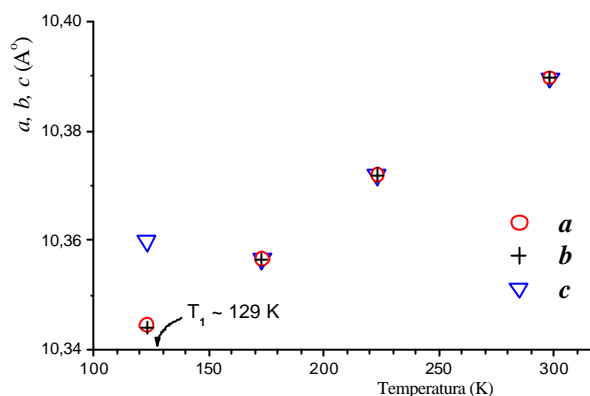
Átomo	$x$	$y$	$z$
Rb(1)	0,81950	0,81950	0,81950
Rb(2)	0,04665	0,04665	0,04665
Cd(1)	0,33087	0,33087	0,33087
Cd(2)	0,58910	0,58910	0,58910
S	0,27402	0,63482	0,51919
O(1)	0,19183	0,71151	0,45287
O(2)	0,40636	0,65859	0,52294
O(3)	0,26185	0,50873	0,43061
O(4)	0,23944	0,57018	0,65548

**Fig. 2.14** – Projeção da estrutura do  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$  na fase cúbica, segundo um dos eixos 3; os átomos de Rb e de Cd estão superpostos nesta projeção.



Considerando que o valor do ângulo monoclinico desvia-se muito pouco de  $90^\circ$  ( $\beta \sim 90,04^\circ$ ), foram feitos refinamentos com dados coletados nas quatro temperaturas (ambiente, 223 K, 173 K e 123 K) usando-se o modelo monoclinico. Os valores dos parâmetros de rede em cada temperatura estão apresentados na Figura 2.15. Fica evidente que a diferença estrutural entre os dois modelos, apesar de ser pouco significativa, é perceptível segundo os experimentos realizados. Para efeito de comparação, estão mostrados na Figura 2.16 os perfis ajustados com os dois modelos e a diferença entre eles.

**Fig. 2.15** - Parâmetros de rede nas diferentes temperaturas de coleta, refinados com modelo monoclinico. Os resultados foram obtidos usando-se o programa DBWS.



**Fig. 2.16** – Comparação entre os difratogramas dos refinamentos com modelo cúbico – linha superior, e monoclinico – linha do meio, e a diferença – linha inferior – do  $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ .

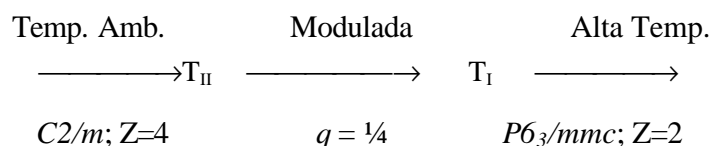
## Capítulo III

### Procedimentos experimentais no estudo dos compostos mistos $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$

#### III-1 – Introdução

Os compostos  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  são isomorfos com simetria monoclinica  $C2/m$  ( $Z=4$ ) à temperatura ambiente [Gatehouse, B.M. & Leverett, P., 1969 and Koster, A. S., Kools, F. X. N. M. and Rieck, G. D., 1969] e simetria hexagonal  $P6_3/mmc$  ( $Z=2$ ) em alta temperatura [van den Akker, Koster and Rieck, 1970]. Uma fase intermediária modulada ortorrômbica também é observada para ambos os compostos, com o vetor de modulação  $q$  no plano basal da simetria hexagonal de alta temperatura. A fase modulada é incomensurável com  $0,29 < q < 0,30$  entre 593 K e 733 K para  $K_2MoO_4$  e comensurável com  $q = 1/4$  de 643 K até 733 K para  $K_2WO_4$ , ambas apresentando simetria ortorrômbica [Tuinstra and van den Berg, 1983]. Assume-se que a modulação seja uma troca periódica na orientação do ânion tetraédrico  $\{XO_4\}^{2-}$  [van den Berg, Tuinstra and Warczewski, 1973]. A estrutura média para a fase modulada do  $K_2MoO_4$  foi refinada no grupo espacial  $Ccmm$  [van den Berg, Overeijnder and Truinstra, 1983].

O diagrama abaixo representa a seqüência de transições de fase no processo de aquecimento de acordo com a literatura;  $T_{II}$  e  $T_I$  são as temperaturas de transição:



No processo de resfriamento, depois do primeiro aquecimento, uma histerese na temperatura de transição para a fase monoclinica é descrita por Warczewski [1979]. Num trabalho recente com cristais de  $Rb_2WO_4$ , um comportamento similar foi observado e evidenciado que a fase monoclinica é na verdade uma forma hidratada do composto e a simetria da estrutura anidra é  $Pcmm$  [Jório, Saint-Grégoire and Pimenta, 2000]. Isso sugere que o mesmo fenômeno pode ocorrer com  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  devido ao fato que os três compostos apresentam o mesmo caráter de alta higroscopia.

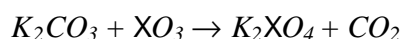
Outro aspecto interessante é a diferença no caráter de modulação das estruturas do  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$ . Uma vez que o primeiro é incomensurável e o último é comensurável, a substituição atômica do Mo pelo W pode induzir um comportamento

competitivo entre os dois tipos de modulação, a qual será, provavelmente, uma função da composição.

Com o propósito de estudar a influência dos átomos de Mo e W na estrutura cristalina, compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , com  $0 \leq x \leq 1$ , foram sintetizados. As modificações estruturais como função da composição de Mo foi estudada usando difração de raios X em policristal; a análise pelo método de Rietveld foi empregada no refinamento estrutural. O efeito do caráter higroscópico desses compostos foi também um assunto de investigação e varreduras de calorimetria diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC) são apresentadas para sete composições diferentes.

### III-2 – Procedimento para síntese dos compostos

A síntese desses compostos é realizada por reação sólida de dois óxidos conforme a equação



com X = Mo ou W. Os reagentes são previamente secos e moídos.

Depois de misturados, os reagentes foram levados a um forno em cadinho de porcelana para início do processo de síntese. O processo térmico seguiu a programação abaixo:

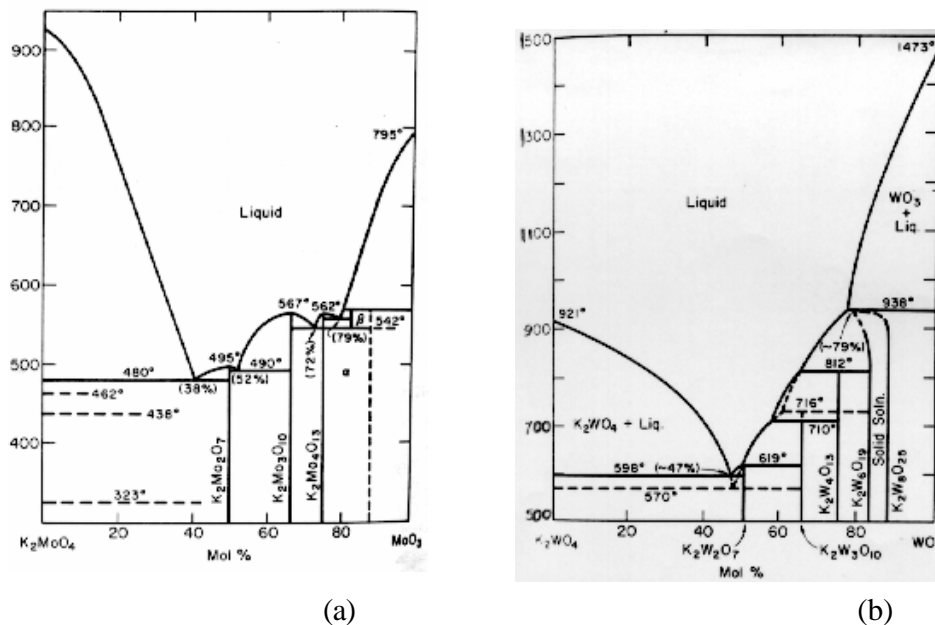
Etapa 1 – 300 K a 900 K a 20 K/h;

Etapa 2 – 900 K por 24 horas;

Etapa 3 – 900 K a 600 K a 20 K/h.

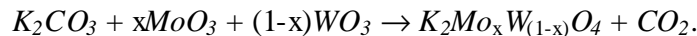
Depois disso, os compostos sintetizados foram retirados do forno a 600 K e guardados em dessecador com sílica gel, para evitar absorção de umidade.

Variações na estequiometria levam a fases distintas como mostrado nos diagramas de fase da Figura 3.1. Essas variações podem ocorrer por erro no cálculo das massas envolvidas, devido ao desconhecimento do grau de umidade e de hidratação do reagente  $K_2CO_3$ ; um tratamento prévio de secagem diminui a possibilidade desse erro. Destaca-se que o excesso do óxido  $MoO_3$  ou  $WO_3$ , possibilita a formação das fases  $K_2Mo_2O_7$  ou  $K_2W_2O_7$ , cujas temperaturas de fusão são inferiores às dos compostos puros.

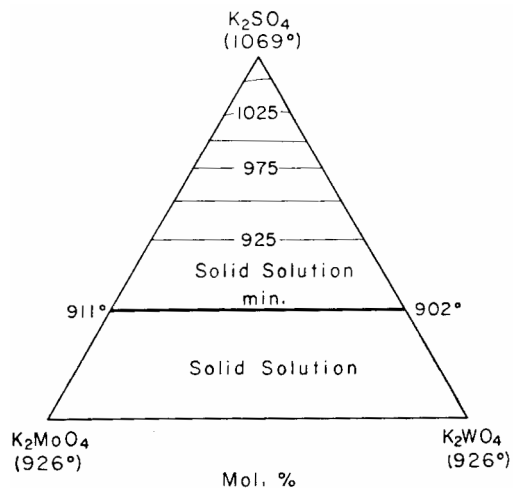


**Fig.3.1** Diagramas de fase do  $K_2MoO_4$  em (a) e do  $K_2WO_4$  em (b) (Levin and McMurdie - 1969 and 1975)

A síntese dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  segue os mesmos procedimentos acima, respeitando-se a estequiometria da reação



Na Figura 3.2 é mostrado o diagrama de miscibilidade dos compostos puros, os quais formam soluções sólidas em qualquer proporção, o que elimina a possibilidade de se ter uma mistura de duas fases correspondentes aos compostos puros.



**Fig.3.2** -Diagrama de fase para solução sólida ternária dos compostos  $K_2MoO_4$ ,  $K_2WO_4$  e  $K_2SO_4$  destacando a miscibilidade desses compostos (Levin and McMurdie 1969 and 1975)

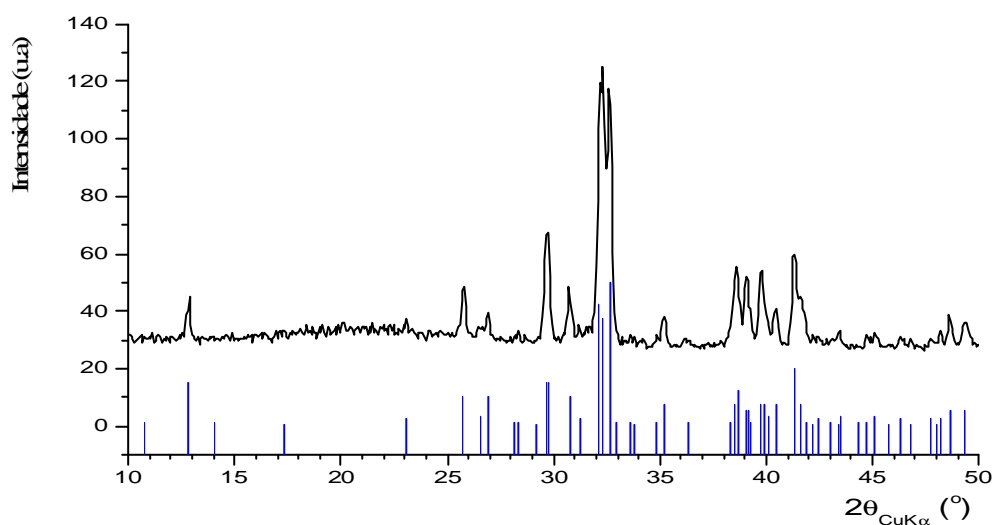
### III-3 – Avaliação dos reagentes

Os reagentes disponíveis com menores limites de impurezas foram submetidos a análises qualitativas para verificação de possíveis contaminações.

#### III-3.1 – $K_2CO_3$

No caso de  $K_2CO_3$ , foram testadas duas marcas: Merck (Art.4928, min. 99%) e Herzog ( $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ ) sendo que ambos apresentavam-se úmidos. Pela análise por fluorescência de raios X, identificaram-se apenas traços de Ca, confirmando a pureza estabelecida pelo fabricante.

Medidas de difração de raios X com amostras de ambas as marcas, secas a  $120^\circ C$  sob vácuo, apresentaram concordância com as intensidades dadas para o composto hidratado  $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  (conforme padrão PDF 11-655), como pode ser evidenciado nos resultados mostrados na Figura 3.3. As amostras foram preparadas por compactação sobre lâmina de vidro com graxa de silicone. As medições duravam cerca de 30 minutos. Um teste com preparação em câmara seca sob fluxo de nitrogênio e proteção com verniz de poliuretano diluído apresentou o mesmo resultado.



**Fig. 3.3** – Difratograma obtido para uma amostra de  $K_2CO_3$  comparado aos dados obtidos do padrão PDF 11-655 de  $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Tentou-se a desidratação do composto a 500 K e 600 K mas os difratogramas obtidos não apresentaram mudanças significativas. Uma hipótese para esse fato é que a amostra sofreu re-hidratação entre a retirada da estufa de secagem e a medição ou que a estas temperaturas a água não é liberada.

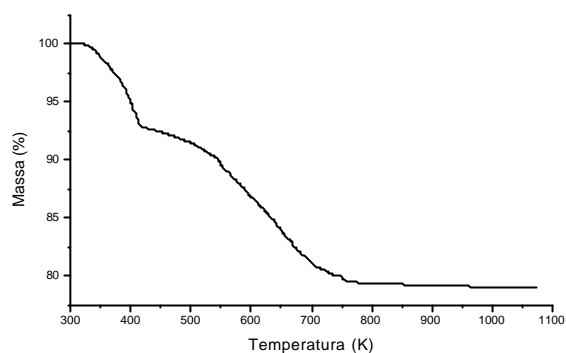


Persistindo a dúvida quanto à hidratação do reagente na determinação das massas para a estequiometria correta na reação, buscaram-se outras análises que pudessem esclarecer o comportamento do  $K_2CO_3$  durante aquecimento.

Uma amostra do reagente foi aquecida, medindo-se sua massa em várias temperaturas. Cerca de 20% da massa inicial desapareceu depois de atingida a temperatura de 460 K. Após quatro dias incrementando-se a temperatura e medindo-se a massa a cada 10 K, a variação total observada à 900 K foi inferior a 3% da massa medida a 460 K. Portanto parece que toda a água presente, livre ou ligada, foi liberada antes de se atingir essa temperatura. A perda de massa posterior deve-se, provavelmente, à liberação parcial de  $CO_2$ , uma vez que sua liberação total provocaria uma perda de massa superior a 30%. Uma hipótese é que a liberação de  $CO_2$  se dá onde há contato com a sílica das paredes do cadinho, formando  $K_2SiO_3$  que é amorfo e incolor. Isso foi constatado pela evidência de ataque químico ao cadinho e formação de composto de cor esverdeada aderido às paredes. Após exposição ao ambiente e absorção de umidade, esse composto tornou-se uma pasta incolor. Esse material foi posto em uma lâmina de vidro, levada à estufa para secagem a 400 K e posterior medida de difração de raios X. Após essa secagem, a amostra continuou incolor. Portanto, o tom esverdeado pode ser devido ao espalhamento de luz pelas partículas formadas. Foi feita difração de raios X com esse material e o difratograma obtido apresentou aspecto de material amorfo com linhas do  $K_2CO_3$  sobrepostas.

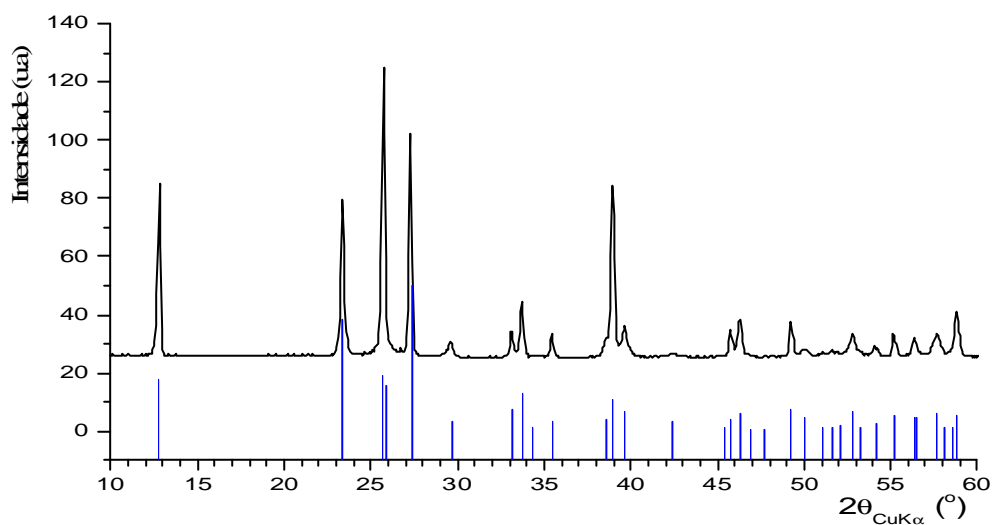
Medidas simultâneas de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial (DTA) sob fluxo de  $N_2$  foram realizadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Química (UFMG) visando esclarecer o comportamento térmico do  $K_2CO_3$ . Considerando-se o reagente como retirado da embalagem, 2,4% de umidade é evaporada a 310 K. Até 410 K, ocorre perda acentuada de água, reduzindo a massa a cerca de 85% da inicial. A perda de massa continua em taxa variável até uma estabilização, em torno de 79% da massa inicial, próximo de 750 K. Na Fig.3.4 é mostrado o resultado TGA. Os testes foram feitos tanto com o produto da Merck quanto da Herzog e os resultados foram muito semelhantes. Após esse estudo, passou-se a considerar que o reagente só se encontra na forma anidra acima de 470 K, havendo reabsorção de água entre a retirada do forno e a pesagem do composto. Em vista desses resultados passou-se efetuar a secagem a 400 K, considerando-se, no cálculo da estequiometria, que o composto está hidratado.

**Fig. 3.4** - Análise termogravimétrica do  $K_2CO_3$  mostrando a perda de água até  $T \sim 750$  K.

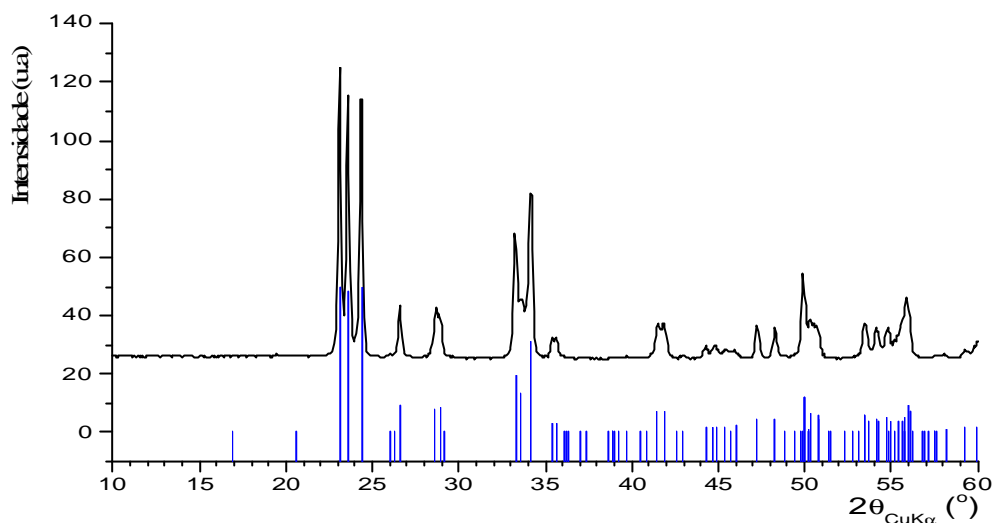


### III-3.2 - $MoO_3$ e $WO_3$

Amostras desses reagentes foram secas e moídas para medidas de difração. Os difratogramas mostrados nas figuras 3.5 e 3.6 apresentam concordância com os padrões PDF 35-609 e 43-1035, respectivamente para  $MoO_3$  e  $WO_3$ . Nenhuma linha extra foi observada, indicando alto grau de pureza desses reagentes.



**Fig. 3.5** - Difratograma de amostra de  $MoO_3$  comparado aos dados obtidos do padrão PDF 35-609.



**Fig. 3.6** - Difratoograma de amostra de  $WO_3$  comparado aos dados obtidos do padrão PDF 43-1035.

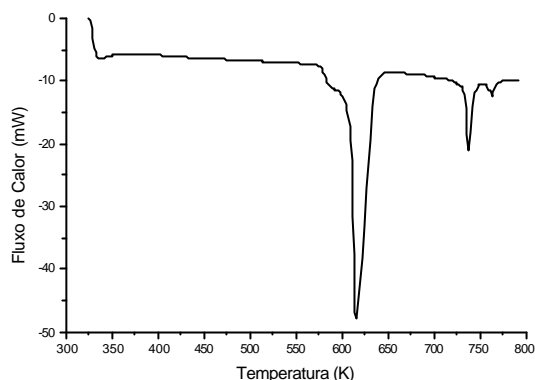
### III-4 Avaliação das sínteses

No intuito de se obterem os compostos esperados para cada composição e também na tentativa de otimização da qualidade dos produtos, foram realizadas várias sínteses, tendo como objetivo a produção dos compostos puros –  $x = 0$  e  $x = 1$  – e mistos com  $x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$  e  $0,8$ . Os principais resultados são apresentados a seguir.

Amostras dos produtos das sínteses foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), para determinação das temperaturas de transição de fases, e por difração de raios X para refinamento de parâmetros experimentais e estruturais. As temperaturas das transições observadas nas curvas de DSC e os resultados dos ajustes dos dados de difração, com base em informações conhecidas da literatura, foram os indicativos da qualidade dos produtos obtidos. Nas primeiras sínteses foram feitos, também, testes qualitativos de homogeneidade dos produtos, sendo tomados difratogramas de amostras colhidas em seis posições diferentes do cadinho.

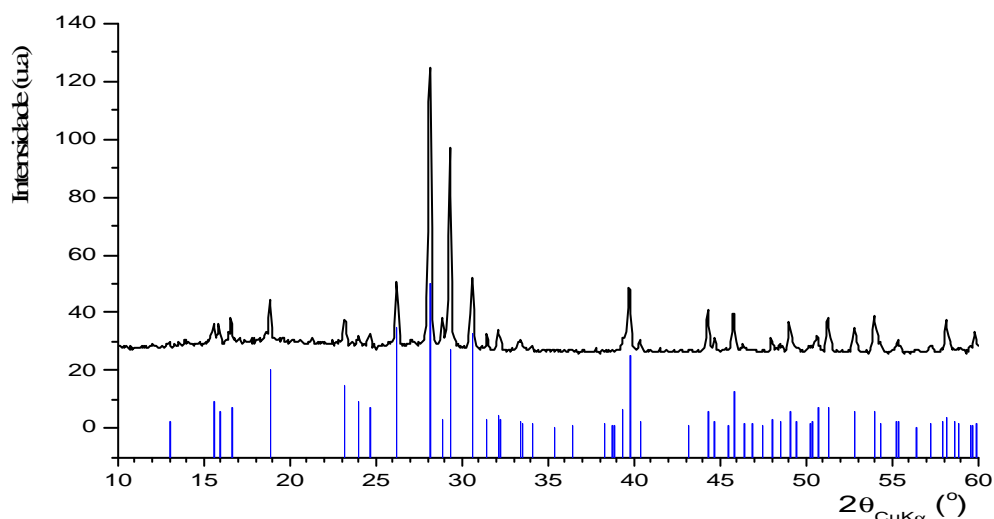
Nos cálculos estequiométricos feitos para a primeira síntese do composto  $K_2MoO_4$ , não foi considerada a hidratação do reagente  $K_2CO_3$ , de modo que o excesso do óxido  $MoO_3$  levou à formação da fase  $K_2Mo_2O_7$ , como descrito na seção III-2, cuja fusão em  $T \sim 750$  K foi constatada no termograma mostrado na Figura 3.7.

**Fig. 3.7** - Termograma mostrando as transições de fase do  $K_2MoO_4$  (picos laterais em  $T \sim 620$  K e  $T \sim 760$  K) e a fusão do  $K_2Mo_2O_7$  formado devido ao excesso de óxido na síntese (pico central em  $T \sim 740$  K).



Na Figura 3.8 é mostrado o difratograma obtido com essa amostra, preparada como descrita na seção III-5. A comparação com os dados obtidos do padrão PDF 29-1021, evidenciam a formação do composto esperado. Entretanto, devido ao resultado de DSC, o produto dessa síntese foi descartado.

Nas demais sínteses, passou-se a considerar a forma hidratada do reagente,  $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , nos cálculos das massas envolvidas e a se adotar o procedimento de secagem a 400 K. Os termogramas deixaram de apresentar a fase  $K_2Mo_2O_7$ . Entretanto, passou-se a verificar um ataque químico às paredes vitrificadas dos cadinhos, levantando-se à suspeita de formação do composto amorfo  $K_2SiO_3$ , conforme observado quando dos testes de desidratação do reagente  $K_2CO_3$  (ver discussão na sub-seção III-3.1). Isso pode ser devido ao procedimento de secagem que, além de eliminar água livre, teria reduzido o grau de hidratação em relação ao que foi considerado. Para todas as análises a partir de então, foram coletadas porções na parte central dos cadinhos.



**Fig.3.8-** Difratograma de uma amostra do produto obtido na primeira síntese de  $K_2MoO_4$ , comparado aos dados obtidos do padrão PDF 29-1021.

### III-5 Procedimentos para as medidas de difração de raios X

#### III-5.1 Preparação das amostras

A preparação de amostras para as medidas de difração apresenta uma dificuldade devido à higroscopia dos compostos em estudo. Em consequência disto, todos os processos de manipulação foram realizados em uma câmara seca, com atmosfera de N<sub>2</sub>. A primeira etapa de cada preparação consistiu de uma moagem do composto em graal de ágata para obtenção de um pó em granulometria adequada aos experimentos de difração.

Para avaliar os produtos das sínteses, foram realizadas medidas à temperatura ambiente no sistema normal, usando o processo de preparação de amostras descrito a seguir. A amostra foi compactada em uma camada de ~1mm, sobre um porta-amostra de vidro. Para sustentação da amostra e proteção do contato com a umidade do ar foram testadas coberturas com graxa de silicone, verniz de poliuretano e laquê de cabelo. Este último se mostrou ser o mais eficiente para a sustentação, mas nenhum deles foi capaz de evitar totalmente a absorção de umidade do ar. Entretanto, durante o tempo de duração das coletas de dados não houve absorção de água que comprometesse a integridade das amostras.

Para estudar as transições de fases acima da temperatura ambiente, foi usado o sistema de alta, descrito no capítulo II. As amostras foram preparadas em um porta-amostra de cobre, na forma de uma placa, com cavidade de 20 mm x 20 mm x 1 mm. O porta amostra é adaptável ao forno do difratômetro, tendo um orifício para acomodação da junção termopar. Os pós foram compactados na cavidade e protegidos com o laquê. O deslocamento das amostras desde a câmara seca até o forno era feito em poucos segundos para evitar longo contato com a atmosfera ambiente.

#### III-5.2 Coleta de dados com o sistema de alta

Conforme descrito anteriormente, as medidas no sistema normal foram realizadas com duração apropriadas, em condições clássicas de operação. Nas medidas no sistema de alta, imediatamente após a montagem da amostra, o forno do difratômetro era evacuado até cerca de 10<sup>-3</sup> Torr. Antes da coleta de dados propriamente dita, é necessário fazer um alinhamento do conjunto feixe de raios X ? amostra ? detector. A conferência do alinhamento é feita com uma varredura rápida (1°/min.), comparando-se o difratograma obtido com o de referência do composto, obtido no sistema normal.

A primeira medida efetiva era efetuada à temperatura ambiente, to mando-se as contagens acumuladas em passos de 0,05° (2θ), durante intervalos de tempo variáveis entre 10 e 25 s, numa faixa angular de 10° a 70° (2θ). Nos difratogramas, foram

observadas as reflexões mais intensas do cobre, próximas a  $43^\circ$ , linha (111) e  $50^\circ$ , linha (002), originadas da difração do porta-amostra.

As medidas em altas temperaturas, com todas as amostras, seguiram um procedimento padrão, descrito a seguir. O primeiro aquecimento era iniciado à taxa de 10 K/min até a temperatura de 570 K, quando nova medida era realizada visando verificar o estado da amostra e registrar o difratograma antes de sofrer a transição para a fase modulada. Entre 570 K e 670 K, eram feitas varreduras rápidas acompanhando, qualitativamente, as mudanças nos difratogramas. Essas mudanças eram evidenciadas pelo desaparecimento gradativo de linhas características da fase monoclinica e pelo surgimento de linhas exclusivas da fase modulada. Uma vez encerradas estas mudanças, algumas medidas eram feitas em temperaturas inferiores a 730 K, para acompanhamento de prováveis reflexões satélites esperadas nessa fase. Acima de 730 K era feita uma única medida visando identificar a fase hexagonal.

A seguir, procedia-se ao resfriamento, fazendo-se coleta de dados em intervalos regulares de temperatura, visando uma última medida à temperatura ambiente. Infelizmente, com exceção do composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , as amostras soltavam-se do porta-amostras antes dessa última medida.

## Capítulo IV

# Resultados de calorimetria e de difração de raios X dos compostos mistos $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$

Conforme descrito no Capítulo III, foram produzidos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  em sete composições diferentes, sendo que todos foram estudados em temperatura ambiente e atmosfera seca. Os compostos puros e o composto com iguais concentrações de tungstênio e molibdênio, i.e.  $x = 0,5$ , foram amplamente analisados em várias temperaturas e utilizando amostras preparadas, ou originadas, em processos diferentes. Em consequência disto, foi obtido um conjunto muito grande de resultados de calorimetria diferencial e, sobretudo, de difração de raios X. O presente capítulo apresenta a maior parte dos resultados relevantes obtidos. Entretanto, muito do material obtido durante toda a elaboração do trabalho ficou de fora deste e de outros capítulos devido ao grande volume; foi feita uma triagem na tentativa de reduzir a quantidade de informação a ser apresentada. Os resultados aqui apresentados estão organizados de acordo com cada composição ( $x = 0$ ;  $x = 0,5$ ;  $x = 1$ ) e com os intervalos de temperatura correspondentes às três fases estabelecidas na literatura. Assim sendo, o capítulo contém grande quantidade de resultados gerais; as conclusões são apresentadas na seção final e nos capítulos seguintes. Além disso, informações sobre dificuldades e problemas experimentais que se apresentaram em várias das etapas, também estão aqui relatadas, a título de registro para eventuais consultas futuras.

A maior parte dos resultados e análises apresentados é baseada em experimentos de difração de raios X realizados no difratômetro RIGAKU-Geigerflex (ver seção III-5), sendo que as coletas de dados foram feitas em duas épocas distintas. Além disto, dentro de um projeto de colaboração com a *Université de Lausanne*, Suíça, foram feitas também medidas de difração no ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), em Grenoble, na França. Mais recentemente, foram usadas as instalações do LNLS, Campinas, mas os experimentos ali realizados não foram satisfatórios.

Os experimentos de difração foram realizados em temperatura ambiente e em altas temperaturas, com valores de até 873 K.

Uma parte dos estudos das transições de fase por calorimetria diferencial e dos resultados das análises por difração de raios X foram publicados no artigo ‘*Structural and calorimetric studies of mixed  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds*’ (Guarnieri et. al., 2003).

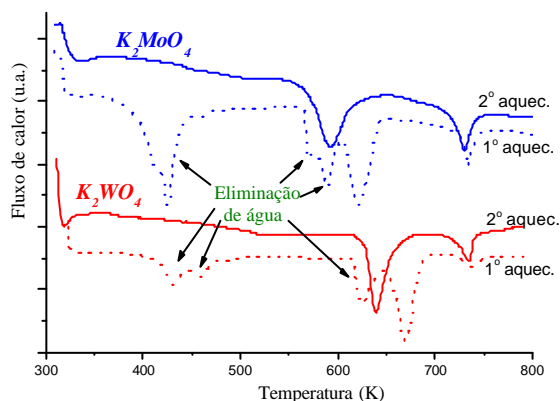
#### IV-1 – Medidas de calorimetria diferencial (DSC)

Os compostos puros,  $K_2WO_4$  e  $K_2MoO_4$ , apresentam duas transições de fases entre a temperatura ambiente e 750 K, conforme descrito na literatura. Os termogramas – diagrama de fluxo de calor absorvido/rejeitado em função da temperatura – dos compostos puros fornecem as temperaturas de transição e são um indicativo de qualidade das sínteses. No caso dos compostos mistos, a dependência dessas temperaturas com a composição, pôde ser obtida.

Amostras foram preparadas para medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em uma câmara seca, sob fluxo de  $N_2$ , onde os porta-amostras de alumínio, eram preenchidos e selados. Devido ao alto grau de higroscopia desses compostos, no momento de realização da medida era feito um pequeno orifício na tampa do porta-amostras para permitir eventual liberação de vapor de água. Durante a medida, também foi mantido um fluxo de  $N_2$ . O equipamento utilizado para obtenção dos termogramas foi um Mettler TA3000.

Apesar dos cuidados tomados na preservação das amostras, verificou-se a ocorrência de máximos de absorção de calor durante a primeira varredura, não correspondentes às transições previstas; tais absorções desapareciam numa segunda varredura. Esse fato foi atribuído à eliminação de água ligada à rede cristalina. Foi então, adotado o procedimento de efetuar uma varredura inicial rápida, à taxa de 30 K/min., desde a temperatura ambiente até próximo de 800 K, apenas para eliminação de água. Depois disso, uma nova varredura, a 10 K/min., mostrava apenas as duas transições de fase previstas. Esse fato é ilustrado na Figura 4.1 com os termogramas obtidos nas duas varreduras, com amostras dos compostos puros.

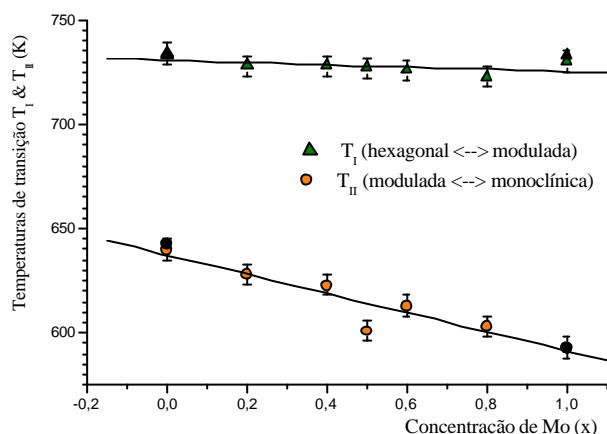
**Fig. 4.1** – Termogramas (DSC) de amostras hidratadas e anidras de  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$ . Picos correspondentes à eliminação de água não estão presentes a partir do 2º ciclo.



Na Tabela 4.1 são dadas as temperaturas das duas transições de fase observadas na segunda varredura. A temperatura de transição da fase monoclinica para modulada,  $T_{II}$ , decresce linearmente com o aumento da concentração  $x$  de Mo. No caso da temperatura de transição da fase modulada para a hexagonal,  $T_I$ , pode-se dizer que há



uma constância em seu valor, correspondente ao valor dado na literatura para os compostos puros. A Figura 4.2 mostra o comportamento de  $T_I$  e  $T_{II}$  nas várias composições  $x$ . Os valores observados para as temperaturas das transições dos compostos puros e a ausência de outras transições, como por exemplo a relativa à fusão do  $K_2Mo_2O_7$  observada quando houve excesso do óxido reagente (ver Capítulo III), indicam o sucesso obtido na síntese desses compostos.



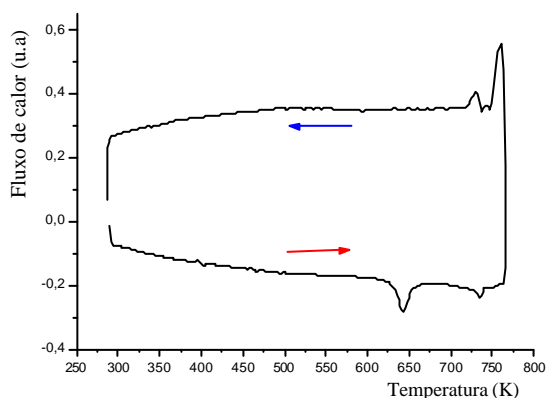
**Fig. 4.2** – Temperaturas de transições dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  em função da concentração  $x$  de Mo. Os valores dados na literatura para compostos puros estão representados com os símbolos em preto.

**Tab. 4.1** - Temperaturas  $T_I$  e  $T_{II}$  das transições de fase dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  obtidas em medidas de calorimetria diferencial (DSC).

$x$	$T_I (\pm 5 \text{ K})$	$T_{II} (\pm 5 \text{ K})$
0	734	640
0,2	728	628
0,4	728	623
0,5	727	601
0,6	726	613
0,8	723	603
1	730	593

Um fato curioso foi observado nos termogramas obtidos durante o processo de resfriamento, após o primeiro aquecimento da amostra: vê-se apenas um pico, correspondente à transição da fase hexagonal para a modulada, e o pico relativo à transição da fase modulada para a monoclinica não está presente. Este fato é ilustrado na Figura 4.3, para o  $K_2WO_4$ .

**Fig. 4.3** – Termograma obtido com uma amostra do composto  $K_2WO_4$ : no resfriamento não se observa a transição em  $T \sim 640$  vista no termograma do aquecimento (o pico no limite superior de temperatura é um ruído experimental inevitável)



## IV-2 – Medidas de difração de raios X em temperatura ambiente

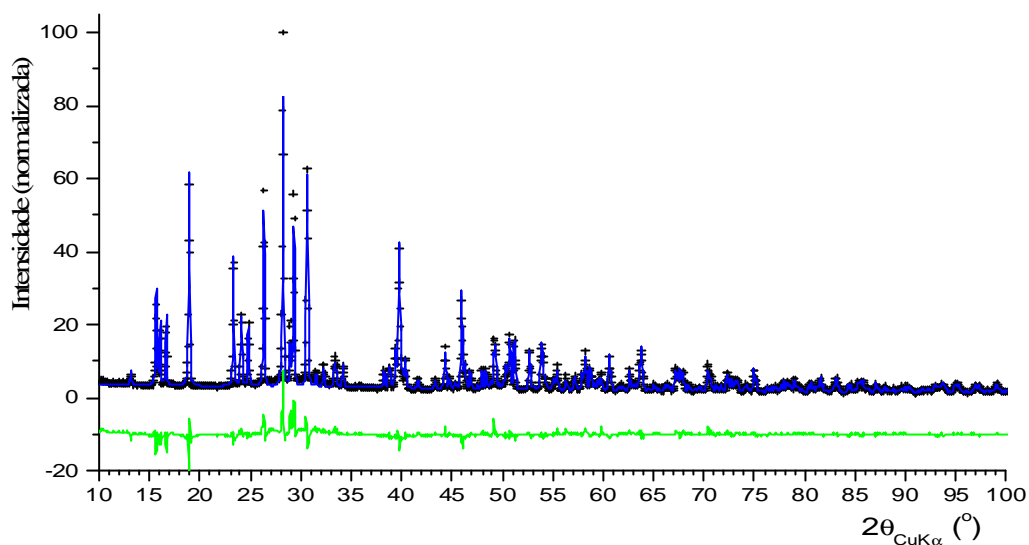
Dando continuidade ao processo de caracterização dos produtos das sínteses também foram realizadas medidas de difração de raios X à temperatura ambiente. Os perfis de difração obtidos com os compostos puros foram analisados, em um primeiro momento, para comparação com resultados da literatura. A concordância entre os parâmetros estruturais corrobora o sucesso das sínteses. Procedeu-se, a seguir, ao refinamento, com o método de Rietveld, para todas as composições. No caso das amostras dos compostos mistos, foram obtidos os parâmetros estruturais, até então desconhecidos.

As amostras foram preparadas em câmara seca por compactação do pó de cada composto sobre cavidade retangular (10 mm x 20 mm x 1 mm) de uma lâmina de vidro sobre a qual se depositou uma fina camada de verniz fixador. Após um período mínimo de 12 horas em um secador, a amostra era montada no difratômetro Rigaku Geigerflex, em geometria  $\theta$ - $2\theta$  (Bragg-Brentano), com fonte convencional de raios X (tubo selado) e monocromador de grafite. Nos primeiros experimentos, as contagens eram acumuladas em passos de  $0,05^\circ$  ( $2\theta$ ) durante intervalos de tempo de 12 s, numa faixa angular de  $10^\circ$  a  $130^\circ$  ( $2\theta$ ). Medidas posteriores foram realizadas em condições diferentes que serão descritas no momento oportuno. As figuras 4.4a e 4.4b mostram os difratogramas obtidos para os compostos puros, os perfis refinados a partir de dados da literatura [Gatehouse & Leverett, 1969 e Koster, Kools & Rieck, 1969] e a diferença entre os dois.

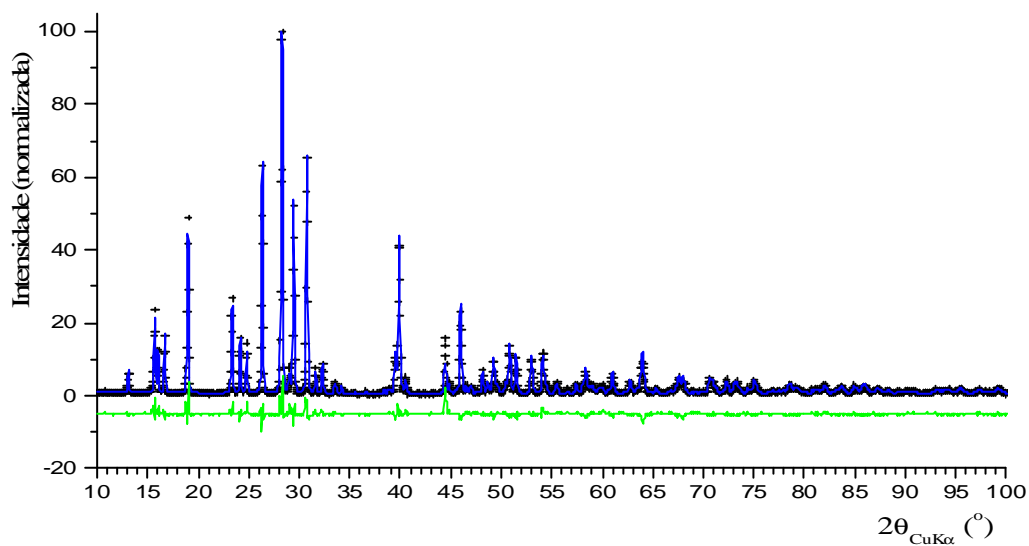
Os parâmetros refinados para os compostos puros foram utilizados como ponto de partida no refinamento dos compostos mistos. Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros de rede obtidos nos refinamentos para cada composição assim como os parâmetros de qualidade  $R_{wp}$  e  $R_{Bragg}$  obtidos.

**Tab. 4.2** - Parâmetros de rede refinados e parâmetros de qualidade do ajuste para os compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , com dados coletados no sistema normal, em T = ambiente (fase monoclínica).

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
0	12,3909(4)	6,1217(2)	7,5605(3)	115,939(2)	11,11	11,69
0,2	12,3891(5)	6,1160(2)	7,5599(3)	115,893(2)	11,65	13,71
0,4	12,3767(5)	6,1067(2)	7,5539(3)	115,844(2)	12,27	12,81
0,5	12,3824(7)	6,1061(3)	7,5548(5)	115,797(3)	13,42	8,02
0,6	12,3711(4)	6,1004(2)	7,5512(3)	115,814(2)	12,68	11,26
0,8	12,3625(5)	6,0925(2)	7,5471(3)	115,784(2)	16,43	12,87
1	12,3479(7)	6,0814(3)	7,5383(4)	115,734(3)	16,07	8,61



(a)

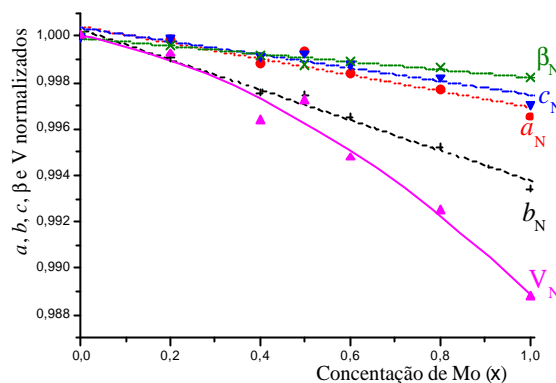


(b)

**Fig. 4.4** - Difratomogramas obtidos à temperatura ambiente, comparado aos padrões calculados com parâmetros estruturais da literatura: (a)  $K_2WO_4$ , (b)  $K_2MoO_4$ , [observado: cruz, calculado: linha contínua, diferença: linha contínua inferior].

Os parâmetros de rede conhecidos da literatura são maiores para o  $K_2WO_4$  em comparação ao  $K_2MoO_4$ ; é, portanto, razoável se esperar uma diminuição desses com o aumento da concentração  $x$  de Mo. E, de fato, os refinamentos mostraram esse tipo de comportamento, conforme se pode ver na Figura 4.5.

**Fig. 4.5** – Variação dos parâmetros de rede em função da concentração de Mo, normalizados aos valores para  $x = 0$ . O volume da célula unitária  $V$  também está representado.



Na etapa de estudos com variação de temperatura, sempre foi feita uma medida em temperatura ambiente, no sistema de alta, visando a reprodução dos resultados de ajustes apresentados anteriormente.

#### IV-3 – Medidas de difração de raios X em temperaturas acima da ambiente, no difratômetro Rigaku

Para estudar as transições de fases acima da temperatura ambiente, foram obtidos os difratogramas de amostras dos compostos puros e apenas do misto com  $x = 0,5$ . As amostras foram preparadas conforme descrito na sessão III-5.1. Imediatamente após a introdução da amostra no forno, este era evacuado até pressões de  $\sim 10^{-3}$  Torr. Para cada montagem de amostra no forno, é necessário se fazer um alinhamento geral do sistema. A conferência do alinhamento foi feita com uma varredura rápida ( $1^\circ/\text{min.}$ ), comparando-se o difratograma obtido com o seu equivalente obtido com o sistema normal. Verificada a presença das reflexões e suas intensidades relativas, efetuava-se a medida, à temperatura ambiente. As contagens eram acumuladas em passos de  $0,05^\circ$  ( $2\theta$ ) durante intervalos de tempo variáveis entre 10 e 25 segundos, numa faixa angular de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ). Com os parâmetros instrumentais utilizados no alinhamento, foi observada a presença das reflexões mais intensas do cobre nos difratogramas ( $2\theta \sim 43^\circ$ , linha (111), e  $2\theta \sim 50^\circ$ , linha (002)) oriundas do porta-amostras.

O primeiro aquecimento era iniciado à taxa de 10 K/min. até a temperatura de 570 K, quando nova medida era realizada, visando-se estabelecer as condições da amostra antes de sofrer a transição para a fase seguinte. Entre 570 K e 670 K, eram feitas varreduras rápidas acompanhando, qualitativamente, as mudanças nos difratogramas, as quais não ocorriam de forma súbita. Uma vez comprovado o término da transição de fase, algumas medidas eram feitas em temperaturas inferiores a 730 K para acompanhamento

da presença de prováveis reflexões satélites, esperadas nessa fase. Acima de 730 K era feita uma única medida visando verificar a presença da fase hexagonal.

Durante o resfriamento, eram feitas outras medidas entre a fase modulada e a temperatura ambiente. Finalmente, iniciava-se uma última medida à temperatura ambiente.

Como foi dito anteriormente, na maioria das vezes a amostra soltava-se do porta-amostras ao se abaixar a temperatura, impossibilitando a realização de algumas das medidas programadas. Também, os valores de temperatura indicados pelo sistema controlador, em alguns casos, não correspondem à temperatura da amostra, principalmente, para os compostos puros. Por essas razões, o que se apresenta nas próximas sessões é fruto de uma análise e escolha das melhores e mais confiáveis medidas realizadas.

#### **IV-3.1 – Composto $K_2WO_4$**

As amostras desse composto, usadas nas medidas de alta temperatura, foram preparadas a partir da recristalização do produto da síntese. Esse processo visou a separação de uma fase insolúvel formada, provavelmente, pelo ataque ao revestimento vítreo do cadinho de porcelana. Após dissolução em água destilada e filtragem, adicionava-se dimetil-sulfóxido,  $(CH_3)_2SO_3$ , evaporando-se lentamente a água. Os cristais eram, então, moídos e o pó resultante compactado no porta-amostras de cobre como já descrito.

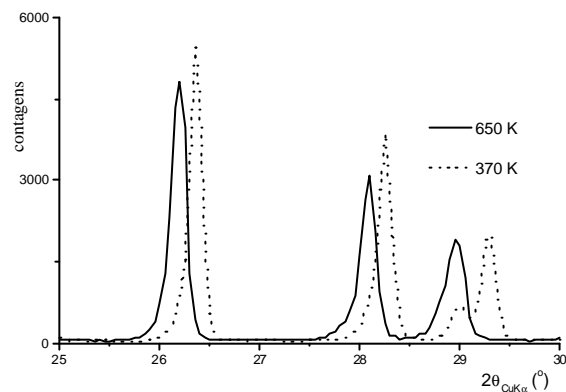
Com uma primeira preparação, foram realizadas medidas aquecendo-se e resfriando-se a amostra. Entretanto, falhas no circuito controlador de posicionamento do goniômetro e de contatos do termopar fizeram com que, na etapa de aquecimento, só se aproveitassem os dados coletados em  $T = 793$  e  $823$  K; durante o resfriamento, as coletas transcorreram normalmente, até que a amostra caiu após a medida em  $T = 573$  K. Uma segunda preparação possibilitou novas medidas no aquecimento até  $820$  K. Durante o resfriamento, ocorreu uma queda de energia após a medida em  $500$  K, o que causou a perda da amostra. Serão apresentados os resultados mais significativos e confiáveis de ambas as preparações.

Comparando-se as medidas obtidas à temperatura ambiente com a medida de referência na mesma temperatura, nota-se uma maior intensidade das reflexões  $(2\ 0\ \bar{1})$  em  $2\theta \sim 15,7^\circ$ ,  $(2\ 0\ 0)$  em  $2\theta \sim 16,5^\circ$ ,  $(0\ 0\ 2)$  em  $2\theta \sim 26,3^\circ$ ,  $(4\ 0\ 0)$  em  $2\theta \sim 32,3^\circ$  e  $(6\ 0\ 0)$  em  $2\theta \sim 49,2^\circ$ . A causa dessa diferença foi atribuída à orientação preferencial, pelo fato da amostra ter sido recristalizada e o hábito dos cristais ser um prisma alongado, semelhante

a uma agulha, na direção do eixo monoclinico (010). Ao serem moídos, os cristalitos apenas reduzem as dimensões, proporcionalmente. A compactação para formar uma amostra plana, tende a posicioná-los, próximos à superfície, paralelos à mesma, favorecendo reflexões de planos paralelos ao eixo monoclinico ( $h\ 0\ l$ ).

#### IV-3.1.1 – Evolução da fase monoclinica do $K_2WO_4$

Entre 370 K e 650 K, nota-se uma diminuição na intensidade da reflexão próxima a  $29^\circ$  quando se aumenta a temperatura. Este fato é ilustrado para os dois valores limites na Figura 4.6; os deslocamentos das linhas são devidos, essencialmente, à variação térmica dos parâmetros de rede. O desaparecimento completo desta reflexão ocorreu acima de 650 K, caracterizando o final da transição de fase.



**Fig. 4.6** Evolução do  $K_2WO_4$  entre 370 K e 650 K, evidenciando a redução de intensidade da reflexão em  $2\theta \sim 29^\circ$  a 370 K.

Os dados obtidos nesse intervalo de temperatura foram utilizados no refinamento de parâmetros de rede, usando o modelo monoclinico,  $C2/m$ . Os resultados desses refinamentos e respectivos parâmetros de qualidade são apresentados na Tabela 4.3.

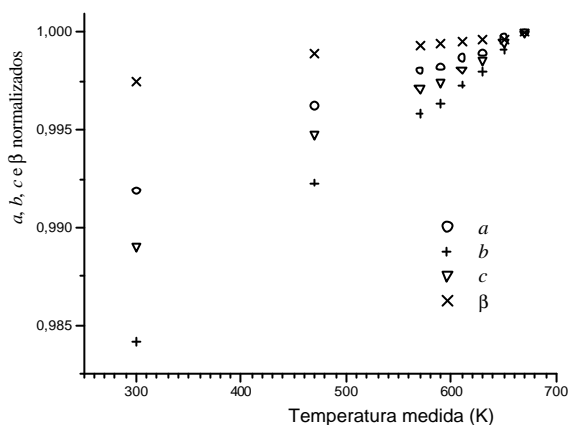
A Figura 4.7 mostra a variação dos parâmetros de rede normalizado aos valores obtidos para  $T=670$  K; nesta temperatura foi observada a coexistência da fase ortorrômbica com a monoclinica. É interessante observar a variação monotônica, quase linear, desses parâmetros.

**Tab. 4.3** - Parâmetros de rede da fase monoclinica e parâmetros de qualidade do refinamento para o  $K_2WO_4$ .

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ ( $^\circ$ )	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
300	12,388(2)	6,121(1)	7,562(1)	115,948(7)	19,44	12,00
470	12,443(2)	6,1719(9)	7,606(1)	116,113(6)	19,63	13,56
570	12,465(2)	6,1939(8)	7,624(1)	116,168(5)	21,08	14,25
590	12,468(2)	6,1973(8)	7,626(1)	116,176(5)	21,09	14,61
610	12,474(2)	6,2031(8)	7,631(1)	116,189(6)	22,04	15,14
630	12,476(2)	6,2074(9)	7,635(1)	116,196(6)	21,56	15,19
650	12,486(2)	6,214(1)	7,642(1)	116,201(6)	21,62	14,43
670 (*)	12,489(4)	6,220(2)	7,646(2)	116,243(3)	21,08	15,42

(\*) presença da fase ortorrômbica.

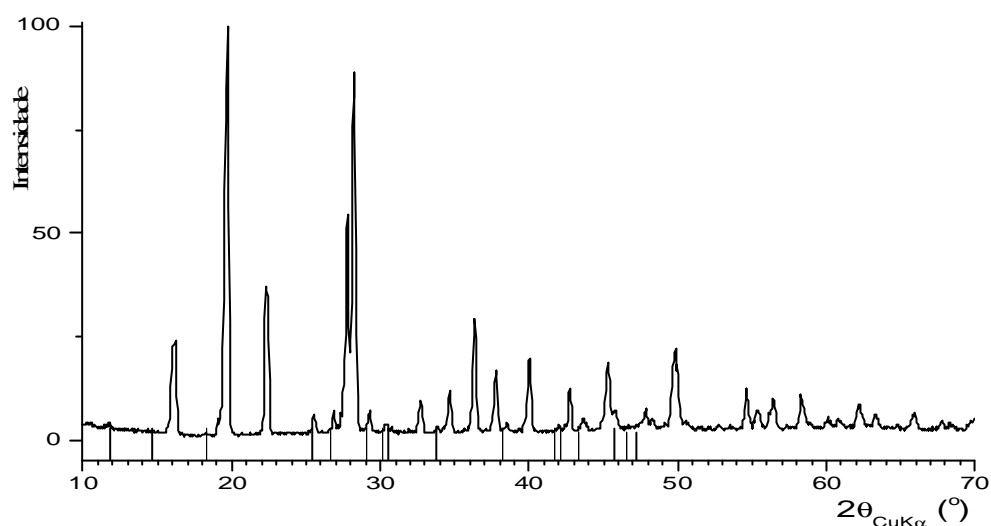
**Fig. 4.7** Parâmetros de rede, normalizados para o valor na temperatura mais elevada, em função da temperatura, na fase monoclinica do  $K_2WO_4$ .



#### IV-3.1.2 – Evolução da fase intermediária do $K_2WO_4$

No difratograma obtido a 670 K surgiram algumas reflexões novas, indicando o início de uma transformação de fase. O acompanhamento dos difratogramas em intervalos de 20 K acima de 670 K, mostrou variações significativas até uma estabilização a partir de 750 K (temperatura do forno). De acordo com van den Berg *et al.* (1973) a fase entre  $T_I$  e  $T_{II}$  é modulada e a estrutura de base tem simetria ortorrômbica. Algumas das novas reflexões estão próximas às posições das reflexões satélites descritas pelos autores, conforme indicado na Figura 4.8. Nesta etapa, o caráter de modulação não foi considerado e os dados de difração foram refinados considerando-se apenas a

estrutura de base. Os resultados dos refinamentos dos parâmetros de rede, durante aquecimento, são apresentados na Tabelas 4.4 e na Figura 4.9.



**Fig. 4.8** Difratoograma do  $K_2WO_4$  obtido em  $T = 750\text{ K}$  (temperatura do forno), após estabilização da estrutura e a indicação das posições das reflexões satélites (|) descritas por van den Berg *et al.* (1973).

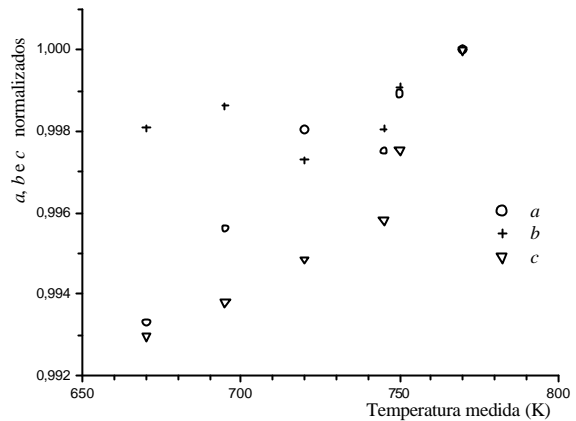
**Tab. 4.4** - Parâmetros de rede para uma estrutura média ortorrômbica –fase modulada– refinados para o  $K_2WO_4$ , durante aquecimento e parâmetros de qualidade do ajuste. A temperatura indicada é a do forno, na posição do termopar que não corresponde exatamente à temperatura da amostra.

Temp. ( $\pm 5\text{ K}$ )	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
670	6,318(1)	11,002(3)	7,948(2)	21,08	13,52 (*)
700	6,333(1)	11,008(2)	7,955(1)	22,13	18,27
720	6,348(2)	10,993(4)	7,964(2)	22,78	18,08
750	6,345(2)	11,002(3)	7,971(2)	23,43	17,88
770	6,3604(9)	11,023(3)	8,0047(9)	19,64	14,35

(\*) Nesta temperatura nota-se, ainda, a presença da fase monoclinica.

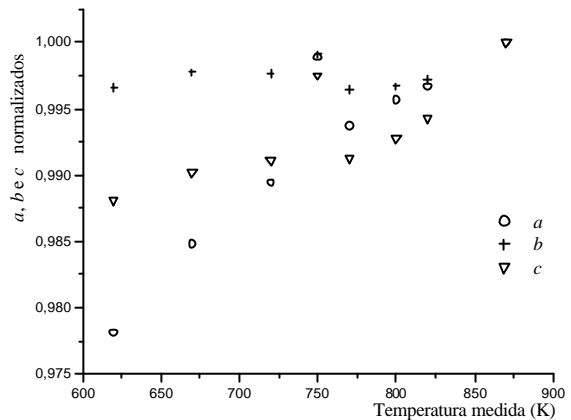


**Fig. 4.9** Parâmetros de rede, normalizados para o valor na temperatura mais elevada, em função da temperatura, impondo simetria **ortorrômbica**, durante aquecimento do  $K_2WO_4$ .



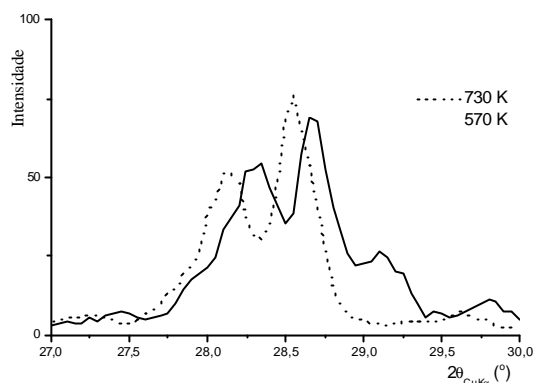
Nota-se em 750K uma inversão nos valores relativos de  $a$  e  $b$  evidenciando a ocorrência da transição para fase de alta temperatura. O acompanhamento dos mesmos parâmetros durante o resfriamento exibe fato semelhante abaixo de 770K, conforme ilustrado na Figura 4.10.

**Fig. 4.10** - Parâmetros de rede, normalizados para o valor na temperatura mais elevada, em função da temperatura, impondo simetria **ortorrômbica**, durante resfriamento do  $K_2WO_4$  (2ª preparação).



Nas medidas realizadas durante o resfriamento, constata-se que, em 710 K, inicia-se o desdobramento da reflexão próxima a  $29^\circ$ . Na Figura 4.11 é mostrada a situação em 570 K comparada à obtida em 730 K. A última medida, feita a 500 K antes da queda de energia que resultou na perda da amostra, apresentou apenas variações nas intensidades dessas reflexões.

**Fig. 4.11** Separação de duas reflexões observada abaixo de 730 K, durante resfriamento do  $K_2WO_4$ .



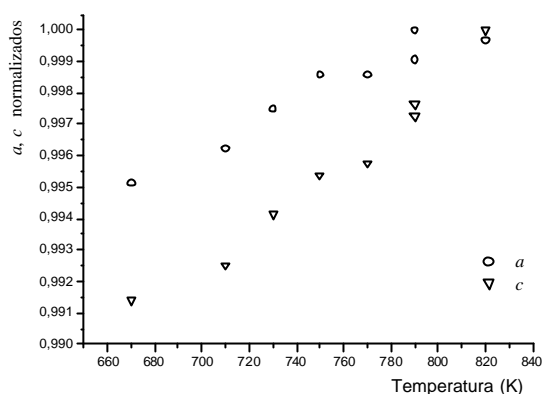
#### IV-3.1.3 – Evolução da fase hexagonal do $K_2WO_4$

Devido aos problemas já citados, foram obtidas medidas apenas nas temperaturas 790 K e 820 K durante aquecimento. Os difratogramas apresentam as reflexões correspondentes à esperada fase hexagonal. Durante o resfriamento houve um acompanhamento mais detalhado com maior número de medidas. Os resultados dos refinamentos para simetria hexagonal, com dados dessas medidas são mostrados na Tabela 4.5 e Figura 4.12. Os dados obtidos em 670 K, portanto da fase intermediária, foram refinados com o modelo hexagonal a título de comparação. Nota-se que não há evidência de retorno à fase modulada, na representação dos parâmetros de rede do modelo hexagonal em função da temperatura.

**Tab. 4.5** - Parâmetros de rede para simetria hexagonal, na fase modulada, refinados para o composto  $K_2WO_4$ , e parâmetros de qualidade do ajuste.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
790	6,367(3)	7,995(2)	24,89	16,15
820	6,371(3)	8,017(3)	22,06	15,68
790	6,373(3)	7,998(3)	25,35	18,26
770	6,364(3)	7,983(3)	23,16	17,26
750	6,364(3)	7,980(3)	23,66	16,05
730	6,357(3)	7,970(3)	25,39	17,82
710	6,349(4)	7,957(3)	25,15	19,43
670	6,342(4)	7,948(3)	24,21	19,85

**Fig. 4.12** Parâmetros de rede, normalizados para o valor na temperatura mais elevada, em função da temperatura, impondo simetria hexagonal, durante resfriamento do  $K_2WO_4$  (1ª preparação)



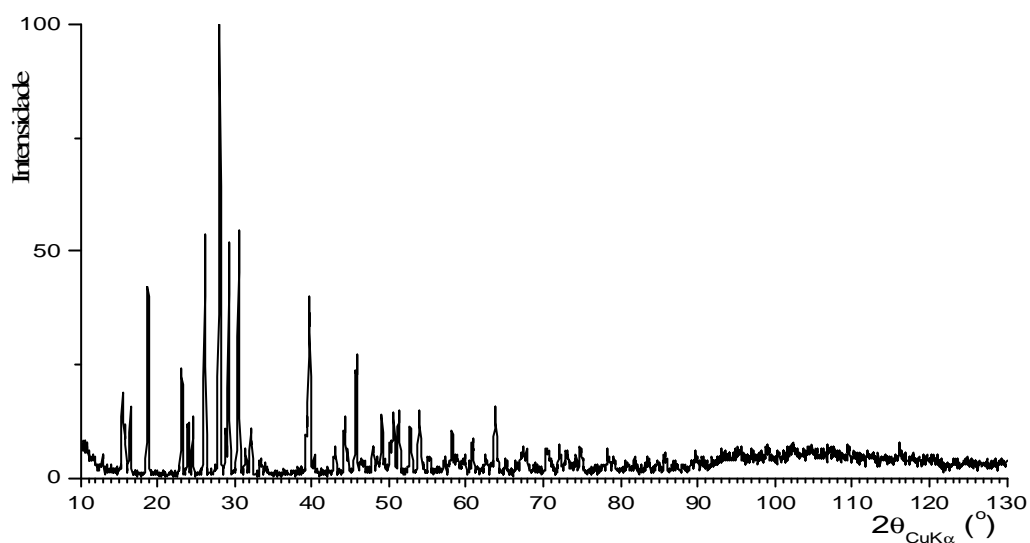
### IV-3.2 – Composto $K_2MoO_4$

Foram preparadas três amostras de  $K_2MoO_4$ , sendo as duas primeiras a partir do produto de melhor qualidade, obtido em uma das sínteses, e a terceira obtida da recristalização do produto de outra síntese, conforme procedimento descrito para amostra de  $K_2WO_4$ . Para cada amostra, obteve-se uma série de medidas durante aquecimento e resfriamento. Na série da primeira amostra, foram feitas medidas até 770 K, durante o aquecimento, e até 570 K no subsequente resfriamento, após o que a amostra soltou-se do porta-amostras. Os difratogramas obtidos nessa primeira série apresentaram deslocamentos aleatórios nas posições angulares, causados por problemas do controle de avanço do goniômetro; os dados dessa série não são aqui considerados.

Na segunda série, após ser sanada a causa dos deslocamentos aleatórios, ocorreram problemas de alinhamento da amostra com conseqüente perda de intensidade. A amostra soltou-se no resfriamento, após a medida a 520 K. Apesar disso, os dados dessa série foram considerados como de razoável qualidade para análise.

A terceira série também apresentou problemas de alinhamento. Houve perda da amostra após a medida a 570 K. O efeito da orientação preferencial, como observado para  $K_2WO_4$ , é aqui também bastante evidente. A qualidade dos dados dessa série não permitiu que os mesmos fossem utilizados em refinamentos.

As amostras, preparadas no sistema de alta, foram medidas à temperatura ambiente e comparadas à medida de referência. Para as duas primeiras amostras, as medidas apresentaram as mesmas reflexões e intensidades, indicando as boas condições das mesmas. A medida da terceira amostra apresentou reflexões com intensidades reforçadas pelo efeito de orientação preferencial e desvios nas posições em ângulos inferiores a  $20^\circ$  devido ao alinhamento. Na Figura 4.13 é mostrado o difratograma obtido com a segunda amostra à temperatura ambiente, antes do aquecimento.



**Fig. 4.13** Difratoograma do  $K_2MoO_4$ , obtido à temperatura ambiente.

#### IV-3.2.1 –Evolução da fase monoclinica do $K_2MoO_4$

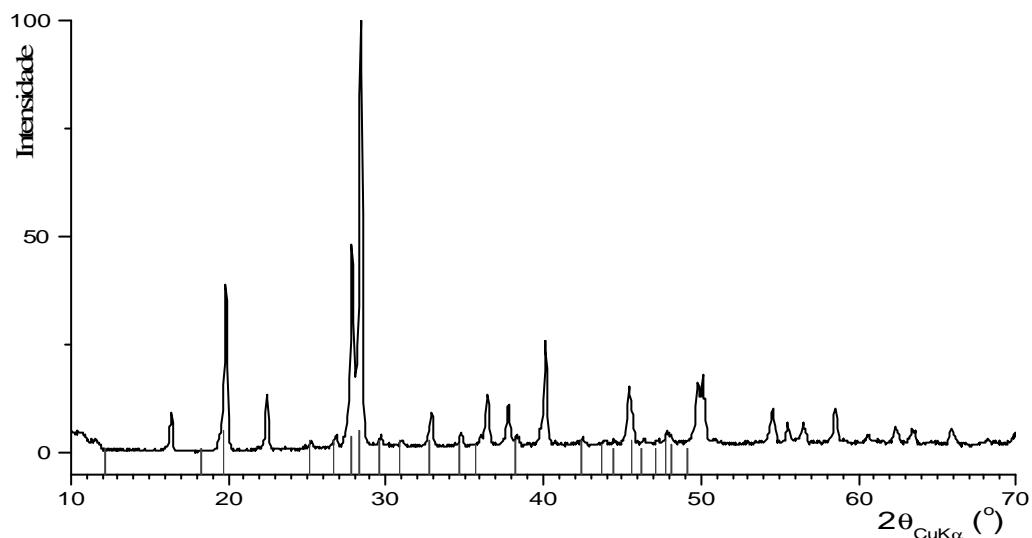
Uma única medida efetuada à temperatura ambiente forneceu dados para o refinamento na fase monoclinica. O resultado do refinamento dos parâmetros de rede é apresentado na Tabela 4.6.

**Tab. 4.6** - Parâmetros de rede refinados e parâmetros de qualidade do ajuste da fase monoclinica do  $K_2MoO_4$ , medida à temperatura ambiente no sistema de alta.

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
12,3465(4)	6,0802(2)	7,5370(3)	115,739(2)	20,85	8,53

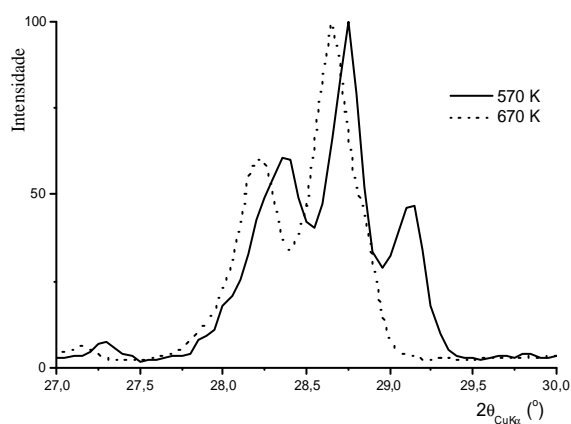
#### IV-3.2.2 –Evolução da fase intermediária do $K_2MoO_4$

O difratograma obtido a 720 K, mostra que houve uma mudança de fase pela presença das reflexões próximas às posições das reflexões satélites descritas por van den Berg *et al.* (1973), como mostrado na Figura 4.14.



**Fig. 4.14** - Difratograma do  $K_2MoO_4$  a 720 K e a indicação das posições das reflexões satélites (|) descritas por van den Berg *et al.* (1973).

Comparando-se os difratogramas obtidos no resfriamento em 670 K, 620 K e 570 K, nota-se o aparecimento de novas reflexões como ilustrado na Figura 4.15.



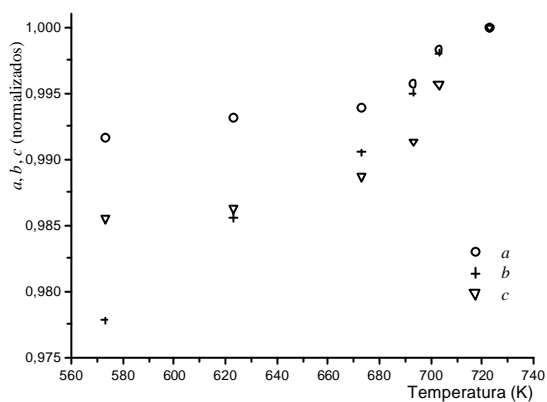
**Fig. 4.15** Mudança de fase observada na medida a 570 K do  $K_2MoO_4$ , no resfriamento, quando comparada à medida a 670 K.

O resultado dos refinamentos dos parâmetros de rede para uma estrutura média ortorrômbica, na fase intermediária são apresentados na Tabela 4.7 e na Figura 4.16. Nota-se que há evidência de mudança de fase pela inversão nos valores relativos de dois dos parâmetros de rede do modelo ortorrômbico, na representação em função da temperatura, abaixo de 670K.

**Tab. 4.7** - Parâmetros de rede e parâmetros de qualidade do refinamento para uma estrutura média ortorrômbica do  $K_2MoO_4$  na fase intermediária (dados obtidos durante resfriamento).

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
723	6,3192(6)	10,927(1)	7,969(1)	19,62	15,81
703	6,3082(8)	10,906(2)	7,935(1)	22,05	11,71
693	6,292(1)	10,873(2)	7,900(2)	25,43	11,79
673	6,281(1)	10,823(2)	7,879(2)	24,33	11,96
623	6,276(2)	10,769(3)	7,860(2)	27,26	12,26
573	6,266(2)	10,684(3)	7,854(2)	28,73	13,83

**Fig. 4.16** Parâmetros de rede, normalizados para o valor na temperatura mais elevada, em função da temperatura, impondo simetria **ortorrômbica**, durante resfriamento do  $K_2MoO_4$ .



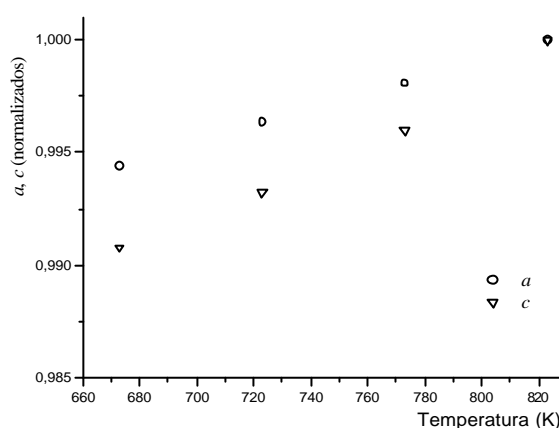
#### IV-3.2.3 –Evolução da fase hexagonal do $K_2MoO_4$

Devido aos problemas já enumerados, as medidas em altas temperaturas do composto em que  $x = 1$  não foram de boa qualidade. De qualquer forma, os dados obtidos foram refinados; os resultados estão apresentados na Tabela 4.8 e Figura 4.17.

**Tab. 4.8** - Parâmetros de rede para uma estrutura hexagonal, refinados para o  $K_2MoO_4$ , e parâmetros de qualidade do ajuste, durante resfriamento da segunda amostra.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
823	6,332(1)	7,988(2)	22,06	24,20
773	6,320(1)	7,955(2)	25,66	22,25
723	6,309(1)	7,934(2)	27,57	22,44
673	6,297(2)	7,914(3)	27,02	20,59

**Fig. 4.17** Parâmetros de rede, normalizados para o valor na temperatura mais elevada, em função da temperatura, impondo simetria hexagonal, durante resfriamento do  $K_2MoO_4$  (2ª preparação).



#### IV-3.3 –Composto $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$

Uma única amostra, preparada conforme descrição já feita para os compostos puros, foi medida em dois ciclos de aquecimento e resfriamento. Ao final do segundo ciclo, após medida à temperatura próxima da ambiente, constatou-se pelo difratograma obtido, o não retorno à estrutura apresentada no início do experimento. O fato foi atribuído à presença de água na estrutura da amostra, eliminada durante os ciclos de aquecimento. Com o intuito de se retornar ao estado original da amostra, o vácuo foi liberado, expondo-a a atmosfera ambiente por uma hora, após o que se realizou uma nova medida. É importante registrar que esse composto foi o único que não caiu do porta-

amostra ao se baixar a temperatura, permitindo o teste descrito no equipamento convencional.

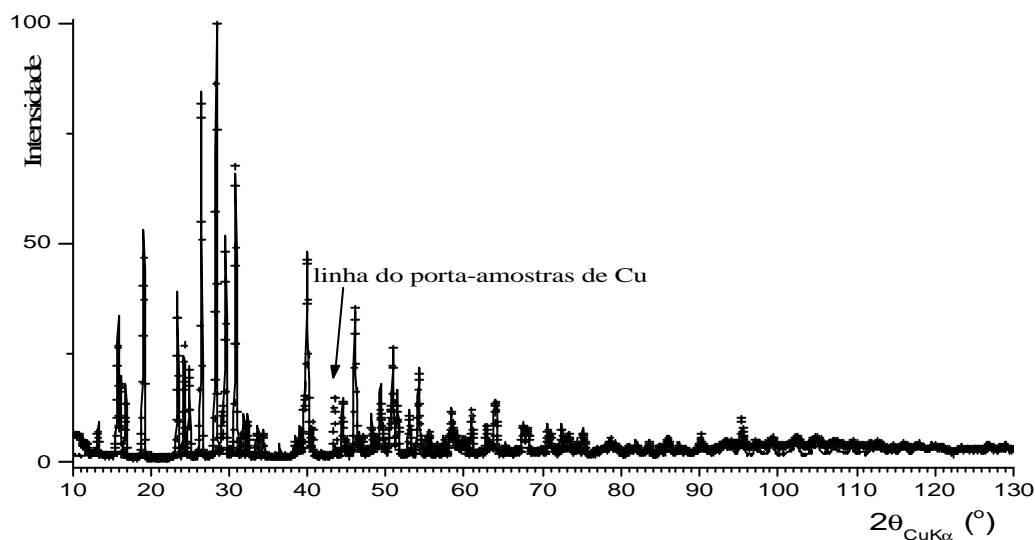
#### IV-3.3.1 –Evolução da fase monoclinica do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$

A medida obtida à temperatura ambiente no sistema de alta apresentou concordância satisfatória com a de referência, conforme ilustrado na Figura 4.18, onde se observa também a presença de linhas do porta-amostras de cobre. Os resultados dos refinamentos com modelo monoclinico, inclusive na medida após abertura do vácuo, são apresentados na Tabela 4.9.

**Tab. 4.9** - Parâmetros de rede da fase monoclinica do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ .

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
300	12,362(1)	6,0966(5)	7,5443(7)	115,826(4)	13,67	9,21
573	12,440(1)	6,1763(6)	7,6097(9)	116,016(4)	13,30	8,98
323 <sup>(*)</sup>	12,371(2)	6,1042(7)	7,550(1)	115,831(5)	15,68	8,98

(\*) Após contato com a atmosfera ambiente.

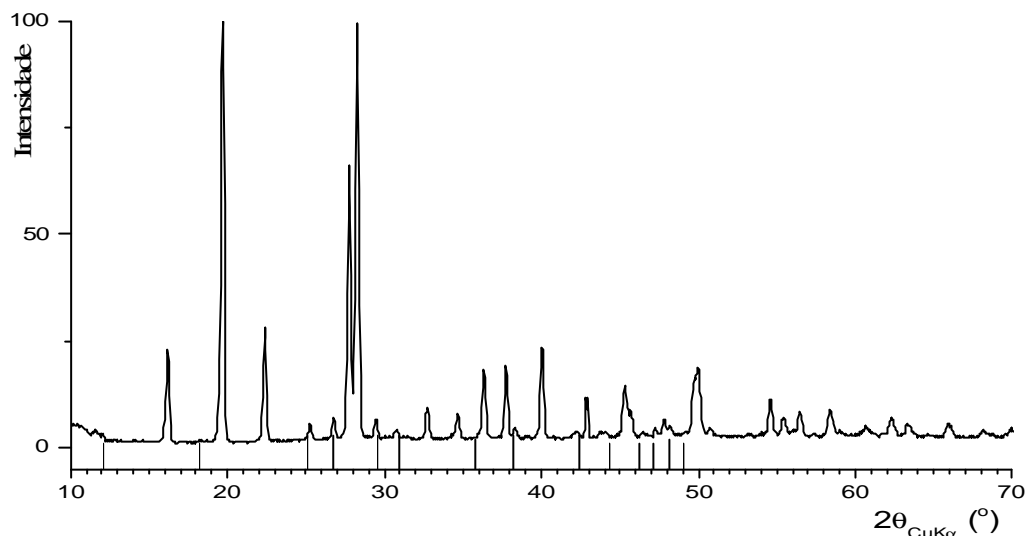


**Fig. 4.18** - Medida à temperatura ambiente (+) do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  comparada à de referência (—). Além da presença do ruído de fundo, observa-se a presença da reflexão mais intensa do cobre do porta-amostras.



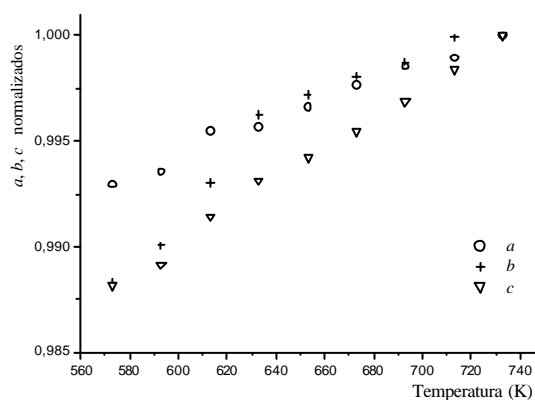
#### IV-3.3.2 –Evolução da fase intermediária do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$

No difratograma obtido em 670 K, apresentado na Figura 4.19, é evidente a transformação de fase sofrida. As reflexões próximas às posições das reflexões satélites descritas por van den Berg et al. (1973), para  $K_2MoO_4$ , indicam que a estrutura corresponde à da fase descrita como modulada. Durante o resfriamento, abaixo de 750 K, foram feitas medidas em intervalos de 20 K. Até 570 K, os difratogramas exibem as mesmas reflexões e, no caso das prováveis satélites, com intensidade crescente.



**Fig. 4.19** Difratograma do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  obtido a 670 K exibindo reflexões próximas das posições dos satélites (|) descritos por van den Berg *et al.* para  $K_2MoO_4$  a 633 K.

O resultado dos refinamentos da estrutura média na fase modulada, simetria ortorrômbica, com dados obtidos em dois ciclos de aquecimento e resfriamento, são dados na Tabela 4.10. O acompanhamento dos parâmetros de rede durante o primeiro resfriamento é mostrado na Figura 4.20. Nota-se que a redução do parâmetro b acentua-se abaixo de 620 K, indicando uma transição para nova fase.



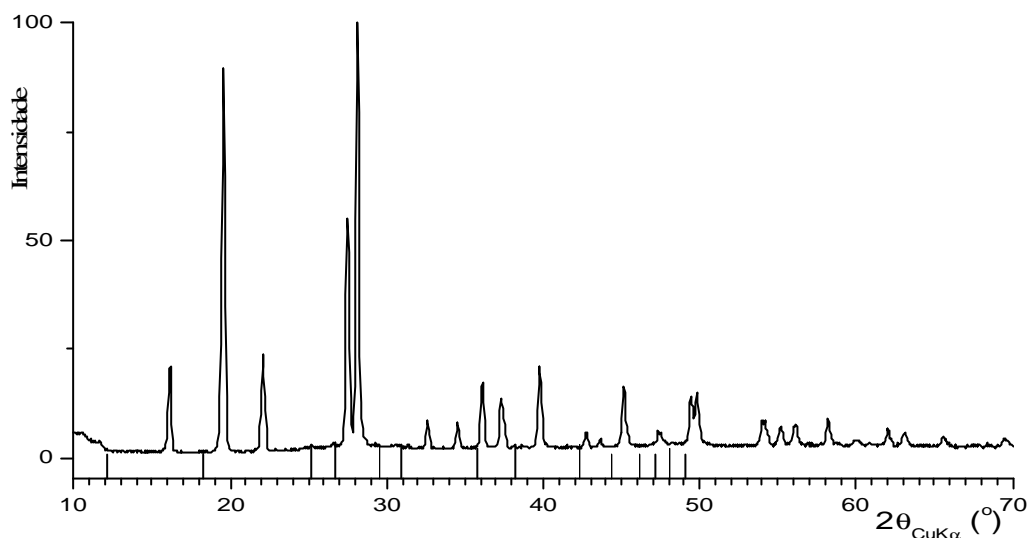
**Fig. 4.20** - Parâmetros de rede normalizados do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na simetria **ortorrômbica** durante resfriamento. Nota-se uma variação mais acentuada abaixo de 640 K.

**Tab. 4.10** - Parâmetros de rede da estrutura média, simetria **ortorrômbica**, do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ . Os primeiros valores em T = 673 K correspondem à medida durante aquecimento; os demais são para as medidas feitas durante o resfriamento da amostra.

Temp. ( $\pm 5$ K)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>Bragg</sub> (%)
673 (aq.)	6,311(1)	10,971(3)	7,951(1)	15,60	10,27
733	6,317(2)	10,950(5)	7,983(1)	15,02	10,32
713	6,310(2)	10,951(3)	7,970(1)	15,86	11,23
693	6,306(2)	10,941(4)	7,958(1)	15,87	10,22
673	6,303(2)	10,930(4)	7,947(1)	15,30	10,54
653	6,296(2)	10,921(4)	7,937(2)	17,42	10,98
633	6,291(3)	10,901(4)	7,926(2)	17,37	10,13
613	6,287(2)	10,859(4)	7,907(2)	17,48	10,67
593	6,283(2)	10,838(4)	7,900(2)	18,06	10,18
573	6,281(2)	10,821(4)	7,894(3)	17,44	13,32

#### IV-3.3.3 –Evolução da fase hexagonal do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$

Observa-se alteração significativa no difratograma obtido em 770 K, mostrado na Figura 4.21, evidenciando uma segunda mudança de estrutura da amostra durante o aquecimento. As prováveis reflexões satélites desapareceram. A mesma situação foi observada na medida feita a 820 K. O resultado dos refinamentos dos parâmetros de rede, para simetria hexagonal, com dados obtidos na fase de alta temperatura e intermediária, em dois ciclos de aquecimento e resfriamento, são apresentados na Tabela 4.11. Na Figura 4.22 são ilustrados os valores relativos dos parâmetros de rede em função da temperatura durante o resfriamento. É interessante observar que a partir desta figura não se pode fazer afirmação de retorno à fase intermediária.



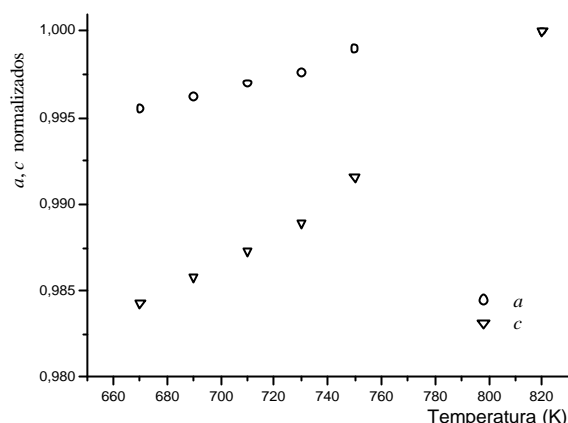
**Fig 4.21** - O difratograma do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  em  $T = 770$  K não apresenta as reflexões próximas das posições das satélites (|) descritas por van den Berg *et al.* para  $K_2MoO_4$  a 633 K.

**Tab. 4.11** - Parâmetros obtidos nos refinamentos para o composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  impondo-se simetria **hexagonal**, com dados obtidos no primeiro aquecimento (h1), primeiro resfriamento (c1), segundo aquecimento (h2) e segundo resfriamento (c2).

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
673 (h1)*	6,321(1)	7,948(2)	18,59	14,45
773 (h1)	6,327(1)	8,019(2)	14,99	13,85
823 (h1)	6,334(1)	8,071(1)	14,91	13,88
753 (c1)	6,325(1)	8,004(2)	17,06	13,26
733 (c1)	6,319(1)	7,982(2)	17,50	13,85
713 (c1)*	6,315(1)	7,968(2)	18,48	15,58
693 (c1)*	6,310(1)	7,956(2)	18,80	16,08
673 (c1)*	6,305(1)	7,945(2)	18,32	16,26
723 (h2)	6,308(1)	7,950(2)	19,10	15,55
823 (h2)	6,322(1)	8,026(2)	15,68	15,64
673 (c2)*	6,300(1)	7,939(2)	21,56	15,83

(\*) temperatura correspondente à fase intermediária

**Fig. 4.22** – Parâmetros de rede normalizados do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , na simetria **hexagonal**, durante resfriamento.

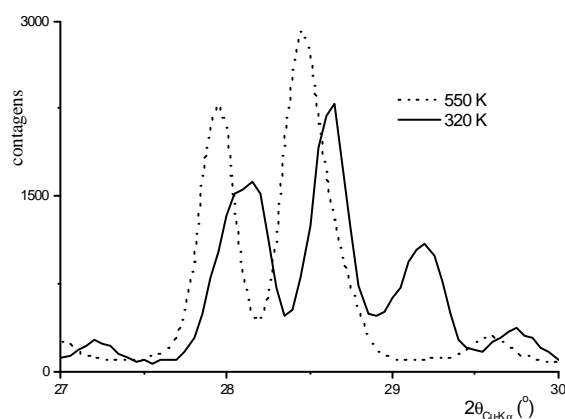


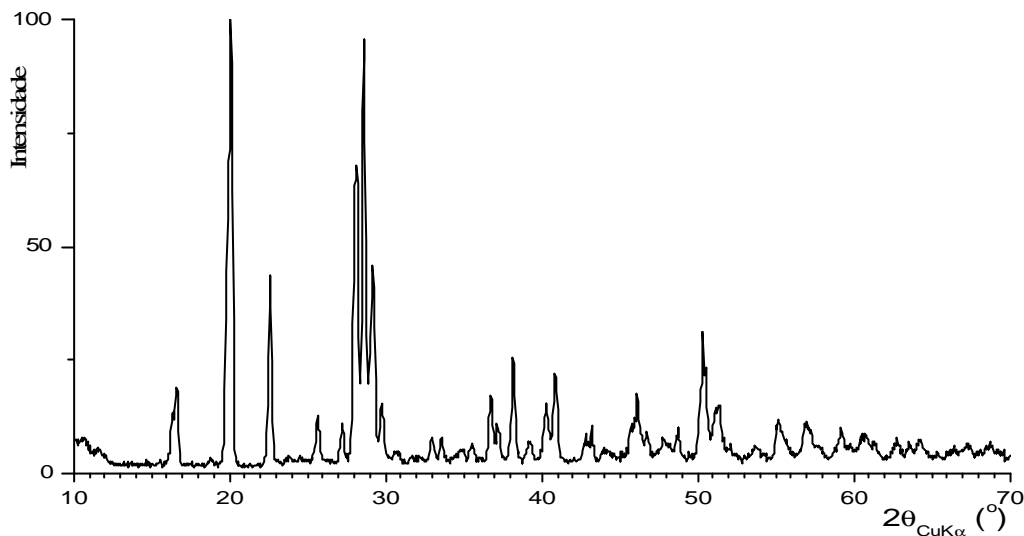
#### IV-3.3.4 – Observação da nova fase do $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$

Conforme já foi comentado, a amostra com  $x = 0,5$  foi a única que resistiu ao processo de aquecimento ? resfriamento e, portanto, foi a que permitiu a observação de um comportamento térmico muito interessante, e, até então, inesperado.

A partir da medida em 550 K, durante o resfriamento, observa-se o surgimento de novas reflexões não características da fase monoclinica e tampouco indexáveis na simetria ortorrômbica da fase intermediária. Na Figura 4.23 é mostrado em detalhe um trecho dos difratogramas obtidos em 550 K e 320 K. O difratograma completo obtido à temperatura de 320 K, mostrado na Figura 4.24, indica uma fase distinta da apresentada abaixo de 570 K durante o primeiro aquecimento e também distinta da fase intermediária.

**Fig. 4.23** - Detalhes dos difratogramas do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  obtidos em 550 K e 320 K, mostrando o surgimento de uma das novas reflexões.





**Fig. 4.24** Difratoograma do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  obtido em 320 K, mostrando uma fase diferente da fase monoclinica  $C/m$  apresentada abaixo de 570 K durante o primeiro aquecimento.

No capítulo seguinte serão dados mais detalhes sobre esta nova fase.

#### IV-4 – Medidas com o sincrotron do *ESRF*

Conforme comentado no início do presente capítulo, algumas medidas puderam ser realizadas no *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)*, em Grenoble na França, graças a uma cooperação com o Laboratório de Cristalografia da, então, *Université de Lausanne*. O projeto foi possível de ser concretizado graças ao empenho e disposição do professor Carlos Basílio Pinheiro. Foi utilizada a linha de alta resolução para difração de pó **BM1B** e as coletas foram feitas no intervalo de temperatura envolvendo as transições já confirmadas nos experimentos realizados na UFMG.

As medidas usando radiação sincrotron tinham o objetivo principal de estudar, em detalhe, a fase compreendida entre  $T_I$  e  $T_{II}$ , a qual é referida na literatura como modulada. A intenção era de conseguir uma melhor resolução nas definições das linhas e, em consequência disto, se fazer um estudo aprofundado dessa fase e, no mínimo, estudar o comportamento do vetor de modulação em função da composição e da temperatura.

A limitação do tempo de uso da linha e a grande distância entre aquele laboratório e a UFMG dificultaram a conclusão do projeto inicial; foram realizadas

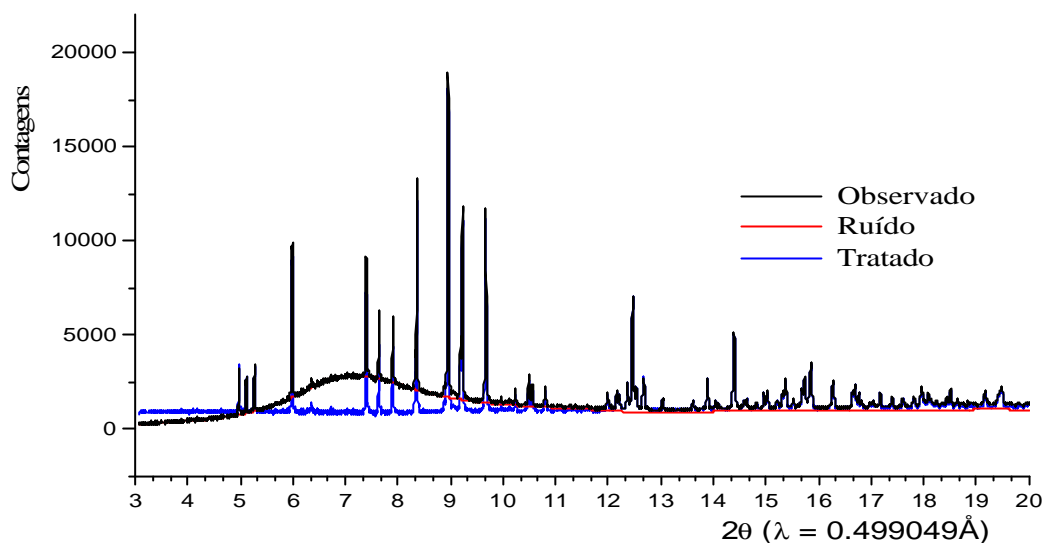
apenas uma parte das medidas programadas e algumas etapas do programa não puderam ser concretizadas.

A linha **BM1B** do *ESRF* possibilita o uso de um forno (na realidade, ele foi utilizado pela primeira vez no projeto do professor Carlos Pinheiro) com atmosfera controlada. As amostras foram preparadas em capilar de vidro, devendo ser abertas dentro do forno, seco, para permitir eventual saída de água. O sistema de detecção é composto de 6 detectores paralelos, transladados um do outro de 1,1 graus em  $2\theta$ ; a escolha do método de coleta permite otimizar tempo e taxa de contagem.

A aquisição dos dados foi feita usando radiação com  $\lambda = 0,499049\text{\AA}$ , em faixas angulares variáveis, dependendo do objetivo de cada medida, com uma resolução de  $0,003$  ou  $0,004^\circ$  ( $2\theta$ ) entre dois pontos. O maior inconveniente encontrado nas análises foi a presença de um pronunciado ruído de fundo (*background*) provocado pela janela de quartzo do forno. Algumas medidas, no início dos experimentos, apresentam também linhas do carbeto de tungstênio (WC), constituinte do absorvedor do feixe direto (*beam stop*).

Devido à forma irregular do ruído de fundo e a impossibilidade de utilização de uma expressão analítica que o descrevesse, foi necessário se fazer uma subtração numérica em cada difratograma obtido, o que, certamente, fez diminuir a qualidade dos dados. O ruído de fundo foi medido com passo de  $0,01^\circ$  e extrapolado para a subtração numérica. Foi escrito um programa para gerar os arquivos de ruído de fundo, um em passos de  $0,003$  e outro de  $0,004^\circ$  ( $2\theta$ ). Um ajuste na intensidade foi feito antes de se efetuar a subtração do ruído de fundo em cada medida, multiplicando-se por um fator redutor e adicionando-se uma constante para evitar dados negativos na metade superior dos difratogramas. A Figura 4.25 ilustra as situações antes e depois da subtração numérica do ruído.

Os dados obtidos nesse tratamento foram, em seguida, analisados com programas de refinamento pelo método de Rietveld usando os modelos conhecidos para cada fase, para obtenção dos parâmetros estruturais nas diferentes temperaturas e para cada composto. Na presente seção, são apresentados os resultados mais relevantes obtidos.



**Fig. 4.25** - As medidas realizadas no ESRF apresentaram um acentuado ruído de fundo o qual foi subtraído numericamente para se obter o conjunto de dados a ser utilizado no refinamento Rietveld.

#### IV-4.1 – Composto $K_2WO_4$

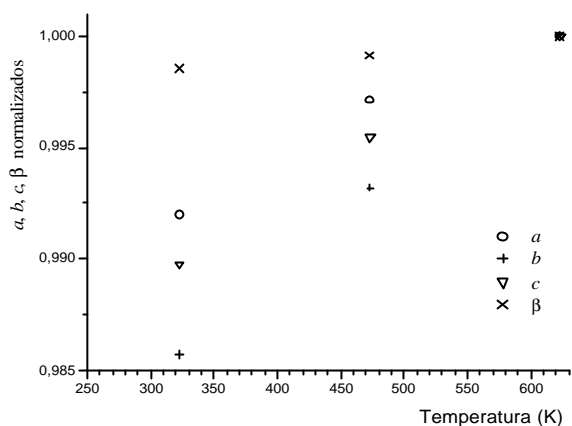
Foram feitas medidas em quatro valores de temperatura durante o aquecimento, 323, 473, 623 e 753 K, e em oito durante o resfriamento, 683, 663, 643, 633, 623, 613, 593 e 553 K. Devido à escassez de tempo de utilização da linha, não foi possível medir em outras temperaturas durante o aquecimento, no intervalo correspondente à fase modulada como feito durante o resfriamento.

Os resultados obtidos no refinamento dos parâmetros de rede com dados das medidas durante o aquecimento, usando modelo monoclinico,  $C2/m$ , são apresentados na Tabela 4.12 e na Figura 4.26.

**Tab. 4-12** Parâmetros obtidos nos refinamentos para o composto  $K_2WO_4$  na fase monoclinica

Temp ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
323	12,3735(5)	6,1191(2)	7,5548(3)	115,990(1)	9,20	11,94
473	12,4373(3)	6,1655(2)	7,5979(2)	116,0555(9)	11,53	20,18
623	12,4728(2)	6,2077(1)	7,6325(1)	116,1577(7)	9,98	21,01

**Fig. 4.26** – Parâmetros de rede normalizados, em função da temperatura, na fase **monoclínica** do  $K_2WO_4$  (dados de difração coletados no ESRF).



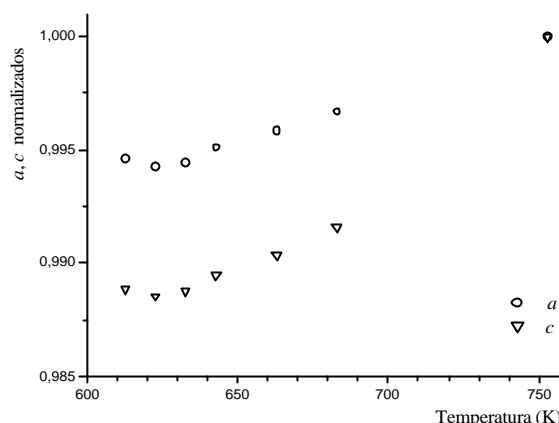
Na etapa de aquecimento foi realizada uma única coleta de dados na fase hexagonal. Após o aquecimento, iniciou-se o resfriamento efetuando-se medidas em intervalos menores de temperatura visando um estudo detalhado do comportamento da amostra na esperada fase modulada. Com objetivo de se verificar a transição para essa fase, foram feitos refinamentos com o modelo hexagonal,  $P6_3/mmc$ , para todas as medidas obtidas nesta etapa. Os resultados são mostrados na Tabela 4.13 e Figura 4.27. Não foi possível refinar as posições atômicas.

**Tab. 4.13** - Parâmetros obtidos nos refinamentos para o composto  $K_2WO_4$  durante resfriamento, impondo-se a simetria hexagonal.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
753	6,3452(3)	8,0137(4)	8,82	11,95
683	6,3242(4)	7,9460(6)	10,60	11,98
663	6,3183(5)	7,9362(7)	11,64	15,12
643	6,3128(5)	7,9277(8)	12,58	16,45
633	6,3086(6)	7,9225(8)	13,39	20,03
623	6,3069(7)	7,920(1)	13,77	17,17
613	6,3062(9)	7,919(1)	14,47	19,83



**Fig. 4.27** - Parâmetros de rede normalizados do  $K_2WO_4$  em função da temperatura de resfriamento, impondo-se simetria **hexagonal** (dados de difração coletados no ESRF). A variação que se observa abaixo de 650 K é um indicativo da ocorrência da transição de fase .

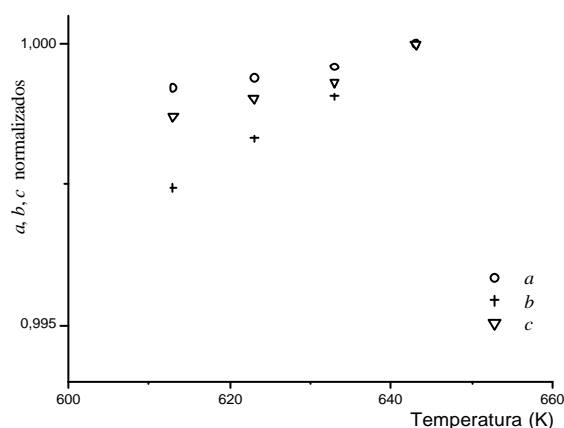


Os dados obtidos nas medidas realizadas em temperaturas correspondentes à fase intermediária foram refinados com o modelo ortorrômbico. O resultado dos refinamentos dos parâmetros de rede para essa estrutura média são apresentados na Tabela 4.14 e na Figura 4.28.

**Tab. 4.14** - Parâmetros obtidos nos refinamentos para o composto  $K_2WO_4$  na fase intermediária, durante resfriamento da amostra.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
643	6,3181(5)	10,9020(9)	7,9272(6)	10,25	11,71
633	6,3148(6)	10,891(1)	7,9216(8)	10,70	13,77
623	6,3144(7)	10,884(1)	7,9197(9)	10,80	11,21
613	6,3133(9)	10,874(2)	7,917(1)	11,37	12,20

**Fig. 4.28** - Parâmetros de rede normalizados em função da temperatura, impondo-se simetria **ortorrômbica**, durante resfriamento do  $K_2WO_4$  (dados de difração coletados no ESRF). Observa-se uma variação linear desses parâmetros.



#### IV-4.2 – Composto $K_2MoO_4$

Uma amostra do  $K_2MoO_4$  foi medida em dois ciclos de aquecimento e resfriamento sendo que no primeiro foram utilizados intervalos de temperatura menores para acompanhamento das transições esperadas. No primeiro aquecimento foram realizadas medidas nas seguintes temperaturas de 323, 373, 423, 473, 523, 573, 623, 633, 643, 653, 663, 673, 683, 693, 703, 713, 723, 733, 753, 803 K. Durante o resfriamento mediu-se nas temperaturas de 723, 713, 703, 693, 683, 673, 663, 593, 583, 573, 473 K. No segundo ciclo foram feitas medidas apenas nas temperaturas de 683, 753 e 323 K. Nas medidas do primeiro aquecimento observou-se a presença das linhas produzidas pelo *beam stop* de carbeto de tungstênio (WC), as quais foram eliminadas a partir da medida a 803 K.

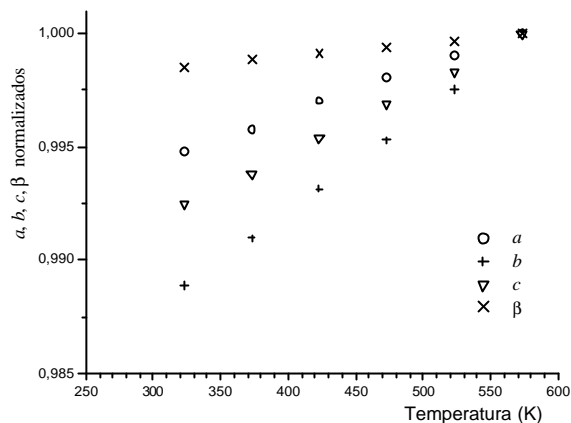
A análise dos dados constituiu-se em eliminar o elevado ruído de fundo, conforme descrito anteriormente, e refinar os parâmetros de rede utilizando os modelos estruturais conhecidos em cada fase.

O resultado dos refinamentos usando-se modelo monoclinico,  $C2/m$ , são apresentados na Tabela 4.15 e na Figura 4.29. Notou-se que a medida realizada em 573 K apresentava novas reflexões indicando a possível presença de uma nova fase e, conseqüentemente, uma diferença entre a temperatura na posição do termopar e da amostra uma vez que em  $T = 573$  K era de se esperar apenas a fase monoclinica.

**Tab. 4.15** - Parâmetros refinados na fase monoclinica, para o  $K_2MoO_4$  durante aquecimento.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ ( $^\circ$ )	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
323	12,3430(4)	6,0820(2)	7,5364(3)	115,752(1)	9,91	18,06
373	12,3550(4)	6,0948(2)	7,5461(3)	115,784(1)	9,57	18,32
423	12,3709(5)	6,1082(2)	7,5581(3)	115,818(1)	9,39	18,47
473	12,3836(5)	6,1215(2)	7,5696(3)	115,852(1)	9,67	19,06
523	12,3958(6)	6,1351(3)	7,5806(4)	115,881(1)	9,99	19,93
573	12,4078(8)	6,1504(4)	7,5934(5)	115,921(2)	8,41	17,44

**Fig. 4.29** - Parâmetros de rede normalizados, em função da temperatura, na fase **monoclínica** do  $K_2MoO_4$ , durante aquecimento (dados de difração coletados no ESRF).



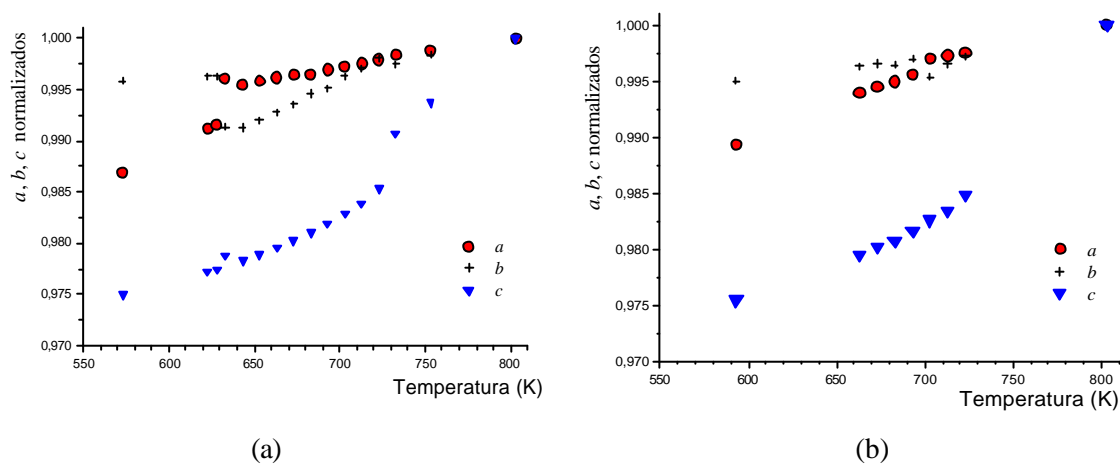
A partir da medida realizada a 573 K até o final do aquecimento em 803 K, os refinamentos dos parâmetros de rede foram feitos com um modelo para estrutura média ortorrômbica, como citado na literatura para a fase modulada. Os resultados são mostrados na Figura 4.30-a. Pode-se constatar uma troca na variação relativa dos parâmetros  $a$  e  $b$ , próximo à temperatura esperada da transição para a fase modulada (~640 K) e um súbito aumento do parâmetro  $c$ , próximo à temperatura esperada da transição para a fase de alta (733 K). O processo inverso parece ocorrer no resfriamento, conforme se observa na Figura 4.30-b, em uma temperatura mais elevada (~ 690 K) indicando a existência de uma histerese para essa transição. As tabelas 4.16 e 4.17 apresentam os resultados dos refinamentos, impondo-se a simetria ortorrômbica nesse intervalo de temperatura.

**Tab.4.16** - Parâmetros refinados para o  $K_2MoO_4$ , impondo-se a estrutura média ortorrômbica, durante o aquecimento até 803 K.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
573	6,2481(6)	10,921(1)	7,8958(7)	8,41	9,35
623	6,2752(6)	10,9263(9)	7,9135(7)	8,48	6,46
628	6,277(1)	10,926(2)	7,915(2)	9,40	4,48
633	6,3062(5)	10,872(1)	7,9260(7)	10,56	12,47
643	6,3022(6)	10,871(1)	7,9223(8)	9,76	6,99
653	6,3042(5)	10,8792(9)	7,9272(7)	8,93	5,80
663	6,3066(4)	10,8878(8)	7,9329(6)	8,81	6,00
673	6,3084(4)	10,8962(7)	7,9382(5)	8,12	6,04
683	6,3088(2)	10,9078(5)	7,9445(3)	7,19	5,09
693	6,3115(3)	10,9138(6)	7,9515(4)	8,19	4,99
703	6,3137(3)	10,926(1)	7,9594(4)	8,72	4,95
723	6,3153(3)	10,935(2)	7,9676(3)	8,58	7,56
723	6,3178(2)	10,946(1)	7,9794(3)	7,71	7,78
733	6,3204(4)	10,939(1)	8,0226(5)	8,90	9,30
753	6,3234(2)	10,9492(7)	8,0471(2)	5,64	9,19
803	6,3308(4)	10,9669(7)	8,0980(3)	6,80	9,95

**Tab.4.17** - Parâmetros refinados para o  $K_2MoO_4$ , impondo-se a estrutura média ortorrômbica, durante o resfriamento.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
723	6,3148(5)	10,936(2)	7,9751(4)	6,87	6,98
713	6,3135(4)	10,9285(8)	7,9642(4)	7,15	7,42
703	6,3119(3)	10,9162(7)	7,9573(4)	7,16	8,38
693	6,3030(3)	10,9337(5)	7,9493(4)	7,44	8,87
683	6,2989(3)	10,9282(6)	7,9418(5)	7,78	7,71
673	6,2958(3)	10,9290(6)	7,9374(5)	7,84	8,39
663	6,2925(4)	10,9262(6)	7,9316(5)	7,92	8,76
653	6,2633(4)	10,9123(7)	7,8994(5)	12,08	21,53



**Fig. 4.30** - Parâmetros de rede normalizados do  $K_2MoO_4$  em função da temperatura, impondo-se simetria **ortorrômbica**, durante (a) aquecimento, e (b) resfriamento. As discontinuidades indicam a ocorrência das transições de fase.

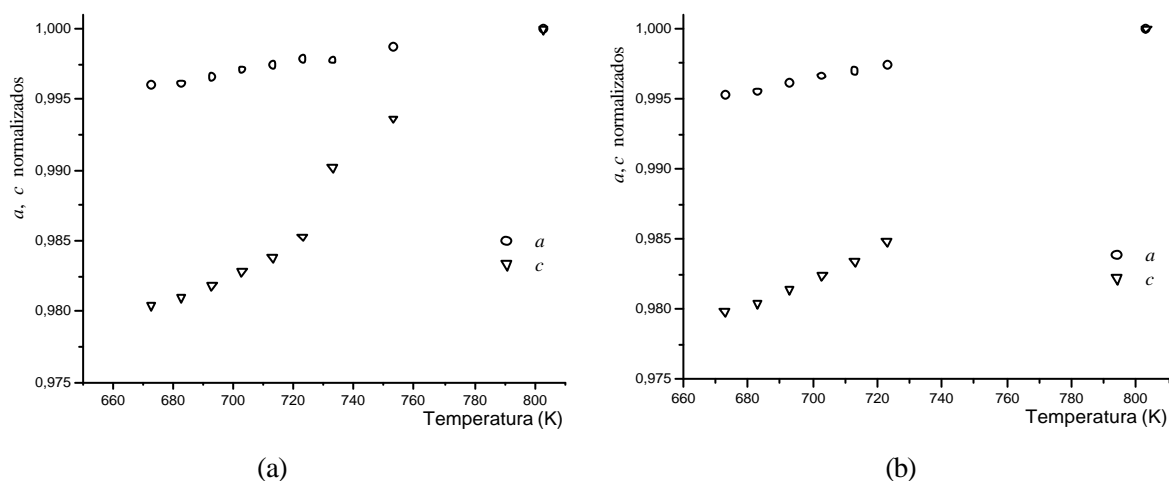
Para todas as medidas realizadas a partir de  $T=673$  K durante o aquecimento e o resfriamento, foi feito o refinamento dos parâmetros de rede considerando-se o modelo hexagonal previsto para a fase de alta temperatura. Os resultados desses refinamentos são mostrados nas tabelas 4.18 e 4.19 e na Figura 4.31. Deve-se registrar aqui que não foi possível refinar as posições atômicas.

**Tab. 4.18** - Parâmetros refinados para o  $K_2MoO_4$ , impondo-se simetria hexagonal, nos dados obtidos na fase intermediária e de alta temperatura, durante o aquecimento.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
673	6,3064(5)	7,9401(6)	11,05	15,78
683	6,3068(3)	7,9444(4)	9,18	10,38
693	6,3098(3)	7,9513(4)	10,18	16,07
703	6,3131(3)	7,9599(4)	10,29	13,18
713	6,3150(3)	7,9679(4)	9,81	10,27
723	6,3181(3)	7,9795(4)	9,17	14,23
733	6,3173(5)	8,0190(6)	9,64	11,65
753	6,3231(2)	8,0471(2)	7,20	12,99
803	6,3313(2)	8,0985(3)	8,04	16,33

**Tab. 4.19** - Parâmetros refinados para o  $K_2MoO_4$ , impondo-se simetria hexagonal, nos dados obtidos na fase intermediária e de alta temperatura, durante o resfriamento.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
803	6,3313(2)	8,0985(3)	8,04	16,33
723	6,3148(3)	7,9757(4)	8,33	13,42
713	6,3123(3)	7,9644(4)	8,48	11,01
703	6,3100(3)	7,9563(4)	8,78	10,18
693	6,3068(3)	7,9483(5)	8,98	10,27
683	6,3031(4)	7,9402(5)	9,54	12,13
673	6,3013(4)	7,9352(6)	10,11	11,98



**Fig. 4.31** - Parâmetros de rede normalizados, em função da temperatura, impondo-se simetria hexagonal: (a) durante aquecimento e (b) durante resfriamento do  $K_2MoO_4$ . A descontinuidade observada em (a) não é vista em (b) devido a uma possível histerese e ao fato de não se ter feito medidas entre 723 e 803 K no resfriamento.

#### IV-4.3 – Composto $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$

Uma amostra do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  foi medida em dois ciclos de aquecimento e resfriamento. No primeiro aquecimento foram feitas medidas nas temperaturas: 573, 643, 663, 673, 683, 753 e 803 K. Durante o primeiro resfriamento mediu-se nas seguintes temperaturas: 703, 693, 683, 673, 663, 653 e 593 K. O segundo ciclo constituiu-se de duas medidas durante aquecimento, uma a 663 K e outra a 753 K, e quinze medidas durante resfriamento, quando se registrou apenas o perfil de algumas reflexões de maior intensidade. Como feito para os compostos apresentados anteriormente, os dados foram utilizados nos refinamentos dos parâmetros de rede considerando o modelo apropriado em cada fase.

Uma única medida realizada a 573 K permitiu o refinamento dos parâmetros de rede, com modelo monoclinico, antes de qualquer mudança de fase da amostra. O resultado do refinamento é apresentado na Tabela 4.20.

**Tab. 4.20** - Parâmetros refinados para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , em T = 573 K, fase monoclinica.

Temp ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
573	12,4263(5)	6,1667(3)	7,6016(3)	116,024(1)	8,73	14,44

As demais medidas feitas durante o primeiro aquecimento foram analisadas usando-se o modelo ortorrômbico; o mesmo procedimento foi adotado para os dados obtidos durante o resfriamento. Os resultados dos refinamentos, impondo-se a estrutura média ortorrômbica, são apresentados nas tabelas 4.21 e 4.22 e na Figura 4.32.

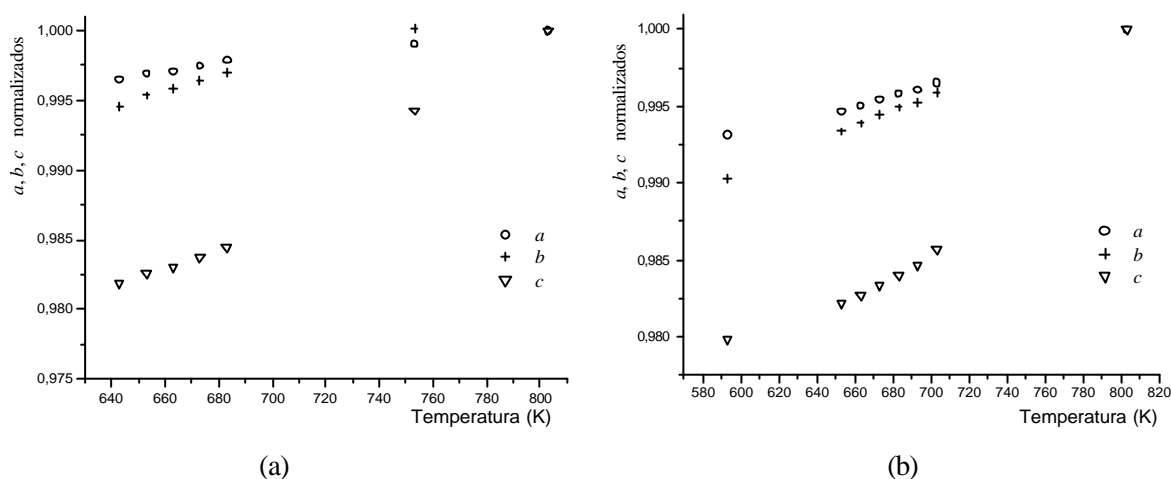
No aquecimento, nota-se o aumento linear dos parâmetros de rede com a temperatura até ocorrer uma inversão na variação relativa dos parâmetros  $a$  e  $b$ , e um súbito aumento do parâmetro  $c$ , próximo à temperatura esperada da transição para a fase de alta temperatura (733 K). O processo inverso não foi observado no resfriamento.

**Tab. 4.21** - Parâmetros refinados para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , impondo-se estrutura média ortorrômbica, na fase intermediária e de alta temperatura, durante o aquecimento.

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
643	6,3169(7)	10,907(1)	7,9226(8)	11,01	10,40
653	6,3195(6)	10,9160(9)	7,9278(6)	10,33	7,86
663	6,3205(4)	10,9210(7)	7,9313(5)	9,65	8,53
673	6,3231(4)	10,9279(7)	7,9370(5)	8,89	6,07
683	6,3257(4)	10,9343(6)	7,9431(4)	8,42	5,94
753	6,3329(3)	10,9683(4)	8,0222(2)	5,31	4,79
803	6,3392(4)	10,9672(6)	8,0686(3)	6,56	6,33

**Tab. 4.22** - Parâmetros refinados para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , impondo-se estrutura média ortorrômbica, na fase intermediária e de alta temperatura, durante o resfriamento.

Temp ( $\pm 5$ K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
803	6,3392(4)	10,9672(6)	8,0686(3)	6,56	6,33
703	6,3170(4)	10,9220(6)	7,9533(4)	7,27	6,83
693	6,3143(3)	10,9149(5)	7,9450(3)	6,42	5,79
683	6,3127(4)	10,9117(6)	7,9396(4)	7,12	7,07
673	6,3102(3)	10,9061(5)	7,9342(4)	6,81	6,22
663	6,3077(4)	10,9001(5)	7,9290(4)	7,10	6,82
653	6,3053(3)	10,8945(5)	7,9244(4)	7,09	5,87
593	6,2958(5)	10,8606(8)	7,9059(6)	8,59	9,07

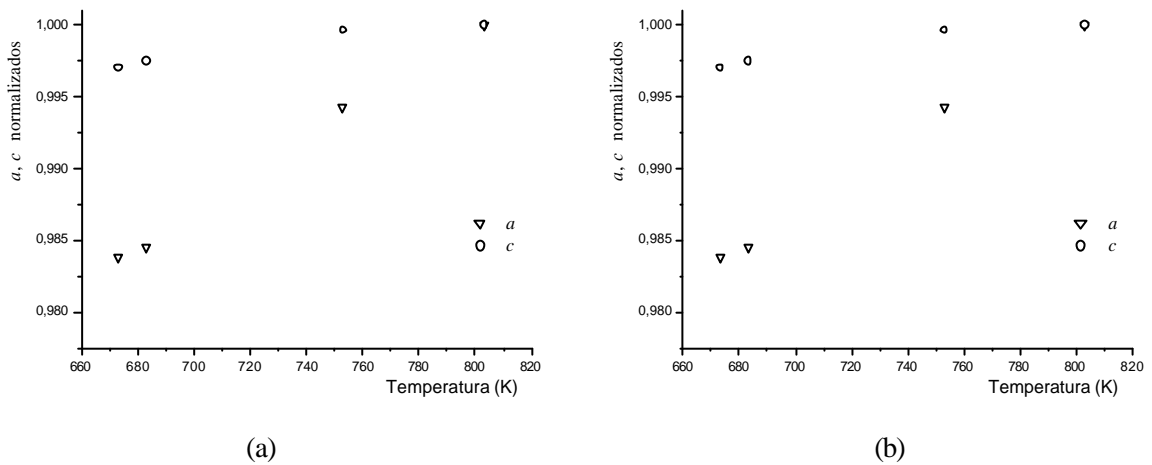


**Fig. 4.32** - Parâmetros de rede normalizados, em função da temperatura, impondo-se simetria ortorrômbica: (a) durante aquecimento e (b) durante resfriamento do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ .

Os dados das medidas analisadas anteriormente com modelo ortorrômbico também foram refinados com imposição do modelo hexagonal, esperado para a fase de alta temperatura. Os resultados dos refinamentos, com dados obtidos nas medidas realizadas no resfriamento são mostrados na Tabela 4.23.

**Tab. 4.23** - Parâmetros refinados para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , impondo-se simetria hexagonal, na fase intermediária e de alta temperatura, durante o aquecimento (h1) e resfriamento (c1).

Temp. ( $\pm 5$ K)	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$R_{wp}$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)
673 (h1)	6,3163(4)	7,9380(6)	10,62	8,54
683 (h1)	6,3191(3)	7,9436(5)	10,20	8,98
753 (h1)	6,3329(2)	8,0224(3)	7,56	10,91
803 (h1)	6,3351(3)	8,0687(4)	8,27	9,10
703 (c1)	6,3114(3)	7,9536(5)	9,12	10,37
693 (c1)	6,3077(3)	7,9452(4)	8,64	9,07
683 (c1)	6,3061(3)	7,9399(5)	9,08	11,41
673 (c1)	6,3031(3)	7,9344(5)	8,88	10,12

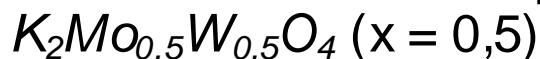


**Fig. 4.33** - Parâmetros de rede normalizados, em função da temperatura, impondo-se simetria hexagonal: (a) durante aquecimento e (b) durante resfriamento do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ .



## Capítulo V

### Detalhes estruturais do composto



Os resultados estruturais obtidos nesse trabalho corroboram muitos dos resultados até hoje publicados para os compostos puros ( $x=0$  e  $x=1$ ). A literatura reporta uma fase monoclinica,  $C2/m$  ( $Z=4$ ), à temperatura ambiente. Os experimentos de difração realizados com os sete compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  estudados ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$  e  $1$ ) mostram que a fase monoclinica é a que melhor descreve a sua estrutura em uma larga faixa de temperatura, desde ambiente até aproximadamente 600 K. Isso é verdade desde que o composto não tenha passado por processos de aquecimento e em atmosferas controladas. Os estudos do composto misto em que  $x=0,5$  mostraram a existência de outra fase em temperatura ambiente que pode aparecer ou não dependendo da história térmica e de atmosfera no ambiente da amostra.

A fase intermediária foi descrita como modulada, sendo incomensurável com  $0,29 < q < 0,30$  entre 593 e 733 K para  $K_2MoO_4$  e comensurável com  $q = 1/4$  no intervalo de temperatura entre 643 e 733 K para  $K_2WO_4$ , tendo sido proposta a simetria ortorrômbica  $Cmcm$  para a estrutura média. Os ajustes feitos com os difratogramas obtidos para as amostras, de diferentes composições, mostram que esse modelo ajusta bem os dados obtidos, no que diz respeito à estrutura média. Além disso, as reflexões extras, ou seja, os satélites citados na literatura, podem ser razoavelmente indexadas com o modelo de modulação.

A fase de alta temperatura é descrita como tendo simetria hexagonal, com grupo de espaço  $P6_3/mmc$ . Os dados de difração obtidos no presente trabalho, para  $x=0; 0,5$ ; e  $1$ , em temperaturas correspondentes a essa fase se ajustam bem; nota-se que quando se usam modelos que consideram desordem dos tetraedros de  $(W/Mo)O_4$ , chega-se a resultados um pouco melhores.

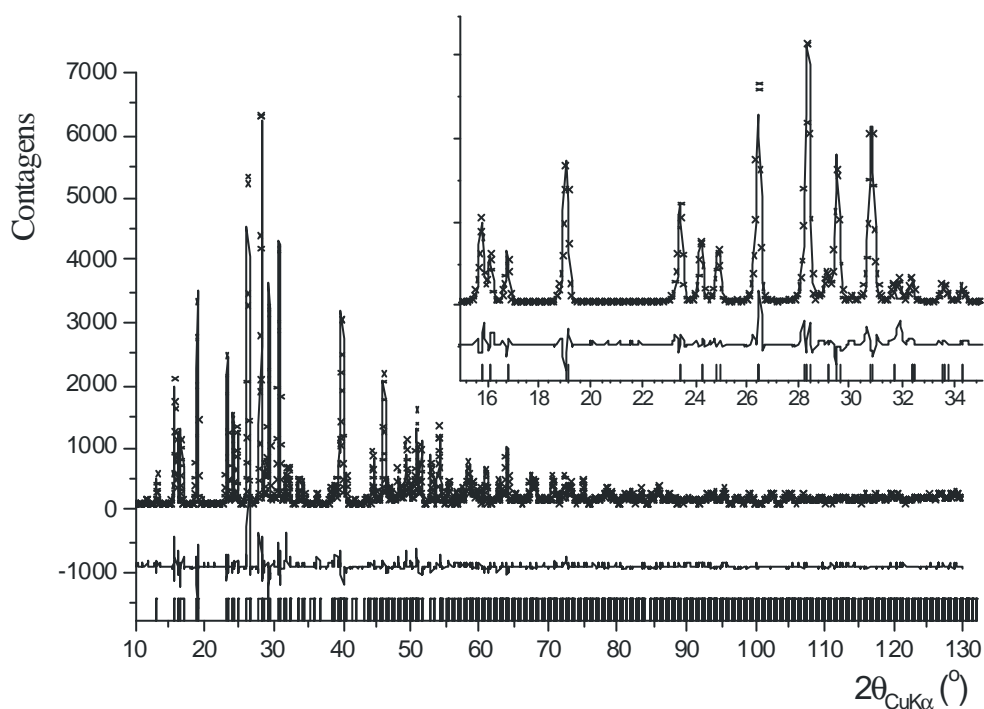
Não só porque o principal interesse inicial era nos compostos mistos mas, sobretudo, porque a amostra do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  foi a única que resistiu a mais de um ciclo de aquecimento – resfriamento, este composto foi estudado com muito mais detalhe e sob uma diversidade maior de condições experimentais que os demais. Os resultados encontrados para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  podem ser tomados como exemplos ilustrativos da estrutura nas fases monoclinica,  $C2/m$ , na intermediária – ortorrômbica modulada – e na hexagonal  $P6_3/mmc$ . A nova fase de temperatura ambiente só foi observada nesse composto pois, para os outros, o ciclo nunca pôde ser completado.

Esse capítulo apresenta detalhes estruturais para as várias fases.

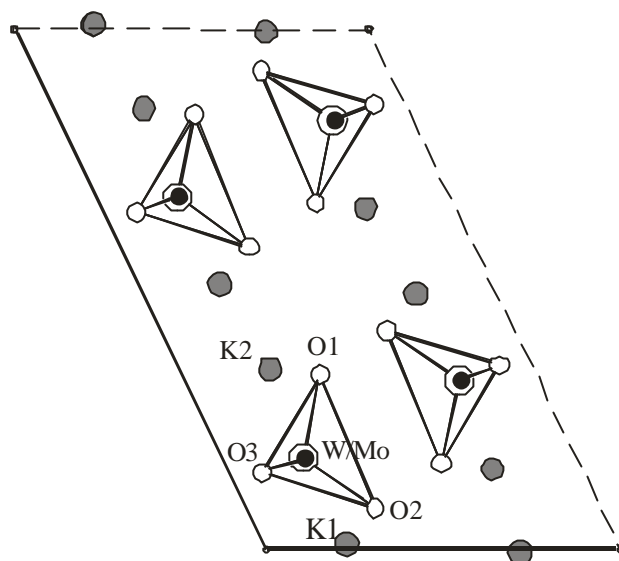
## V-1 – Fase monoclinica

Alguns resultados globais dos refinamentos Rietveld foram apresentados na seção IV-2 e nas seções específicas a cada composição. A Figura 5.1 apresenta um difratograma representativo da fase monoclinica,  $C2/m$ , e o correspondente resultado do refinamento Rietveld; nela é mostrado um detalhamento da região de  $2\theta$  entre 15 e 35° a título de comparação com o difratograma obtido na nova fase de temperatura ambiente. A estrutura desses compostos nessa fase é mostrada, em projeção  $a \times c$ , na Figura 5.2.

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros estruturais refinados para os compostos puros e o misto com  $x=0,5$  (os parâmetros de qualidade do ajuste estão na Tabela 4.2 para todas as composições).



**Fig. 5.1** – Difratograma do  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$ , na fase monoclinica,  $C2/m$ , mostrando resultados do refinamento Rietveld. Os dados observados são representados pela cruz, o difratograma calculado pela linha contínua e a linha contínua inferior mostra a diferença. As barras verticais indicam as posições das reflexões de Bragg. Esses resultados são representativos dos demais obtidos para outras composições.



**Fig. 5.2** – Projeção [0 1 0] da célula unitária na fase  $C2/m$  dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . Todos os átomos ocupam posições especiais  $m$ , exceto dois oxigênios, os quais estão superpostos na posição indicada por O3.

**Tab. 5.1** – Parâmetros da célula unitária e coordenadas atômicas para as composições de  $x = 0; 0,5$  e  $1$ , na fase monoclinica  $C2/m$ , em temperatura ambiente.

	$K_2WO_4$			$K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$			$K_2MoO_4$		
$a$ (Å)	12,3908(3)			12,3823(7)			12,3477(7)		
$b$ (Å)	6,1218(1)			6,1061(3)			6,0813(3)		
$c$ (Å)	7,5605(2)			7,5548(4)			7,5383(4)		
$\beta$ (°)	115,939(1)			115,797(3)			115,734(3)		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
K1	0,5044(5)	0	0,2325(8)	0,5097(7)	0	0,231(1)	0,5090(6)	0	0,235(1)
K2	0,8460(5)	0	0,2581(8)	0,8448(7)	0	0,254(1)	0,8456(5)	0	0,2564(9)
X	0,1761(2)	0	0,2275(2)	0,1755(3)	0	0,2265(4)	0,1759(3)	0	0,2264(4)
O1	0,338(1)	0	0,409(2)	0,335(2)	0	0,388(3)	0,325(2)	0	0,382(2)
O2	0,084(1)	0	0,374(2)	0,081(2)	0	0,362(3)	0,095(1)	0	0,360(2)
O3	0,1429(9)	0,248(2)	0,072(2)	0,147(1)	0,253(2)	0,090(2)	0,143(1)	0,218(2)	0,081(2)

Obs. X representa W e/ou Mo

## V-2 – A fase intermediária e o modelo de modulação

As referências de maior relevância que se tem registro na literatura descrevem a fase intermediária do  $K_2WO_4$  como modulada comensurável, com  $q = 1/4$  no intervalo de temperatura entre 643 K e 733 K, e do  $K_2MoO_4$  como modulada incomensurável, com  $0,29 < q < 0,30$  entre 593 K e 733 K [Tuinstra and van den Berg, 1983]. A modulação ocorre na direção de  $\mathbf{b}$  e, uma vez que a estrutura tem simetria ortorrômbica,  $\mathbf{q} = q \mathbf{b}^*$ .

A indexação de todas as reflexões observadas é feita, portanto, com o vetor da rede recíproca, dado por

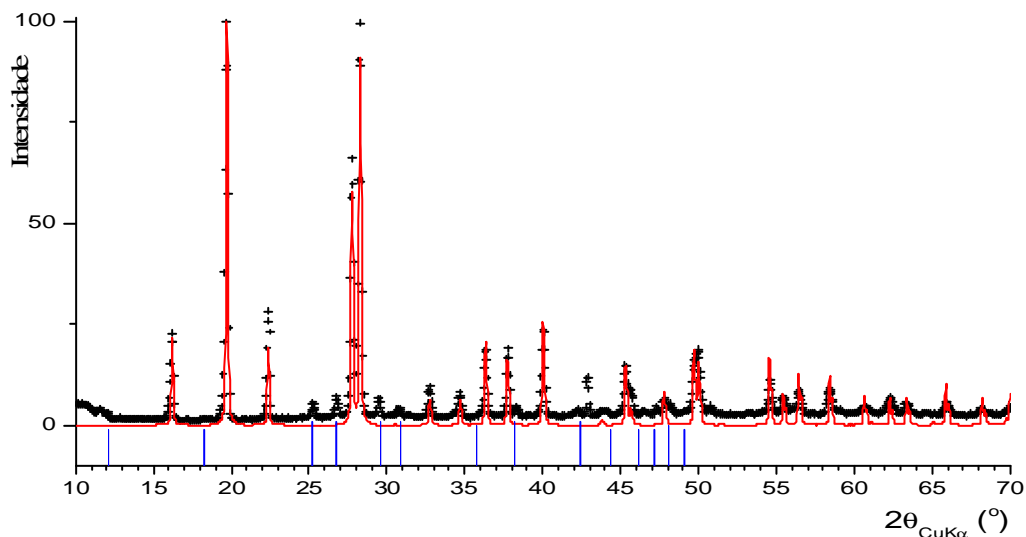
$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$$

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + (k+m q)\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

e cada reflexão terá 4 índices  $h k l m$ .

No presente trabalho foram feitos ajustes das posições das reflexões satélites, usando os dados de difração dos três compostos. Conforme já foi dito, as informações relativas ao composto com  $x=0,5$  são as mais relevantes e confiáveis; elas serão destacadas aqui.

O modelo estrutural para a estrutura média, com simetria  $Cmcm$ , ajusta bem as reflexões principais. Comparando-se o difratograma calculado, considerando-se apenas a estrutura média, com os difratogramas obtidos para a fase intermediária percebe-se claramente a existência de várias linhas extras, ou seja, as reflexões satélites de van den Berg. A Figura 5.3 ilustra esses fatos.



**Fig. 5.3** – Difratograma típico da fase intermediária (cruzes), difratograma calculado com o modelo ortorrômbico  $Cmcm$  (linha contínua) e posições dos satélites de van den Berg (barras verticais)

O programa SIMPRO foi utilizado para refinar, além dos parâmetros de rede da estrutura média, o parâmetro  $q$ . A qualidade dos ajustes é bastante boa como pode ser visto na Figura 5.4. Nos ajustes, foram consideradas as reflexões satélites para as quais  $(I/\sigma) \geq 2$ . A Tabela 5.2 apresenta a lista das reflexões satélites  $h k l m$  usadas nos ajustes.

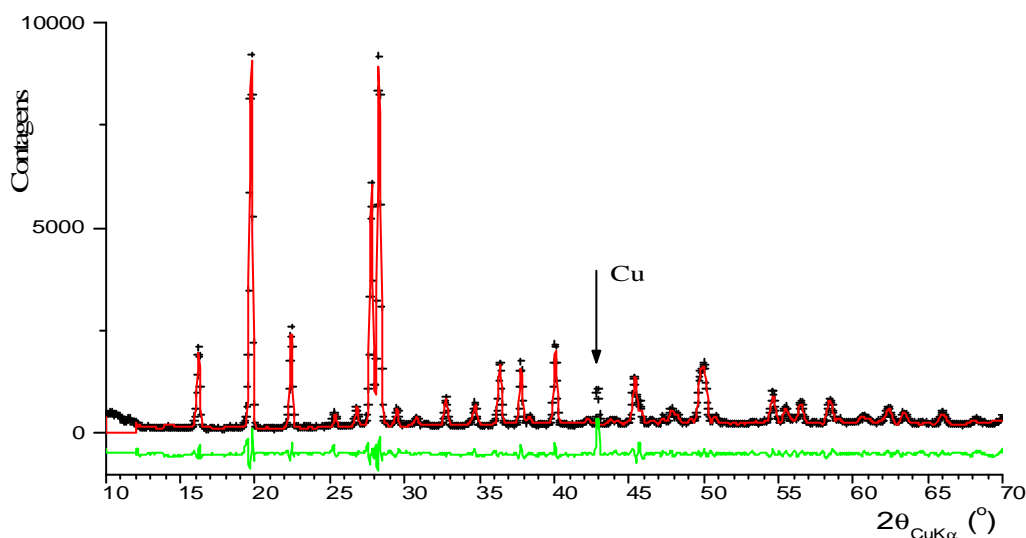
A estrutura média tem simetria de Laue Cmmm e os parâmetros de rede encontrados com dados obtidos em 673 K foram

$$a = 6,299(1) \text{ \AA},$$

$$b = 10,828(2) \text{ \AA}, \text{ e}$$

$$c = 7,928(1) \text{ \AA}$$

o que dá um volume de  $540,6(2) \text{ \AA}^3$ , com  $Z = 4$ .



**Fig. 5.4** – Resultado do ajuste na fase intermediária, usando modelo de modulação incommensurável. (observa-se a presença da linha mais forte do porta-amostras de Cu.)

Um fato curioso observado nos ajustes, e corroborado pelos resultados de van den Berg, é a grande quantidade de satélites de segunda ordem ( $m = 2$ ) com altas intensidades, muitas delas superiores às de satélites de primeira ordem ( $m = 1$ ); este fato é constatado nos dados da Tabela 5.2. Este fato é pouco comum e não foi possível conseguir explicação para ele. Pode-se levantar uma questão sobre outra possibilidade de grupos de simetria e de outra escolha de célula unitária.

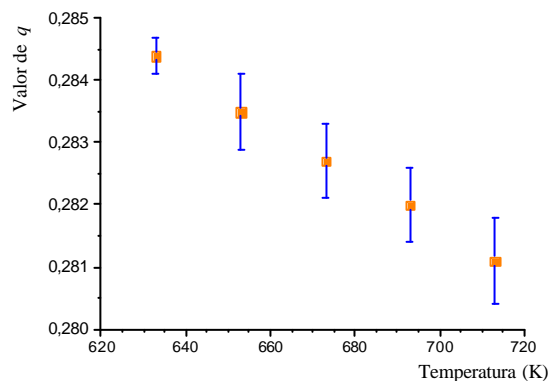
**Tab. 5.2** – Posições e intensidades relativas dos satélites  $h k l m$  obtidos a partir dos difratogramas ajustados com o programa SIMPRO. O valor máximo da intensidade dos satélites é de 77,12 [reflexão 1 2 2], enquanto que para as reflexões principais é de 2208,75 ou seja, quase 30 vezes maior.

$h$	$k$	$l$	$m$	$2\theta$	$I_{\text{integ}}$	$I\%$	$I/\sigma$
0	-2	2	2	25,36	52,50	68,1	9,6
1	-1	2	2	26,76	72,52	94,0	11,0
1	-3	1	1	28,70	18,45	23,9	4,0
0	2	2	1	29,23	10,41	13,5	2,2
1	1	2	2	29,46	77,12	100	11,4
2	0	1	2	30,77	36,29	47,1	6,2
2	-2	2	2	38,30	33,75	43,8	5,7
1	-3	3	2	42,21	27,41	35,5	4,6
0	4	2	2	44,20	18,25	23,7	3,1
3	-1	1	1	44,90	13,65	17,7	2,4
3	1	1	2	46,41	19,41	25,2	2,8
2	-4	2	2	46,63	16,34	21,2	2,4
2	4	1	1	47,23	36,09	46,8	5,3
2	-4	2	1	48,18	55,28	71,7	7,1
1	5	0	2	48,59	18,40	23,9	2,6
2	4	1	2	49,11	36,11	46,8	4,8
0	2	4	2	50,72	63,63	82,5	8,1

$h$	$k$	$l$	$m$	$2\theta$	$I_{\text{integ}}$	$I\%$	$I/\sigma$
0	-6	2	2	51,14	20,62	26,7	3,1
2	4	2	1	51,50	23,04	29,9	3,4
1	5	2	1	51,98	24,95	32,3	3,6
1	-3	4	2	52,50	26,52	34,4	3,8
1	-5	3	2	52,95	24,73	32,1	3,6
0	-6	2	1	53,39	32,20	41,7	4,2
2	-4	3	2	53,67	18,78	24,4	2,5
3	-1	3	2	55,89	53,04	68,8	6,2
3	1	3	1	56,87	19,63	25,5	2,2
1	3	4	2	57,16	31,40	40,7	2,9
0	4	4	1	58,99	72,32	93,8	7,8
3	-5	0	1	59,41	33,92	44,0	3,0
1	1	5	2	61,65	55,09	71,4	6,0
2	-4	4	1	63,86	23,32	30,2	2,3
3	3	3	2	64,13	32,84	42,6	3,2
2	6	2	2	67,94	28,25	36,6	3,4

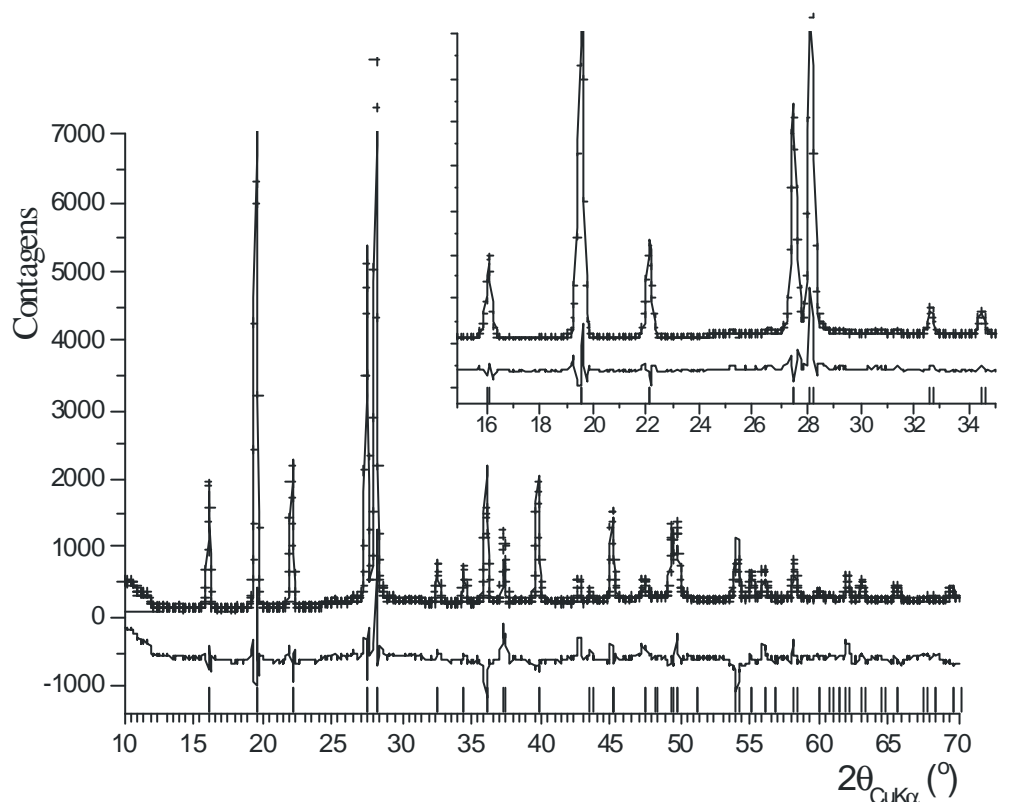
Esse tipo de ajuste foi feito usando dados obtidos em diferentes temperaturas. A Figura 5.5 apresenta o comportamento de  $q$  em função da temperatura, dentro do intervalo correspondente à fase intermediária. A figura mostra claramente que  $q$  é dependente da temperatura,  $q = q(T)$ , indicando que a modulação é, de fato incommensurável. Os valores ajustados se encontram na faixa  $0,280 < q < 0,285$ . Tais valores são superiores ao valor reportado para o wolfrato puro,  $q = 0,25$ , e o menor valor para o molibdato puro,  $q > 0,29$ .

**Fig. 5.5** – Valores do vetor de modulação obtidos com ajustes de dados coletados em diferentes temperaturas, para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ .



### V-3 – Fase hexagonal

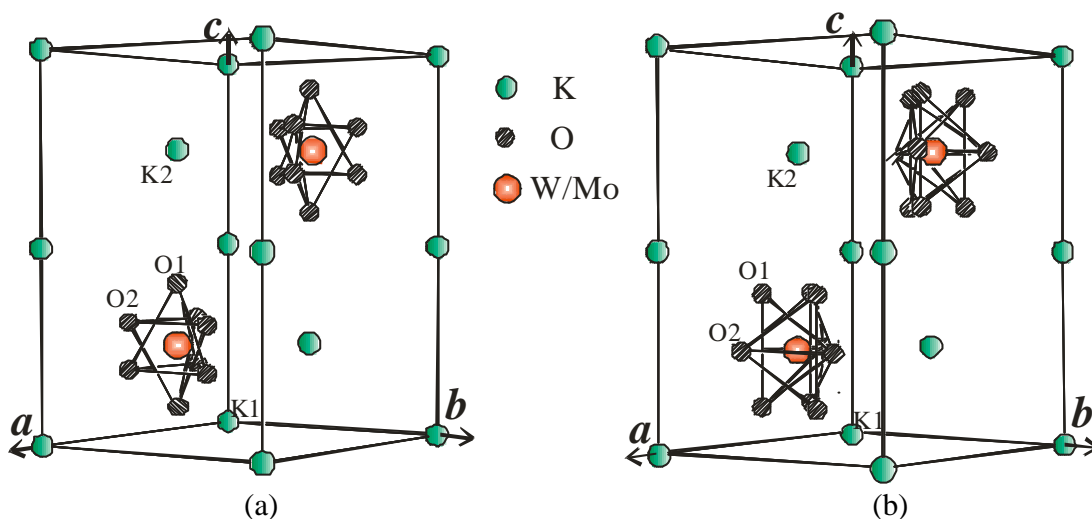
Todos os resultados apresentados até aqui para os refinamentos da fase hexagonal foram obtidos usando-se, como modelo inicial para refinamento, a estrutura do  $\alpha$ - $K_2SO_4$  [padrão ICSD-31535]. A Figura 5.6 apresenta um difratograma com os resultados obtidos no refinamento Rietveld para  $x=0,5$  que é representativo dos refinamentos obtidos na fase hexagonal,  $P6_3/mmc$ , de todos os compostos. É apresentado um detalhamento da região de  $2\theta$  entre 15 e 35° a título de comparação com as outras fases.



**Fig. 5.6** – Difratograma do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , na fase hexagonal,  $P6_3/mmc$ , mostrando resultados do refinamento Rietveld. Os dados observados são representados pela cruz, o difratograma calculado pela linha contínua e a linha contínua inferior é a diferença. As barras verticais indicam as posições das reflexões de Bragg. Esses resultados são representativos dos demais, obtidos para outras composições.

A estrutura do cristal nessa fase é desordenada, isomorfa ao  $\alpha$ - $K_2SO_4$ . Um dos átomos de potássio está nos vértices da célula unitária hexagonal, posição (0 0 0), e os tetraedros (Mo/W) $O_4$  estão desordenadamente orientados, ao longo do eixo  $c$ ; o outro potássio encontra-se na posição especial (1/3, 2/3,  $z$ ). Há dois modelos de desordem que descrevem igualmente bem a estrutura: modelo *apex* (“vértice”) e modelo *edge* (“canto”).

No primeiro modelo um vértice do tetraedro  $(\text{Mo/W})\text{O}_4$  está, estatisticamente, apontando para cima e para baixo na direção  $c$ ; existem, portanto, duas unidades equivalentes pelo espelho  $m$ . No segundo modelo, uma aresta do tetraedro  $(\text{Mo/W})\text{O}_4$  é paralela a  $c$  e há três tetraedros equivalentes pelo eixo 3, superpostos estatisticamente. Essas duas possibilidades de estrutura são mostradas na Figura 5.7.



**Fig. 5.7** – Na fase de alta temperatura os compostos têm estrutura hexagonal, simetria  $P6_3/mmc$ , descrita igualmente bem por dois modelos desordenados: (a) modelo *apex*; (b) modelo *edge*.

Os dados obtidos em várias temperaturas foram refinados utilizando-se os dois modelos. As coordenadas obtidas para cada átomo, quando do refinamento da medida feita em 823 K, são apresentadas na Tabela 5.3. Os parâmetros de qualidade de um modelo e outro não têm diferenças significativas o que pode ser devido à qualidade da coleta e, talvez, ao fato de não se ter refinado os parâmetros de deslocamento atômico que, nessa temperatura, certamente têm um papel importante no resultado da difração.

Na estrutura *apex*, pode-se perceber que o oxigênio O2 é triplicado pelo eixo 3 os quais, juntamente com o oxigênio apical O1, são espelhados pelo espelho  $m$ , gerando o segundo tetraedro. Na estrutura *edge*, cada átomo de oxigênio O1 e O2 é triplicado pelo eixo 3 e o espelho  $m$  gera, então, outros três átomos de oxigênio equivalentes a O1 (O2 está sobre o espelho); ao todo são três tetraedros onde cada átomo de oxigênio O2 é compartilhado por dois deles.



**Tab. 5.3** – Coordenadas atômicas para  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , na fase hexagonal, em temperatura de ~823 K, obtidas usando-se os modelos *apex* e *edge*.

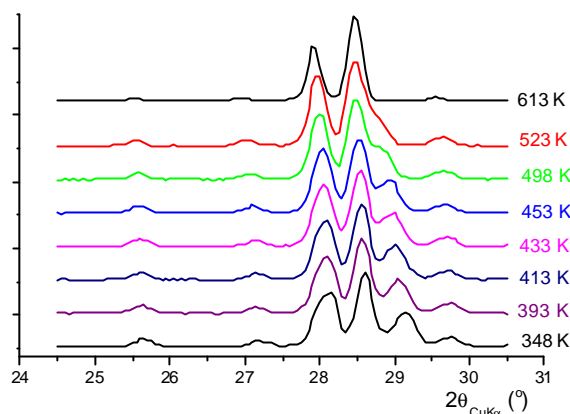
	Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>apex</i>	K1	0,000	0,000	0,000
	K2	0,3333	0,6667	0,75
	Mo/W	0,3333	0,6667	0,25
	O1	0,3333	0,6667	0,4016
	O2	0,2188	0,8691	0,1921
<i>edge</i>	K1	0,000	0,000	0,000
	K2	0,3333	0,6667	0,75
	Mo/W	0,3333	0,6667	0,25
	O1	0,2194	0,3489	0,25
	O2	0,25	0,50	0,4372

#### V-4 – A nova fase de temperatura ambiente

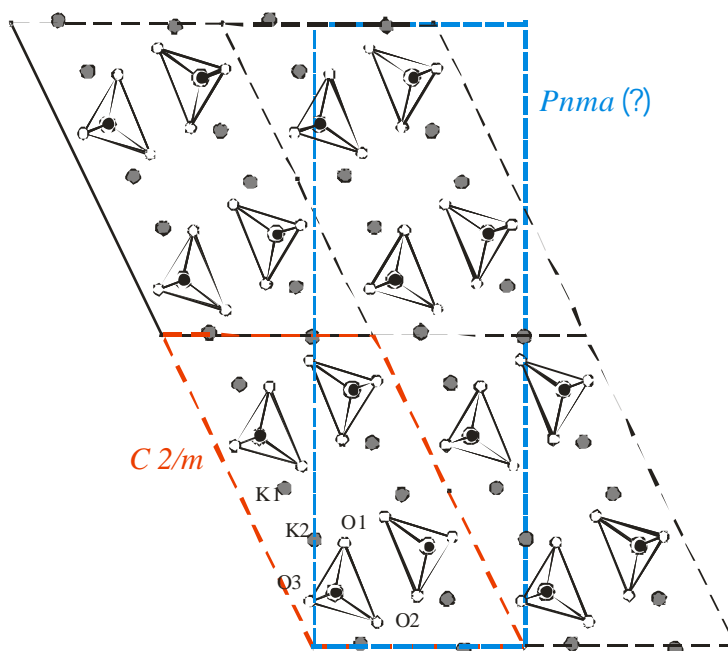
Os resultados mais surpreendentes e interessantes de todo o trabalho estão relacionados à nova fase observada em temperatura ambiente, depois das amostras terem passado por, pelo menos, um ciclo de aquecimento ? resfriamento. As análises atuais baseadas nos resultados de diferentes abordagens experimentais do problema não permitem, ainda, interpretações conclusivas. Nessa seção serão apresentadas algumas das evidências experimentais com algumas conjecturas.

Conforme já foi descrito no capítulo anterior, o difratograma obtido em temperatura ambiente após aquecimento é muito diferente daquele da situação inicial. Medidas detalhadas no intervalo angular  $2\theta$  entre 25 e 30°, realizadas durante o abaixamento da temperatura, evidenciaram um desdobramento de linhas, indicando a ocorrência de uma transição em temperatura abaixo de 573 K (Figura 5.8). Foi comentado, também, que as curvas de DSC mostram que as transições observadas durante o aquecimento não são as mesmas identificadas no resfriamento.

**Fig 5.8** – A ocorrência da transição para a nova fase foi acompanhada com medidas detalhadas no intervalo angular mostrado; a seqüência de linhas observadas em  $T = 348\text{ K}$  é exclusiva dessa fase.



Do ponto de vista estrutural, o problema foi abordado tentando-se fazer modelos que reproduzissem o difratograma observado. O programa SIMPRO foi usado nas tentativas iniciais de indexação do difratograma. Dentre as possibilidades sugeridas pelo programa aquela que pareceu mais adequada e consistente apresentava uma malha ortorrômbica com o dobro do volume da malha monoclinica original. Os parâmetros de rede desta malha são  $a = 21,77\text{ \AA}$ ;  $b = 6,13\text{ \AA}$  e  $c = 7,88\text{ \AA}$ . A Figura 5.9 mostra um esquema de como os parâmetros de rede no plano  $a \times b$  da nova célula ortorrômbica se relacionam com a célula monoclinica original.



**Fig 5.9** – Representação esquemática da relação entre as células monoclinica original e a ortorrômbica da nova fase de temperatura ambiente.

Até o presente momento não se chegou a um modelo ótimo para a estrutura e novas medidas de qualidade melhor do que as que foram analisadas, deverão ser consideradas. Abordagens, ainda não exaustivas, de solução da estrutura nessa fase foram feitas com o programa FOX. O resultado que, ao que parece, é o melhor no sentido de se encaixar bem com toda a seqüência de mudanças estruturais e com possibilidades de relações grupo ? sub-grupo, descreve o arranjo dos átomos nessa fase em um grupo *Pnma*. A Figura 5.10 ilustra o resultado do refinamento Rietveld com esse modelo estrutural ortorrômbico e a Tabela 5.4 apresenta os parâmetros obtidos nesse refinamento; foi utilizado o programa JANA (Petricek, V. & Dusek, M. (1998)). Os parâmetros de rede refinados são

$$a = 21,777(1) \text{ \AA};$$

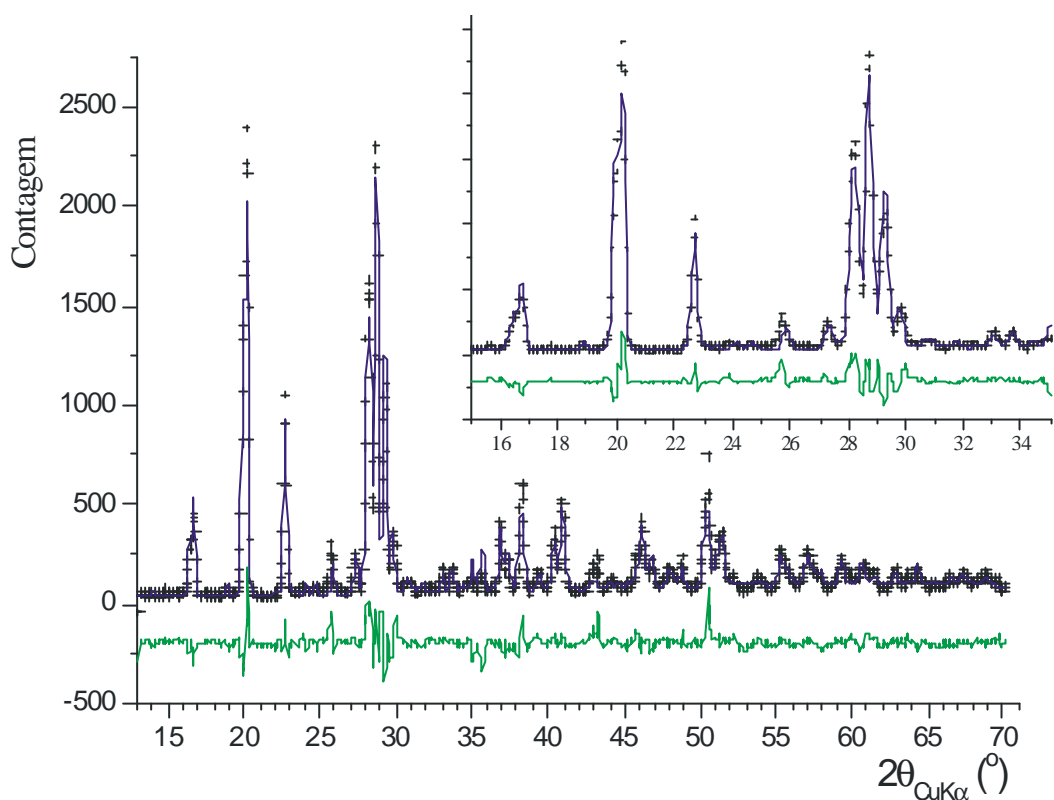
$$b = 6,1339(6) \text{ \AA} \text{ e}$$

$$c = 7,8851(7) \text{ \AA},$$

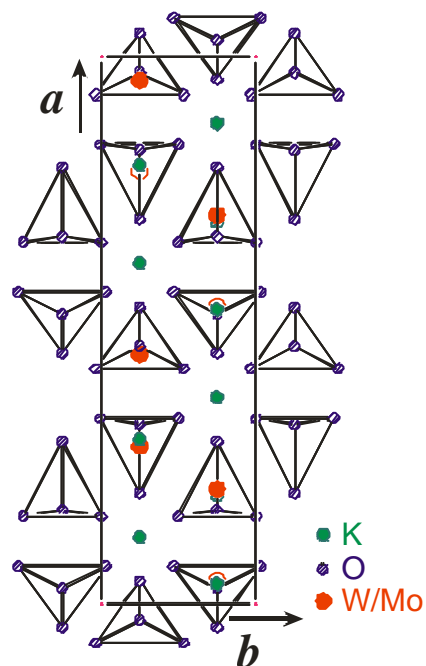
o que dá um volume de  $1053 \text{ \AA}^3$ , correspondendo a  $Z=8$ . A estrutura é apresentada na Figura 5.11 em uma projeção no plano  $a \times b$ .

**Tab. 54** – Coordenadas atômicas para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , na fase nova de temperatura ambiente, refinadas no modelo *Pnma* (resultados obtidos com o programa JANA).

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
K1	0,370(6)	0,25	0,508(15)
K2	0,046(6)	0,25	0,822(14)
K3	0,124(6)	0,75	0,498(15)
K4	0,801(6)	0,75	0,794(17)
Mo1/W1	0,2042(12)	0,25	0,727(4)
Mo2/W2	-0,0348(13)	0,75	0,708(5)
O1	0,20(3)	0,25	0,504(6)
O2	0,176(8)	0,515(3)	0,79(4)
O3	0,283(4)	0,25	0,78(4)
O4	0,204(10)	0,75	0,73(3)
O5	-0,061(11)	0,75	0,497(13)
O6	-0,074(6)	0,506(3)	0,76(4)



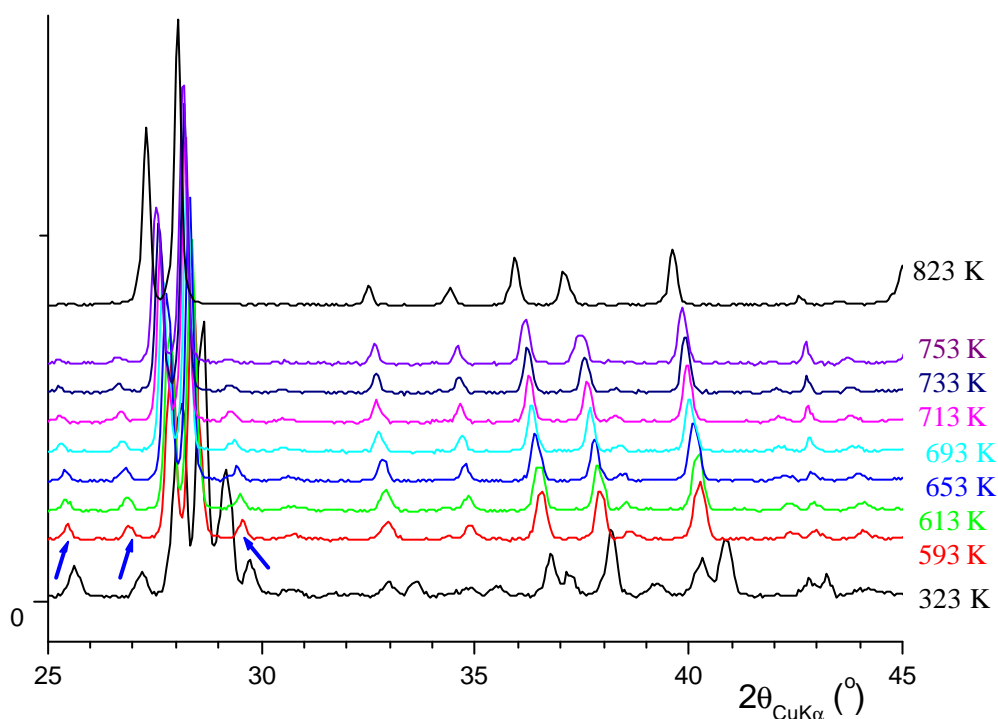
**Fig. 5.10** – Difratoograma do  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$ , na fase nova de temperatura ambiente,  $Pnma$ , mostrando resultados do refinamento Rietveld. Os dados observados são representados por cruzes, o difratoograma calculado pela linha contínua e a linha contínua inferior mostra a diferença.



**Fig 5.11** – Projeção no plano  $a \times b$  da estrutura do  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  na fase nova de temperatura ambiente. Os resultados de refinamentos, obtidos com o programa JANA, são preliminares.

## V-5 – Comentários finais

A dinâmica das transições que ocorrem ao se abaixar a temperatura, a partir de 823 K (fase hexagonal), é bem ilustrada na Figura 5.12. Nesta figura, ficam claras a evolução das intensidades e das posições dos satélites de van den Berg e as diferenças entre os difratogramas obtidos nas fases hexagonal (alta temperatura), modulada (intermediária) e a nova fase de temperatura ambiente (superestrutura).

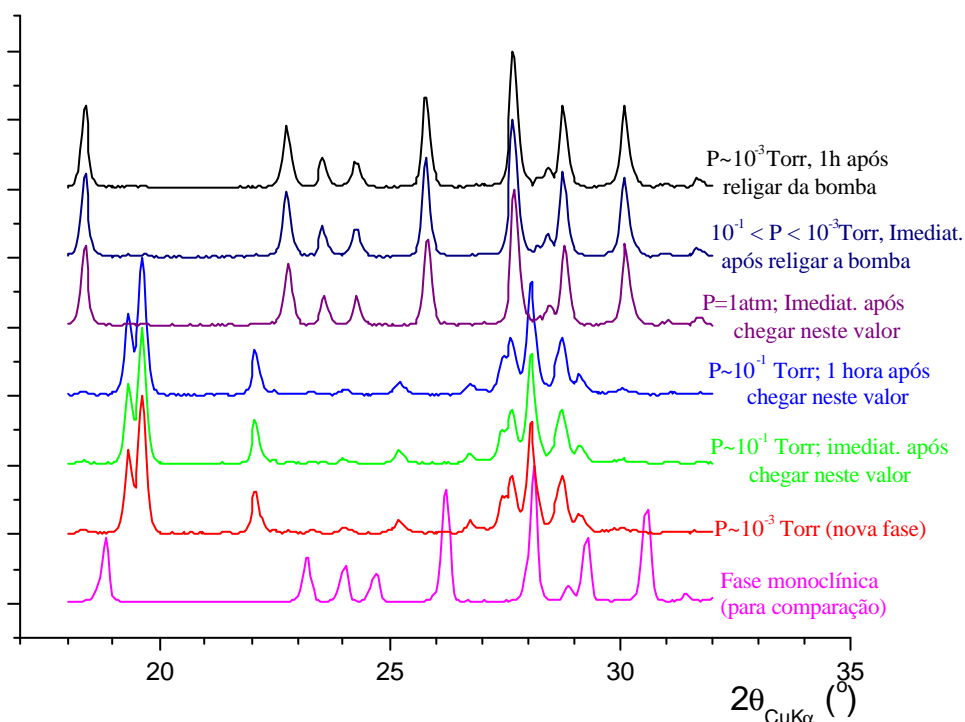


**Fig.5.12**– Evolução dos difratogramas (intervalo de 25 a 45°) obtidos durante um resfriamento de uma amostra de  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  desde a fase hexagonal (T=823 K), passando pela fase intermediária “modulada” (T entre 733 e 593 K) e chegando-se à nova fase de temperatura ambiente. As setas azuis indicam as reflexões satélites que, na nova fase, se transformam em principais.

Do ponto de vista da dinâmica das transições de fase, existe um comportamento peculiar quanto à estabilidade da nova fase de temperatura ambiente (superestrutura) no que diz respeito ao ambiente atmosférico da amostra. Em todas as medidas realizadas no sistema de alta, durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, as amostras foram mantidas em vácuo de  $\sim 10^{-3}$  Torr. Em uma etapa de testes quanto à estabilidade do composto, após as últimas medidas feitas no final do processo de um segundo

resfriamento, e estando a amostra na nova fase, permitiu-se a entrada de ar ambiente, com uma taxa controlada. A pressão dentro do forno, agora em temperatura ambiente, variou em intervalos de aproximadamente  $0,5 \times 10^{-3}$  Torr desde  $\sim 10^{-3}$  até aproximadamente 1 Torr. A seguir, abriu-se completamente a válvula de controle, atingindo-se a pressão atmosférica. Em cada valor de pressão, esperava-se um intervalo de tempo de até uma hora e fazia-se uma coleta rápida de dados. Os difratogramas medidos estão apresentados na Fig. 5.13; na sua parte inferior está o difratograma correspondente à fase monoclinica, obtido em outra época de medidas e antes que a mostra passasse por qualquer tratamento térmico.

A nova fase é estável até a pressão de 1 Torr (não foi possível haver controle entre esse valor e a pressão ambiente). Ao se estabelecer a pressão atmosférica ambiente (principalmente oxigênio e nitrogênio) ocorre rapidamente a transição para a fase monoclinica. Como a amostra, por ser higroscópica, não deve ficar em contato com a atmosfera, o sistema de vácuo foi religado imediatamente após uma coleta de dados. Outras coletas foram realizadas enquanto se evacuava o forno. Curiosamente, a fase monoclinica é re-estabelecida pela ação da pressão e a amostra, a partir de então, permanece nesta fase até passar por outro tratamento térmico.



**Fig.5.13** – A simetria da fase de temperatura ambiente é dependente da história térmica da amostra e também das condições de pressão. A seqüência dos experimentos é de baixo para cima:  $P_{inic.} < 10^{-3}$  Torr;  $P_{interm.} = atm.$ ;  $P_{final} < 10^{-3}$  Torr. (o difratograma mais inferior foi colocado a título de comparação).

Os dados coletados nessas condições foram refinados no modelo  $C2/m$  e o ajuste é tão bom quanto os anteriores. Ou seja, ao se permitir a entrada de ar quando o cristal se encontra em temperatura ambiente e na fase nova, este recupera a fase monoclinica original. Esse resultado pôde ser repetido, confirmando, assim, o fato.

Atualmente estão sendo preparadas condições de instrumentação para realização de experimentos com controle de pressão, usando-se gás inerte com moléculas de tamanhos diferentes. Permanecem em aberto questões sobre se o que causa esse retorno da nova fase de superestrutura à fase monoclinica é simplesmente a pressão ou se há alguma relação com o tipo de gás que realiza a pressão.

## Capítulo VI

### Discussão final e conclusões

Boa parte do trabalho foi dedicada à implementação de ferramentas e condições experimentais para obtenção, tratamento e análise de dados de difração com amostras policristalinas. As várias etapas foram testadas, principalmente reproduzindo-se resultados já conhecidos na literatura que tenham sido obtidos usando-se outras técnicas ou empregando-se outros métodos. A alta qualidade da coincidência de resultados garantiu a qualidade e confiabilidade dos procedimentos implementados.

A segunda parte do trabalho se focalizou no estudo das transições de fase dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . Foram obtidos resultados muito interessantes e os procedimentos empregados se mostraram totalmente adequados.

Foi possível reproduzir com detalhes os resultados das fases registradas na literatura para os compostos puros  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$ . O composto misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  se mostrou comportar de maneira semelhante quanto às transições e aos aspectos estruturais quando aquecido. Em todos os casos há uma região de temperatura nas vizinhanças das transições em que os ajustes podem ser igualmente bons com os dois modelos estruturais descritos na literatura.

Vários dos experimentos de difração realizados foram repetidos, às vezes para se obter um difratograma com melhor estatística, outras vezes para se verificar uma condição experimental e/ou instrumental, etc.. Nos experimentos realizados com o difratômetro Rigaku, na quase totalidade, os difratogramas foram obtidos com passo angular grande (0,05 em  $2\theta$ ) e, em geral, o tempo de coleta em cada passo foi maior ou igual a 25 s; certamente o alto valor no passo angular comprometeu um pouco os parâmetros de qualidade de ajuste. Houve ainda uma outra escolha dos parâmetros de coleta que pode ter comprometido a qualidade dos resultados que foi o intervalo angular total; em boa parte das medidas, os dados de difração foram coletados até  $2\theta = 70^\circ$ . Resultados mais precisos podem ser obtidos com medidas mais detalhadas, com uma varredura angular mais ampla e com passos menores ( $2\theta_{\max} \sim 120^\circ$  e passo de  $0,02^\circ$ ). Obviamente, o uso de radiação síncrotron pode garantir maior qualidade dos dados, principalmente quanto à resolução das linhas.

De modo geral, a qualidade dos ajustes pode ser considerada boa para a maioria dos resultados de difração obtidos. As medidas realizadas com radiação síncrotron no ERSF dão parâmetros de qualidade melhores do que aquelas obtidas com o equipamento



Rigaku. Tal fato é justificável, apesar do tratamento numérico feito para se eliminar o ruído de fundo, devido a:

- (1) a qualidade da radiação utilizada (definição da largura intrínseca da linha);
- (2) intervalo angular entre duas observações (tamanho do passo), e
- (3) estatística das contagens.

Os parâmetros de qualidade de ajuste,  $R_{wp}$  e  $R_{Bragg}$ , em alguns casos apresentaram valores bem diferentes quando, considerando-se um determinado modelo, foi feito refinamento de dados obtidos em diferentes temperaturas. Quase sempre isto pode ser justificado pela diferença nas estatísticas das medidas e/ou no intervalo angular observado. Há casos, entretanto, em que a causa pode ser outra. Por exemplo, pode observado na Tabela 4.21 que, ao se refinar dados do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , impondo-se estrutura média ortorrômbica, na fase intermediária e de alta temperatura, os melhores valores de  $R_{wp}$  e  $R_{Bragg}$  foram obtidos para a medida feita em  $T = 753$  K. Nesta temperatura o composto deveria estar na fase hexagonal. Deve-se considerar, entretanto, que o modelo ortorrômbico utilizado nos refinamentos descreve a estrutura de base e, conseqüentemente, as reflexões satélites são desconsideradas. Na fase hexagonal não há reflexões satélites e, portanto, o modelo ortorrômbico pode ajustar bem o difratograma se as duas estruturas forem parecidas; o que de fato acontece.

A dinâmica térmica desses compostos é, sem dúvida, muito curiosa e intrigante. Algumas observações experimentais foram feitas e merecem que sejam registradas aqui apesar de não se ter, ainda, resultados conclusivos sobre as causas e mesmo não se ter entendimento completo dos processos envolvidos. Foi possível observar e concluir que esses compostos têm um comportamento mais complexo do que se tem registro na literatura. Um dos objetivos iniciais do trabalho era de se aprofundar no estudo da fase intermediária, com o intuito de se entender e explicar, com mais clareza do que se encontra na literatura, as diferenças entre a citada fase modulada dos dois compostos puros,  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$ . Para o primeiro, a modulação proposta é incomensurável, com  $q = 1/4$ , enquanto que para o segundo a modulação é comensurável com  $q = 1/4$ . A idéia original de se fazer a substituição de Mo por W tinha como base uma questão sobre possível competição comensurabilidade  $\leftrightarrow$  incomensurabilidade em função dos diferentes valores de  $x$ .

As dificuldades experimentais e, sobretudo, o aparecimento da nova fase de temperatura ambiente, fizeram com que fossem realizados experimentos e feitas propostas de abordagem que consumiram muito tempo de medidas e análises. Já foi dito, anteriormente, que boa parte dos resultados dos experimentos realizados não seria apresentada no presente trabalho. Por um lado houve muitos resultados não aproveitáveis (a instabilidade das amostras impossibilitou conclusão de alguns ou mesmo de uma série de experimentos, em determinados intervalos de temperatura). Por outro, houve resultados que, forçosamente, implicaram em novos projetos que proporcionassem melhor entendimento dos fenômenos envolvidos. Há, ainda, várias possibilidades de novas

abordagens pois alguns fenômenos têm, ainda, que ser elucidados. Por exemplo, do ponto de vista de energias envolvidas na transição, novas medidas de DSC deverão ser realizadas para se averiguar a transição para a nova fase de temperatura ambiente, a qual é claramente observada nos experimentos de difração.

Outro fenômeno que deve ser estudado em detalhe é sobre o processo, e suas causas, de mudança estrutural que ocorre quando se relaxa o vácuo, estando a amostra na nova fase de temperatura ambiente. Pode-se tentar estudar o comportamento estrutural desses compostos como consequência do relaxamento do vácuo em diferentes atmosferas, usando gases inertes ou não e de moléculas pequenas e grandes. Ainda estão em aberto, pelo menos, duas questões: quais as causas da existência da nova fase de temperatura ambiente e qual o papel da pressão no processo de estabilização de uma fase ou outra.

## Referências

- Amann, U., Ritter, H., Ihringer, J., Maichle, J. K., & Prandl, W. (2003), “SIMREF 2.8 Simultaneous Rietveld Refinement with Multiple Powder Data Sets”, Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen.
- Arnold, H., Kurtz, W., Richter-Zinnius, A. e Bethke, J., (1981) *Acta Cryst.* **B37**, 1643-1651
- Balzuweit (1993) “Calaverite and Quasicrystals. A growth and morphological study of non-classical crystals”. These - Nijmegen, Holland
- Blinc, R. & Levanyuk, A. P. (eds.) (1986) “Incommensurate Phase in Dielectrics Materials”, in. *Problems in Condensed Matter Sciences, VI4.2*. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- Dollase, W. A. (1986) *J. Appl. Cryst.* **19**, 267-272
- Dvorák V. (1972), On structural phase transitions from a hypothetical phase. Springer
- Gatehouse, B.M. & Leverett, P. (1969) *J. Chem. Soc. A* 849-854.
- Guarnieri, A. A., Moreira, A. M., Pinheiro, C. B. & Speziali, N. L. (2003) *Phys. B* **334**, 303-309.
- Janner, A. & Janssen, T. (1980) *Acta Cryst.* **A36**, 408-415.
- Jório, A., Saint-Grégoire, P. & Pimenta, M. A. (2000) *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1-9.
- Koster, A. S., Kools, F. X. N. M. & Rieck, G. D. (1969) *Acta Cryst.* **B25**, 1704-1708.
- Levin, E. M. & McMurdie, H. F. (eds.), “Phase Diagrams for Ceramists”, NBS, The American Ceramic Society, Inc., 1969 and 1975 supplements).
- Miguel Tostes Ribeiro (2001), “Automação do no sistema de Movimento e Coleta de Dados de Difração de Raios X em um Equipamento RIGAKU-GEIGERFLEX”, dissertação de mestrado - UFMG.
- Moriyoshi C. & Itoh K., (1996) *J. Phys. Soc. Japan* **65** - 3537.
- Ojima, K., Nishihata, Y. e Sawada. A., (1995) *Acta Cryst.* **B51**, 287-293
- Petricek, V. & Dusek, M. (1998). JANA98: Crystallographic Computing; System. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, Czech Republic.
- Quilichini, M. & Pannetier, J. (1983), *Acta Cryst.* **B39**, 657-663.
- Rietveld, H. (1969) *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71.
- Rietveld, H. M. (1967) *Acta Cryst.* **22**, 151.
- Ritter, H. (1996) “SIMPRO - Version 1.2 user's guide”. Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1998) “Reference Guide for the Computer Program FullProf”, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay, France
- Schutte W. J. & de Boer, J. L. (1988) *Acta Cryst.* **B44**, 486-494
- Tuinstra, F. & van den Berg, A. J. (1983) *Phase Transitions* **3**, 275-282.
- van den Akker, A. W. M., Koster, A. S. & Rieck, G. D. (1970) *J. Appl. Cryst.* **3**, 389-392.
- van den Berg, A. J., Overeijnder, H. & Tuinstra, F. (1983) *Acta Cryst.* **C39**, 678-680.
- van den Berg, A. J., Tuinstra, F. & Warczewski (1973) *J. Acta Cryst.* **B29**, 586-589.
- Warczewski, J. *Phase Transitions* **1**, 131-142, (1979).

- Yamada N., & Kawano, S. (1977) *J. Phys. Soc. Japan* **43** - 1016.
- Young, R.A, Larson, A. C. & Paiva-Santos, C. O. (1998) “User’s Guide to Program DBWS-9807”.

### Sugestões Bibliográficas

#### Difração com policristais

- Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1974) X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons.
- McCusker, L. B., Von Deele, R. B., Cox, D. E. Louër, D. & Scardi, P. (1999), “Rietveld refinement guidelines” , *J. Appl. Cryst.* **32**, 36-50.
- Paiva-Santos, C. O. (1990) “*Estudos de Cerâmicas Piezoelétricas Pelo Método de Rietveld*”, Tese de Doutorado, IFQ-USP São Carlos.
- Pecharsky, K. V. & Zavalij, P. Y. (2005) “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials”, Springer.
- Young, R. A. (ed.) (1995) “The Rietveld Method. IUCr”. Oxford University Press.

#### Fases moduladas e transições de fase em compostos $A_2BX_4$

- Blinc, R. & Levanyuk, A. P. (eds.) (1986) “Incommensurate Phase in Dielectrics. Materials” in: *Problems in Condensed Matter Sciences*, **V14.2**. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- Deguchi, K. et al. (1987) “X-Ray and Dielectric Studies of Commensurate-Incommensurate Phase Transition in  $Rb_2ZnCl_4$ ”, *J. of the Phys. Soc. of Japan* **V 56**, 208-216.
- Hogervorst, A. C. R. & Helmholtz, R. B.” Structural Study of Three Modulated Phases in  $Rb_2ZnBr_4$ ”, *Acta Cryst.* **B44**, 120-128, (1988).
- Janssen, T. and Janner, A. (1987) “Incommensurability in crystals”, in *Advances in Physics*, D. Sherrington. (ed.) **36 (5)** 519-624, Taylor & Francis Ltd, London.
- Kazuyuki, I et al. (1986) “Structural Modulation Observed in  $Rb_2ZnCl_4$ ” *Ferroelectrics* **V 66**, 287-293.
- Speziali, N. L. (1989) “Phase Transitions in  $Cs_2CdBr_4$  and  $N(CH_3)_4HSO_4$ : A Crystallographic Study of Normal and Modulated Phases” Thèse. Lausanne – Switzerland.