

Estudo estrutural da fase modulada dos  
compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  por  
difração de raios X

Frederico Alves Lima

Março de 2007

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

**Estudo estrutural da fase modulada dos  
compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  por  
difração de raios X**

Dissertação de mestrado submetida ao Colegiado  
de Pós-Graduação do Departamento de Física  
da UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS  
GERAIS como requerimento parcial para obtenção  
do título de mestre em Física.

Área de concentração: CRISTALOGRAFIA

Aluno: Frederico Alves Lima (UFMG)

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Lúcio Speziali (UFMG)

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro (UFMG)

Departamento de Física - ICEx - UFMG

2007

## *Soneto da separação*

*De repente do riso fez-se o pranto  
Silencioso e branco como a bruma  
E das bocas unidas fez-se a espuma  
E das mãos espalmadas fez-se o espanto.*

*De repente da calma fez-se o vento  
Que dos olhos desfez a última chama  
E da paixão fez-se o pressentimento  
E do momento imóvel fez-se o drama.*

*De repente, não mais que de repente  
Fez-se de triste o que se fez amante  
E de sozinho o que se fez contente.*

*Fez-se do amigo próximo o distante  
Fez-se da vida uma aventura errante  
De repente, não mais que de repente*

Vinícius de Moraes

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos meus pais. São eles os responsáveis por meu caráter e minha educação; por me ensinarem honestidade, valores morais e ética. Obrigado por acreditarem no meu potencial, apoiarem minhas escolhas e compreenderem minhas decisões.

Agradeço meus irmãos por me ensinarem, de um jeito não muito explícito, as sutilezas do convívio comum e a respeitar a individualidade e a opinião de cada um. Agradeço meus familiares, em especial aqueles que se fizeram mais presentes nos últimos tempos e de alguma forma participam mais intensamente da minha vida. À tia Denice vai um “obrigado” especial...

Minha avó merece um agradecimento só pra ela. Todos os dias essa pessoa maravilhosa me ensina que, apesar das adversidades, a vida vale a pena.

Gostaria de agradecer meu orientador Nivaldo Speziali. Agradeço pelo tema interessante dessa dissertação, pelo apoio e incentivo, e por não ter me deixado desistir, quando ainda estava graduando e achava que cristalografia de sistemas incomensuráveis era uma coisa muito complicada. Agradeço também meu co-orientador Carlos Pinheiro, um maníaco-compulsivo-trabalhador! Com ele aprendi a trabalhar duro e que cedo ou tarde o reconhecimento aparece. Agradeço ainda o Ademir, um grande exemplo de vida, a pessoa que deu início a esse trabalho e sem a qual não teria sido possível concluí-lo.

Agradeço o Alexandre Melo, Ana Sílvia, Luíz Henrique e todos os membros do Laboratório de Cristalografia da UFMG pela convivência harmoniosa e agradável durante todo o tempo que passei lá.

Aos amigos que fiz no Depto de Física da UFMG: Marcelo, Augusto, Paulinho, Leo Campos, Silvinha, Ju, Marcella, Elton, Pierre, Kiko, Wendell, Leo Gabriel, Ive, Paulinha... obrigado pelos grupos de estudo, por todas as discussões que tivemos e por dividirem comigo bons e maus momentos.

Aos amigos e companheiros de escalada e raves, Felipe (meu minino), Júlio Lana, Camilla, Mirelle. Valeu pela diversão!!!

Agradeço meu grande amigo Evandro, que sempre me lembra que sonhar vale a pena... mas que relizar sonhos é ainda melhor. Um dia ainda vamos nos cruzar voando por aí. Carinha, valeu por tudo!

À Bia por estar sempre presente, mesmo quando eu estive ausente...

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho e àqueles que fizeram minha vida e meu trabalho mais prazerosos.

Obrigado a todos, não teria conseguido sem vocês!



# Sumário

<b>1</b>	<b>Cristalografia</b>	<b>1</b>
1.1	Cristalografia de sistemas incomensuráveis	1
1.1.1	O fator de estrutura de cristais modulados	4
1.2	O composto $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ no contexto dos incomensuráveis	6
<b>2</b>	<b>Difração de raios X por policristais</b>	<b>8</b>
2.1	Difração com policristais	9
2.1.1	Origem do padrão de difração de policristais	10
2.1.2	Posição dos picos de difração de policristais	12
2.1.3	Formas dos perfis dos picos de difração de policristais	15
2.1.4	Intensidade dos picos de difração de policristais	18
<b>3</b>	<b>Análise dos dados de difração de raios X por policristais</b>	<b>28</b>
3.1	Redução dos dados: integração dos picos	28
3.1.1	Métodos de Pawley e le Bail	29
3.2	Refinamento estrutural: o método de Rietveld	30
3.2.1	Figuras de mérito: os fatores R	32
3.3	Um exemplo de aplicação: $Sr_2CeO_4$	33
3.3.1	Parâmetros de perfil e solução da estrutura	33
3.3.2	Refinamento da estrutura	36
3.3.3	Múltiplas fases e impurezas	36
<b>4</b>	<b>Os compostos <math>K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4</math>: resultados e discussões</b>	<b>39</b>
4.1	Introdução	39
4.2	A síntese e tentativas de cristalização	41
4.3	Medidas de DSC e TGA	42
4.4	Procedimentos experimentais: medidas de difração de raios X	47
4.4.1	Preparação das amostras policristalinas	48
4.4.2	Preparação das amostras monocristalinas	50
4.5	Fase monoclinica $C2/m$	50
4.6	Fase Modulada - O modelo de <i>van den Berg</i>	54
4.7	Fase Hexagonal $P6_3/mmc$	55
4.8	A nova fase de temperatura ambiente	59
4.8.1	Coexistência de fases em temperatura ambiente	62

<b>5</b>	<b>A fase modulada</b>	<b>64</b>
5.1	Malha hexagonal <i>versus</i> malha ortorrômbica . . . . .	64
5.2	Malha ortorrômbica no super-espço . . . . .	69
5.2.1	O vetor de modulação . . . . .	70
5.2.2	Variações dos parâmetros de rede com a temperatura . . . . .	72
5.2.3	Variações da intensidade dos satélites com a temperatura . . . . .	76
5.3	A estrutura média . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>80</b>
<b>A</b>	<b>O Método Bond-Valence</b>	<b>82</b>
A.1	O caráter da ligação e a independência das equações do <i>BVM</i> . . . . .	83
A.1.1	Potencial de Born-Landé . . . . .	84
A.1.2	Potencial de Born-Mayer . . . . .	85
A.1.3	Potencial de Morse modificado . . . . .	85

# Abstract

The potassium molybdate ( $K_2MoO_4$ ) and potassium tungstate ( $K_2WO_4$ ) have been studied since middle sixties. Despite the great number of published works on the crystallographic structure of such compounds, some facts are still unexplained. These compounds belong to the  $A'A''BX_4$  family, which has been widely studied due to the huge amount of different crystallographic phases they exhibit; in many cases a modulated phase is observed.

In the present work, results related to the different phases of potassium molybdate, potassium tungstate and the mixed compound  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  are presented. The main point of this dissertation is the study of the intermediate modulated phase of the  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . A new interpretation for this phase is proposed based on a structural model which describe the crystal as being composed by three orthorhombic domains, rotated by  $120^\circ$  with respect to each other. X-ray powder diffraction was used in most of the experiments, and the Rietveld method for structural refinement was widely used on the analysis process.

## Resumo

O molibdato de potássio ( $K_2MoO_4$ ) e o tungstato de potássio ( $K_2WO_4$ ) têm sido estudados desde meados dos anos 60. Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados sobre a estrutura cristalográfica desses compostos, alguns fatos ainda permanecem inexplicados. Esses compostos pertencem à família  $A'A''BX_4$  e vêm sendo amplamente estudados por causa da grande quantidade de fases cristalográficas apresentadas; em muitos casos, observam-se fases moduladas.

No presente trabalho, são apresentados resultados referentes às diversas fases apresentadas pelo molibdato de potássio, pelo tungstato de potássio e pelo composto misto  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$ . O ponto principal dessa dissertação é o estudo da fase modulada intermediária dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . Propõe-se aqui uma nova interpretação para essa fase, baseada num modelo estrutural em que o cristal é composto de três domínios ortorrômbicos girados entre si de  $120^\circ$ . A difração de raios X de policristais foi usada em grande parte das medidas, e o método de Rietveld de refinamento estrutural foi amplamente empregado nas análises.

# Capítulo 1

## Cristalografia

“... the three-dimensional diffraction from aperiodic crystals is quite complex. When the diffraction picture is projected along one dimension, its treatment becomes too complicated and the crystal structure of aperiodic crystals is rarely, if ever, completely studied by means of powder diffraction techniques”

Pecharsky & Zavalij - Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials

### 1.1 Cristalografia de sistemas incomensuráveis

Cristais são coleções de átomos que exibem ordem de longo alcance. A existência desse ordenamento é aparente no padrão de difração, que consiste de pontos localizados numa rede. Por volta de 1960 surgiram as primeiras evidências de cristais cujos padrões de difração não eram indexáveis por redes tridimensionais [Janssen & Janner (1987)].

O padrão de difração desses cristais, ditos *aperiódicos*, se diferencia daquele de cristais convencionais pela presença de reflexões satélite além das reflexões principais indexáveis com três índices inteiros - os índices de Miller. A existência de reflexões satélite bem definidas caracteriza um ordenamento de longo alcance no cristal, porém essas reflexões não podem ser explicadas com base nos conceitos de simetria de três dimensões.

No padrão de difração dos cristais aperiódicos as reflexões principais podem ser descritas usando três índices de Miller -  $hkl$  - como nos cristais convencionais. Para a completa descrição de todas as reflexões, incluindo as satélite, são necessários  $(3 + d)$  índices. Cada reflexão, é então, identificada por um vetor  $\mathbf{H}$ , dado por

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + \sum_{i=1}^d m_i \mathbf{q}_i \quad (1.1)$$

em que  $h, k, l$  são os índices relativos às reflexões principais, e  $\mathbf{q}_i$  são os vetores de modulação.

Os cristais aperiódicos podem ser classificados em três classes principais, conforme se segue.

- Cristais modulados: podem ser descritos em termos de uma estrutura básica com simetria tridimensional acrescida de uma perturbação periódica em algum parâmetro - a modulação. Se a modulação consistir de deslocamentos nas posições atômicas

ocorre a *modulação posicional*, e se a modulação envolver uma variação na probabilidade de ocupação dos átomos num dado sítio tem-se a *modulação ocupacional*.

- Estruturas compostas: consistem de dois ou mais subsistemas cujas estruturas de base são mutuamente incomensuráveis.
- Quasicristais: são sistemas que exibem simetrias não permitidas pela cristalografia convencional, por exemplo, eixo de rotação 5, eixo de rotação 8, etc.

Cristais que apresentam fases moduladas são sistemas de interesse particular do ponto de vista estrutural uma vez que, na direção em que a modulação acontece, todos os sítios atômicos são distintos. Fases moduladas podem aparecer como consequência de transições de fase estruturais induzidas por variações da temperatura - as chamadas transições de fase termotrópicas.

A existência de reflexões satélite no padrão de difração dos cristais modulados é interpretada como devida à pequenas distorções da estrutura fundamental, com suas posições relativas podendo mudar com a variação de condições ambientes, tais como temperatura e pressão, ou com a mudança da composição química do cristal.

A função que descreve a variação das posições atômicas (ou da probabilidade de ocupação de um dado sítio atômico) é chamada função de modulação, que pode ser comensurável ou incomensurável com o período da estrutura fundamental. A modulação é então, dita comensurável ou incomensurável. A distância entre um satélite e a reflexão principal a ele associada é inversamente proporcional ao comprimento de onda da função de modulação.

Poder-se-ia dizer que a modulação sempre é comensurável pois a (in)comensurabilidade é função da precisão com que é conhecida a periodicidade da estrutura fundamental. Dessa forma, a essência de um cristal modulado comensurável ou incomensurável passa a ser a variação ou não-variação do período da função de modulação com as condições físicas externas. Numa modulação incomensurável esse período não é constante, ao contrário do que ocorre nas modulações comensuráveis. Em alguns casos, a periodicidade translacional da rede cristalina é readquirida na chamada fase *lock-in*, na qual a modulação se torna comensurável.

### Espaços de dimensão $(3 + d)$

A descrição da estrutura dos cristais aperiódicos, bem como sua simetria é bastante simplificada usando o conceito de supercristal, cuja descrição se baseia em espaços de mais de três dimensões e grupos de super-espaço. A periodicidade da rede dos cristais aperiódicos é recuperada ao se estender a descrição cristalográfica para o super-espaço, de acordo com os trabalhos pioneiros de [de Wolff \(1974\)](#) e [Janner & Janssen \(1977\)](#).

Na descrição de super-espaço, a estrutura modulada é considerada como uma interseção de um hiperplano paralelo ao  $\mathbb{R}_3$  com o super-cristal  $(3 + d)$ -dimensional (ver Fig. 1.1). A quasi-rede descrita pela eq. 1.1 é considerada como uma projeção da super-rede  $(3 + d)$ -dimensional no  $\mathbb{R}_3$ .

Pode-se fazer uma extensão do conceito de espaço recíproco e descrever uma super-rede recíproca multidimensional no espaço multidimensional  $\mathbb{R}_{3+d}$ . Os pontos dessa super-rede são, então, descritos em termos das seguintes coordenadas

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}^*, & \mathbf{b}_2 &= \mathbf{b}^*, & \mathbf{b}_3 &= \mathbf{c}^* \\ \mathbf{b}_{3+d} &= \mathbf{q}^i + \mathbf{d}_i^* \end{aligned} \quad (1.2)$$

em que  $\mathbf{d}_i^*$  são vetores unitários perpendiculares a  $\mathbb{R}_3$ , e  $\mathbf{q}^i = q_1^i \mathbf{a}^* + q_2^i \mathbf{b}^* + q_3^i \mathbf{c}^*$ . É importante notar que os vetores  $\mathbf{b}_{3+d}$  têm componentes paralelas e perpendiculares a  $\mathbb{R}_3$ , conforme ilustra a figura 1.1.

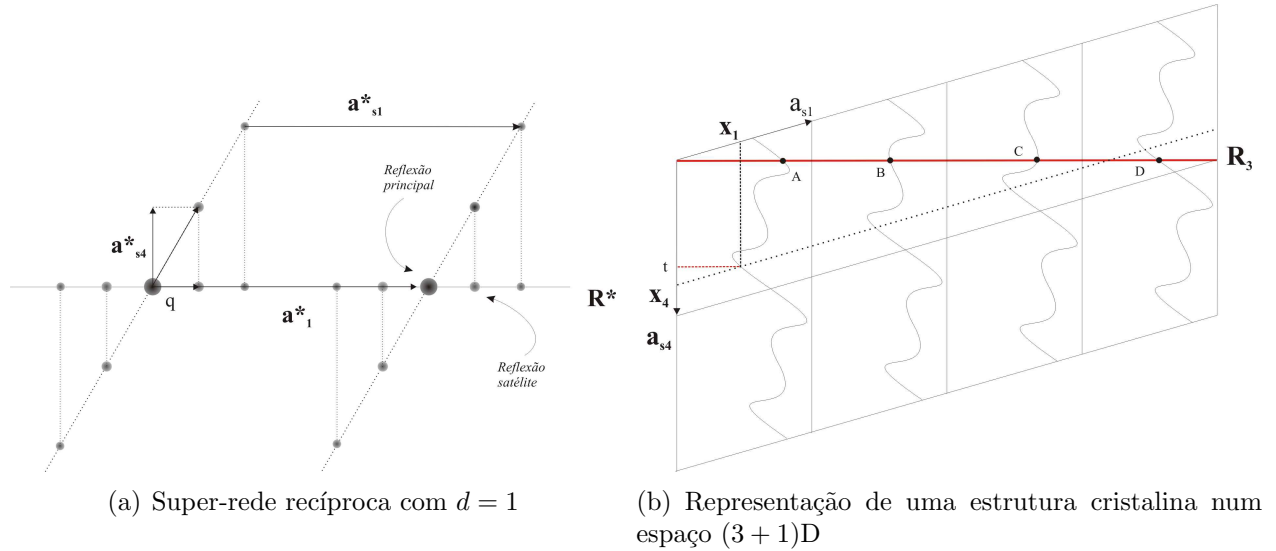


Figura 1.1: (a) Representação da super-rede recíproca  $d = 1$  de um cristal modulado incommensurável. (b) Esquema de um átomo no super-espaço 4D. As curvas representam os átomos no super-espaço, e são contínuas ao longo do quarto eixo. Átomos reais são as interseções das cordas com o  $\mathbb{R}_3$

Os pontos dessa super-rede, quando projetados em  $\mathbb{R}_3$ , levam à equação 1.1. Esses pontos são descritos em termos das seguintes coordenadas

$$\mathbf{H}' = \sum_{i=1}^{3+d} h_i \mathbf{b}_i \quad (1.3)$$

Levando em consideração a definição 1.3 um vetor  $\mathbf{x} = x_1 \mathbf{a} + x_2 \mathbf{b} + x_3 \mathbf{c}$  no espaço tridimensional ( $\mathbb{R}_3$ ) usual é expresso por

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{3+d} x_i \mathbf{a}_i \quad (1.4)$$

em que  $x_{3+i} = q_1^i x_1 + q_2^i x_2 + q_3^i x_3 = \sum_{j=1}^3 x_j q_j^i$ . Deve-se notar que  $x_{3+i}$  é o produto escalar do vetor de modulação  $\mathbf{q}^i$  com um vetor  $\mathbf{x}$  no  $\mathbb{R}_3$ .

O supercristal, *i.e.*, a estrutura generalizada descrita no espaço  $(3+d)$ -dimensional, é composta de “átomos” que formam superfícies “ $d$ -dimensionais” na direção de  $\mathbf{a}_{3+i} = \mathbf{d}_i$ . Essas superfícies são chamadas domínios atômicos e têm a forma da função de modulação

$\vec{u}$ , a ser definida na subseção 1.1.1. A estrutura atômica observada no espaço tridimensional é obtida através da interseção dos domínios atômicos com o hiperplano paralelo a  $\mathbb{R}_3$ , que é perpendicular ao conjunto  $\mathbf{a}_{3+i}$ .

Num cristal modulado as componentes  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  da posição atômica do  $\mu$ -ésimo átomo na célula unitária de uma rede multidimensional é dada por

$$x_i^\mu = \bar{x}_i^\mu + u_i^\mu \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1.5)$$

em que  $\bar{x}_1^\mu, \bar{x}_2^\mu, \bar{x}_3^\mu$  são as componentes  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  da posição do  $\mu$ -ésimo átomo na estrutura fundamental no  $\mathbb{R}_3$  e  $u_1^\mu, u_2^\mu, u_3^\mu$  são os deslocamentos em relação a  $\bar{x}_1^\mu, \bar{x}_2^\mu, \bar{x}_3^\mu$  ao longo dos eixos  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ .

As componentes  $\mathbf{b}_i$  ( $i \geq 4$ ) do vetor posição atômica é dado por

$$x_{3+i}^\mu = \bar{x}_{3+i}^\mu + u_{3+i}^\mu \quad (i = 1, 2, \dots, d) \quad (1.6)$$

em que  $\bar{x}_{3+i}^\mu$  é a  $(3+i)$ -ésima coordenada na estrutura fundamental (é um parâmetro contínuo) e  $u_i^\mu$ , e  $u_{3+i}^\mu = \sum_{m=1}^{\mu} q_m^i x_m^\mu$ .

### 1.1.1 O fator de estrutura de cristais modulados

Uma fórmula para o fator de estrutura para sistema modulados incommensuráveis, baseada numa descrição em super-redes multidimensionais, foi apresentada, primeiramente, para o caso de modulação unidimensional no trabalho de de Wolff (1974). Essa formulação foi generalizada por Yamamoto (1982) para o caso geral de modulação d-dimensional, e é uma extensão direta da fórmula de de Wolff, tendo a seguinte forma

$$F(\mathbf{H}') = \sum_{\mu=1}^N \int_0^1 d\bar{x}_4^\mu \dots d\bar{x}_{3+d}^\mu f^\mu(\mathbf{H}) P_i^\mu \left\{ \exp \left( - \sum_{ij=1}^{3+d} H_i B_{ij}^\mu H_j \right) \exp \left( 2\pi i \sum_{j=1}^{3+d} H_j x_j^\mu \right) \right\} \quad (1.7)$$

em que  $\mathbf{H}'$  é um vetor da rede recíproca multidimensional dado por 1.3,  $\mathbf{H}$  é a sua projeção em  $\mathbb{R}_3$ ,  $f^\mu(\mathbf{H})$  é o fator de espalhamento atômico do  $\mu$ -ésimo átomo no ponto  $\mathbf{H}$ , e  $P_i^\mu$  é a probabilidade de ocupação no caso de modulação substitucional.

Nos cristais modulados os deslocamentos  $u_i^\mu$  da estrutura de base são periódicos nas direções perpendiculares a  $\mathbb{R}_3$ . Assim sendo, a função de modulação pode ser descrita como uma série de Fourier

$$u_i^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} u_{i\{m\}}^\mu \exp \left[ 2\pi i \sum_{j=1}^d m_j \bar{x}_{3+j} \right] + c.c. \quad (1.8)$$

c.c. indica conjugado complexo.

Esses mesmos fatos servem para justificar a modulação na probabilidade de ocupação de um dado sítio. A função probabilidade de ocupação  $P_i^\mu$ , que caracteriza a modulação ocupacional, tem uma forma semelhante à eq. 1.8, a saber

$$P_i^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} P_{i\{m\}}^\mu \exp \left[ 2\pi i \sum_{j=1}^d m_j \bar{x}_{3+j} \right] + c.c. \quad (1.9)$$



c.c. indica conjugado complexo.

De modo geral, as vibrações atômicas também podem ser moduladas. Assim, as componentes do tensor de deslocamento anisotrópico  $B_{ij}^\mu$  são escritas como

$$B_{ij}^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} B_{ij\{m\}}^\mu \exp \left[ 2\pi i \sum_j^d m_j \bar{x}_{3+j} \right] + c.c. \quad (1.10)$$

c.c. indica conjugado complexo.

Se a modulação se dá apenas em uma direção, a expressão 1.7 se reduz a

$$F(\mathbf{H}') = \sum_{\mu=1}^N \int_0^1 d\bar{x}_4 f^\mu(\mathbf{H}) P_i^\mu \left\{ \exp \left( - \sum_{ij} H_i B_{ij}^\mu H_j \right) \exp \left( 2\pi i \sum_{j=1}^4 H_j x_j^\mu \right) \right\} \quad (1.11)$$

Pode-se ainda, escrever a eq. 1.8 como uma série de senos

$$u_i^\mu = \sum_l \sum_{j=1}^d U_{i,l}^\mu \sin(2\pi x_{3+j} - \phi) \quad (1.12)$$

com fórmula equivalente para  $P_i^\mu$ .

Com a modulação é descrita por uma série de senos, é possível usar a eq. 1.12 em 1.7 para obter uma forma mais simplificada do fator de estrutura. Ao usar a eq. 1.13, que é a função geradora de Jacobi-Anger para as funções de Bessel, pode-se ter uma melhor noção de como é o fator de estrutura de cristais modulados, e como isso afeta a intensidade dos picos de difração.

$$J_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp -i [n\tau - x \sin(\tau)] d\tau \quad (1.13)$$

No caso de modulação unidimensional, ao se fazer a substituição da eq. 1.12 em 1.11 e usar a função geradora de Jacobi-Anger para as funções de Bessel (1.13) obtém-se a seguinte fórmula para o fator de estrutura de cristais modulados

$$F(\mathbf{H}') = \sum_{\mu=1}^N \int_0^1 d\bar{x}_4 f^\mu(\mathbf{H}) P_i^\mu \left\{ \exp \left( - \sum_{ij} H_i B_{ij}^\mu H_j \right) \exp \left( 2\pi i \sum_{j=1}^4 H_j \bar{x}_j^\mu \right) \right\} J_n \left( 2\pi i \sum_{j=1}^4 H_j x_j^\mu \right) \quad (1.14)$$

Logo, a intensidade medida num experimento de difração de raios X varia de acordo com o quadrado das funções de Bessel ( $I \propto |F(\mathbf{H}')|^2 \propto |J_n(2\pi i \sum_{j=1}^4 H_j x_j^\mu)|^2$ ). A ordem da função de Bessel envolvida indica se uma reflexão é principal ou um satélite (se  $n = 0$  tem-se uma reflexão principal e se  $n \geq 1$  tem-se uma reflexão satélite).

É importante notar que a simples substituição de  $\bar{x}_i^\mu$  por  $\bar{x}_i^\mu + t$ , altera apenas a fase global do fator de estrutura. Uma vez que as intensidades medidas no processo de difração são proporcionais ao módulo quadrado do fator de estrutura, pode-se concluir que a fase absoluta da função de modulação não pode ser determinada a partir de experimentos de difração.

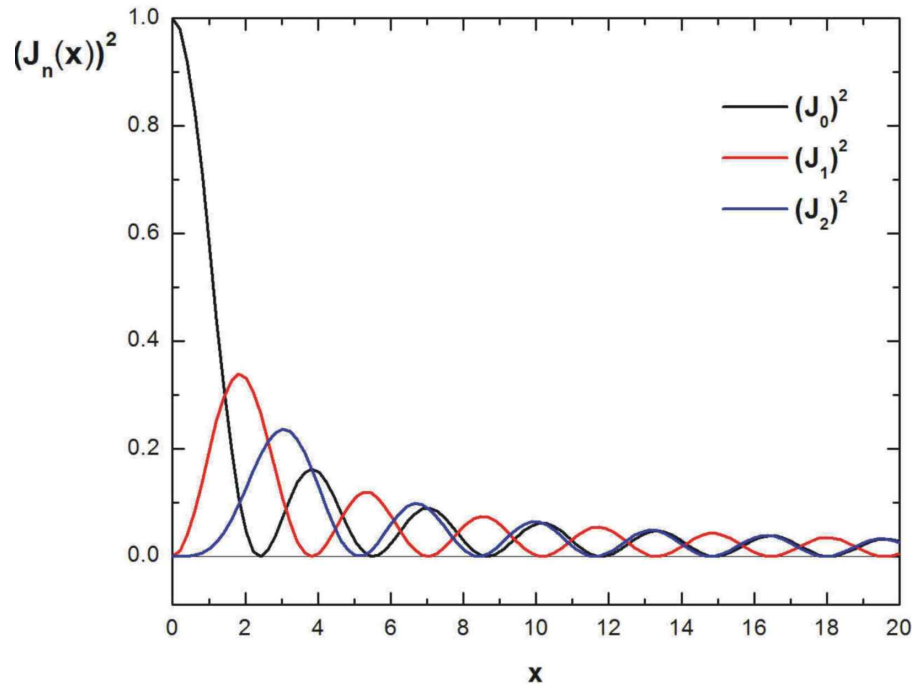
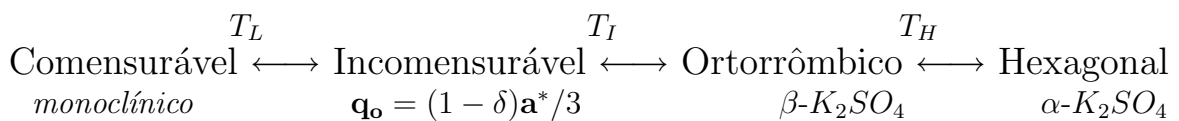


Figura 1.2: Gráfico do quadrado das funções de Bessel  $((J_n(x))^2)$  mostrando como as intensidades difratadas são afetadas pela modulação.

## 1.2 O composto $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ no contexto dos incomensuráveis

Um grande número de compostos exibindo fases incomensuráveis tem sido estudado nos últimos anos [Cummins (1990)]. Compostos da família  $A'A''BX_4$  têm recebido atenção especial tanto de pesquisadores teóricos quanto experimentais. Essa família vem sendo estudada por diferentes técnicas experimentais, *e.g.*, difração de raios X de monocristais ou policristais, espectroscopia Raman, e diferentes formalismos teóricos, *e.g.*, *Anisotropic Nearest and Nearest-Neighbor Ising Model*, dinâmica de rede e teorias de energia livre - como a teoria de Landau e invariante de Lifshitz. O propósito desses estudos é entender a estrutura cristalina, as transições de fase e as propriedades físicas por eles apresentados.

O selenato de potássio -  $K_2SeO_4$  - e o sulfato de potássio -  $K_2SO_4$  já foram extensivamente estudados do ponto de vista de suas transições de fase e são usados como referências no estudo dos membros dessa família [Cummins (1990)]. Uma característica desses compostos é que eles apresentam uma fase hexagonal e outra ortorrômbica, ambas de alta temperatura e uma fase de baixa temperatura comensurável, com uma fase intermediária incomensurável, seguindo a seguinte seqüência de transições



com  $T_L$ ,  $T_I$  e  $T_H$  sendo as temperaturas das transições.

Uma peculiaridade apresentada pelos compostos  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$ , é que as fases

moduladas por eles apresentadas, diferentemente do  $K_2SeO_4$  e muitos outros compostos isomorfos dessa família, ocorrem entre as fases hexagonal - tipo  $\alpha$ - $K_2SO_4$  - e ortorrômbica - tipo  $\beta$ - $K_2SO_4$  - ao invés de abaixo da fase tipo  $\beta$ - $K_2SO_4$  [Cummins (1990)]. A modulação nos compostos  $A'A''BX_4$  é, em geral, uma rotação dos tetraedros  $\{XO_4\}^{2-}$  - que se comportam como corpos rígidos - acompanhada de pequenos deslocamentos dos demais átomos [Cummins (1990); Speziali (1989)].

Uma outra peculiaridade reportada por Cummins (1990) é que os compostos  $K_2WO_4$  e  $K_2MoO_4$  apresentam modulação perpendicular ao eixo pseudo-hexagonal, um fato incomum nos cristais da família  $A'A''BX_4$ . Nesses cristais o vetor de onda da modulação é ao longo do eixo **b** no grupo de espaço  $Pnam$  e  $Pmcn$  (eixo **a** no  $Pcmn$  e  $Pnma$ , equivalentemente).

No  $K_2WO_4$  a fase modulada é comensurável [Koster *et al.* (1969); van den Berg *et al.* (1973); Guarnieri (2005)], enquanto no  $K_2MoO_4$  ela é incomensurável [Gatehouse & Leverett (1969); van den Berg *et al.* (1973); Guarnieri (2005)]. Esse fato permite o questionamento de como o caráter da modulação é afetado pela presença do tungstênio ou do molibdênio em um possível composto misto.

A síntese e caracterização de compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) vem sendo desenvolvida no Laboratório de Cristalografia da UFMG desde 1998. O interesse desse estudo é investigar as propriedades estruturais apresentadas por esses compostos, explicando a origem das transições de fase termotrópicas, bem como a dependência do caráter comensurável *versus* incomensurável na fase modulada destes compostos mistos.

## Capítulo 2

# Difração de raios X por policristais

“... the established selection rules for regular periodic crystals have until now commanded the lions share of attention from physicists studying the crystalline state, although the non-crystalline state is widely prevalent in the condensed matter physics and in the universe. Physicists do prefer simple things!”

C. Janot - Quasicrystals, A Primer

Em experimentos de difração são medidas apenas intensidades, logo, são medidos apenas os módulos dos fatores de estrutura, ficando a fase indefinida. Este problema é conhecido como *problema das fases*.

A proporcionalidade entre a intensidade medida em experimentos de difração de raios X de monocristais e o módulo do fator de estrutura,  $I(\mathbf{H})$  e  $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H})^*$ , pode ser expressa como

$$I(\mathbf{H}) = t^2 K F(\mathbf{H})F(\mathbf{H})^*, \quad (2.1)$$

em que  $t$  é um fator de escala e  $K$  é um fator que leva em conta todas as correções necessárias para obter-se  $I(\mathbf{H})$  partindo de  $F(\mathbf{H})$ . O fator  $K$  depende das condições experimentais e compreende dois termos principais: o termo da correção de Lorentz-polarização e o termo de correção de absorção.

O segundo tipo de correção aplicada nas intensidades medidas é a correção de absorção. Um feixe de raios X é atenuado quando passa pela matéria devido a dois fatores: absorção fotoelétrica e espalhamento Compton. Se um feixe de raios X de intensidade  $I_0$  passa através de um material homogêneo de largura  $x$ , a perda de intensidade  $dI$  para o elemento  $dx$  é proporcional a  $I$  e a  $dx$ . Então:

$$dI = -\mu I dx \implies I = I_0 \exp(-\mu x), \quad (2.2)$$

na qual  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear. Os coeficientes  $\mu_{ai}$  de todos os elementos estão listados na *International Tables for Crystallography* Vol. C (1995)

Resolver a estrutura cristalina significa encontrar as fases do fator de estrutura. Se uma parte  $\rho_{calc}(\mathbf{r})$  da estrutura tiver sido mapeada, então pode-se calcular sua transformada de Fourier por

$$F_c(H) = \mathcal{F}\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(\rho_{calc}) \exp 2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (2.3)$$

em que  $N_c$  é o número de átomos cujas coordenadas são conhecidas. Se  $N_c$  não diferir muito do número total de átomos, a fase  $\Phi(F_c)$  é aproximadamente a fase  $\Phi(F)$  real. Definindo o quociente

$$t' = \frac{|\sum_H F_{calc}(\mathbf{H})|}{\sum_H F_{rel}(\mathbf{H})}, \quad (2.4)$$

em que  $F_{rel}(\mathbf{H}) = [I(\mathbf{H})/LPA]^{1/2}$ , temos uma fator de escala aproximado  $t'$  e assim o problema do fator de escala desconhecido é parcialmente solucionado. O módulo do fator de estrutura observado poderá ser definido como:

$$|F_{obs}(\mathbf{H})| = t' F_{rel}(\mathbf{H}). \quad (2.5)$$

A diferença de densidade eletrônica entre a estrutura medida e a estrutura parcial calculada será

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[F_{obs}(\mathbf{H}) - F_{calc}(\mathbf{H})]. \quad (2.6)$$

Aproximando a fase de  $F_{obs}(\mathbf{H})$  pela fase de  $F_{calc}(\mathbf{H})$  a equação 2.6 será:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) \approx \rho_{obs}(\mathbf{r}) - \rho_{calc}(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Calculando a *diferença de fourier* 2.7 obtém-se uma distribuição de densidade eletrônica na qual foram removidos os átomos conhecidos sendo que o resíduo remanescente indicará as fases ainda não encontradas.

Uma vez encontrado um modelo preliminar de estrutura, são necessários processos de otimização das coordenadas, tensores de deslocamentos anisotrópicos, etc..

A qualidade do modelo é avaliada através de fatores que calculam quão próximos estão os padrões de difração experimental e calculado. Alguns dos fatores comumente utilizados são denominados  $R(\eta)$ ,  $wR(\eta)$  e  $S(\eta)$  e definidos por:

$$R = \frac{\sum |\eta_o^2 - \eta_c^2|^2}{\sum \eta_o^2} \quad wR = \frac{\sum w |\eta_o^2 - \eta_c^2|^2}{\sum \eta_o^2} \quad S = \sqrt{\left[ \frac{\sum (\eta_o - \eta_c)^2}{(m - p)} \right]} \quad (2.8)$$

em que  $w$  é uma função peso,  $\eta_c$  é quantidade calculada a partir do modelo estrutural proposto e  $\eta_o$  é a quantidade medida [ $\eta = F(\mathbf{H})$ ,  $F^2(\mathbf{H})$  ou  $I(\mathbf{H})$ ],  $m$  é o número de observáveis e  $p$  o número de parâmetros refinados.

## 2.1 Difração com policristais

Estruturas cristalinas estão presentes em uma vasta gama de materiais de interesse científico e industrial. Vários desses materiais são formados por diversos pequenos cristalitos, e portanto, são chamados policristais. Alguns exemplos de policristais são os metais e o gelo.

Existem ainda, outros tipos de policristais, como areia e neve, que estão na forma de policristais.

Em ciência dos materiais, alguns compostos existentes na forma policristalina são tão importantes quanto aqueles existentes como monocristais. Em diversos casos não se consegue obter o material de interesse na forma de um monocristal. Metais, nanotubos e nanofios de materiais diversos (*e.g.* carbono,  $CuO$ ,  $ZnO$  e  $TiO_2$ ), fulerenos, cerâmicas semicondutoras, materiais magnetocalóricos, entre outros, em geral não se cristalizam na forma de um monocristal. É nesses casos que a difração de policristais mostra a sua utilidade.

Com a evolução dos métodos de análise de difração de policristais (*e.g.* *full pattern extraction*, refinamento por método de Rietveld [Rietveld (1967, 1969)], e também da metodologia da aquisição de dados (uso de cristal monocromador ao invés de filtros, varredura por passo e não contínua, digitalização dos dados) tornou-se possível a utilização dos dados de difração de policristais para a determinação e refinamento de estruturas cristalinas relativamente complexas.

A história da difração de policristais no Departamento de Física da UFMG data do início dos anos 70, com a compra do difratômetro de policristais Rigaku. Naquela época, o principal propósito da técnica, e portanto, do equipamento, era a identificação e quantificação de fases cristalinas.

Atualmente a difração de policristais no Departamento de Física da UFMG permite desde a simples qualificação e quantificação de fases cristalinas até a completa resolução de estruturas cristalinas complicadas, *e.g.*, cristais orgânicos e estruturas moduladas incomensuráveis [Guarnieri (2005); Pecharsky & Zavalij (2005)]. Paralelamente, é possível fazer um estudo da distribuição de tamanho dos cristalitos que compõem a amostra, análise de direções preferenciais de crescimento, microtensões e *stress*. Deve-se ressaltar que toda essa informação só é possível de ser extraída se os dados disponíveis forem de excelente qualidade (*i.e.* alta relação sinal/ruído, linha de base pouco significativa, picos estreitos). Isso significa, via de regra, que o problema deve ser abordado de uma maneira bastante abrangente, ou seja, deve-se proceder com cautela na preparação da amostra, escolha do equipamento e esquema de medida. Esses passos serão melhor discutidos mais à frente nesse capítulo.

O presente trabalho só foi possível graças a um trabalho iniciado há mais de dez anos com a automação e digitalização do processo de aquisição de dados no difratômetro Rigaku [Ribeiro (2001)]. Com isso, hoje é possível coletar dados de melhor qualidade, precisão e reprodutibilidade. Em seguida, os trabalhos Guarnieri [Guarnieri *et al.* (2003); Guarnieri (2005)] vão mais além, iniciando a análise estrutural de cristais modulados. Esses trabalhos levam a análise cristalográfica, usando difração de policristais, ao *estado da arte*, englobando desde a preparação cuidadosa das amostras e coleta de dados usando radiação convencional e síncrotron, até a análise de estruturas moduladas e o refinamento estrutural usando o método de Rietveld.

### 2.1.1 Origem do padrão de difração de policristais

O surgimento de um padrão de difração de monocristais pode ser facilmente entendido considerando a construção de Ewald, que é uma representação visual do fenômeno da difração no espaço recíproco e que leva à lei de Bragg de uma forma direta e elegante.

A construção de Ewald consiste em se considerar uma esfera de raio  $1/\lambda$  (sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente) e os pontos do espaço recíproco  $d_{hkl}^*$ , com o cristal no centro da esfera. Ewald mostrou que ao se movimentar o cristal, sempre que um ponto da rede recíproca intercepta a superfície da esfera, ocorre a difração (Fig. 2.1).

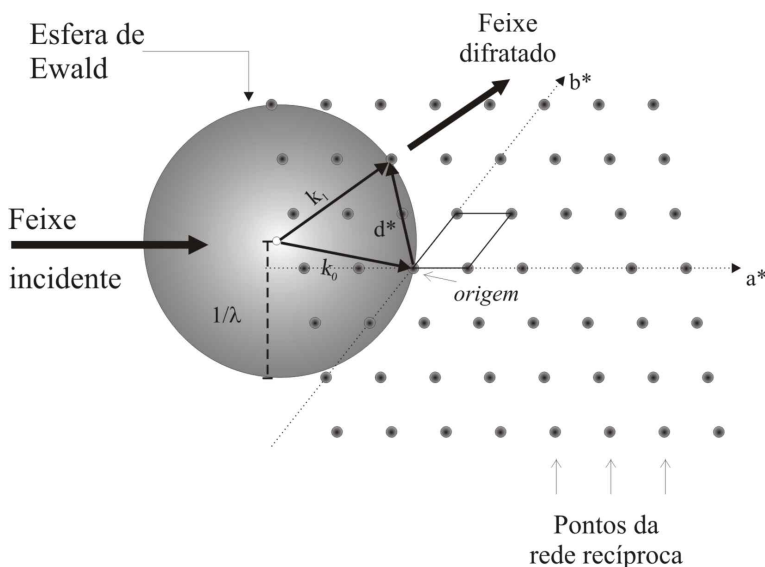


Figura 2.1: Esfera de Ewald e espaço recíproco bidimensional

No caso de difração por policristais a situação é um pouco diferente. Quando o número de cristalitos no volume irradiado pelo feixe de raios X é muito grande e esses cristalitos têm orientações completamente aleatórias, o mesmo pode ser dito para as redes recíprocas associadas a cada cristalito. Dessa forma, a extremidade de todos os vetores da rede recíproca com o mesmo módulo ficam arranjados na forma de um círculo sobre a esfera de Ewald. Esse círculo está orientado perpendicularmente ao vetor de onda incidente  $\mathbf{k}_0$ . Os vetores de onda espalhados  $\mathbf{k}_{esp}$  ficam então, alinhados ao longo da superfície de um cone (Fig. 2.2).

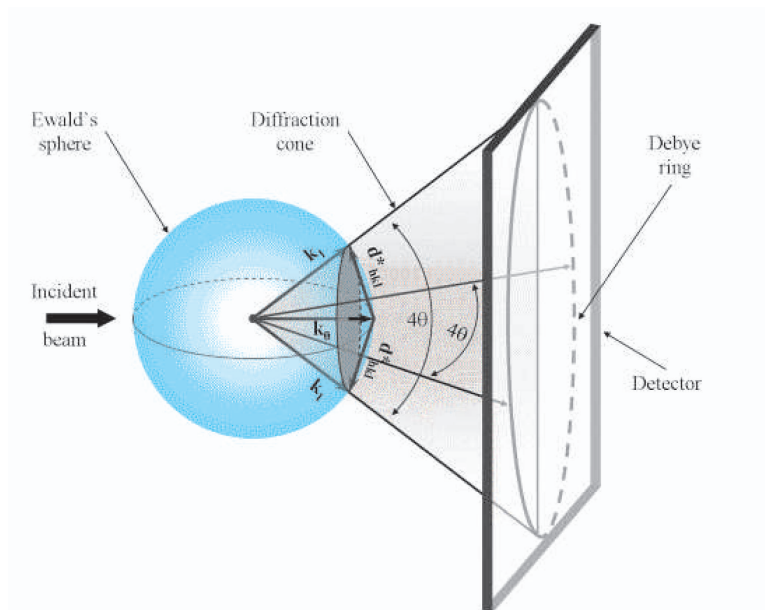


Figura 2.2: Formação dos anéis de Debye a partir da construção de Ewald. (Extraído de Pecharsky & Zavalij (2005))



Uma hipótese básica do processo de difração por policristais é que se tenha um número muito grande (tendendo a infinito) de cristalitos. A aleatoriedade de suas orientações relativas já foi postulada anteriormente. Uma vez que essas duas condições são satisfeitas, a densidade de vetores de onda espalhados  $\mathbf{k}_{\text{esp}}$  se torna constante sobre o cone de difração e a intensidade difratada será constante sobre os anéis, chamados anéis de Debye.

Um experimento típico de difração de policristais é feito medindo-se a intensidade difratada ao longo de uma direção radial dos anéis de Debye, em geral, ao longo de um plano equatorial da esfera de Ewald (Fig. 2.3).

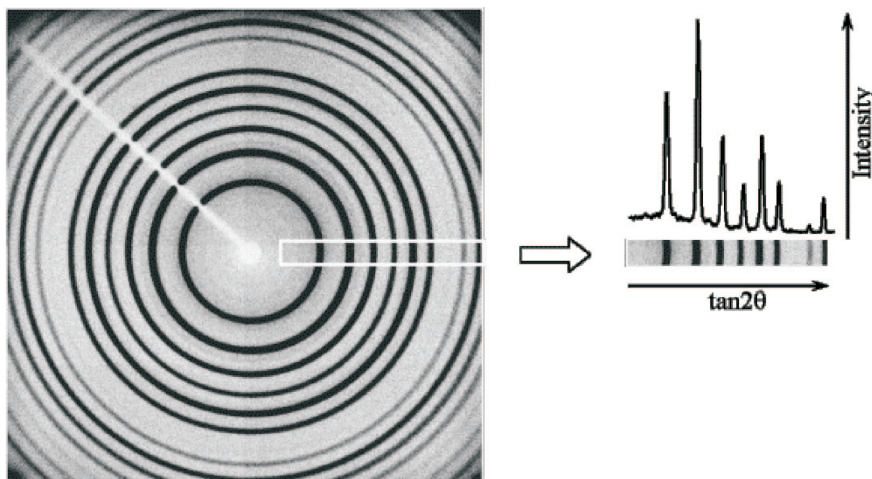


Figura 2.3: Anéis de Debye e intensidade difratada ao longo de uma direção radial. (Extraído de Pecharsky & Zavalij (2005))

Um padrão de difração de policristais pode ser descrito como uma combinação dos seguintes parâmetros: posições, intensidades e formas das diversas reflexões (ou picos) de Bragg, além de uma linha de base intrínseca (ou *background*). Todos estes parâmetros contém informações distintas sobre a estrutura cristalina do material, propriedades da amostra e parâmetros específicos do equipamento usado.

### 2.1.2 Posição dos picos de difração de policristais

Num padrão de difração de policristais, as posições dos picos e suas intensidades são parâmetros primordiais a serem determinados. As posições dos picos estão diretamente relacionadas à simetria e às dimensões da célula unitária da amostra, enquanto as intensidades estão relacionadas às coordenadas e aos parâmetros de deslocamento atômico (ADP, do inglês *Atomic Displacement Parameter*).

Os picos de difração aparecem em determinados valores de ângulos que se relacionam com as distâncias interplanares e o comprimento de onda, respeitando-se a lei de Bragg. Explicitamente, os ângulos de difração (ou ângulos de Bragg), *i.e.*, aqueles nos quais se observa a difração, são dados por

$$\theta_{hkl} = \sin^{-1} \left( \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right) \quad (2.9)$$

em que  $\theta_{hkl}$  é o ângulo de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $d_{hkl}$  é a distância entre um dado conjunto de planos. A distância entre planos é dada por



$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}$$

$$\text{em que } |\mathbf{H}_{hkl}|^2 = \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{H}_{hkl} \text{ e } \mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2.10)$$

As equações 2.9 e 2.10 são exatas, e a princípio, apenas com essas duas equações seria possível calcular a posição de todos os picos de Bragg de um difratograma. Entretanto, na prática as posições dos picos de difração são afetadas por fatores técnicos (devido ao instrumento) e características da amostra. Usualmente esses fatores, que levam ao desvio das posições dos picos, são agrupados em um único fator de correção,  $\Delta 2\theta$ , que é aplicado ao ângulo de Bragg ideal,  $2\theta_{calc}$ , calculado a partir da combinação das equações 2.9 e 2.10. Assim sendo, o ângulo de Bragg observado experimentalmente é dado por

$$2\theta_{obs} = 2\theta_{calc} + \Delta 2\theta \quad (2.11)$$

No caso de difratômetros com geometria Bragg-Brentano (Fig. 2.4), como o que foi usado na maior parte das medidas feitas para o presente trabalho, a correção no ângulo de Bragg é geralmente dada por uma soma de seis fatores independentes.

$$\Delta 2\theta = \frac{p_1}{\tan(2\theta)} + \frac{p_2}{\sin(2\theta)} + \frac{p_3}{\tan(\theta)} + p_4 \sin(2\theta) + p_5 \cos(\theta) + p_6 \quad (2.12)$$

Os dois primeiros fatores levam em conta a divergência axial do feixe incidente, e podem ser expressos como

$$p_1 = \frac{w^2 K_1}{3R^2} \quad ; \quad p_2 = \frac{w^2 K_2}{3R^2} \quad (2.13)$$

nas quais  $w$  é o comprimento da amostra paralelo ao eixo do goniômetro,  $R$  é o raio do goniômetro e  $K_1$  e  $K_2$  são constantes estabelecidas de acordo com o colimador. Em todos os equipamentos modernos, fendas Soller são usadas para diminuir a divergência axial do feixe incidente. Dessa forma, muitas vezes essas duas primeiras correções não são levadas em consideração nas análises.

O primeiro parâmetro também inclui uma correção do desvio da posição dos picos devido à assimetria causada por outros fatores, que é intrínseca ao processo de medida. O tamanho finito da fenda de recebimento do detector e a imprecisão no comprimento de onda - que faz a esfera de Ewald ser uma casca esférica espessa - levam a medida de um arco de circunferência ao invés de um ponto infinitesimal dos anéis de Debye. O fato de a esfera de Ewald ser, na verdade, uma casca esférica com espessura é o principal causador dessa assimetria. A interceptação dos cones de difração com a casca esférica de Ewald em ângulos diferentes de  $2\theta = 90^\circ$  resulta numa assimetria impossível de ser corrigida com fendas Soller (Fig. 2.5). Uma maneira de reduzir essa assimetria é diminuir as fendas do detector, às custas da diminuição da intensidade medida.

O terceiro parâmetro é usado na correção da não-curvatura da amostra, e é pela seguinte expressão

$$p_3 = -\frac{\alpha^2}{K_3} \quad (2.14)$$

em que  $\alpha$  é a divergência do feixe incidente no plano e  $K_3$  é uma constante.

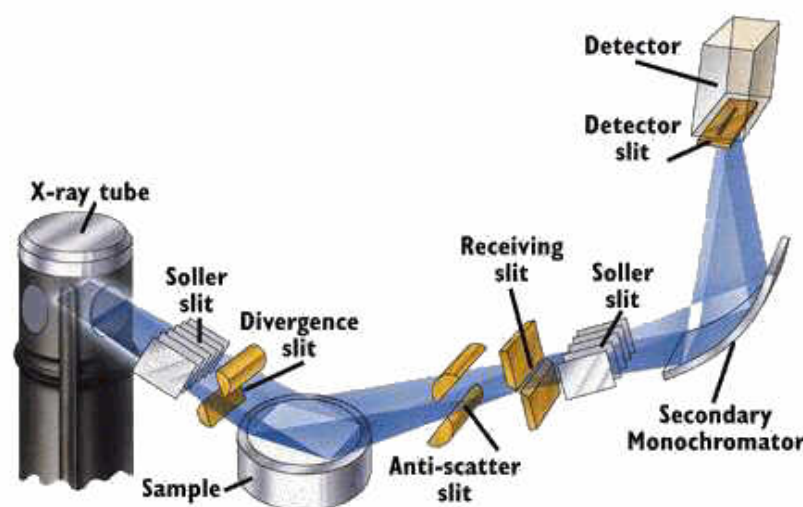


Figura 2.4: Esquema de difratômetro com geometria Bragg-Brentano (disponível em <http://kristall.uni-mki.gwdg.de/Docs/Ausstattung/puldiff.html>)

A geometria Bragg-Brentano, tipicamente usada, leva em conta círculos de foco para a amostra, detector e monocromador. Uma vez que a amostra é plana, a geometria estará distorcida e uma correção deve ser aplicada. Vale ressaltar que essa distorção é muitas vezes desprezível, não sendo aplicada no processo de análise do padrão de difração de policristais.

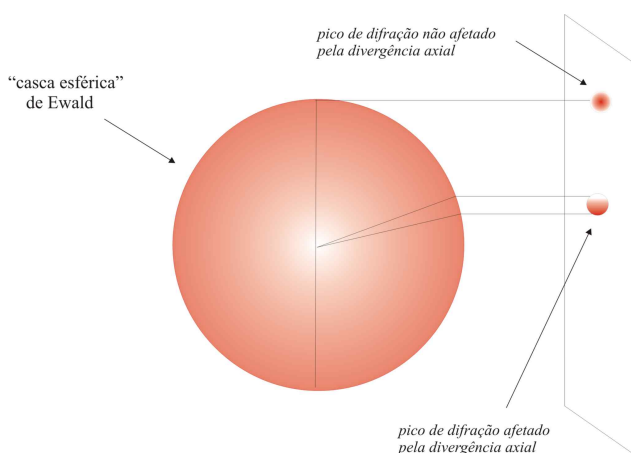


Figura 2.5: Figura mostrando a divergência axial a partir da esfera de Ewald.

O quarto parâmetro é conhecido como desvio de transparência, do inglês, *transparency shift* (ver fig. 2.6). Essa correção é mais relevante quando se trabalha com amostras muito espessas (mais de 50 a 100  $\mu\text{m}$ ) e/ou pouco absorvedoras, *e.g.* amostras orgânicas. A correção do desvio de transparência é feita usando a seguinte expressão aplicada na eq. 2.12

$$p_4 = \frac{1}{2\mu_{eff}R} \quad (2.15)$$

na qual  $\mu_{eff}$  é o coeficiente de absorção linear efetivo.

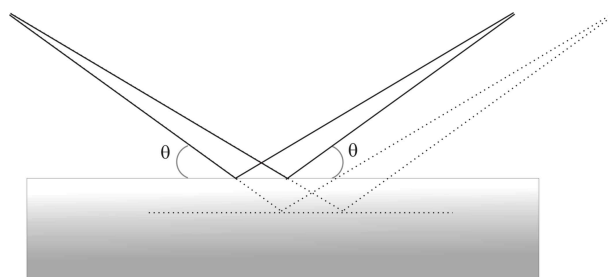


Figura 2.6: Figura mostrando o desvio de transparência

O desvio de transparência é causado pela penetração do feixe incidente na amostra, que é função do ângulo de difração. Uma maneira de diminuir o desvio causado pela transparência quando se trabalha com amostras pouco absorvedoras é usar amostras pouco espessas.

O quinto parâmetro é usado para corrigir o deslocamento da amostra em relação ao eixo do goniômetro, e é dado por

$$p_5 = \frac{-2s}{R} \quad (2.16)$$

sendo  $s$  o deslocamento da amostra.

Esse desvio é também conhecido como *sample displacement* e pode ser bastante pronunciado no caso de uma preparação descuidada da amostra, pois não há uma maneira simples e eficiente de se controlar a posição exata de sua superfície.

O último parâmetro,  $p_6$ , é uma constante e está ligado à correção de erros na configuração do ângulo inicial de um ou mais eixos do difratômetro. Esse parâmetro é chamado deslocamento de zero (ou *zero shift error*) e pode ser minimizado através de um alinhamento cuidadoso do difratômetro.

Deve-se ressaltar que esses parâmetros de correção estão, muitas vezes, correlacionados. Erros devido à transparência e ao deslocamento da amostra têm praticamente o mesmo efeito no padrão de difração, e com isso,  $p_4$  e  $p_5$  estão tão fortemente correlacionados que é difícil distinguí-los. Algumas vezes também é difícil distinguir o deslocamento de zero. Dessa forma, a aplicação de qualquer uma das correções individualmente leva a resultados similares.

A aplicação incorreta de correções, ou mesmo a falta delas afeta a precisão dos valores dos parâmetros de rede. A melhor solução caso haja forte correlação entre os parâmetros de correção é usar um padrão de calibração interno, que, por outro lado, tem o efeito de contaminar o padrão de difração estudado.

### 2.1.3 Formas dos perfis dos picos de difração de policristais

Devido ao caráter intrinsecamente unidimensional do padrão de difração de policristais, os difratogramas são compostos, em geral, por picos de Bragg superpostos. Sendo assim, para o correto processamento dos dados o ajuste de cada pico de difração de acordo com os modelos existentes se faz necessário para a correta obtenção dos parâmetros a serem estudados.

A forma dos picos de difração observados é bem descrita por uma função chamada função de forma do pico (PSF - do inglês, *peak shape function*), que é a convolução de três funções distintas: a função de alargamento instrumental  $\Omega$ , a função de dispersão de comprimento de onda  $\Lambda$ , e a função da amostra  $\Psi$ . A PSF é escrita como

$$PSF(\theta) = \Omega(\theta) \otimes \Lambda(\theta) \otimes \Psi(\theta) + b(\theta) \quad (2.17)$$

sendo  $b(\theta)$  uma função que descreve a linha de base (veja seção 2.1.4).

É importante notar que as funções de alargamento instrumental e de dispersão de comprimento de onda não oferecem nenhuma informação útil para a caracterização de materiais. Apenas a função da amostra pode conter termos interessantes para a ciência de materiais, *e.g.*, tamanho médio dos cristalitos e microtensões presentes.

A intensidade calculada  $Y_i^{calc}$  no  $i$ -ésimo ponto do padrão de difração pode ser descrita usando a expressão

$$Y_i^{calc} = b(i) + \sum_{n=1}^m I_{hkl} \cdot [y_n(x_n) + 0.5y_n(x_n + \Delta x_n)] \quad (2.18)$$

em que  $I_{hkl}$  é a intensidade da reflexão de Bragg ( $hkl$ ),  $x_n = 2\theta_i - 2\theta_n$ ,  $\Delta x_n$  é a diferença angular entre os picos de Bragg devido às componentes  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  (se houver),  $n$  é o número reflexões de Bragg que contribuem para a intensidade de um certo ponto e  $y_n$  é uma função que descreve a forma do pico de difração.

As quatro PSF's mais usadas para a descrição de picos de difração são:

$$\text{Gauss} - y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) \quad (2.19)$$

$$\text{Lorentz} - y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} \frac{1}{(1 + C_L x^2)} \quad (2.20)$$

$$\text{PearsonVII} - y(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_p^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \frac{1}{(1 + C_p x^2)^\beta} \quad (2.21)$$

em que  $\Gamma$  é a função Gama. <sup>1</sup>

$$\text{pseudo-Voigt} - y(x) = PV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1 - \eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} \frac{1}{(1 + C_L x^2)} \quad (2.22)$$

As constantes que aparecem nas equações acima são

- $H$  é a largura à meia-altura do pico para as funções de Gauss, pseudo-Voigt e Pearson-VII, e  $H'$  é a largura à meia-altura do pico para a função de Lorentz, sendo  $H = [U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W]^{1/2}$ , que é conhecida como equação de Caglioti, e  $H' = U / \cos(\theta) + V \tan(\theta)$ . Em ambas as equações,  $U$ ,  $V$  e  $W$  são parâmetros livres a serem ajustadas caso a caso. Algumas vezes,  $H$  e  $H'$  são chamados largura total à meia-altura - FWHM, do inglês, *full width at half maximum*.

<sup>1</sup>A função Gama é uma extensão do conceito de fatorial para argumentos complexos e reais e é definida como  $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$ , ou recursivamente para argumentos reais como  $\Gamma(z) = (z-1)\Gamma(z-1)$ . Essa função não existe quando  $z = 0, -1, -2, \dots$ ; e toma o valor  $(z-1)!$  quando  $z = 1, 2, 3, \dots$

- $x = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$ , que é o ângulo de Bragg do  $i$ -ésimo ponto no difratograma (que começa na posição do  $k$ -ésimo pico) dividido pela largura à meia-altura do pico.
- $2\theta_i$  é o ângulo medido do  $i$ -ésimo ponto no padrão de difração.
- $2\theta_k$  é o ângulo calculado do  $i$ -ésimo ponto no padrão de difração.
- $C_G = 4 \ln(2)$ , e  $C_G^{1/2}/\sqrt{\pi}H$  é o fator de normalização da função de Gauss, tal que  $\int_{-\infty}^{+\infty} G(x)dx = 1$ .
- $C_L = 4$ , e  $C_L^{1/2}/\pi H'$  é o fator de normalização da função de Lorentz, de modo que  $\int_{-\infty}^{+\infty} L(x)dx = 1$ .
- $C_p = 4(2^{1/\beta} - 1)$ , e  $\Gamma(\beta)/\Gamma(\beta - 1/2)C_p^{1/2}/\sqrt{\pi}H$  é o fator de normalização da função de Pearson-VII, uma vez que  $\int_{-\infty}^{+\infty} PVII(x)dx = 1$ .
- $\eta = \eta_0 + \eta_1(2\theta) + \eta_2(2\theta)^2$  é o parâmetro de mistura da função pseudo-Voigt, *i.e.*, a contribuição relativa das funções de Gauss e Lorentz para a combinação linear que forma a função pseudo-Voigt. Nesse caso,  $\eta_0$ ,  $\eta_1$  e  $\eta_2$  são parâmetros livres a serem determinados em cada caso particular.
- $\beta = \beta_0 + \beta_1/2\theta + \beta_2/(2\theta)^2$  é o expoente como função do ângulo de Bragg na função de Pearson-VII.

Os picos de difração de raios X raramente podem ser bem descritos por distribuições puramente Gaussianas ou Lorentzianas. Uma maneira mais simples de se descrever a forma de um pico de difração de raios X é usar uma combinação linear das funções de Gauss e Lorentz, como em 2.22. A convolução das funções de Gauss e Lorentz em diferentes proporções, como em 2.21 é um procedimento bastante dispendioso computacionalmente e não é muito usado em análises rotineiras.

Não raramente, alguns termos de correção são adicionados na função pseudo-Voigt de forma a melhorar a descrição dos picos de difração, incluindo termos de assimetria e alargamento anisotrópico devido ao tamanho dos cristalitos e microtensões. Alguns modelos de assimetria dos picos serão tratados na próxima seção, porém nesse trabalho não serão discutidos modelos de alargamento devido ao tamanho de grão nem modelos de microtensões.

### Modelos de assimetria dos picos de difração

Os picos de difração de raios X são intrinsecamente assimétricos devido a uma série de fatores, sendo a divergência axial do feixe, a geometria não-ideal da amostra (*i.e.*, o fato das amostras serem planas) e a curvatura dos anéis de Debye (veja fig. 2.3) os principais.

Uma maneira simples de corrigir a assimetria, introduzida por Rietveld, é introduzir um fator multiplicativo na eq. 2.18. Esse fator aumenta a intensidade de um lado do pico e diminui a intensidade do outro lado. Nesse caso, o fator de correção de assimetria é dado por

$$A_{ss}(x_i) = 1 - \alpha \frac{z_i \times |z_i|}{\tan(\theta)} \quad (2.23)$$

em que  $\alpha$  o parâmetro de assimetria a ser refinado e  $z_i$  a distância entre os pontos do pico simétrico e do perfil calculado, *i.e.*,  $z_i = 2\theta_k - 2\theta_i$ . Esse tipo de correção, por ser apenas um fator multiplicativo, pode ser aplicado a todas as funções citadas na seção anterior.

Uma outra maneira de corrigir a assimetria é descrever os picos de difração como uma convolução de uma função de perfil simétrica com uma função de instrumento, sendo essa convolução aproximada por uma integração de multitermos usando a regra de Simpson. A aproximação leva a função a ser descrita como uma soma de funções gaussianas (ou outro tipo de função de pico), e contém apenas um parâmetro refinável.

Esse modelo, desenvolvido por Howard (1982), é conhecido como modelo de Simpson para assimetria. A forma do perfil assimétrico é descrita por

$$y(\eta) = \frac{1}{6} [g(\eta) + 4g(\eta + 1/4P \cot(2\theta_B)) + g(\eta + P \cot(2\theta_B))] \quad (2.24)$$

em que  $g(\eta)$  uma das funções que descrevem a forma dos picos e  $P$  é o parâmetro refinável.

Cálculos teóricos feitos por Bérar & Baldinozzi (1993) mostraram que a forma real de picos de difração assimétricos é bastante complicadas, e depende da natureza gaussiana ou lorentziana da função. Nesse mesmo trabalho foi proposta uma aproximação na qual a forma dos picos assimétricos é descrita por

$$y(d\theta) = y_0 d\theta [1 + A(\theta)F_a(d\theta/w) + B(\theta)F_b(d\theta/w)] \quad (2.25)$$

e m que os coeficientes angulares  $A(\theta)$  e  $B(\theta)$  são da forma

$$V(\theta) = V_0/\tan(\theta) + V_1/\tan(2\theta)$$

e  $V(\theta) = A(\theta)$  ou  $B(\theta)$  e  $V_{0,1} = A_{0,1}$  ou  $B_{0,1}$ . Os coeficientes  $F_a$  e  $F_b$  são tomados como sendo derivadas ímpares da função gaussiana.

Uma maneira ainda mais complexa de se tratar a assimetria é usar a metodologia desenvolvida por Finger *et al.* (1994), que é baseada em termos da divergência axial. Esse tipo de correção usa dois parâmetros geométricos S/L e D/L, sendo S e D as dimensões da amostra e da fenda do detector na direção paralela ao eixo do goniômetro respectivamente, e L o raio do goniômetro. Esses dois parâmetros podem ser medidos experimentalmente ou refinados juntamente com os outros parâmetros de forma de perfil. Esse procedimento de correção de assimetria não será detalhado no presente trabalho visto que os outros modelos corrigiram bem a assimetria presente nos resultados estudados.

#### 2.1.4 Intensidade dos picos de difração de policristais

A determinação da intensidade de cada pico é um passo muito importante na análise de um difratograma de policristais porque é a partir das intensidades integradas que se inicia o processo de solução da estrutura cristalina.

Diversos fatores podem afetar a intensidade integrada dos picos, estes podendo ser agrupados em (i) fatores estruturais, (ii) fatores devido à amostra e (iii) fatores instrumentais. Os fatores estruturais são aqueles determinados pela estrutura cristalina do material

em estudo; os fatores devido à amostra estão ligados às suas propriedades intrínsecas, como forma e tamanho dos cristalitos e microestrutura. Os fatores instrumentais são aqueles causados pelas características da radiação usada no processo de medida, pela geometria do instrumento e pelo tipo de detecção.

A intensidade  $I_{hkl}$  espalhada pelos planos correspondentes ao ponto  $(hkl)$  da rede recíproca é a integração do pico de difração correspondente, ou seja, é a área sob o pico de Bragg, descontada a contribuição do *background*, e é determinada pela soma

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (Y_i^{obs} - b_i) \quad (2.26)$$

em que  $j$  é o número total de pontos medidos no intervalo angular correspondente a um dado pico de Bragg,  $Y_i^{obs}$  é a intensidade medida no  $i$ -ésimo ponto, e  $b_i$  a intensidade do *background* no ponto  $i$ . Levando-se em conta os fatores instrumentais e aqueles devido à amostra, a intensidade integrada calculada é, explicitamente

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot L_\theta \cdot P_\theta \cdot A_\theta \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.27)$$

na qual:

- $K$  é um fator de escala, *i.e.*, uma constante necessária para colocar as intensidades medida e calculada na mesma escala; depende, essencialmente, da intensidade da radiação incidente e do tempo de contagem usado no experimento. No caso de amostras contendo múltiplas fases, o fator de escala é usado para a quantificação.
- $p_{hkl}$  é o fator de multiplicidade, *i.e.*, um fator que leva em conta a presença de pontos simetricamente equivalentes no espaço recíproco.
- $L_\theta$  é o fator de Lorentz, definido pela geometria da difração.
- $P_\theta$  é o fator de polarização, *i.e.*, um número que leva em conta a polarização parcial da radiação espalhada.
- $A_\theta$  é o fator de absorção, *i.e.*, um fator que corrige a absorção da radiação espalhada, e também a porosidade (ou rugosidade) da amostra.
- $T_{hkl}$  é o fator de orientação preferencial. Esse fator corrige possíveis desvios da hipolícristaístese de completa aleatoriedade de distribuição dos cristalitos.
- $E_{hkl}$  é o fator de extinção. Ele corrige desvios do modelo cinemático de difração. No caso de difração de policristais esse desvio é quase sempre desprezível.
- $F_{hkl}$  é o fator de estrutura, determinado pelos detalhes estruturais do material estudado, *i.e.*, posições e tipos dos átomos, sua distribuição na rede cristalina e movimentos em torno suas posições de equilíbrio.

Nas subseções seguintes, esses fatores são explicados com mais detalhes.

### Linha de base - “*Background*”

A presença de uma linha de base e de algum nível de ruído é inevitável em qualquer experimento de difração de raios X. O ruído aparece, principalmente, devido às limitações no processo eletrônico de aquisição de dados. A linha de base, também chamada *background*, surge devido ao processo de frenagem quando a radiação atinge a amostra, à fluorescência de raios X, à monocromatização não perfeita, e também devido ao espalhamento de porções não cristalinas da amostra.

O *background* não deve ser subtraído antes da redução dos dados para a resolução da estrutura (a chamada decomposição total do padrão ou integração dos picos - ver capítulo 3) ou de um refinamento de Rietveld, pois um eventual erro nesse processo pode afetar os valores das intensidades integradas. Nos casos em que o *background* for muito intenso, deve-se fazer uma aproximação usando uma função analítica, cujos coeficientes devem ser refinados juntamente com outros parâmetros do perfil dos picos de difração.

A seguir, são listadas algumas funções analíticas tipicamente usadas para interpolação de *background* em experimentos de difração de raios X de policristais. Em todos os casos,  $B_m$  são os parâmetros do *background* a serem refinados,  $N$  é a ordem do polinômio,  $i$  varia de 1 a  $j$ , sendo que  $j$  é o número total de pontos medidos no intervalo angular do difratograma.

A função polinomial descreve o *background* por:

$$b_i = \sum_{m=0}^N B_m (2\theta_i)^m \quad (2.28)$$

Para corrigir o aumento do *background* em baixos ângulos, um fator adicional pode ser incluído. Isso é feito começando a soma em  $m = -1$ .

Polinômios de Chebyshev, eq. 2.29, também são bastante usados para interpolação de *background*. Esse tipo de interpolação é definida com base nas funções de Chebyshev de um argumento  $x_i$ , como descrito nas equações 2.30 e 2.31.

$$b_i = \sum_{m=0}^N B_m t_m(x_i) \quad (2.29)$$

sendo as funções de Chebyshev definidas tal que

$$t_{n+1}(x) + 2x \cdot t_n(x) + t_{n-1}(x) = 0 \quad (2.30)$$

em que  $x$  é o argumento  $x_i$ , definido por:

$$x_i = 2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{min})}{(2\theta_{max} - 2\theta_{min})} - 1 \quad (2.31)$$

e  $t_0 = 1$  e  $t_1 = x$ .

Os valores da função  $t$  são calculados usando coeficientes tabelados.

Polinômios de Fourier podem ser usados também. Nesse caso, o *background* é representado como uma soma de cossenos, da forma

$$b_i = B_1 + \sum_{m=2}^N B_m \cos(2\theta_{m-1}) \quad (2.32)$$



Polinômios de Legendre são bastante usados para interpolação de background. Os polinômios de Legendre (também chamados polinômios de Legendre associados) são as soluções da equação diferencial de Legendre

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)\frac{d}{dx}P(x)] + n(n+1)P(x) = 0 \quad (2.33)$$

Cada polinômio de Legendre é um polinômio de ordem  $n$ , e pode ser calculado usando uma fórmula de recursão conhecida como fórmula de Rodrigues

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n] \quad (2.34)$$

em que  $x = \cos(\theta)$  nas eqs. 2.33 e 2.34, .

Os polinômios de Legendre fornecem um bom ajuste para o *background* de difração de policristais, sendo representado por

$$b_i = \sum_{m=0}^N B_m P_m(x_i) \quad (2.35)$$

### Fator de Lorentz-Polarização

Os fatores de Lorentz e de polarização estão intrinsecamente associados ao processo de difração. O fator de Lorentz leva em conta dois efeitos geométricos diferentes. Um desses fatores surge devido ao tamanho finito dos pontos da rede recíproca e ao fato de a esfera de Ewald ser, na verdade, uma casca esférica espessa. Isso faz com que diferentes pontos da rede recíproca fiquem em contato com a esfera de Ewald por tempos diferentes durante o processo de medida. O outro fator aparece por causa do tamanho finito da fenda de recebimento, que faz com que um comprimento fixo dos anéis de Debye sejam interceptados pela fenda. Pode-se mostrar que essas duas contribuições são proporcionais a  $1/\sin(\theta)$  e  $1/\sin(2\theta)$ , respectivamente [Pecharsky & Zavalij (2005)].

O fator de polarização surge devido à polarização parcial da radiação no processo de espalhamento. As correções de Lorentz e polarização para a intensidade integrada são, via de regra, combinadas em um único fator de correção: o fator Lorentz-polarização LP. Se um cristal monocromador não é usado durante o processo de medida, o fator LP é dado por

$$LP = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos(\theta)\sin^2(\theta)} \quad (2.36)$$

Caso um cristal monocromador seja usado, a fração de polarização  $\kappa$  é igual 0.5 (considerando a radiação incidente não polarizada e não monocromática), e portanto, o fator de Lorentz-polarização é dado como

$$LP = \frac{1 + \cos^2(2\theta)\cos^2(2\theta_M)}{\cos(\theta)\sin^2(\theta)} \quad (2.37)$$

em que  $2\theta_M$  é o ângulo de difração do monocromador.

## Absorção

Os efeitos de absorção devem ser levados em consideração nos experimentos de difração de raios X. A absorção diminui a intensidade dos feixes difratados, e se não for corretamente tratada pode levar a modelos estruturais incorretos e/ou ADP's muito pequenos ou mesmo negativos. No caso de difração de policristais, a absorção é função de dois fatores principais, ligados às propriedades da amostra e ao tipo de geometria usada no processo de medida.

No caso da geometria Bragg-Brentano, a mais usada quando se trata de difração de policristais, o efeito da absorção pode ser desprezado sempre que as amostras forem espessas e compostas de elementos com número atômico alto. Nesses casos o feixe incidente penetra muito pouco na amostra. Amostras demasiadamente pouco espessas devem ser evitadas ao se usar geometria Bragg-Brentano, pois corre-se o risco do feixe incidente atingir o porta-amostras, causando grande aumento no *background* e o aparecimento de possíveis picos associados ao material que o compõe.

A correção na intensidade da radiação difratada devido aos efeitos de absorção é calculada pelo parâmetro  $A$ , que é função do ângulo de difração. A atenuação é, explicitamente,

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu_{eff}l) dV \quad (2.38)$$

em que  $V$  é o volume da amostra que contribui para o espalhamento.

O valor da integral na eq. 2.38 dificilmente pode ser determinado pois é difícil saber qual o volume da amostra que realmente contribui para o espalhamento. Além disso, o coeficiente de absorção linear efetivo  $\mu_{eff}$  deve ser usado ao invés do coeficiente de absorção linear  $\mu$ . Usa-se o coeficiente de absorção efetivo para corrigir a menor densidade da amostra, que é, em geral, um pó compactado.

O fator de absorção é função do ângulo de Bragg, e, no caso de geometria Bragg-Brentano, é dado, de forma aproximada por

$$A \propto 1 - \exp(-2\mu_{eff}t/\sin\theta) \quad (2.39)$$

em que  $t$  a espessura da amostra.

A grande dificuldade em se aplicar a eq. 2.39 é que  $\mu_{eff}$  quase sempre é desconhecido. O coeficiente de absorção linear pode ser calculado com base nas dimensões da célula unitária e dos átomos constituintes da amostra, mas ele só pode ser aplicado no caso de uma amostra totalmente densa. Nos refinamentos de Rietveld, um parâmetro combinado ( $\mu_{eff}t$ ), em geral, é refinado.

O caso da geometria de transmissão é mais sensível aos efeitos de absorção. A correção deve ser feita sempre que a amostra for espessa e/ou composta de átomos com número atômico alto, podendo ser desprezada no caso de amostras finas.

Assim como no caso da geometria Bragg-Brentano, a integral do cálculo da correção de absorção é feita sobre todo o volume irradiado da amostra. Na eq. 2.40,  $\alpha_0$  é a fração de volume ou fração de empacotamento da amostra, e  $L_A$  é o *path length*, o comprimento do caminho do feixe de raios X espalhado pelo elemento de volume  $dV$  através do material.

A atenuação na intensidade difratada é:

$$A = \mu \int_V \alpha_0 \exp(-\mu L_A) dV / Q_0 \quad (2.40)$$

$Q_0$  é a seção reta da amostra.

A correção de absorção na geometria de transmissão [Pitschke *et al.* (1996)] é dada para três casos típicos de amostras: (i) amostras homogêneas com espessura constante e baixa absorção. (ii) amostras com variação de espessura local, e (iii) amostras cujas peculiaridades de sua microestrutura não podem ser desprezadas. A figura 2.7 ilustra esses três casos.

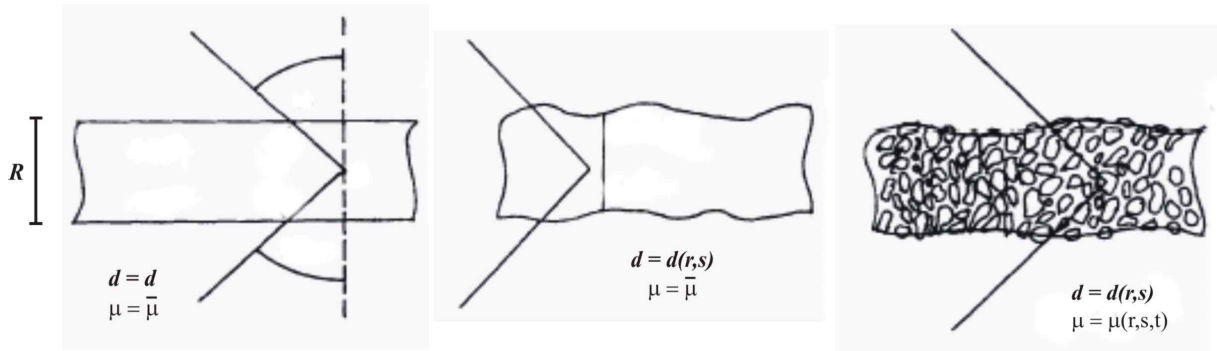


Figura 2.7: Casos típicos de amostras para geometria de transmissão. Amostra plana e homogênea à esquerda, no centro uma amostra com espessura variável, e à direita uma amostra com detalhes microestruturais relevantes.

Nos casos (i) e (ii), a correção de absorção  $A$  é dada por:

$$A = \frac{\alpha_0 \mu \hat{d}}{\cos(\theta)} \exp(-\alpha_0 \mu \hat{d} / \cos(\theta)) \quad \text{sendo} \quad (2.41)$$

$$\hat{d} = \bar{d} \sum_{k=0}^n c_k (\alpha \mu \bar{d} / \cos(\theta))^k$$

Aqui,  $\bar{d}$  é a espessura média da amostra.

No caso (iii), a correção de absorção na intensidade integrada é dada por

$$A = A_n (1 - P_0 - P_s) \quad (2.42)$$

em que

$$P_0 = 2\mu R_0 (1 - \alpha_0)$$

$$P_s = 2\mu R_0 \tau \{1/\mu \bar{d} - (\alpha_0 / \cos(\theta)) [1 - \cos(\theta)/\tau + \cos(\theta)]\}$$

$$\tau = t_0 / R_0$$

em que  $A_n$  é o fator de absorção para uma amostra ideal - caso (i),  $R_0$  é o tamanho das partículas e  $t_0$  é a da superfície de rugosidade da amostra.

Como pode-se assumir que as flutuações são pequenas quando comparadas com a espessura média, *i.e.*,  $\varepsilon \ll \bar{d}$ , o fator  $1/\mu d$  pode ser substituído por  $1/\mu \bar{d}$  em primeira aproximação.

Se as amostras apresentarem variações na espessura não desprezíveis - amostras do tipo (ii), os parâmetros  $c_k$  na eq. 2.42 devem ser determinados. Mas se as amostras tiverem detalhes microestruturais importantes - amostras do tipo (iii), a microabsorção deve ser levada em conta vide eq. 2.42.

Em todos os casos, deve-se determinar alguns parâmetros e, então, escolher qual das correções aplicar para se obter uma correção de absorção sensata. A determinação dos parâmetros da correção é feita ou medindo a intensidade do feixe em função de diferentes orientações da amostra, ou determinando o tamanho das partículas [Pitschke *et al.* (1996)].

Deve-se ressaltar que esse procedimento para a correção de absorção para a geometria de transmissão não foi empregado no presente trabalho devido a uma série de fatores. O fato desse tipo de correção não estar implementada nos programas de refinamento Rietveld usados não foi um grande empecilho, pois pode-se aplicar o fator de correção diretamente nos dados brutos. Porém, as medidas em geometria de transmissão foram executadas usando radiação síncrotron, SNBL - ESRF em Grenoble, e não foi medida a intensidade do feixe direto passando através da amostra em diferentes orientações. Além disso não se dispõe de equipamentos para determinar o parâmetro de rugosidade da superfície no LabCri.

Apesar de não ter sido aplicada correção de absorção em nenhum dos conjuntos de dados utilizados no presente trabalho, esta seção tem o objetivo de deixar registrados os métodos e procedimentos a serem seguidos ao se fazer tal correção.

## Porosidade e rugosidade superficial

Um outro fator que afeta as intensidades difratadas é a variação da densidade da amostra com a profundidade. Esse problema é conhecido como porosidade e surge devido à pulverização e compactação das amostras durante a preparação, ou seja, devido ao fato da amostra num experimento de difração de policristais não ser totalmente “densa”.

Outra distorção que também tem o mesmo efeito na intensidade difratada é a rugosidade superficial. Na verdade, ambas as distorções surgem devido ao mesmo fato citado no parágrafo anterior, e sua distinção se deve ao fato da porosidade ser um efeito de volume e a rugosidade um efeito de superfície. Portanto, ambos são corrigidos com o mesmo modelo.

A porosidade e a rugosidade superficial podem reduzir substancialmente a intensidade difratada em baixos ângulos, sendo que esse efeito é mais pronunciado em amostras altamente absorvedoras. A falta de correção de porosidade e rugosidade superficial, em geral, pode levar a fatores de deslocamento atômicos negativos pois os algoritmos de refinamento tentam minimizar os ADP's de modo a aumentar, forçosamente, a intensidade (o fato do átomo se deslocarem de suas posições de equilíbrio diminui a intensidade difratada - ver eq. 1.7).

A seguir são mostradas as fórmulas para correção de rugosidade superficial e porosidade, de acordo com os dois modelos existentes, considerando geometria Bragg-Brentano.

De acordo com o modelo de Pitschke *et al.* (1993), a correção a ser aplicada na eq. 2.27 é dada por

$$A = \frac{1 - a_1[1/\sin(\theta) - a_2/\sin^2(\theta)]}{1 - a_1(1 - a_2)} \quad (2.43)$$

Já no modelo de Suortti (1972), a correção é

$$A = \frac{a_1 + (1 - a_2) \exp[-a_2/\sin(\theta)]}{a_1 + (1 - a_1) \exp(-a_2)} \quad (2.44)$$

em que  $a_1$  e  $a_2$  são parâmetros a serem refinados. De acordo com Pecharsky & Zavalij (2005), esses dois modelos fornecem resultados praticamente idênticos, porém, o modelo de Suortti leva a resultados levemente melhores em baixos ângulos.

### Orientação preferencial

A teoria clássica de difração de policristais assume duas hipóteses básicas: a aleatoriedade de orientação relativa dos cristalitos e a presença de um número muito grande deles, tendendo a infinito - ver seção 2.1.1. Essas duas condições, quando satisfeitas, garantem que, na amostra, exista sempre a mesma quantidade de cristalitos em todas as direções representando cada reflexão de Bragg permitida. Obviamente essas hipóteses só serão satisfeitas caso o número de grãos compondo a amostra seja infinito, o que nunca acontece. Apesar disso, mesmo que o número de cristalitos seja muito grande, nada garante que suas orientações relativas sejam aleatórias.

Se os cristalitos têm formas isotrópicas, a hipótese de distribuição aleatória de orientações não representa um problema, e pode-se considerar a amostra como sendo ideal. Mas em geral, os cristalitos apresentam forma anisotrópicas, *e.g.*, forma de disco ou de agulha, e isso resulta em orientações não-aleatórias das partículas, e com isso dos planos cristalinos. Essa não-aleatoriedade nas orientações relativas dos grãos que compõe a amostra é chamada orientação preferencial e é causa de distorções consideráveis na intensidade espalhada num experimento de difração.

A orientação preferencial é levada em conta através da introdução de um termo de correção na eq. 2.27, ao passo que o preparo cuidadoso da amostra pode minimizar ou até mesmo evitar esse efeito. Em casos de orientação preferencial severa ou de amostras delicadas, a cautela na preparação pode não ser suficiente. Apesar disso, todo esforço para aumentar a aleatoriedade de orientação dos grãos deve ser feito ainda durante a preparação. Como diz a máxima: um minuto gasto na preparação da amostra é uma hora economizada no tratamento dos dados.

A forma anisotrópica das partículas tem dois casos limites: grãos com formato de disco e com formato de agulha. Os grãos com forma de disco tendem a se alinhar com o eixo de simetria perpendicular à superfície da amostra, enquanto que os grãos com forma de agulha tendem a ter seu eixo de simetria paralelamente alinhados à superfície da amostra. Esse eixo de simetria dos grãos coincide com um dado vetor da rede recíproca  $\mathbf{d}_{hkl}^*$ .

Nos dois casos limite, a intensidade dos picos de Bragg correspondentes a vetores da rede recíproca paralelos ou perpendiculares a  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  é muito afetada, enquanto a intensidade dos demais picos é menos afetada. Assim sendo, os efeitos da orientação preferencial na intensidade de qualquer reflexão  $hkl$  podem ser descritos por uma função do ângulo  $\phi_{hkl}$  entre o vetor correspondente a essa reflexão  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  e um vetor  $\mathbf{d}_{hkl}^{*T}$  que é a direção de orientação preferencial. O ângulo  $\phi_{hkl}$  pode ser calculado da seguinte forma

$$\cos(\phi_{hkl}) = \frac{\mathbf{d}_{hkl}^* \cdot \mathbf{d}_{hkl}}{d_{hkl}^* d_{hkl}} \quad (2.45)$$

Para a correção na eq. 2.27, existem atualmente, três modelos com diferentes níveis de complexidade e eficiência. O mais simples deles consiste em descrever a dependência do fator  $T_{hkl}$  de orientação preferencial com o ângulo  $\phi_{hkl}$ , como uma elipse [Pecharsky *et al.* (1987)]. Os valores de  $T_{hkl}$  usados na eq. 2.27 são calculados seguindo a expressão

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [1 + (\tau^2 - 1) \cos^2(\phi_{hkl}^i)]^{-1/2} \quad (2.46)$$

onde a soma é feita sobre todos os  $N$  pontos simetricamente equivalentes da rede recíproca e  $\tau$  é o parâmetro de orientação preferencial a ser refinado. A magnitude do parâmetro de orientação preferencial é definida como  $\tau = T_{\perp}/T_{\parallel}$ , sendo  $T_{\perp}$  o número de picos de Bragg cuja direção é perpendicular ao eixo de orientação preferencial e  $T_{\parallel}$  o número de picos de Bragg paralelos a esse mesmo eixo.

Um modelo um pouco mais complexo foi sugerido por Dollase (1986), no qual o fator de orientação preferencial  $T_{hkl}$  é representado por uma função de March-Dollase, a saber

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \tau^2 \cos^2(\phi_{hkl}^i) + \frac{1}{\tau} \sin^2(\phi_{hkl}^i) \right]^{-3/2} \quad (2.47)$$

Nos dois casos o fator de orientação preferencial  $T_{hkl}$  é proporcional à probabilidade de um ponto da rede recíproca estar sobre a esfera de Ewald. Mais especificamente, esse fator é proporcional ao número de cristalitos com planos  $hkl$  paralelos à superfície da amostra. Se  $\tau < 1$  os modelos descrevem orientação preferencial de amostras em forma de disco, e se  $\tau > 1$  eles descrevem orientação preferencial de amostras em forma de agulha. Para  $\tau = 1$  a função de distribuição radial é uma esfera de raio unitário, correspondendo a uma amostra totalmente aleatória.

Esses dois modelos fornecem praticamente os mesmos resultados, desde que o grau de orientação preferencial não seja muito grande. Casos de orientação preferencial severa devem ser tratados por um modelo mais complexo [Pecharsky & Zavalij (2005) - capítulo 2].

O modelo existente para correção de orientação preferencial em três dimensões usa uma descrição em harmônicos esféricos, a saber

$$T(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=-l}^{+l} C_l^{mn} k_l^m(h) k_l^n(y) \quad (2.48)$$

em que

- $h$  representa uma reflexão de Bragg e  $y$  uma orientação da amostra,
- $L$  é a ordem máxima dos harmônicos esféricos,
- $C_l^{mn}$  são os coeficientes dos harmônicos esféricos,

- $k_l^m$  e  $k_l^n$  são os harmônicos esféricos como função das reflexões e orientações da amostra, respectivamente.

Apenas harmônicos de ordem par devem ser considerados na eq. 2.48, visto que o padrão de difração é centrossimétrico. O número de termos usados depende da simetria do sistema cristalino em estudo, e a ordem máxima dos harmônicos deve ser escolhida de modo a levar a resultados realistas. O uso de um número desnecessariamente grande de coeficientes e harmônicos de ordem muito alta podem levar a resultados numericamente excelentes, porém com parâmetros estruturais incorretos.

## Capítulo 3

# Análise dos dados de difração de raios X por policristais

“The successful practical use of the Rietveld method, though directly related to the quality of powder diffraction data (the higher the quality, the best the outcome), largely depends on the experience and the ability of the user to properly select a sequence in which various groups of parameters are refined. Regardless of the relatively long history of the method, it is certainly true that almost everyone familiar with the technique has his/her own set of ‘unique’ secrets about how to make the refinement stable, complete and triumphant.”

Pecharsky & Zavalij - Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials

O processo de resolução de estruturas cristalinas usando dados obtidos por difração de raios X por policristais segue uma lógica parecida caso sejam usados dados de difração por monocristais. Grosso modo, deve-se realizar o experimento de difração, reduzir os dados, resolver a estrutura e em seguida refiná-la. Em cada uma dessas etapas existem certos procedimentos específicos que devem ser executados de forma a garantir o sucesso da análise estrutural. O organograma da figura 3.1 ilustra os passos necessários para a análise estrutural usando difração de policristais.

O processo de coleta de dados de difração de raios X por policristais não será abordado visto que ele envolve sutilezas que estão fora do escopo do presente trabalho. Para maiores detalhes do processo de preparação de amostras e coleta de dados veja os capítulos 2, 3 e 4 de [Pecharsky & Zavalij \(2005\)](#).

Os métodos existentes para a resolução da estrutura são bem estabelecidos há algum tempo e, como não são o assunto principal deste trabalho, também não serão abordados.

Assim sendo, o presente capítulo tratará os métodos de redução dos dados de difração de raios X por policristais e o método de refinamento estrutural mais usado atualmente, o método de Rietveld - ver seção 3.2.

### 3.1 Redução dos dados: integração dos picos

A redução dos dados de difração de raios X por policristais é, essencialmente, a integração dos picos de modo a obter um conjunto de intensidades associadas aos picos de Bragg. Esse



procedimento pode ser feito segundo duas abordagens distintas: (i) a análise individual dos picos ou (ii) a decomposição total do difratograma, a chamada *full pattern decomposition*.

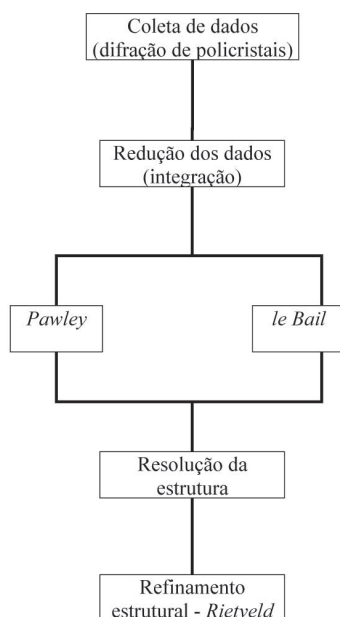


Figura 3.1: Organograma ilustrando as etapas necessárias à análise estrutural completa usando difração de policristais.

Em ambas as abordagens é feita uma decomposição do difratograma em componentes de Bragg, sem nenhuma referência a um modelo estrutural. A diferença básica está no fato de que na análise individual dos picos a integração é feita para cada pico individualmente e as posições das reflexões de Bragg são tratadas como variáveis livres, enquanto na decomposição total do difratograma a integração é feita em todo o difratograma (a forma dos picos varia em relação ao ângulo  $2\theta$ ) e as posições das reflexões de Bragg são calculadas como função dos parâmetros de rede.

A análise individual dos picos, além de ser trabalhosa no sentido de requerer a integração de pico por pico, pode ser problemática quando os picos forem fracos, largos ou houver uma superposição entre reflexões de Bragg. Além disso, a análise individual dos picos dificulta a obtenção de parâmetros microestruturais como distribuição do tamanho dos grãos, tensões e *stress* presentes na amostra pelo fato de não usar uma única equação para descrever os perfis dos picos e a variação da largura à meia-altura com o ângulo. Por tudo isso, apenas os métodos de decomposição total do difratograma serão tratados nesse trabalho.

### 3.1.1 Métodos de Pawley e le Bail

Os métodos de Pawley [Pawley (1981)] e le Bail [Le Bail *et al.* (1988)] são os dois métodos de redução de dados de difração de raios X por policristais mais usados atualmente. Esses métodos são essencialmente iguais, a diferença fundamental é que no método de Pawley as intensidades integradas não são tratadas como variáveis livres, ao passo que no método de le Bail as intensidades são determinadas de modo iterativo depois de cada ciclo do refinamento [Pecharsky & Zavalij (2005)].

Ambos os métodos se baseiam na minimização de uma função resíduo  $\Phi$ , que é dada por

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc}) \quad (3.1)$$

em que  $i$  é o número total de pontos no difratograma,  $Y_i^{obs}$  é a intensidade medida num dado ponto  $i$  e  $Y_i^{calc}$  é a intensidade calculada nesse mesmo ponto.

O parâmetro  $Y_i^{calc}$  é calculado somando uma contribuição de *background* com as intensidades  $I_{hkl}$  de todas as reflexões  $hkl$  que contribuem para um dado ponto  $i$  no difratograma multiplicado por uma função  $y_{hkl}(x_i)$  (ver seção 2.1.3) que descreve as formas dos picos relativos às mesmas reflexões  $hkl$  que contribuem para um dado ponto  $i$  no difratograma. Explicitamente, tem-se

$$Y_i^{calc} = b_i + \sum_{hkl} I_{hkl} y_{hkl}(x_i) \quad (3.2)$$

em que a intensidade  $I_{hkl}$  é a integral de um dado pico correspondente à reflexão  $hkl$  num certo intervalo angular definido convenientemente de modo a toda a contribuição desse pico ser levada em conta na integração.

Na decomposição total do padrão os parâmetros de rede são refinados, e o processo de integração produz um conjunto de intensidades relativas à difração dos diversos planos cristalográficos. Esse conjunto de intensidades permite, agora, que se use quaisquer dos métodos disponíveis para a resolução da estrutura. Os métodos de Pawley e de le Bail permitem, ainda, através da análise dos parâmetros ligados à forma e à largura dos picos, a obtenção de parâmetros microestruturais da amostra sem que seja necessário o conhecimento acerca da estrutura cristalina.

## 3.2 Refinamento estrutural: o método de Rietveld

O método de Rietveld de refinamento estrutural de dados de difração de policristais se baseia na otimização dos parâmetros estruturais em conjunto com parâmetros ligados à forma dos picos de difração. O método de Rietveld, ao contrário dos métodos de Pawley e de le Bail, não se destina a fazer a extração individual das intensidades de cada pico ou a obtenção dos fatores de estrutura. Todos os parâmetros estruturais e relativos à PSF são refinados em conjunto, ajustados aos dados experimentais.

O método de Rietveld utiliza um algoritmo de minimização de uma função resíduo que é computacionalmente intenso e emprega o método de minimização por mínimos quadrados não-linear, que é um método não robusto. O método dos mínimos quadrados supõe uma distribuição de erros gaussiana, e portanto, pressupõe que uma boa aproximação inicial para as variáveis seja feita. As variáveis livres incluem parâmetros de forma de perfil da curva, célula unitária e coordenadas de todos os átomos do modelo em questão. Outras variáveis desconhecidas, *e.g.*, ruído de fundo (*background*), fator de escala, ADPs, dentre outras, podem ser simplesmente estimadas num estágio inicial e, então, refinadas até atingirem valores estáveis.

Para a correta e eficiente aplicação do método de Rietveld, é preciso garantir que algumas etapas já tenham sido executadas. Deve-se ter um modelo estrutural adequado,

que faça sentido do ponto de vista químico e físico. Esse modelo, quando calculado o difratograma correspondente, deve reproduzir razoavelmente bem as intensidades obtidas no processo de difração. É preciso ainda, um bom modelo para a forma dos picos e para o ruído de fundo.

A função a ser minimizada no método de Rietveld é análoga àquela usada nos métodos de Pawley e le Bail, a saber

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (3.3)$$

em que  $w_i$  é um peso proporcional ao inverso do desvio padrão da intensidade medida naquele ponto ( $1/\sigma$ ),  $n$  o número de pontos medidos no padrão de difração e  $Y_i^{calc}$  a intensidade calculada, dada pela eq. 2.27.

Em geral, muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade observada num ponto arbitrário  $i$ , o que introduz a superposição de múltiplas reflexões. Pode acontecer ainda da amostra em estudo ser composta de uma mistura de diferentes fases. No caso mais geral, de dois comprimentos de onda ( $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ ) e diversas fases, a função resíduo é dada por

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left( Y_i^{obs} - \left[ b_i + \sum_{l=1}^p K_l \sum_{j=1}^m I_{l,j} \{ y_{l,j}(x_{l,j}) + 0.5y_{l,j}(x_{l,j} + \Delta x_{l,j}) \} \right] \right)^2 \quad (3.4)$$

em que  $b_i$  é o *background* no  $i$ -ésimo ponto,  $p$  é o número de fases presentes na amostra,  $K_l$  é o fator de escala de cada fase,  $m$  é o número de reflexões de Bragg que contribuem para a intensidade do  $i$ -ésimo ponto,  $I_{l,j}$  é a intensidade integrada da reflexão de Bragg  $j, k$ ,  $y_{l,j}(x_{l,j})$  é a função de forma do pico (eqs. 2.19 - 2.22),  $\Delta x_{l,j}$  é a diferença na posição dos picos devido às componentes  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  e  $x_{l,j} = 2\theta_{l,j}^{calc} - 2\theta_{l,j}$ .

Tabela 3.1: Comparação entre os métodos de decomposição total do padrão de difração

	ajuste individual	Pawley/le Bail	Rietveld
Objetivo	Obtenção de $F(\mathbf{H})$		Refinamento estrutural
Intervalo	intervalos angulares	todo o padrão	todo o padrão
Picos - área	parâmetros independentes	parâmetros dependentes	parâmetros dependentes
Picos - posição	parâmetros independentes	função da célula unitária	função da célula unitária
Picos - forma	independente do ângulo	dependente do ângulo	dependente do ângulo
conhecimento prévio	nenhum	parâmetros de rede aproximados	parâmetros de rede e parâmetros estruturais

A diferença fundamental entre os métodos de Rietveld e os de Pawley e le Bail está na forma com que cada um deles calcula o termo  $Y_i^{calc}$  na função que é minimizada. Nos métodos de Pawley e le Bail este termo é calculado simplesmente fazendo a integração dos

picos, sem nenhuma informação sobre a estrutura cristalina. No método de Rietveld,  $Y_i^{calc}$  é calculado através do fator de estrutura e todas as correções necessárias. A tabela 3.1 mostra as principais diferenças entre os métodos de decomposição do difratograma (ajuste individual dos picos, Pawley e le Bail) e o método de refinamento estrutural (Rietveld).

A aplicação da eq. 3.4 no processo de refinamento usando o método de Rietveld permite, uma vez que cada fase possui um fator de escala associado, a análise quantitativa de fases. Esse tipo de análise quantitativa não será tratada nesse trabalho.

### 3.2.1 Figuras de mérito: os fatores R

As figuras de mérito, também conhecidas como fatores R, são usadas para indicar a qualidade do ajuste, no caso, de um refinamento de Rietveld. As figuras de mérito descritas a seguir são comumente usadas para o julgamento de quão bom é um dado refinamento.

O residual de perfil,  $R_p$  é

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100\%. \quad (3.5)$$

O residual com peso de perfil,  $R_{wp}$  é

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \right]^{1/2} \times 100\%. \quad (3.6)$$

O residual de Bragg,  $R_B$  é dado por

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \times 100\%. \quad (3.7)$$

O residual esperado de perfil,  $R_{exp}$  é

$$R_{exp} = \left[ \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\%. \quad (3.8)$$

E por fim, o chamado “qui-quadrado” é dado pela seguinte relação:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{(n - p)} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2. \quad (3.9)$$

Em todas as equações acima,  $n$  é o número total de dados medidos no padrão de difração e  $p$  é o número de parâmetros livres no refinamento.

As equações acima indicam que quanto melhor o ajuste, menor o valor dos resíduos. Não há, porém, um valor limite, abaixo do qual um ajuste é considerado aceitável ou excelente. Essas figuras de mérito servem apenas como um indicativo da qualidade e progresso do refinamento - à medida que o refinamento progride os resíduos devem diminuir progressivamente. O julgamento acerca de sua precisão deve ser feito, em última instância, observando a diferença entre os padrões de difração observado e calculado.

### 3.3 Um exemplo de aplicação: $Sr_2CeO_4$

Nessa seção serão abordados, de maneira sucinta, os procedimentos básicos a serem seguidos para o refinamento estrutural de dados de policristal usando o método de Rietveld. O material estudado é o  $Sr_2CeO_4$ , uma estrutura simples mas com propriedades interessantes, e que se mostra adequado para o estudo inicial por difração de policristais (ver Danielson *et al.* (1998)). O programa Jana2000 [Petříček *et al.* (2000)] foi utilizado para o refinamento desta e de todas as outras estruturas presentes nesse trabalho. Também será mostrado como proceder para a determinação da estrutura cristalina do material estudado. De modo geral, esses procedimentos foram usados em todo esse trabalho.

#### 3.3.1 Parâmetros de perfil e solução da estrutura

O método de Rietveld é usado apenas para o refinamento da estrutura. Portanto, alguns parâmetros devem ser conhecidos *a priori*. Os parâmetros de rede, o grupo de espaço e as posições dos átomos dentro da célula unitária devem ser conhecidas, pelo menos aproximadamente, para que o método de Rietveld possa ser aplicado.

Uma vez que conhecidos os parâmetros de rede, pode-se começar o procedimento de determinação da estrutura cristalina. Por determinação da estrutura entende-se a localização dos átomos que constituem o composto em estudo e, conseqüentemente, a resolução do problema das fases. No caso do  $Sr_2CeO_4$  por se tratar de uma estrutura bastante simples, pode-se usar Métodos Diretos para a resolução. A vantagem de se utilizar métodos diretos nesse caso está na simplicidade de sua aplicação e na eficiência em encontrar todos os átomos presentes.

O processo de solução estrutural em difração de pó começa com a extração das intensidades integradas de cada pico de difração usando quaisquer dos métodos descritos no capítulo 2. Em seguida deve-se proceder a determinação da estrutura e em seguida o refinamento estrutural.

O método de Le Bail para a extração das intensidades foi usado nesse trabalho sempre que foi preciso fazer uma redução de dados. O primeiro passo durante a extração de Le Bail é o refinamento da linha de base do difratograma. No presente caso serão usados polinômios de Legendre para modelar o ruído de fundo, mas os polinômios de Chebyshev também produzem ótimos resultados. Usualmente se começa com 5 termos do polinômio de Legendre, aumentando gradualmente, caso o *background* seja muito acentuado e/ou complicado. Nessa etapa o único parâmetro diferente zero é  $W$ , associado a largura de linha, que tem o valor 5, padrão do programa Jana2000. Em todos os refinamentos a forma de linha será representada usando uma função pseudo-Voigt.

Após o primeiro ciclo, uma comparação entre o padrão de difração calculado e o medido mostra um ajuste ruim, veja figuras 3.2 e 3.3. Isso se deve principalmente ao fato dos parâmetros de largura e forma de linha estarem nos valores padrão estabelecidos pelo programa. Além disso, pode haver - e em geral há - algum erro sistemático associado ao deslocamento da amostra e/ou erro de zero no equipamento. O próximo passo é liberar os parâmetros de largura e forma de linha, e deslocamento de zero durante o refinamento.

Depois de refinar todos os parâmetros de largura e forma de linha e o deslocamento de zero, o ajuste melhora sensivelmente - Fig. 3.4. Veja também a tabela 3.2 para uma comparação da evolução dos parâmetros residuais durante o processo de decomposição do

padrão.

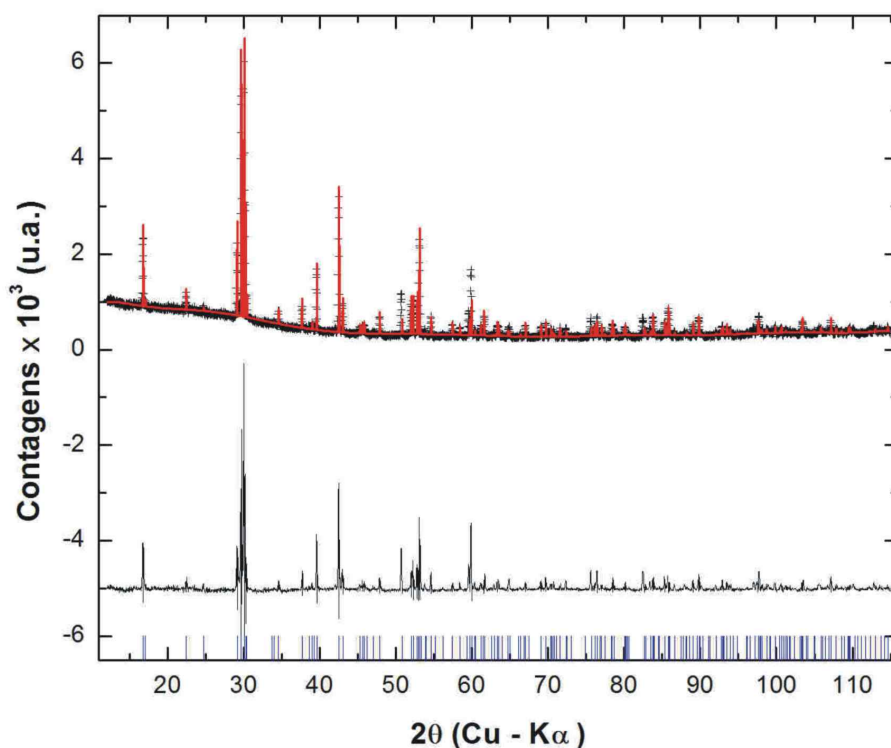


Figura 3.2:  
Primeira extração de Le Bail. Refinamento com 15 termos dos polinômios de Legendre e  $W = 5$ .

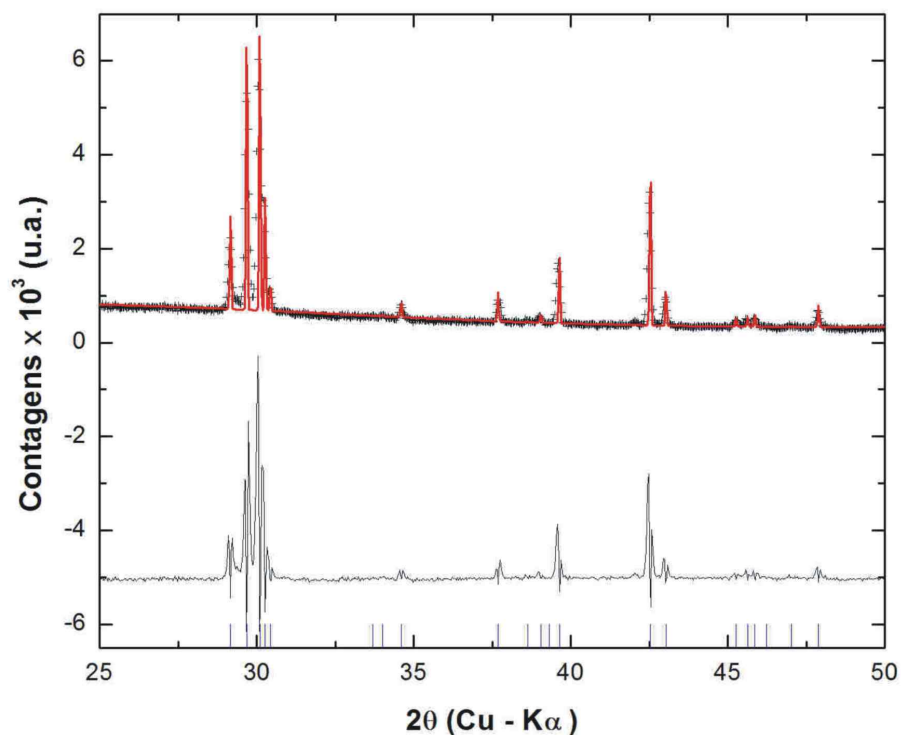


Figura 3.3: Detalhe da região entre  $25^\circ$  e  $50^\circ$  na primeira extração de le Bail. Nota-se que o ajuste dos picos é ruim

Após o refinamento dos parâmetros de perfil associados aos picos do difratograma, tem-se finalmente, um conjunto de dados passível de ser usado para a determinação da

estrutura cristalina. Um conjunto de dados contendo cada reflexão e sua respectiva intensidade relativa, ou equivalentemente, o fator de estrutura, é gerado e será usado apenas no processo de localização dos átomos.

Tabela 3.2: Parâmetros residuais em cada fase da extração de Le Bail

Parâmetros	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$
<i>Background</i> (5 termos)	46,54	56,20	10,72
+ parâmetros de linha (pseudo-Voigt)	5,78	9,20	1,76
+ zero shift e parâmetros de rede	5,47	8,88	1,70
+ rugosidade (modelo de Suorti)	5,48	8,88	1,70
+ assimetria e impureza	5,04	7,22	1,38

Para a solução da estrutura foi usado o programa EXPO [Altomare *et al.* (1999)], que processa por Métodos Diretos as intensidades integradas obtidas pelo processo de decomposição total do padrão. Visto que o processo de solução de estruturas por difração de pó não é o principal assunto nesse trabalho, o procedimento usado para a solução da estrutura do  $Sr_2CeO_4$  não será detalhado.

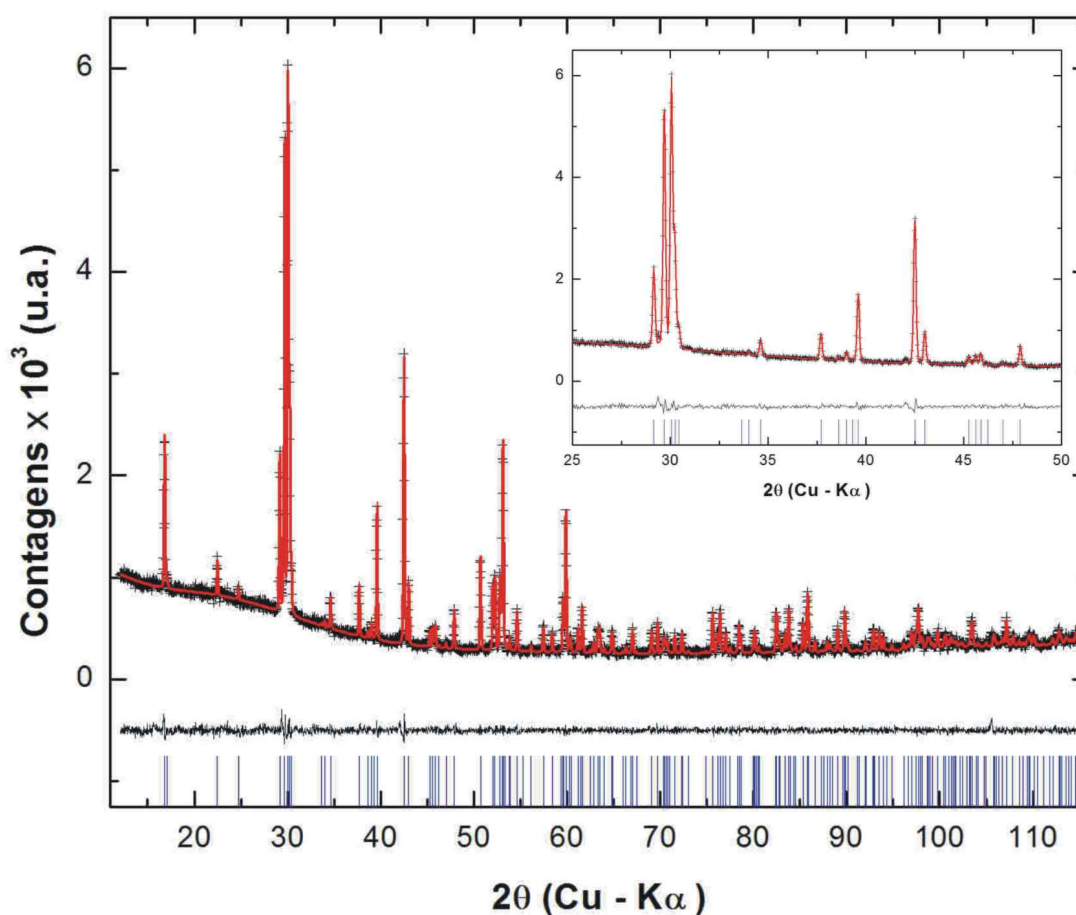


Figura 3.4: Segunda extração de Le Bail. Refinamento do *background*, largura e forma de linha e deslocamento de zero.



Após o procedimento de determinação estrutural são encontradas as posições de todos os átomos presentes. Tem-se então um modelo de partida para realizar o refinamento, usando o método de Rietveld.

### 3.3.2 Refinamento da estrutura

De posse do modelo da estrutura cristalina determinado por Métodos Diretos (ou qualquer outro método, *e.g.* método de Patterson, *Maximum Entropy Method* [Palatinus (2003)], *Charge Flipping* [Oszlányi & Sütő (2004, 2005)]) pode-se iniciar o refinamento estrutural propriamente dito.

O refinamento da estrutura envolve pequenas mudanças nos parâmetros estruturais conhecidos, *i.e.* posições e parâmetros de deslocamento atômicos. Nesse estágio do processo de refinamento não se deve fixar nenhum parâmetro de perfil previamente refinado. As únicas excessões se fazem quando há correlação entre parâmetros ou caso o refinamento fique instável.

Outro ponto que merece atenção especial são os parâmetros de deslocamento atômicos. Em difração de pó é comum o refinamento convergir para valores de ADPs muito pequenos, às vezes até negativos. Isso se deve principalmente à correlação existente entre a rugosidade superficial e o deslocamento atômico, aliada à falta de correção de absorção e/ou de rugosidade superficial da amostra. Em alguns casos, a correção de rugosidade superficial da amostra pode não ser suficiente, e o refinamento continua levando a ADPs sistematicamente pequenos ou negativos. Uma prática comumente adotada é manter os parâmetros de deslocamento com seus valores pequenos ou negativos, tendo em mente que eles não têm nenhum significado físico. A justificativa de tal prática é que as posições atômicas irão convergir para valores mais razoáveis, incluindo distâncias e ângulos interatômicos mais realistas. Todavia, nos refinamentos que fazem parte desse trabalho a diferença nas posições atômicas obtidas refinando ou não os ADPs é menor que a incerteza. Por esse motivo, sempre que os parâmetros de deslocamento não convergiram para valores aceitáveis mesmo depois da correção de absorção e/ou de rugosidade superficial, eles foram fixados no valor padrão do programa usado.

A resolução de uma estrutura cristalina só pode ser considerada completa após todas os parâmetros do padrão e os parâmetros estruturais serem refinados. Obviamente, o modelo estrutural refinado deve fazer sentido química e fisicamente, *i.e.*, arranjos atômicos, distâncias interatômicas e coordenação sensatos.

Uma última inspeção cuidadosa no gráfico dos difratogramas calculado e medido, e na diferença entre eles deve ser feita para assegurar a qualidade do refinamento. Nesse estágio deve-se procurar detectar sinais da presença de outras fases, contaminantes ou impurezas, ou quaisquer outros indícios de que o refinamento está incompleto.

No exemplo analisado nessa seção é possível perceber a presença de alguns picos não indexados por reflexões de Bragg perto de  $2\theta = 42^\circ$ . Esses picos indicam que uma outra fase está presente no difratograma.

### 3.3.3 Múltiplas fases e impurezas

Uma cuidadosa inspeção no padrão de difração calculado junto com o medido nesse ponto mostra que existem picos não indexados. Esses picos são, de acordo com Danielson *et al.*



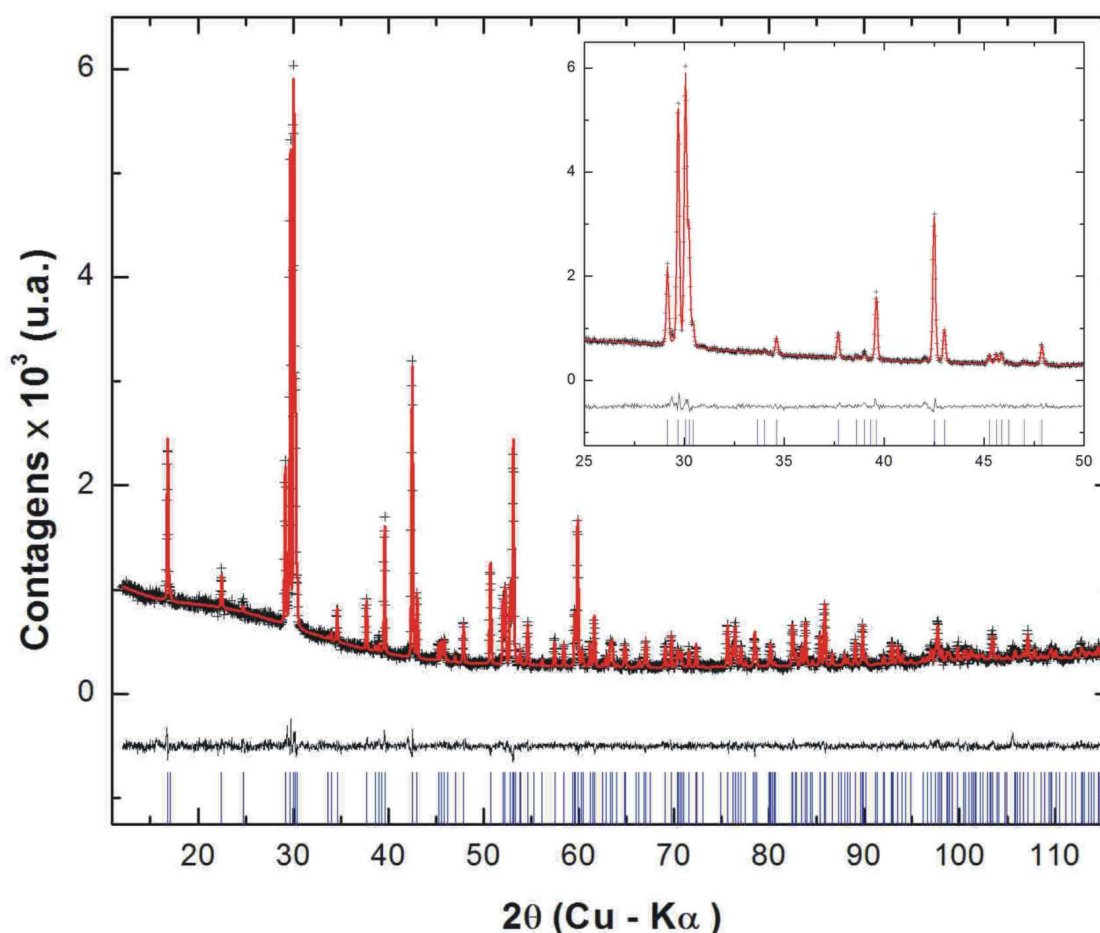


Figura 3.5: Resultado final do refinamento com uma fase.

(1998), devido a uma mistura de  $SrCeO_3$ ; onde também é possível encontrar os dados relativos à essa estrutura.

Quando a estrutura cristalina de uma impureza é conhecida, é conveniente adicioná-la à decomposição total do padrão e tratá-la juntamente com a(s) outra(s) fase(s) durante o processo de solução estrutural e refinamento por método de Rietveld. Caso contrário, pode-se simplesmente excluir a(s) região(ões) que apresenta(m) pico(s) da(s) impureza(s) de todo o processo de decomposição total e refinamento. A exclusão de regiões contaminadas por impurezas não é recomendada porque pode haver alguma região na qual um dado pico da impureza se superpõe a algum pico da fase em estudo, levando a intensidades calculadas erradas - maiores do que o esperado, o que pode afetar a qualidade do refinamento.

Após inserir os dados relativos à fase  $SrCeO_3$ , pode-se notar que os picos antes não indexados, principalmente os próximos a  $2\theta = 42^\circ$ , agora o são. A pequena quantidade deste composto na amostra não permitiu o refinamento das posições atômicas. Mesmo assim, observa-se uma pequena melhora no resultado numérico do refinamento, que agora pode ser considerado satisfatório.

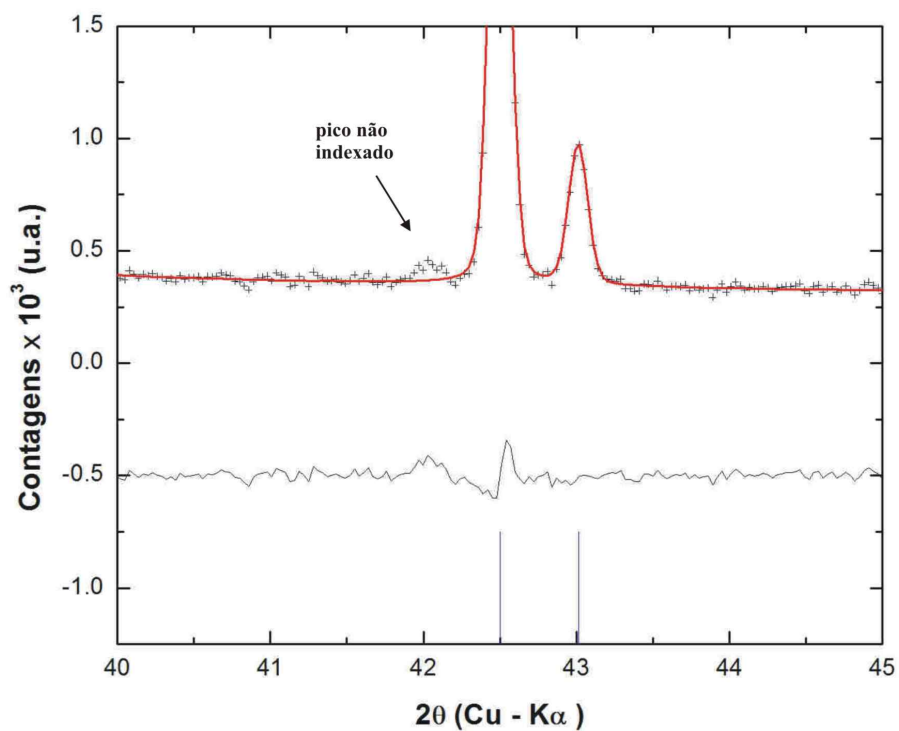


Figura 3.6: Detalhe do resultado do refinamento Rietveld do  $Sr_2CeO_4$  revelando a presença de picos não indexados. As barras verticais indicam picos de Bragg da fase  $Sr_2CeO_4$ .

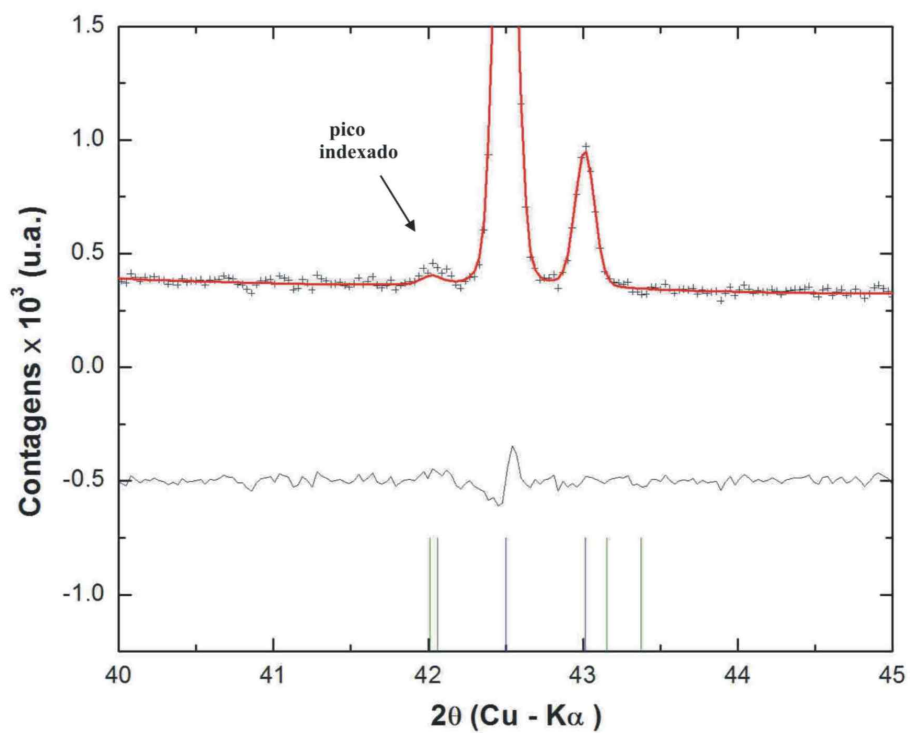


Figura 3.7: Detalhe da região próxima de  $2\theta = 42^\circ$ , mostrando todos os picos indexados após a adição da fase  $SrCeO_3$ . Barras verticais azuis indicam picos de Bragg da fase  $Sr_2CeO_4$  e verdes os picos da fase  $SrCeO_3$ .

# Capítulo 4

## Os compostos $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ : resultados e discussões

“Chaque minute investie dans la préparation de l'échantillon est une heure gagnée dans l'interprétation”

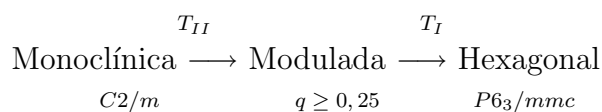
Kurt Schenk - Cours Bloc, Lausanne, 2004

### 4.1 Introdução

A família de compostos com fórmula geral  $A_2BX_4$  representa uma classe muito importante, visto que seus membros exibem uma vasta seqüência de transições de fase. Muitas das fases apresentadas por esses compostos são incomensuravelmente moduladas. A estrutura de muitos desses compostos, bem como a seqüência de transições de fase foi revisada em detalhes por [Cummins \(1990\)](#).

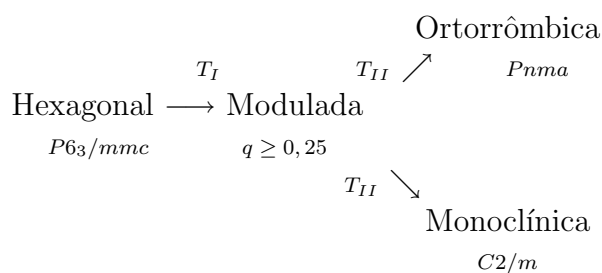
Um composto que representa bem essa família é o selenato de potássio,  $K_2SeO_4$ . Esse composto foi extensivamente estudado e é freqüentemente usado como referência no estudo dos cristais da família  $A_2BX_4$ . Em geral, os membros dessa classe apresentam uma fase hexagonal e uma ortorrômbica em alta temperatura, e uma fase monoclinica comensurável em baixa temperatura. Uma fase incomensurável também costuma ser observada entre as fases ortorrômbica e monoclinica.

Alguns molibdatos e tungstatos (ou wolfratos) alcalinos, *e.g.*  $K_2MoO_4$ ,  $K_2WO_4$  e  $Rb_2WO_4$ , apresentam um comportamento diferente dos demais membros, uma vez que a fase modulada nesses compostos ocorre imediatamente abaixo da fase hexagonal, e não abaixo da fase ortorrômbica. O diagrama, a seguir, ilustra a seqüência de transições de fase observadas para esses compostos num processo de aquecimento. [ver [Guarnieri et al. \(2003\)](#); [Guarnieri \(2005\)](#)].



em que  $T_{II}$  e  $T_I$  valem, respectivamente, 593 K e 730 K para o  $K_2MoO_4$ , e 640 K e 734 K para o  $K_2WO_4$ .

De acordo com [Warczewski \(1979\)](#), durante o resfriamento, uma histerese é observada na transição para a fase modulada. Essa histerese é de aproximadamente  $-10$  K para o  $K_2MoO_4$  e  $+5$  K para o  $K_2WO_4$ . No presente trabalho essa histerese também foi observada, bem como a existência de uma outra fase de temperatura ambiente - ver seção [4.8](#). O diagrama, a seguir, ilustra a seqüência de transições de fase observadas para os compostos  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  num processo de resfriamento. [ver [Guarnieri \(2005\)](#)].



Nota-se que a seqüência de transições de fase observadas é diferente nos processos de aquecimento e resfriamento. Neste último, sob determinadas condições ambientais, ainda não completamente entendidas, aparece uma nova fase em temperatura ambiente. Essa fase será melhor tratada na seção [4.8](#).

Os compostos  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  são isomorfos ao selenato de potássio, com simetria monoclínica  $C2/m$  em temperatura ambiente [[Gatehouse & Leverett \(1969\)](#); [Koster et al. \(1969\)](#)] e simetria hexagonal  $P6_3/mmc$  em altas temperaturas ( $T > 723$ K) [[van den Akker et al. \(1970\)](#)]. Diferentemente do que ocorre com outros membros da família  $A_2BX_4$ , o vetor de modulação do  $K_2MoO_4$  e do  $K_2WO_4$  é perpendicular ao eixo pseudo-hexagonal, *i.e.*, paralelo ao eixo  $\mathbf{a}$  no grupo de espaço  $Pcmn$ . [[Cummins \(1990\)](#)].

Um outro ponto interessante sobre os compostos  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  é o caráter de modulação que eles apresentam. De acordo com a literatura, o molibdato de potássio apresenta modulação incomensurável com parâmetro de modulação  $q \sim 0,30$ , enquanto o tungstato de potássio apresenta modulação comensurável com parâmetro de modulação  $q = 0,25$  [[Warczewski \(1979\)](#); [van den Berg et al. \(1983\)](#); [Bzowski et al. \(2003\)](#)]. A substituição de Mo por W num composto misto pode induzir uma competição entre o caráter comensurável/incomensurável, e esta questão tem sido objeto de estudo recente [[Guarnieri \(2005\)](#); [Bzowski et al. \(1997, 2003\)](#)].

De acordo com [van den Berg et al. \(1973\)](#), a modulação no  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  consistiria de uma troca na orientação do tetraedro  $\{XO_4\}^{2-}$ . Não existem na literatura resultados da análise estrutural do  $K_2WO_4$  na fase modulada, mas para o  $K_2MoO_4$ , a estrutura média foi refinada no grupo de espaço  $Ccmm$  [[van den Berg et al. \(1983\)](#)]. Nesse artigo, a análise é baseada em medidas de um “monocristal” triplamente geminado; e devido ao número relativamente pequeno de reflexões medidas, o número de parâmetros ajustados foi limitado assumindo que o íon  $\{MoO_4\}^{2-}$  forma um tetraedro regular.

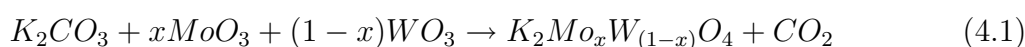
O modelo de [van den Berg et al. \(1983\)](#) para a estrutura média do  $K_2MoO_4$  trata alguns átomos (um potássio e os oxigênios) ocupando posições divididas, ou seja, estão desordenados. Apesar do modelo proposto estar, de alguma forma, relacionado com a estrutura monoclínica de baixa temperatura, ele não pode ser considerado satisfatório. As distâncias interatômicas são consideravelmente menores do que o esperado para o

grupo  $MoO_4^{2-}$  (ver apêndice 6 para detalhes da previsão das distâncias interatômicas) e os fatores de deslocamento atômicos são enormes -  $B_{médio} \sim 15\text{Å}^2$ .

De acordo com [Guarnieri et al. \(2003\)](#), a fase monoclinica de temperatura ambiente do composto  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  é uma forma hidratada. Ainda nesse trabalho, uma forma anidra, ortorrômbica, à temperatura ambiente é proposta para esse composto, sem porém, haver um resultado conclusivo sobre sua estrutura [[Guarnieri \(2005\)](#)].

## 4.2 A síntese e tentativas de cristalização

A síntese dos compostos em estudo no presente trabalho foi feita por [Guarnieri \(2005\)](#), por reação de estado sólido de dois óxidos, conforme a seguinte equação



na qual  $x = 1$  representa o composto puro  $K_2MoO_4$  e  $x = 0$ , o  $K_2WO_4$ . Além dos compostos puros, foram sintetizados compostos em outras cinco concentrações diferentes,  $x = 0, 2$ ,  $x = 0, 4$ ,  $x = 0, 5$ ,  $x = 0, 6$  e  $x = 0, 8$ .

Uma vez misturados, os reagentes foram levados a um forno onde foram mantidos a temperaturas acima de 900K por 24 horas. Após o processo de síntese, os compostos foram guardados em dessecador com sílica gel para evitar a absorção de umidade, que é crítica em boa parte dos compostos dessa família.

A partir dos produtos da reação da eq. 4.1, diversas tentativas de cristalização em solução aquosa foram feitas. Todas elas, entretanto, se mostraram frustradas devido ao fato dos cristais assim obtidos serem geminados e de baixa qualidade.

Novas tentativas de cristalização foram feitas pelo Dr. Carlos Pinheiro no Laboratório de Cristalografia (LCR) da EPFL, Suíça. Essa nova metodologia de cristalização envolvia a dissolução dos produtos da eq. 4.1 em uma solução concentrada de dimetil-sulfóxido (DMSO) em água. Os compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  não são solúveis em DMSO, mas são em água. A proposta é, que numa mistura DMSO + H<sub>2</sub>O, uma pequena quantidade dos compostos se dissolva. A lenta evaporação da solução faz com que ela se torne mais e mais concentrada em DMSO, uma vez que o ponto de ebulição do DMSO é maior que o da água. Dessa forma, é favorecido o crescimento dos cristais num ambiente (quase) livre de água; e assim, esperava-se cristais de mais alta qualidade.

O procedimento descrito anteriormente se mostrou eficiente em alguns casos, de modo que cristais de diversas concentrações cresceram. Porém, a retirada desses cristais da solução-mãe e a colagem em haste de vidro ou quartzo para a medida em difratômetro de monocristais se mostrou problemática. A tensão superficial da solução-mãe dificultava a retirada dos cristais, que devia ser rápida de modo a impedir que os mesmos absorvessem água da atmosfera. A colagem dos cristais também foi problemática pois, não raramente, o cristal absorvia água durante a secagem da cola, sem contar que quando foi usado cimento de alta temperatura, o solvente dissolvia o já delicado cristal.

### 4.3 Medidas de DSC e TGA

Medidas de calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) e análise termo-gravimétrica (*Thermo-gravimetric Analysis*, TGA) foram feitas para se estudar o comportamento dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  sob variações de temperatura. As medidas de DSC foram feitas usando o equipamento da marca METTLER-TOLEDO, modelo TA3000 do LCR na Suíça. A medida de TGA foi feita em colaboração com grupo do professor Paul Bowen da EPFL, Suíça, no laboratório de Tecnologia dos Pós (Laboratoire de Technologie des Poudres - LTP) também usando um equipamento da marca METTLER-TOLEDO.

#### Calorimetria diferencial - DSC

As medidas de DSC foram feitas em amostras policristalinas em todas as composições disponíveis, enquanto as medidas em cristais macroscópicos foram feitas apenas nos cristais de  $K_2MoO_4$  ( $x = 1$ ), sempre sob fluxo de  $N_2$  e com a realização de diversos ciclos de aquecimento-resfriamento. A taxa de aquecimento-resfriamento usada em todas as medidas foi de 3K/min. Para algumas medidas de DSC usando cristais macroscópicos foi usado um procedimento diferente. Em um dos ciclos de medida deixou-se a amostra em uma determinada temperatura por duas horas - o intervalo isotérmico. Esse procedimento foi realizado duas vezes, com isotermas em 423K e 773K, com o propósito de estudar o efeito de se manter a amostra a alta temperatura por bastante tempo nas transições de fase.

As figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados de DSC obtidos para as diversas concentrações dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  em sua forma policristalina no primeiro e segundo ciclos de aquecimento-resfriamento. Na figura 4.1 é mostrado o primeiro ciclo de aquecimento-resfriamento. No aquecimento é possível observar uma variação da temperatura  $T_{II}$  da transição monocínico-modulado com a concentração, conforme reportado por diversos autores - ver Fig. 4.3. Na figura 4.2 estão os resultados do segundo ciclo de aquecimento-resfriamento feito nas amostras policristalinas de  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . Vê-se, claramente, que para algumas composições ( $x = 0$ ,  $x = 0,2$  e  $x = 0,5$ ), o pico em  $T_{II}$ , associado à transição entre as fases monocínica e modulada não aparece. Para as outras composições a energia associada a essa transição diminui bastante, de aproximadamente 5,5 mW no 1º ciclo para algo em torno de 1 mW no 2º ciclo. Esse comportamento peculiar relacionado ao desaparecimento da primeira transição de fase já havia sido reportado por [Guarnieri \(2005\)](#) para o caso do composto com  $x = 0,5$  também usando dados de DSC.

Na figura 4.3 é mostrada a variação das temperaturas de transição de fase em função da composição para todas as sete composições estudadas. Também são mostradas as respectivas temperaturas de transição encontradas para os compostos puros determinadas por diversos pesquisadores, conforme [van den Akker et al. \(1970\)](#). Nota-se uma grande variação nas temperaturas encontradas na literatura, provavelmente devido à imprecisão dos equipamentos disponíveis naquela época - o artigo mais recente data de meados dos anos 60 - e à falta de cuidado na preparação da amostra - a temperatura medida no sensor poderia não ser a mesma da amostra.

Na tabela 4.1 estão mostradas as temperaturas  $T_{II}$  e  $T_I$  relativas às transições de fase monocínico-modulado e modulado-hexagonal, respectivamente.

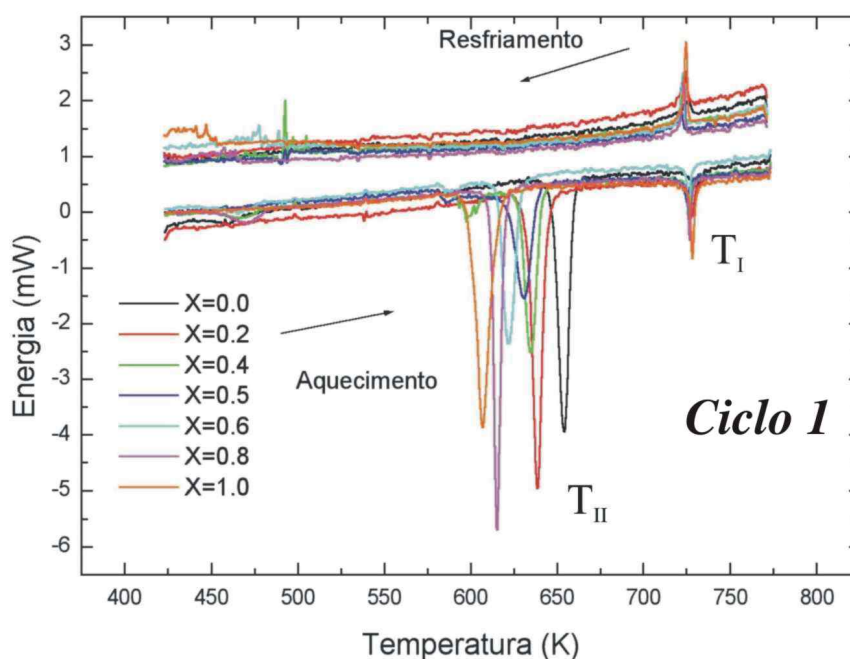


Figura 4.1: a) DSC de amostras policristalinas de  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  para as várias concentrações estudadas - 1º ciclo. Nota-se que no resfriamento a transição entre as fases modulada e monoclinica (em  $T_{II}$ ) não ocorre. Nota-se, ainda, a variação da temperatura  $T_{II}$  com a concentração.

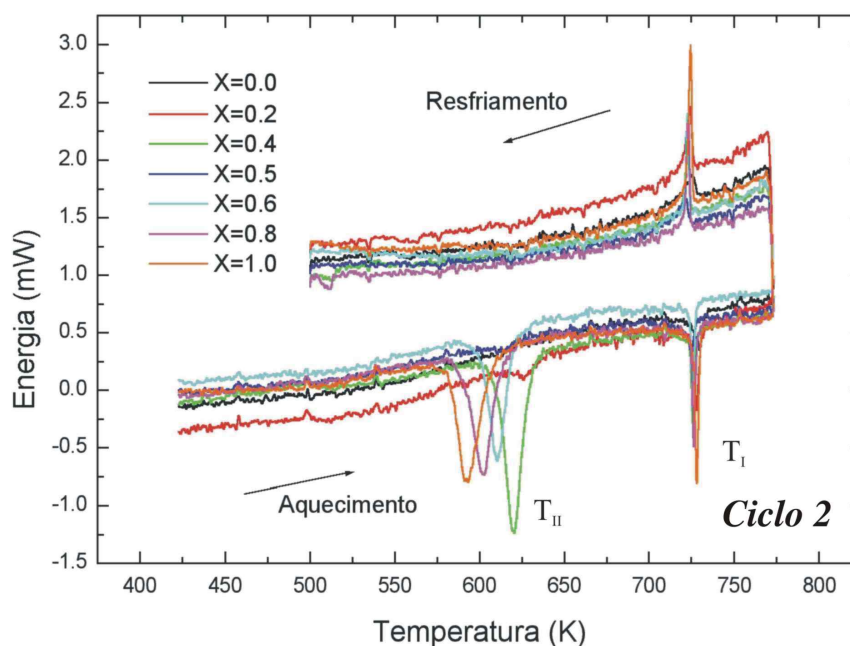


Figura 4.2: b) DSC de amostras policristalinas de  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  para as várias concentrações estudadas - 2º ciclo. No 2º aquecimento, para algumas composições, o pico em  $T_{II}$ , associado à transição entre as fases monoclinica e modulada não aparece. É possível ainda, notar que a energia gasta na transição em  $T_{II}$  diminui em relação àquela gasta no 1º ciclo.



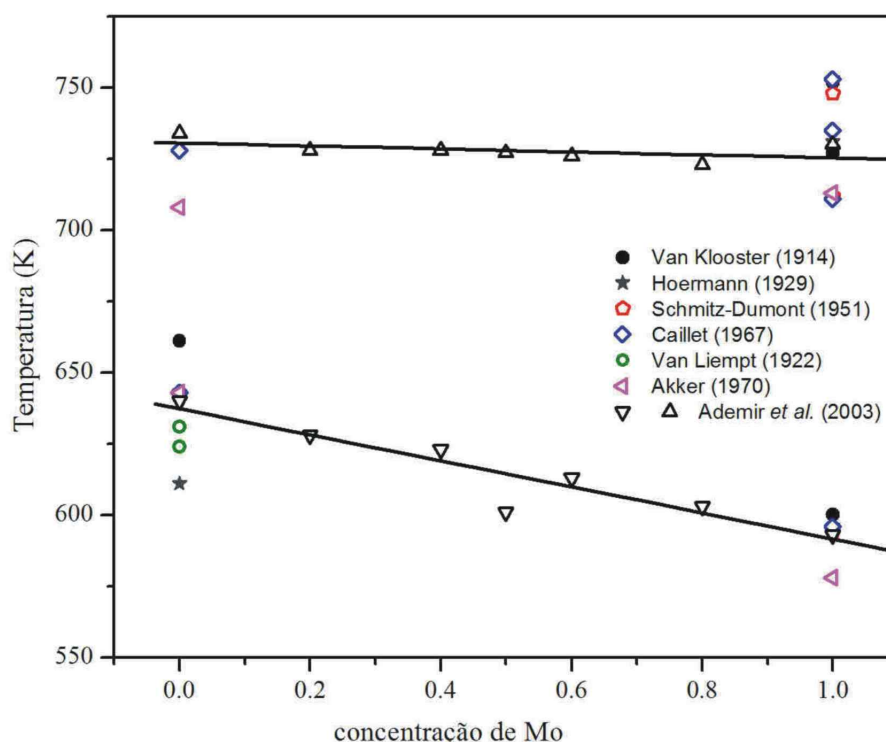


Figura 4.3: Temperaturas das transições de fase dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  reportadas por diversos autores.

Tabela 4.1: Temperaturas de transição para as diversas concentrações do  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , obtidas por DSC de amostras policristalinas nos ciclos de aquecimento e resfriamento

concentração	$T_{II} \pm 0.1$ (K)		$T_I \pm 0.1$ (K)	
	Aquec.	Resf.	Aquec.	Resf.
$x = 0$	654.1	–	730.6	725.6
$x = 0.2$	638.7	–	728.0	723.9
$x = 0.4$	634.9	–	726.1	722.7
$x = 0.5$	630.6	–	725.2	722.3
$x = 0.6$	621.9	–	726.0	722.8
$x = 0.8$	615.2	–	726.7	723.4
$x = 1$	606.7	–	728.3	724.6

A figura 4.5 mostra os resultados de DSC obtidos usando-se amostras macroscópicas de  $K_2MoO_4$  após serem feitos os trechos isotérmicos, *i.e.*, manter as amostras em alta temperatura por duas horas. Nessas medidas é possível observar que a transição em  $T_{II}$  só ocorre no primeiro aquecimento, ao passo que a transição em  $T_I$  ocorre em todos os ciclos. É possível observar, ainda, uma pequena histerese (aproximadamente 5 K) na transição de fase hexagonal-modulado - ver tabela 4.2.

O comportamento das transições de fase nas medidas com cristais macroscópicos foi praticamente o mesmo daquele relativo às amostras policristalinas e ao da amostra na qual não se fez o intervalo isotérmico. Nessas medidas, também foi possível observar



Tabela 4.2: Temperaturas de transição obtidas por DSC de amostras macroscópicas nos ciclos de aquecimento e resfriamento

	$T_{II} \pm 0.1$ (K)		$T_I \pm 0.1$ (K)	
	Aquec.	Resf.	Aquec.	Resf.
sem isoterma	593.6	–	728.3	724.2
$T = 423$ K	592.5	–	728.2	724.3
$T = 773$ K	593.7	–	727.9	724.4

uma gradual diminuição na energia envolvida na transição em  $T_{II}$  à medida que amostra passava por sucessivos ciclos de aquecimento-resfriamento. A transição em  $T_{II}$  parece não ser afetada pelo número de ciclos, e a energia a ela associada não sofre nenhuma mudança em função do número de ciclos.

Ainda no que se refere às medidas de DSC que continham trechos isotérmicos, um outro fato que chama a atenção é a presença de picos exotérmicos indefinidos entre 440 K e 480 K (Fig. 4.5). Esse fato curioso também foi observado por Inagaki *et al.* (1992), e foi explicado com base num acúmulo de *stress* no material devido à uma grande diminuição de volume ao transitar da fase modulada (por eles chamada de fase  $\alpha'$ ) para a fase monoclinica de temperatura ambiente (fase  $\beta$ ). Nesse processo uma fase ortorrômbica metaestável do  $K_2MoO_4$  seria estabelecida.

As análises dos resultados de DSC do presente trabalho estão de acordo com aquelas feitas por Inagaki *et al.* (1992), e a hipótese sugerida do aparecimento de uma fase ortorrômbica metaestável foi confirmada por medidas de difração de raios X - ver seções 4.4 e 4.8. De fato, essa nova fase ortorrômbica de temperatura ambiente pode coexistir com a fase monoclinica  $C2/m$  de temperatura ambiente - ver seção 4.8.1. Os resultados da estrutura cristalina dessa fase para os compostos puros e para o misto  $x = 0.5$  serão apresentados na seção 4.8.

### Análise termogravimétrica TGA

A proposta de Guarnieri *et al.* (2003) é que a fase monoclinica  $C2/m$  de temperatura ambiente do composto  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  é uma forma hidratada, enquanto a nova fase de temperatura ambiente - ortorrômbica  $Pnma$  - é uma forma anidra. Uma proposta semelhante foi feita a partir de resultados de espectroscopia Raman num composto similar - o  $Rb_2WO_4$  [Jório *et al.* (2000)], sem nunca, entretanto, ter sido proposto um modelo que incluísse moléculas de água na estrutura hidratada.

Para testar a hipótese da presença de água na estrutura do  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  foi feita uma medida de TGA numa amostra policristalina considerada seca. A figura 4.6 mostra o resultado obtido nessa medida. A análise da medida de TGA indica uma perda de 0,45% da massa inicial. Essa perda de massa é bastante pequena, e supondo-se que toda ela é devida à liberação de água, chega-se a um total de aproximadamente 0,3 moléculas de água por célula unitária. Assim sendo, parece não ser possível explicar uma mudança estrutural tão drástica como sendo devido à perda de água.

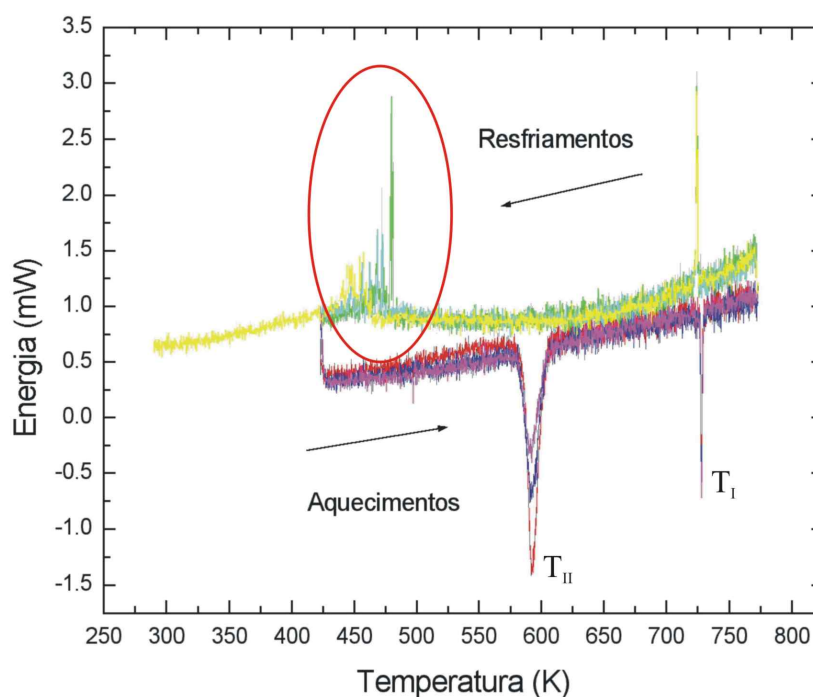


Figura 4.4: DSC's de uma amostra macroscópica de  $K_2MoO_4$  referentes aos diversos ciclos de aquecimento-resfriamento após ser mantido em 423 K por duas horas. Veja os picos indefinidos entre 440 K e 480 K.

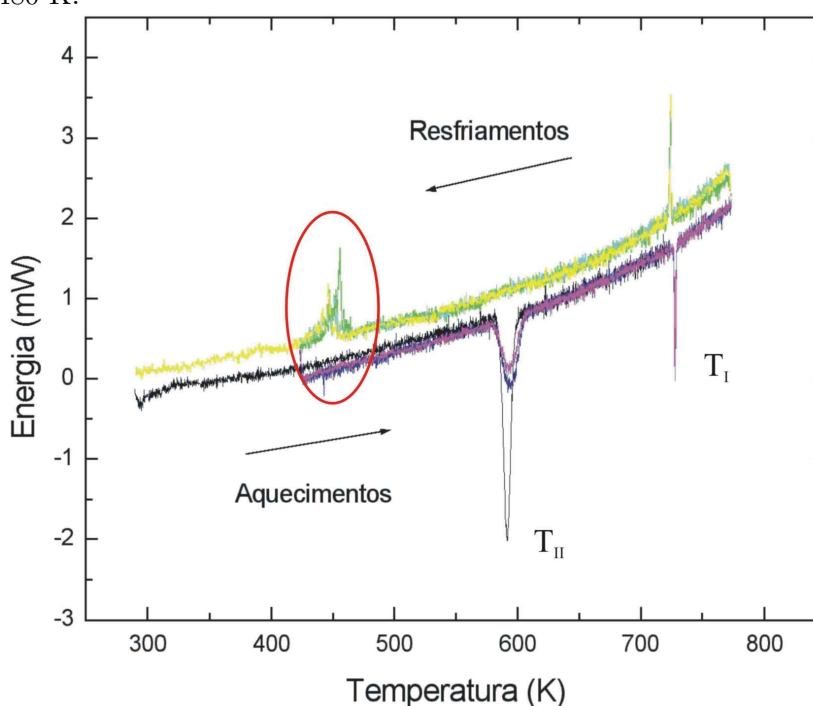


Figura 4.5: DSC's de uma amostra macroscópica de  $K_2MoO_4$  referentes aos diversos ciclos de aquecimento-resfriamento após ser mantido em 773 K por duas horas. Veja os picos indefinidos entre 440 K e 480 K.

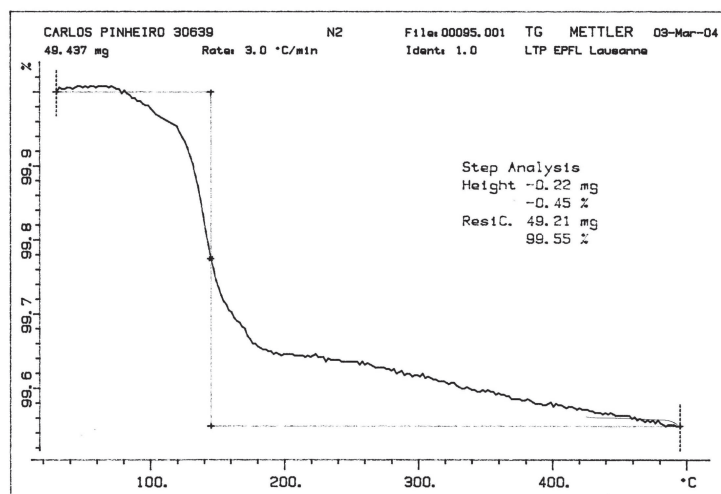


Figura 4.6: Medida de TGA usando amostra policristalina de  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ . Nota-se que a perda de massa máxima foi de 0,45%, equivalente a aproximadamente 0,3 moléculas de água por célula unitária.

## 4.4 Procedimentos experimentais: medidas de difração de raios X

Num trabalho de cristalografia a análise estrutural é baseada, principalmente, em experimentos de difração de raios X. As medidas de difração de raios X usadas nesse trabalho foram realizadas em quatro equipamentos distintos, dos quais três eram para policristais e um para monocristais. As medidas de policristais foram feitas num difratômetro convencional da marca Rigaku-Geigerflex localizado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG (LabCri), na estação de luz BM1B da *Swiss-Norwegian Beam Line - SNBL* localizado no *European Synchrotron Radiation Facility - ESRF* em Grenoble na França e na estação de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron -LNSL, localizado em Campinas, São Paulo. As medidas usando monocristais foram feitas no LCR da EPFL usando um difratômetro *Kuma Xcalibur CCD*.

O difratômetro do LabCri é um Rigaku-Geigerflex operando com geometria Bragg-Brentano. Esse equipamento dispõe de cristal monocromador de grafite cortado no plano 002 e o detector é uma fotomultiplicadora. Existem, ainda, acessórios que possibilitam medidas em temperatura acima ( $T_{max} = 900$  K) e abaixo ( $T_{min} = 100$  K) da ambiente.

As medidas realizadas no SNBL foram feitas na linha BM1B, que é equipada com um difratômetro a dois círculos na geometria de transmissão e seis detectores em seqüência, permitindo a coleta de seis conjuntos de dados simultâneos de modo a aumentar a estatística de contagem e otimizar o tempo de medida. Na frente de cada detector existe um crystal analisador de Si-111, o que possibilita numa resolução intrínseca dos picos (FWHM - *full width at half maximum*) de aproximadamente  $0,01^\circ$  ao se usar um comprimento de onda de  $1 \text{ \AA}$ . Nos experimentos realizados no SNBL o comprimento de onda usado foi de  $0,499049 \text{ \AA}$  e o intervalo de temperatura usado nas medidas foi de  $323 \text{ K}$  a

803 K em vácuo.

As medidas realizadas no LNLS foram feitas na linha XPD, que é apropriada para difração de alta resolução com policristais. Essa linha contava, na época das medidas, com um detector proporcional e era equipada com cristal monocromador de Ge-111. As medidas em alta temperatura foram realizadas no intervalo de 303 K a 873 K. As amostras consistiam de pastilhas compactadas (diâmetro aproximado 11 mm e altura 5 mm), previamente preparadas no LabCri, e o comprimento de onda usado foi de 1,50075 Å.

As amostras monocristalinas obtidas conforme o procedimento descrito na seção 4.2 foram analisadas em um difratômetro de monocristais, Kuma Xcalibur - Oxford Diffraction, de geometria *kappa* equipado com detector CCD e usando radiação Mo  $K\alpha$ , localizado no *Laboratoire de Crystallographie* da *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (EPFL) em Lausanne, Suíça. Foram obtidas medidas à temperatura ambiente dos compostos de composição  $x = 1$  e  $x = 0,5$ . A análise referente às medidas de monocristais serão apresentadas em detalhes na seção 4.5.

#### 4.4.1 Preparação das amostras policristalinas

Muitas das medidas de difração de policristais usadas nesse trabalho foram realizadas por [Guarnieri \(2005\)](#). Os detalhes da preparação das amostras e procedimentos de medida podem ser encontrados nesse trabalho, porém serão descritos de forma resumida para fins de informação. No caso de ter sido usado um procedimento diferente de medida, como nas medidas feitas no LNLS, esse será descrito em detalhes.

Devido ao caráter higroscópico dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , as amostras usadas nas medidas de difração de policristais foram preparadas numa caixa seca (*glove box*) constituída no LabCri. Essa caixa, contendo as amostras e todo o material necessário à preparação para medidas de difração era evacuada e colocada sob atmosfera de nitrogênio. Esse procedimento era repetido no mínimo três vezes para se assegurar que o ambiente estava pronto para o processo de preparação, ou seja, livre de água. Esses procedimentos foram comuns a todas as preparações, tanto as feitas no trabalho de [Guarnieri \(2005\)](#) para medidas no difratômetro Rigaku e no SNBL, quanto naquelas feitas neste trabalho para medidas no difratômetro Rigaku e no LNLS.

As amostras eram então compactadas sob um porta-amostras de vidro ou quartzo de dimensões 10 mm x 20 mm x 1 mm e cobertas por uma fina camada de verniz fixador. Esperava-se um período de no mínimo doze horas e montava-se a amostra no difratômetro do LabCri. Para as medidas em temperatura acima da ambiente o procedimento de preparação das amostras era similar, sendo que a diferença era o porta-amostras usado, que era feito de cobre ou platina com dimensões de aproximadamente 15 mm x 20 mm x 1 mm.

Para as medidas feitas no SNBL as amostras, ainda dentro da caixa seca, eram colocadas dentro de capilares de quartzo de 0,4 mm ou 0,5 mm de diâmetro que eram então selados.

Para a nova série de experimentos de difração realizados no LabCri, feitos entre 2004 e 2005, as amostras eram moídas em graal de quartzo e passadas por uma peneira de 325 mesh (equivalente a aproximadamente 44  $\mu\text{m}$ ) para garantir uma distribuição uniforme do tamanho dos grãos. Finalmente, a amostra era compactada em porta-amostras de cobre, do mesmo tipo dos usados na série de medidas anterior. A amostra já preparada

era, então, colocada dentro de um dissecador contendo sílica gel, para o transporte entre a caixa seca e o difratômetro. Nessa nova série de medidas as amostras não foram cobertas com verniz fixador.

As amostras usadas nas medidas feitas no LNLS foram preparadas de maneira bastante semelhante às outras. A principal diferença foi a forma de compactação das amostras. Devido ao formato do forno e do porta-amostras da linha XPD do LNLS, as amostras foram compactadas em pastilhas de 12 mm de diâmetro e 3 mm de altura, com a ajuda de um compactador especialmente fabricado.

De maneira geral, os ciclos de aquecimento-resfriamento durante as medidas usando o difratômetro do LabCri foram feitos seguindo uma taxa de  $5^\circ/\text{min}$  ( $300^\circ/\text{h}$ ). Nas medidas usando radiação síncrotron não foi possível usar uma taxa tão pequena por causa das limitações no tempo disponibilizado.

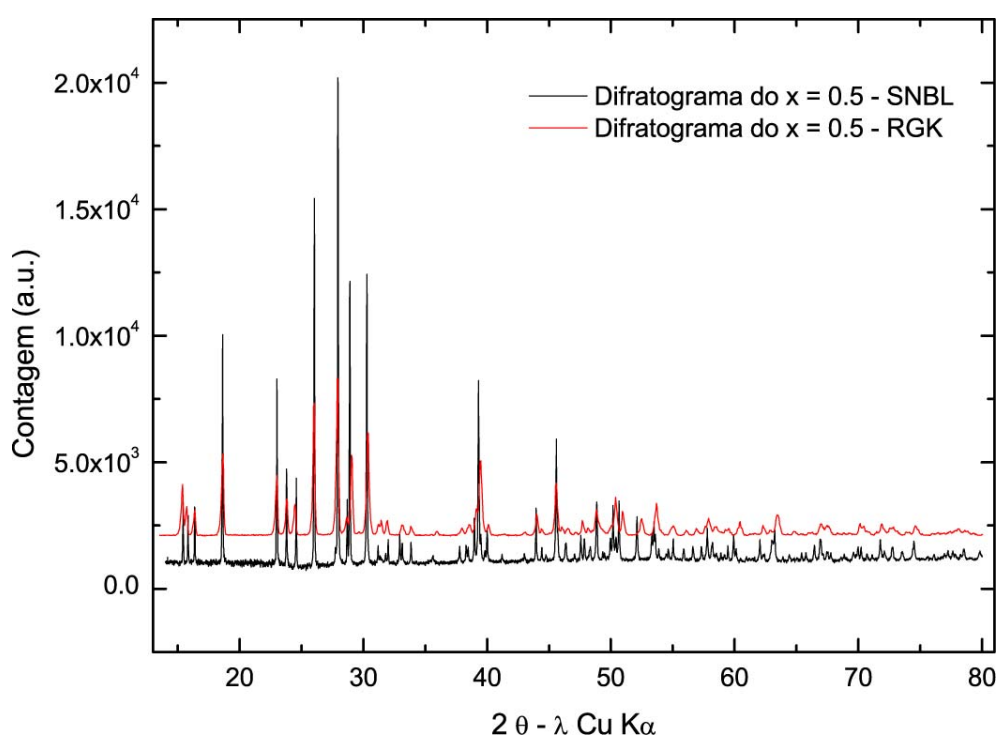


Figura 4.7: Difratogramas típicos do composto  $x = 0,5$  medidos em dois equipamentos diferentes. Em preto, é mostrada a medida usando radiação síncrotron do SNBL ( $\lambda = 0,499049\text{\AA}$ ), e em vermelho a medida feita no LabCri usando radiação convencional. O eixo dos ângulos da medida feita no SNBL está representado na mesma escala da medida do LabCri para fins de comparação.

A figura 4.7 mostra dois difratogramas do composto  $x = 0,5$  obtidos nas medidas realizadas no LabCri e no SNBL. Em preto é mostrado o difratograma obtido no SNBL em  $T = 573\text{ K}$  usando  $\lambda = 0,499049\text{\AA}$ , e em vermelho é mostrado o difratograma obtido no LabCri em  $T = 323\text{ K}$  usando radiação convencional de cobre. Apesar de serem medidas em temperaturas diferentes o composto se encontra na mesma fase cristalográfica. Note a maior definição dos picos na medida usando radiação síncrotron.

#### 4.4.2 Preparação das amostras monocristalinas

As amostras monocristalinas de  $K_2MoO_4$  ( $x = 1$ ) e  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  ( $x = 0,5$ ) obtidas conforme o procedimento descrito na seção 4.2 foram usadas em experimentos de difração de monocristais à temperatura ambiente.

Algumas amostras, ainda em solução, eram escolhidas por mostrarem coloração uniforme quando iluminadas por luz polarizada. Os cristais eram retirados da solução-mãe (DMSO +  $H_2O$ ) usando uma pequena haste de metal e eram, então, depositados numa pequena gota da solução-mãe previamente colocada sobre uma lâmina de microscópio para evitar contato com ar atmosférico. Após a preparação da cola (adesivo epóxi), a gota de solução-mãe era secada com a ajuda de um papel absorvente e o cristal era, finalmente, colado na extremidade de uma haste de vidro previamente preparada. Esse mesmo adesivo era usado para envolver todo o cristal, de forma a evitar a absorção de água.

Tentou-se também colar cristais em hastes de quartzo para que se pudesse realizar experimentos de difração de monocristais em temperaturas acima da ambiente. O procedimento seguido foi o mesmo descrito acima, porém foi usado cimento de alta temperatura ao invés de adesivo epóxi. Muitas das vezes o solvente do cimento dissolvia o cristal, mas mesmo assim alguns cristais foram colados em hastes de quartzo. A figura 4.8 mostra um cristal de  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  medido no difratômetro de monocristais.



Figura 4.8: Foto de um dos cristais de  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  crescidos pelo nova técnica e medidos no difratômetro de monocristais.

### 4.5 Fase monoclinica $C2/m$

A fase monoclinica  $C2/m$  de temperatura ambiente já foi bastante estudada. Todavia, algumas interpretações incompletas e até mesmo incorretas não são incomuns na literatura pesquisada.

Alguns resultados apresentados nessa seção não são novos, porém é a primeira vez que os dados relativos a essa fase dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  são estudados nesse nível de detalhes, incluindo análises de dados de monocristais. A figura 4.9 mostra uma projeção da estrutura monoclinica  $C2/m$ , comum a todos os  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  desde a temperatura ambiente até aproximadamente 600 K.

Conforme dito na seção 4.4, foram realizadas algumas medidas de difração de raios X usando monocristais de  $K_2MoO_4$  e  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  crescidos em solução concentrada de DMSO.



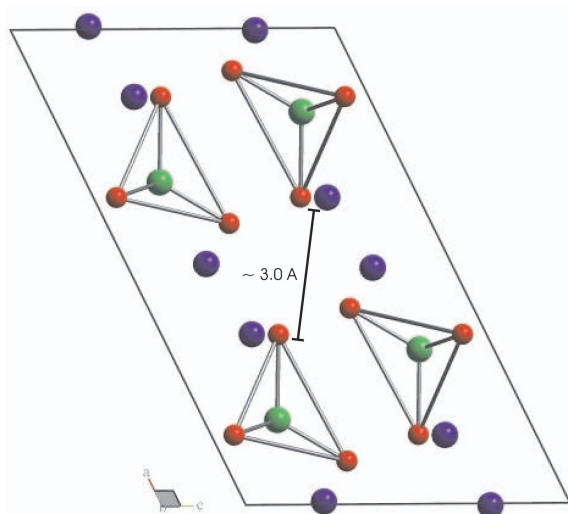


Figura 4.9: Projeção  $ac$  da estrutura monoclinica  $C2/m$  de temperatura ambiente, comum aos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . A presença de um espaço entre oxigênios pertencentes a tetraedros adjacentes não é suficiente para acomodar uma molécula de água.

As amostras selecionadas foram medidas no difratômetro *Kuma Xcalibur CCD* [*Oxford Diffraction (2003)*] do laboratório de cristalografia da EPFL (LCR), usando tubo de molibdênio e equipado com detector de área tipo CCD. Foram realizadas medidas apenas em temperatura ambiente, em amostras que não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico.

Os conjuntos de dados obtidos foram integrados usando o pacote *CrysAlis* [*Oxford Diffraction (2003)*] de operação e redução de dados dos difratômetros *Xcalibur CCD*. Nenhuma correção de absorção foi feita. Os dados integrados foram usados como entrada no programa *SHELXS* [*Sheldrick (1997)*] de resolução de estruturas por métodos diretos e foram, depois, refinados usando o programa *SHELXL* [*Sheldrick (1997)*]. Os resultados obtidos confirmam a estrutura monoclinica  $C2/m$  de temperatura ambiente obtida por *Gatehouse & Leverett (1969)*; *Guarnieri et al. (2003)* para o  $K_2MoO_4$  e por *Guarnieri et al. (2003)* para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$ .

A boa qualidade dos dados obtidos por difração de monocristais possibilitou uma investigação mais profunda da estrutura monoclinica de temperatura ambiente. O refinamento convergiu com  $R_1 = 0,0881$  para o  $x = 0,5$  e  $R_1 = 0,0278$  para os  $x = 1$ . Mapas de diferença de Fourier foram feitos e não mostraram nenhum pico condizente com moléculas de água. Desenhos da estrutura dita hidratada no modo *space filling* (Fig. 4.10) - no qual os átomos são representados segundo seus respectivos raios iônicos ou de van der Waals - mostram, ainda, que não há espaço suficiente nem mesmo para um único átomo de hidrogênio ( $O \cdots O = 3,3 \text{ \AA}$ ,  $r_O^{vdw} = 1,2 \text{ \AA}$  e  $r_H^{vdw} = 1,52 \text{ \AA}$ ). A tabela 4.4 apresenta os resultados dos refinamentos dos dados de monocristal do composto  $x = 0,5$ .

Os bons resultados de difração de raios X de monocristais, em conjunto com o resultado da medida de TGA contradizem a interpretação da estrutura monoclinica de temperatura ambiente como sendo hidratada. A hipótese de estruturas hidratada e anidra em temperatura ambiente do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  não é, portanto, válida.

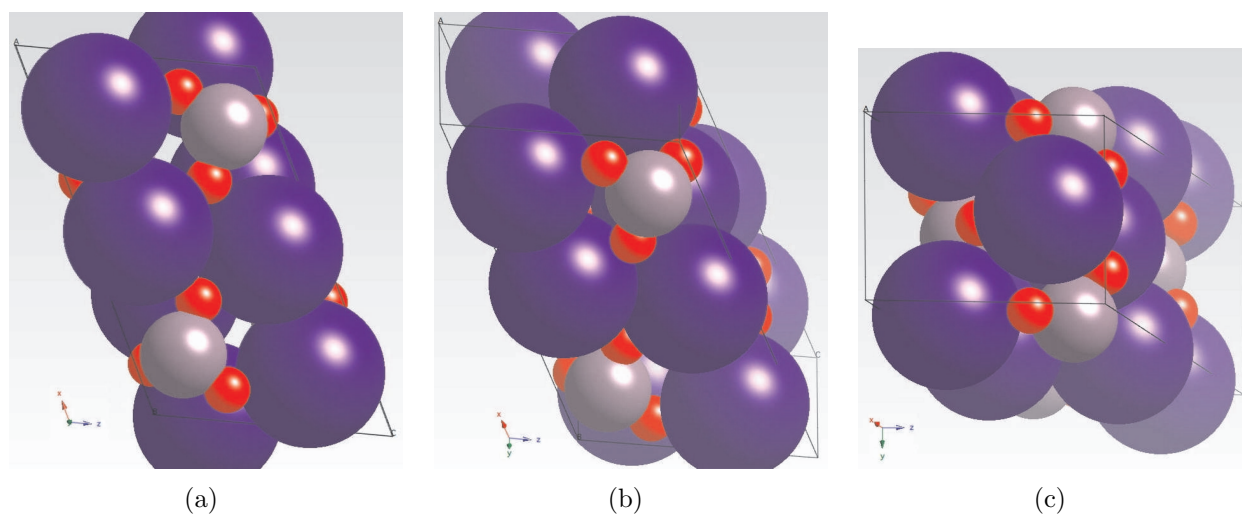


Figura 4.10: Representação *space filling* da estrutura monoclinica  $C2/m$  de temperatura ambiente, comum aos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . As esferas em azul representam os potássios (K), as em cinza os molibdênios ou tungstênios (Mo/W) e as em vermelho os oxigênios (O). Nota-se que não há espaço para acomodar uma molécula de água.

Tabela 4.3: Informações sobre o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase monoclinica de temperatura ambiente  $C2/m$ .

Fórmula química	$K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$
Peso molecular	282,10
Temperatura	293(2) K
Comp. de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	$C2/m$
Célula unitária	$a = 12,3566(13)$ Å $b = 6,0859(6)$ Å $\beta = 115,742(10)^\circ$ $c = 7,5448(8)$ Å
Volume	$511.07(9)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	$3,666$ Mg/m <sup>3</sup>
Coef. de absorção	$14,111$ mm <sup>-1</sup>
Limites de $\theta$	$5,33^\circ$ até $35,66^\circ$
intervalo de hkl	$-19 \leq h \leq 17, -8 \leq k \leq 9, -10 \leq l \leq 10$
Reflexões medidas	3875
Reflexões independentes	1020 ( $R_{int} = 0,1230$ )
Completeza até $\theta = 35,66^\circ$	80,4 %
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on $F^2$
$\chi^2$	1,823
Fatores R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0881, wR_2 = 0,2156$
R índices (todos)	$R_1 = 0,0902, wR_2 = 0,2167$



Tabela 4.4: Coordenadas atômicas do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase monoclinica de temperatura ambiente  $C2/m$ , em  $T = 273K$ . Resultado do refinamento de monocristal.

	x	y	z	$U_{eq}$
$K_1$	0,5074(3)	0	0,2321(6)	0,025(1)
$K_2$	0,8444(3)	0	0,2536(6)	0,025(1)
$Mo$	0,1758(1)	0	0,2279(1)	0,006(1)
$W$	0,1758(1)	0	0,2279(1)	0,006(1)
$O_1$	0,3300(12)	0	0,3840(20)	0,038(3)
$O_2$	0,874(13)	0	0,3610(20)	0,039(3)
$O_3$	0,1420(9)	0,2324(16)	0,765(15)	0,039(2)

O resultado dos refinamentos de monocristal apresentados na tabela 4.4 foram usados como ponto de partida para os refinamentos por método de Rietveld da fase monoclinica  $C2/m$ . Em todos os refinamentos Rietveld feitos nessa fase as coordenadas atômicas obtidas não são muito diferentes daquelas encontradas nos refinamentos de monocristal. Isso indica que os refinamentos usando o método de Rietveld são confiáveis. A figura 4.11 mostra o resultado de um refinamento Rietveld para o  $x = 0,5$  em  $T = 573 K$  usando uma medida feita no SNBL. O difratograma calculado (linha vermelha), o medido (cruzes) e a diferença (linha cheia preta) são mostrados. Os valores das figuras de mérito desse refinamento são:  $R_p = 4,85$ ,  $R_{wp} = 7,69$  e  $\chi^2 = 2,76$ .

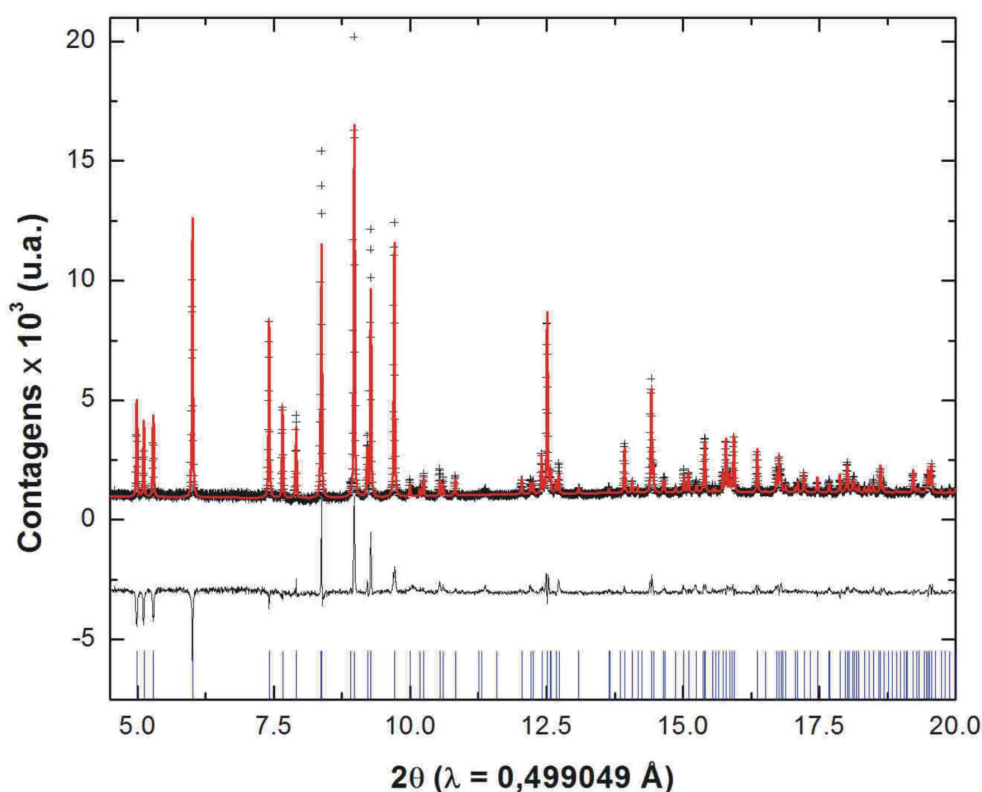
Figura 4.11: Resultado do refinamento Rietveld do composto  $x = 0,5$ . Dados do SNBL em  $T = 573 K$

Tabela 4.5: Coordenadas atômicas da fase monoclinica de temperatura ambiente  $C2/m$ , em  $T = 573$  K do  $x = 0,5$ . Refinamento feito usando dados do SNBL.

átomo	x	y	z
K1	0,5020 (7)	0	0,2428 (11)
K2	0,8506 (7)	0	0,2652 (11)
Mo/W	0,1767 (4)	0	0,2299 (8)
O1	0,3363 (4)	0	0,3524 (23)
O2	0,0915 (13)	0	0,3668 (23)
O3	0,1492 (10)	0,2488 (18)	0,0944 (18)

## 4.6 Fase Modulada - O modelo de *van den Berg*

O estudo da fase modulada dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  é o principal objetivo desse trabalho. Nessa seção serão apresentados os resultados presentes na literatura para a estrutura média do composto  $K_2MoO_4$ , ficando a interpretação da estrutura completa para o capítulo 5.

[van den Berg et al. \(1973\)](#) propuseram uma simetria hexagonal para fase modulada do  $K_2MoO_4$ , do  $K_2WO_4$  e do  $Rb_2MoO_4$ . Essa interpretação foi baseada em fotos de precessão usando cristais geminados. No referido artigo, os vetores da rede recíproca foram indexados usando a seguinte equação

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + q(m\mathbf{a}^* + n\mathbf{b}^*) \quad (4.2)$$

em que  $m$  e  $n$  valem 0 e  $\pm 1$ .

Ainda de acordo com [van den Berg et al. \(1973\)](#), o parâmetro de modulação  $q$  varia continuamente de 0,297 a 633 K até 0,290 a 703 K para o  $K_2MoO_4$ , enquanto para o  $K_2WO_4$  o parâmetro  $\kappa$  vale 0,25 a 668 K. Nesse mesmo artigo, é proposto um modelo rudimentar para a estrutura média no qual dois tetraedros  $\{XO_4\}^{2-}$  estão superpostos e cujos vértices apontam na direção  $\pm\mathbf{c}^*$ . Esse modelo está diretamente relacionado com o modelo hexagonal *ApeX* de alta temperatura - veja seção 4.7. A proposta de modulação é um ordenamento de longo alcance na orientação dos tetraedros, que teriam seus vértices apontando na direção  $+\mathbf{c}^*$  por aproximadamente metade de um período de modulação, e  $-\mathbf{c}^*$  na outra metade.

No trabalho de [van den Berg et al. \(1983\)](#) é proposto um modelo para a estrutura média do  $K_2MoO_4$  na simetria ortorrômbica  $Ccmm$ , contendo desordem em alguns átomos de oxigênio. Novamente a análise é baseada em medidas usando cristais geminados, e não apresenta resultados satisfatórios, como por exemplo, distâncias interatômicas no tetraedro  $\{XO_4\}^{2-}$  menores que as previstas (detalhes dos cálculos de previsão das distâncias atômicas são dados no apêndice 6), e ADP's com valores consideravelmente altos mesmo considerando a alta temperatura. A figura 4.12 mostra um desenho da estrutura média do  $K_2MoO_4$  proposta por [van den Berg et al. \(1983\)](#).

Num trabalho mais recente, [Bzowski et al. \(2003\)](#) investigaram o caráter comensurável-incomensurável dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . Esse trabalho é baseado em dados de difração de pó e a interpretação da fase modulada se baseia em uma simetria hexagonal.

Nesse trabalho é feita uma análise da variação dos parâmetros de rede e do parâmetro de modulação  $q$ , em função da concentração de  $Mo$  nos compostos. O parâmetro de modulação varia quase linearmente com a composição, indo de  $q \simeq 0,3$  para o  $x = 1$  até  $q \simeq 0,25$  para  $x = 0$  em 693 K. [Bzowski \*et al.\* \(2003\)](#) afirmam, com base na independência das temperaturas de transição entre as fases moduladas e hexagonal da concentração de  $Mo$ , que apenas as posições dos átomos de  $K$  e/ou  $O$  estão sendo moduladas, e que não há modulação substitucional significante.

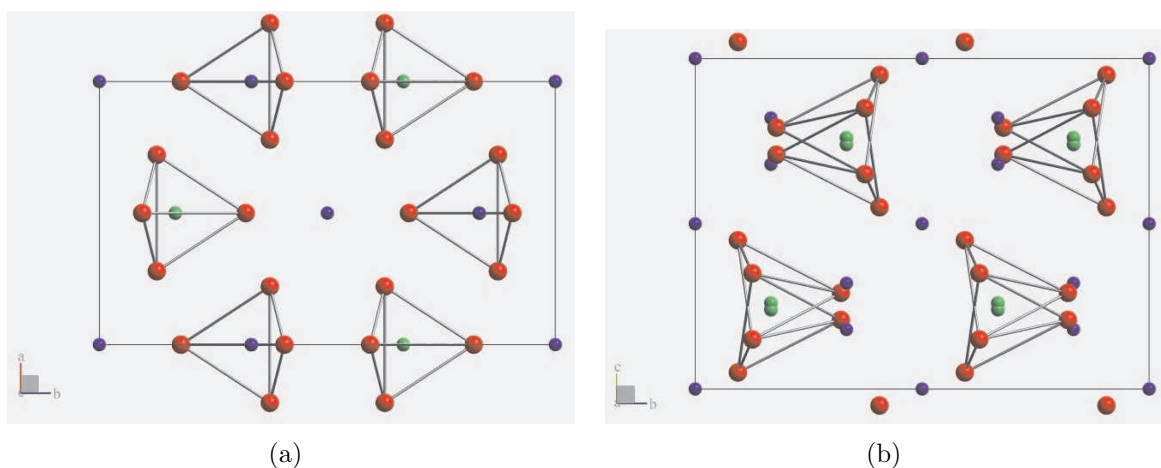


Figura 4.12: Projeções (a)  $ab$  e (b)  $bc$  da estrutura média ortorrômbica  $Cmm$  da fase modulada do composto  $K_2MoO_4$  obtida por [van den Berg \*et al.\* \(1983\)](#). As esferas em azul representam os átomos de potássio (K), as em cinza os de molibdênio (Mo) e as em vermelho os de oxigênio (O). Nota-se a simetria pseudo-hexagonal em (a), e a desordem em (b)

Nas seções 5.1 e 5.2 serão apresentadas razões para justificar porque a interpretação em termos de uma malha hexagonal não é razoável, bem como uma interpretação mais plausível para a fase modulada.

## 4.7 Fase Hexagonal $P6_3/mmc$

A literatura apresenta alguns resultados envolvendo a fase de alta temperatura dos compostos  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  [[van den Akker \*et al.\* \(1970\)](#)]. O misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  também foi estudado e apresenta resultados semelhantes [[Guarnieri \(2005\)](#)]. As outras composições não foram estudadas em trabalhos anteriores, e tampouco o serão nesse devido à falta de medidas dessas composições em alta temperatura.

A fase de alta temperatura é descrita como tendo simetria hexagonal no grupo espacial  $P6_3/mmc$ , e a estrutura do cristal nessa fase é melhor descrita por modelos desordenados, isomorfos ao  $\alpha - K_2SO_4$ . Existem dois modelos de desordem que descrevem igualmente bem a estrutura do  $\alpha - K_2SO_4$ , e portanto, dos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase hexagonal de alta temperatura - o modelo *apex* e o modelo *edge* [[Miyake \*et al.\* \(1980\)](#); [Arnold \*et al.\* \(1981\)](#)]. De acordo com a literatura [[Arnold \*et al.\* \(1981\)](#)], para o  $K_2SO_4$  o modelo *edge* apresenta resultados levemente melhores em temperaturas até aproximadamente 913 K, enquanto o modelo *apex* se mostra mais adequado acima de 1000 K.

Em ambos os modelos, um átomo de potássio está na origem da célula hexagonal, e o outro encontra-se na posição especial  $(1/3, 2/3, 3/4)$ . A diferença entre esses dois modelos está na desordem dos tetraedros  $\{XO_4\}^{2-}$ . No modelo *edge*, existem três tetraedros equivalentes, relacionados entre si pelo eixo 3. Cada um desses tetraedros tem uma aresta paralela ao eixo *c* (Fig. 4.13 - a). No modelo *apex*, dois tetraedros estão superpostos, relacionados pelo espelho *m*, de modo que seus vértices apontam para cima e para baixo na direção *c* (Fig. 4.13 - b).

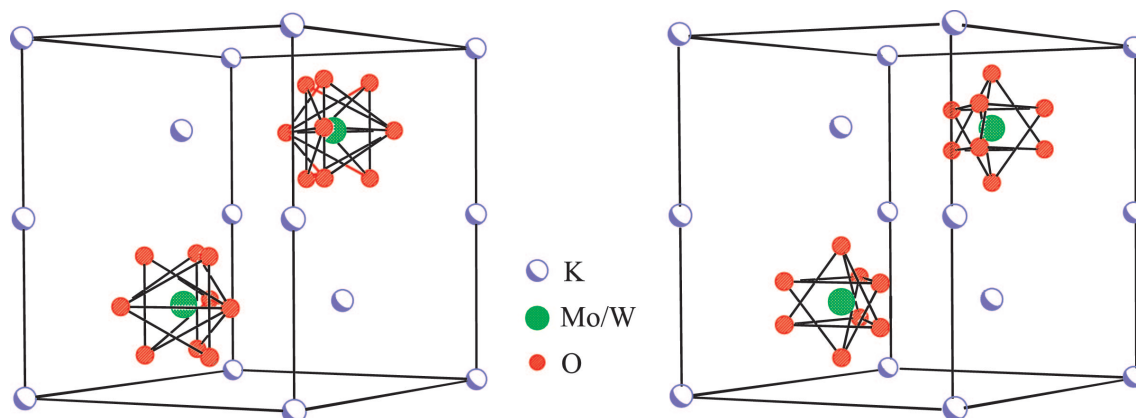


Figura 4.13: Desenho da estrutura hexagonal  $P6_3/mmc$  de alta temperatura comum aos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  - modelo *Edge* à esquerda e modelo *Apex* à direita.

Os resultados dos refinamentos por método de Rietveld para os compostos com  $x = 0$ ,  $x = 1$  e  $x = 0.5$  serão apresentados a seguir. As figuras de mérito associadas a cada um dos refinamentos não diferem muito entre si. Isso se deve provavelmente à falta de correção de absorção - visto que foram usados os dados medidos no SNBL (veja seção 2.1.4) - e ao fato de não se ter refinado os ADP's, que certamente têm um papel relevante no processo de difração em temperaturas tao altas.

### Modelo Apex

A figura 4.13-b mostra um desenho em perspectiva do modelo *apex*. Nesse modelo, pode-se perceber que o oxigênio O2 é triplicado pelo eixo 3, e juntamente com o oxigênio do ápice O1, são espelhados pelo espelho *m*, gerando o segundo tetraedro que forma a estrutura desordenada.

A figura 4.14 apresenta o resultado do refinamento Rietveld para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase hexagonal  $P6_3/mmc$  de alta temperatura com o modelo Apex usando dados medidos no SNBL. São mostrados o difratograma medido, o calculado e a diferença entre eles. Esse resultado é mostrado como forma de ilustração pois é qualitativamente semelhante aos obtidos para os compostos puros ( $x = 0$  e  $x = 1$ ) nessa mesma fase.

A tabela 4.6 traz um resumo das figuras de mérito associadas aos refinamentos Rietveld dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase na fase hexagonal  $P6_3/mmc$  de alta temperatura usando modelo Apex. Esses refinamentos foram feitos usando os dados medidos no SNBL à temperatura de 753 K para o  $x = 0$  e em 803 K para o  $x = 0,5$  e  $x = 1$ .

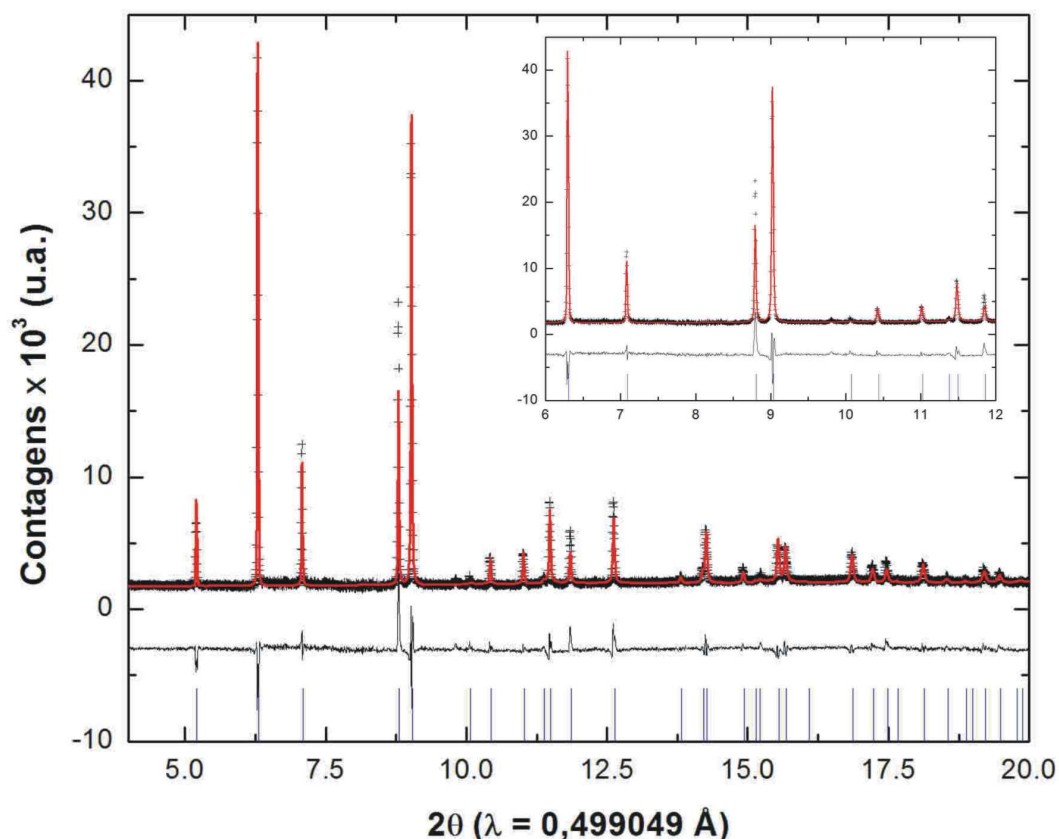


Figura 4.14: Resultado de refinamento Rietveld do composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase hexagonal  $P6_3/mmc$  de alta temperatura usando modelo Apex. Cruzes representam os dados medidos, a linha contínua o difratograma calculado. Barras verticais marcam as reflexões de Bragg para cada fase. A diferença entre o perfil medido e o calculado é mostrada na parte inferior.

### Modelo Edge

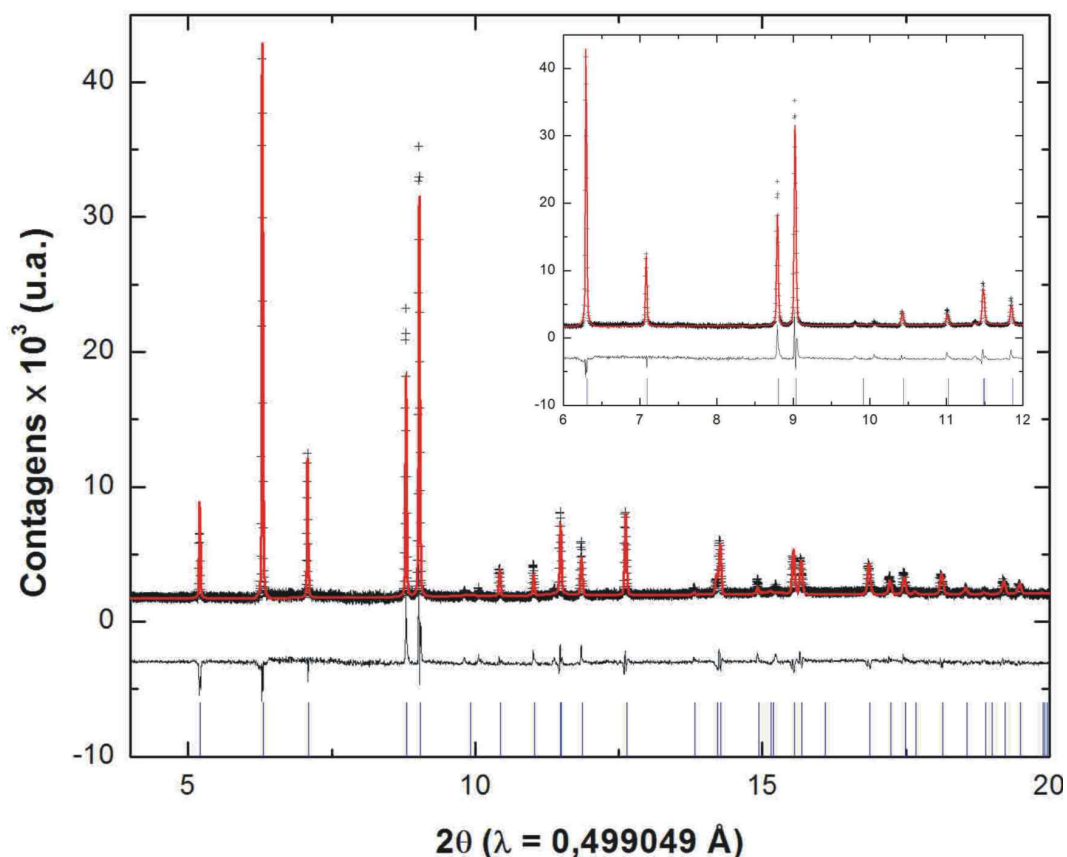
A figura 4.13-a mostra um desenho em perspectiva do modelo *edge*. Na estrutura *edge*, cada átomo de oxigênio O1 e O2 é triplicado pelo eixo 3 e o espelho .m. gera, então, outros três átomos de oxigênio equivalentes a O1 ( o oxigênio O2 está sobre o espelho). No total são três tetraedros, nos quais cada átomo de oxigênio O2 é compartilhado por dois deles.

A figura 4.15 apresenta o resultado final do refinamento Rietveld para o  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase hexagonal  $P6_3/mmc$  de alta temperatura com o modelo Edge, usando dados medidos no SNBL. São mostrados o difratograma medido, o calculado e a diferença entre eles. Esse resultado é mostrado como forma de ilustração pois é qualitativamente semelhante aos obtidos para os compostos puros ( $x = 0$  e  $x = 1$ ) nessa mesma fase.

A tabela 4.7 traz um resumo das figuras de mérito associadas aos refinamentos Rietveld dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase na fase hexagonal  $P6_3/mmc$  de alta temperatura usando modelo Edge. Esses refinamentos, assim como aqueles feitos usando o modelo Apex, foram feitos usando os dados medidos no SNBL à temperatura de 753 K para o  $x = 0$  e em 803 K para o  $x = 0,5$  e  $x = 1$ .

Tabela 4.6: Figuras de mérito dos refinamentos Rietveld dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase hexagonal de alta temperatura  $P6_3/mmc$  - modelo Apex

	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1$
$R_p$	4,84	4,35	3,92
$R_{wp}$	7,62	6,59	5,92
$\chi^2$	2,65	3,09	2,09

Figura 4.15: Resultado de refinamento Rietveld do composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase hexagonal  $P6_3/mmc$  de alta temperatura usando modelo Edge. Cruzes representam os dados medidos, a linha contínua o difratograma calculado. Barras verticais marcam as reflexões de Bragg para cada fase. A diferença entre o perfil medido e o calculado é mostrada na parte inferior.Tabela 4.7: Figuras de mérito dos refinamentos Rietveld dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase hexagonal de alta temperatura  $P6_3/mmc$  - modelo Edge

	$x = 0$	$x = 0,5$	$x = 1$
$R_p$	4,63	4,11	3,89
$R_{wp}$	7,18	6,09	5,87
$\chi^2$	2,50	2,86	2,07



## 4.8 A nova fase de temperatura ambiente

Durante as medidas de difração de raios X, foram feitos vários ciclos de aquecimento e resfriamento. Dessa forma, algumas amostras permaneceram em alta temperatura, *i.e.*, acima de 800 K por bastante tempo. Em alguns casos, o difratograma obtido em temperatura ambiente depois de um tratamento térmico era diferente daquele obtido antes desse tratamento térmico, indicando que uma nova estrutura cristalina tinha se formado. Esse fato já havia sido observado por Inagaki *et al.* (1992), que interpretou a nova estrutura como tendo simetria ortorrômbica. De acordo com Guarnieri *et al.* (2003); Guarnieri (2005), o padrão de difração foi ajustado usando o grupo de espaço ortorrômbico  $Pnma$ .

A estrutura cristalina dessa nova fase foi determinada através do seguinte procedimento. A estrutura monoclinica  $C2/m$  de temperatura ambiente do  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$  proposta por Gatehouse & Leverett (1969), Koster *et al.* (1969) e Kools *et al.* (1970) foi usada como ponto de partida para a construção de um modelo estrutural. Uma vez determinadas a simetria e os valores ótimos da célula unitária, foi proposto que as posições atômicas na célula ortorrômbica seriam aquelas da célula monoclinica (com o dobro do volume original), levemente deslocadas de seus valores originais de modo a caber dentro dessa célula - Fig. 4.16 - b. Os parâmetros dessa estrutura proposta foram usados como entrada no programa FOX [Favre-Nicolin & Cerny (2002)], que realizou o processo de determinação da estrutura por métodos *ab initio*. Os dados obtidos foram usados em refinamentos por método de Rietveld usando o programa JANA2000 [Petříček *et al.* (2000)].

É importante ressaltar que no trabalho anterior [Guarnieri (2005)], apenas o composto com  $x = 0,5$  apresentou sinais dessa nova fase ortorrômbica. No presente trabalho, foram identificadas medidas que comprovam que os compostos puros, *i.e.*,  $x = 0$  e  $x = 1$ , também possuem essa fase. Usando os parâmetros da estrutura proposta por Guarnieri (2005), foram refinados dados dos compostos puros na fase ortorrômbica de temperatura ambiente. Os resultados referentes a esses refinamentos são mostrados nas figuras 4.19 e 4.20.

O composto misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  foi medido sob diversas condições experimentais. A existência de um grande número de medidas mais detalhadas desse composto se deve ao fato de se querer estudar a influência da substituição  $Mo \rightarrow W$  nos parâmetros estruturais e no caráter da modulação.

As figuras 4.17 e 4.18 ilustram os resultados obtidos nos refinamentos Rietveld do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente usando conjuntos de dados diferentes. Na figura 4.17 é mostrado um resultado do refinamento usando os dados coletados no difratômetro Rigaku do LabCri em  $T = 323$  K, enquanto na figura 4.18 é mostrado um refinamento usando uma medida feita no SNBL à 593 K. Nota-se que o refinamento usando os dados do SNBL é mais preciso, a diferença entre o difratograma medido e calculado é menor.

A menor largura intrínseca das linhas quando se usa radiação síncrotron implica em uma maior definição dos picos de difração. Isso significa dados de melhor qualidade, o que reflete na qualidade do refinamento Rietveld. Essa informação está presente nas figuras de mérito associadas a cada um dos refinamentos. No refinamento usando os dados coletados no LabCri os valores dos fatores R são:  $R_p = 15,35$ ,  $R_{wp} = 19,70$  e  $\chi^2 = 2,61$ , ao passo

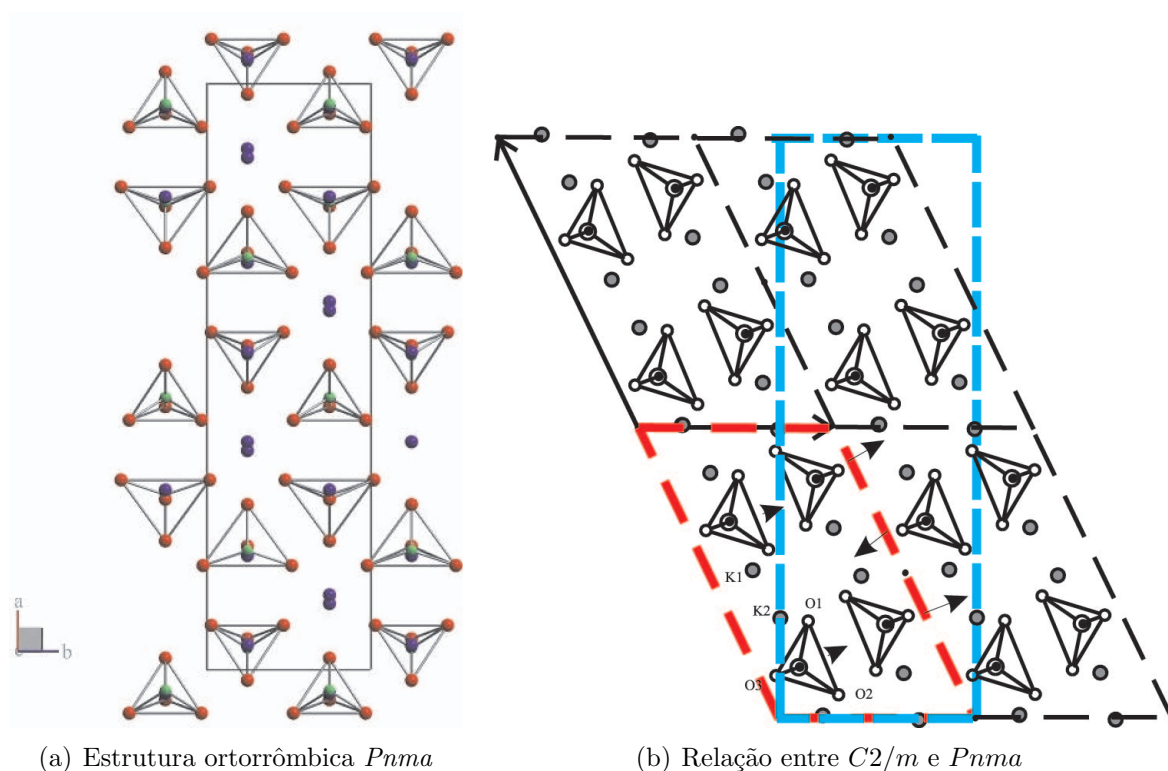


Figura 4.16: (a) Desenho da estrutura ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente, comum aos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  (b) Relação entre as células monoclinica  $C2/m$  e ortorrômbica  $Pnma$ .

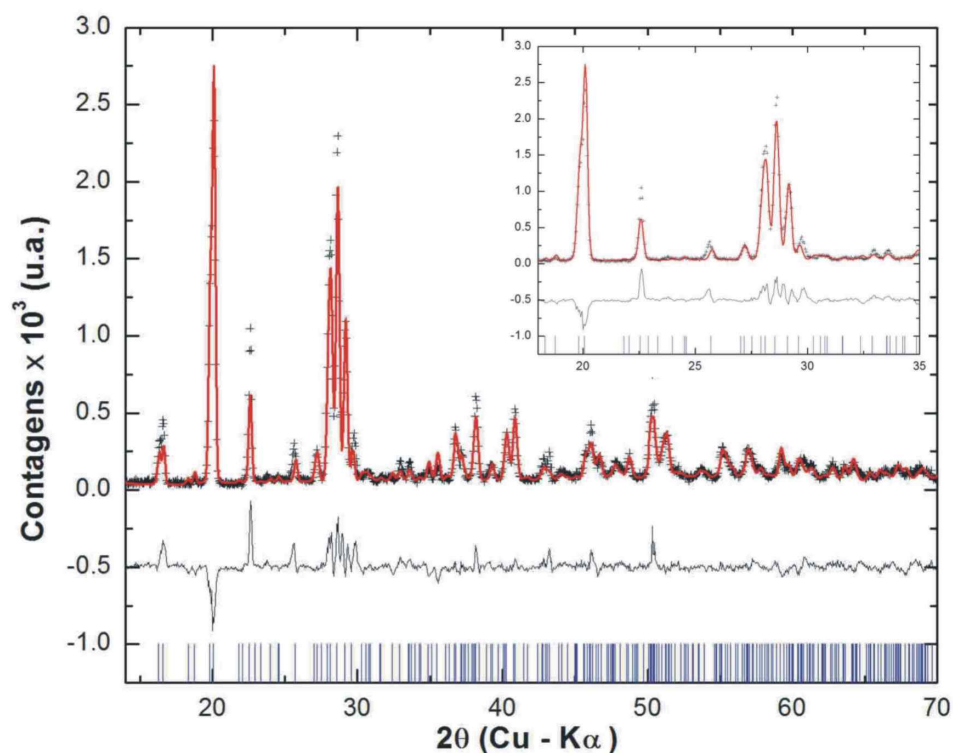


Figura 4.17: Resultado do refinamento Rietveld do composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente com dados coletados no difratômetro Rigaku do LabCri em  $T = 323$  K.



que no refinamento usando dados do SNBL os fatores R são:  $R_p = 4,91$ ,  $R_{wp} = 6,71$  e  $\chi^2 = 2,47$ .

A figura 4.19 mostra o resultado do refinamento Rietveld do composto  $K_2MoO_4$  na fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente usando dados coletados no SNBL. O conjunto de dados usado se refere ao composto em  $T = 473$  K após a amostra ter sido esquentada a 803 K e resfriada lentamente.

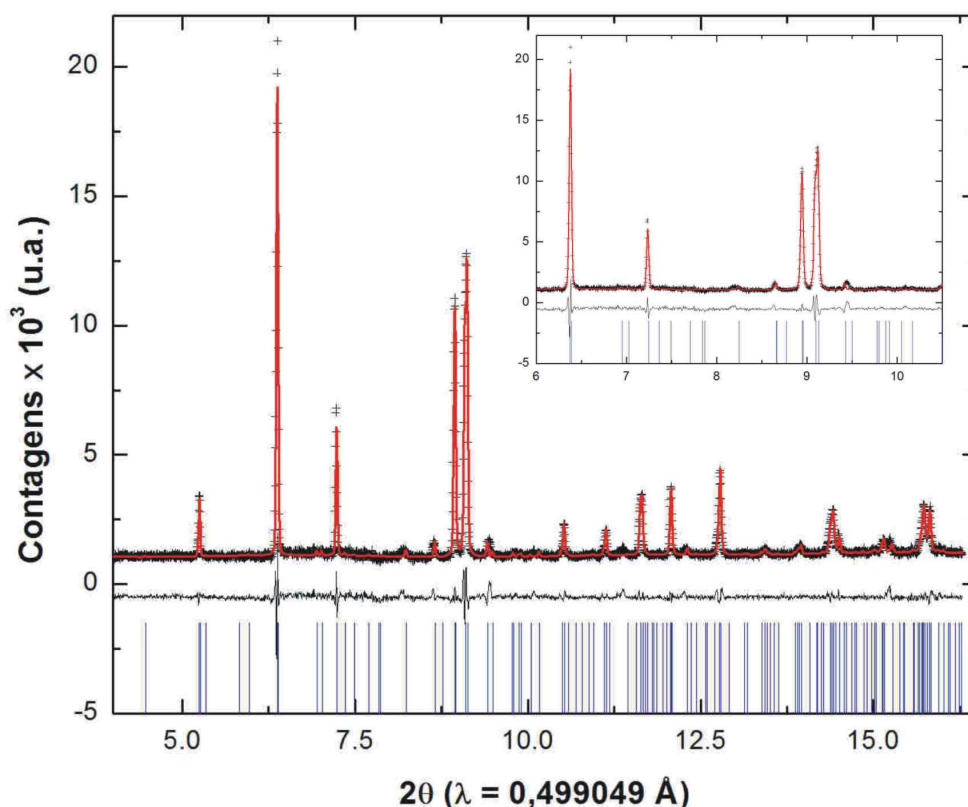


Figura 4.18: Resultado do refinamento Rietveld do composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente usando uma medida feita no SNBL a 593 K.

A figura 4.20 ilustra o resultado do refinamento Rietveld do composto  $K_2WO_4$  na fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente usando dados coletados no SNBL. O conjunto de dados usado se refere ao composto em  $T = 473$  K após a amostra ter sido esquentada a 803 K e resfriada lentamente. Note que os resultados do refinamento referentes a esse conjunto de dados não podem ser considerados confiáveis porque o intervalo angular medido é bastante pequeno. Dessa forma, os parâmetros relativos ao refinamento (figuras de mérito) são bem piores que aqueles referentes ao refinamento do  $K_2MoO_4$  na mesma fase, cujo conjunto de dados é bem mais extenso.

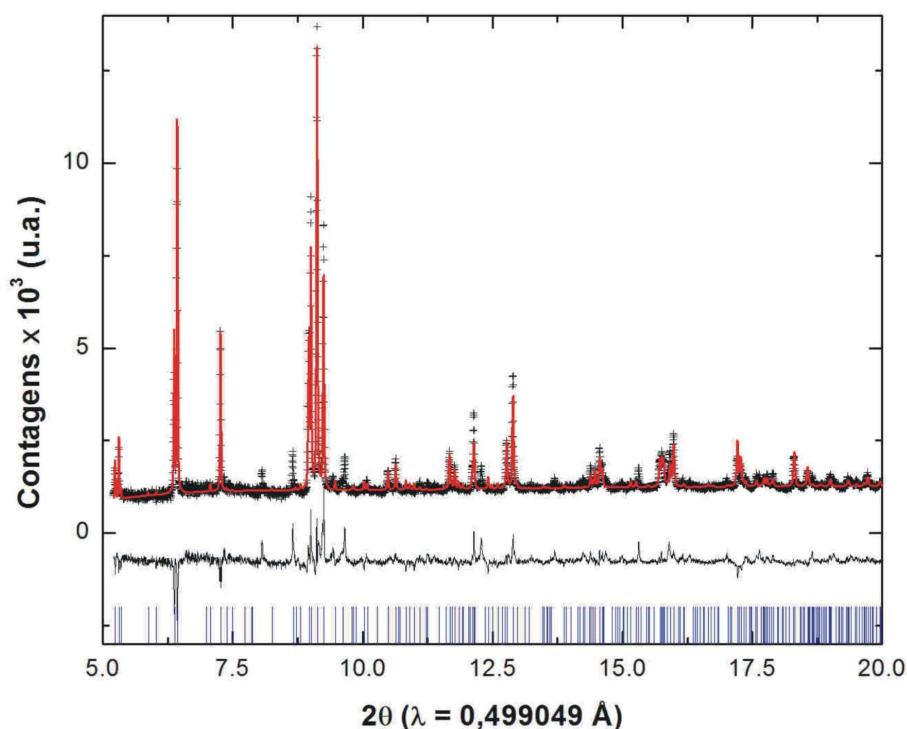


Figura 4.19: Resultado de refinamento Rietveld do composto  $K_2MoO_4$  na fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente usando dados do SNBL.

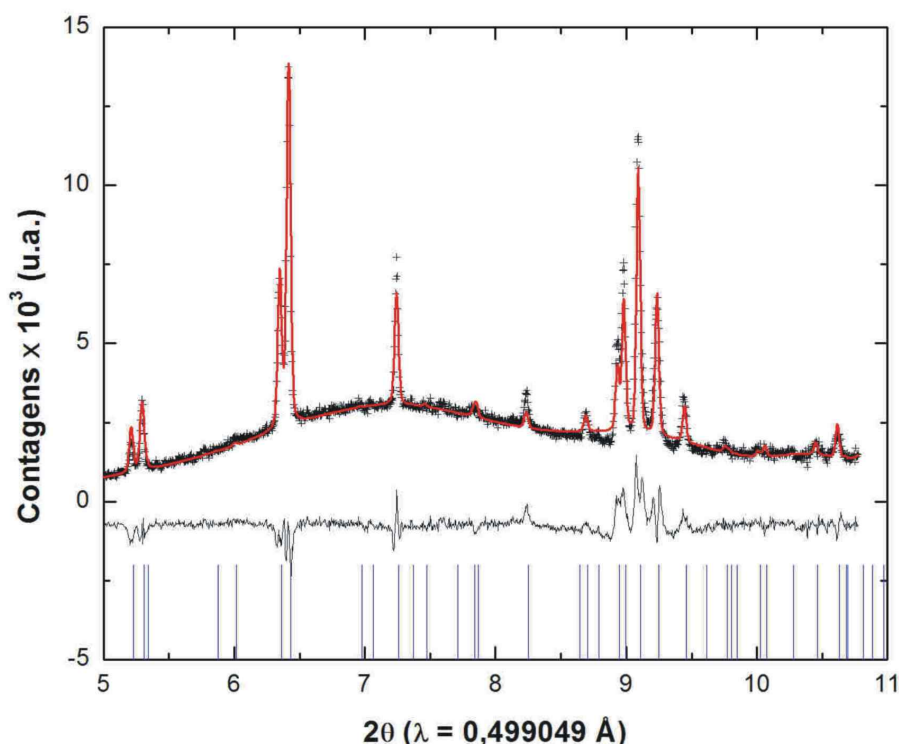


Figura 4.20: Resultado de refinamento Rietveld do composto  $K_2WO_4$  na fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente usando dados do SNBL. Note que o intervalo angular desse conjunto de dados é bastante pequeno, refletindo na qualidade geral do refinamento.

#### 4.8.1 Coexistência de fases em temperatura ambiente

Durante as medidas realizadas na linha XPD do LNL foi observado um outro fato curioso, a coexistência das fases monoclinica  $C2/m$  e ortorrômbica  $Pnma$  em temperatura ambiente (Fig. 4.8.1). De fato, essa coexistência de fases foi novamente observada ao se

realizar novas medidas com o difratômetro do laboratório de Cristalografia.

Nas medidas do LNLS, o ciclo de aquecimento-resfriamento foi realizado de forma muito rápida - devido a limitação do tempo disponível. Quando a amostra do composto  $x = 0,5$  voltou à temperatura ambiente, observou-se que o padrão de difração continha picos associados à estrutura monoclinica e também picos associados à estrutura ortorrômbica - Fig. 4.21.

O trabalho de Guarnieri (2005) mostra diversos detalhes da coexistência entre as fases  $Pnma$  e  $C2/m$ , em especial um estudo da influência do tempo que a amostra passa em alta temperatura no percentual relativo entre as fases.

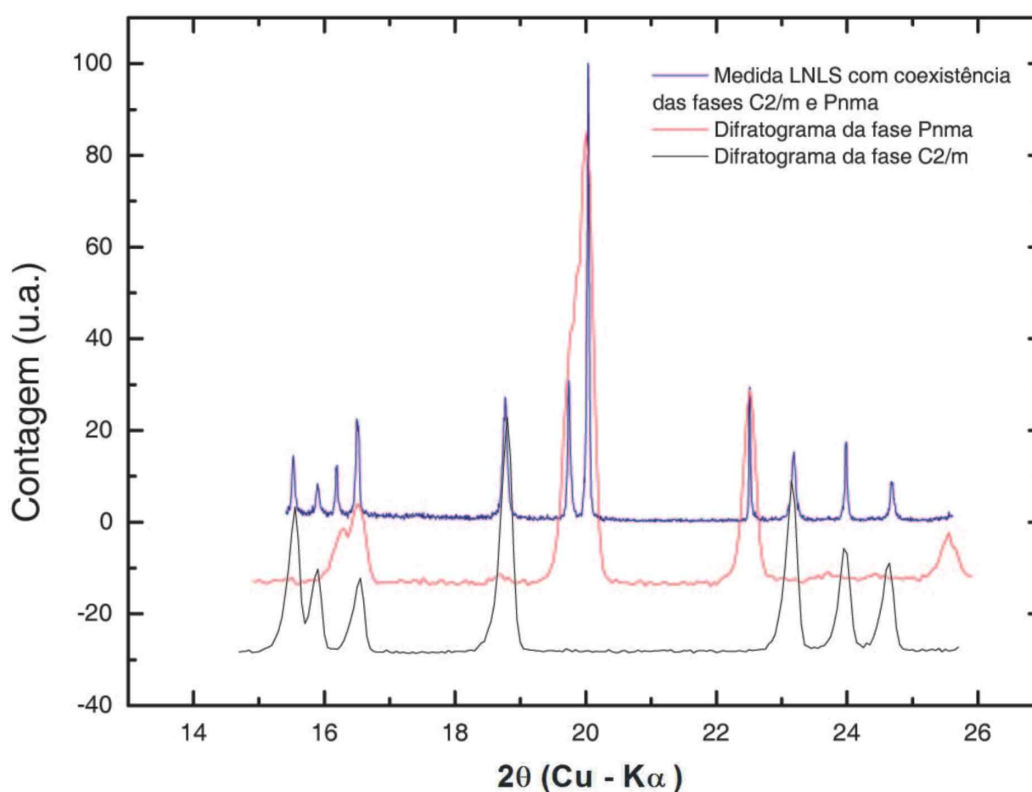


Figura 4.21: Padrão de difração do  $K_2Mo_{0.5}W_{0.5}O_4$  mostrando a coexistência das fases  $C2/m$  e  $Pnma$ . Resultados obtidos em temperatura ambiente.

# Capítulo 5

## A fase modulada

“Think more, compute less.”

H. P. Weber - Cours Bloc, Lausanne, 2004

Apesar de serem estudados há mais de trinta anos, ainda não se dispõe de resultados conclusivos sobre a fase intermediária modulada dos compostos  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$ . [Warczewski \(1979\)](#) estudou esses compostos com amostras policristalinas e propôs que o molibdato de potássio apresenta uma fase incomensurável e uma fase *lock-in* - o vetor de modulação é constante em função da temperatura. Nesse mesmo trabalho, Warczewski estudou a fase modulada do tungstato de potássio e observou que ela é comensurável. Algum tempo depois [van den Berg et al. \(1983\)](#) propõem um modelo para a estrutura média do  $K_2MoO_4$ , descrita em uma simetria ortorrômbica, porém com resultados não satisfatórios para estrutura média, principalmente no que refere aos valores dos ADP's e às distâncias interatômicas no tetraedro  $\{MoO_4\}^{2-}$ .

Um trabalho mais recente [[Bzowski et al. \(2003\)](#)] mostra resultados para a fase modulada dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , apresentando a variação do vetor de modulação com a composição usando simetria hexagonal. A estrutura é incomensurável, e o vetor de modulação varia de  $q = 0,306$  para o  $x = 1$  no ciclo de aquecimento até  $q = 0,247$  para o  $x = 0$ , também no aquecimento. Esse trabalho não apresenta nenhum modelo para a estrutura modulada dos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , mesmo dispondo de resultados prévios sobre a estrutura média do  $K_2MoO_4$ . Além disso, a interpretação da dependência do vetor de modulação com a concentração foi baseada em análises usando simetria hexagonal, apesar da estrutura média ter sido descrita usando simetria ortorrômbica.

Neste capítulo será apresentada uma nova proposta de interpretação para a fase modulada dos compostos mistos em que um modelo de geminação descreve de maneira mais consistente e ampla as observações descritas nos últimos trinta anos.

### 5.1 Malha hexagonal *versus* malha ortorrômbica

Na seqüência das transições de fase encontradas nos compostos da família  $A'A''BX_4$  é comum a presença de fases pseudo-hexagonais [[Cummins \(1990\)](#)]. Os mapas do espaço recíproco mostram uma distribuição de pontos que parece ter simetria hexagonal. Em muitos casos, fases ortorrômbicas com  $a \sim b\sqrt{3}$  dão aspecto hexagonal para a estrutura

tridimensional do cristal, quando projetada no plano  $ab$ . Em alguns casos observa-se também a existência de domínios ortorrômnicos, como no  $LiKSO_4$  [Ventura *et al.* (1996, 2002)].

Uma antiga controvérsia sobre a simetria de algumas fases do composto  $LiKSO_4$  foi recentemente resolvida realizando-se medidas com varreduras detalhadas das reflexões principais e satélites e, sobretudo, submetendo amostras desse cristal a pressões uniaxiais [Ventura (2003)]. Ficou evidenciado que esses cristais são triplamente geminados e, na fase intermediária, têm um padrão de difração que aparenta ter simetria hexagonal. Esses resultados foram cruciais para o esclarecimento de antigos questionamentos acerca da real simetria desse composto na fase modulada.

O modelo de Ventura (2003) para a fase intermediária do  $LiKSO_4$  descreve a estrutura usando simetria ortorrômbrica. Conforme ilustrado na figura 5.1, o uso de três domínios ortorrômnicos, girados entre si de  $120^\circ$  e superpostos, é capaz de reproduzir um arranjo que, devido à relação  $a \sim b\sqrt{3}$ , aparenta ter uma simetria hexagonal. A rede recíproca observada é uma consequência da superposição de três redes recíprocas ortorrômbricas, cada qual com metade do volume da rede hexagonal. No espaço real, a célula unitária ortorrômbrica correspondente tem o dobro do volume da hexagonal, e é centrada C.

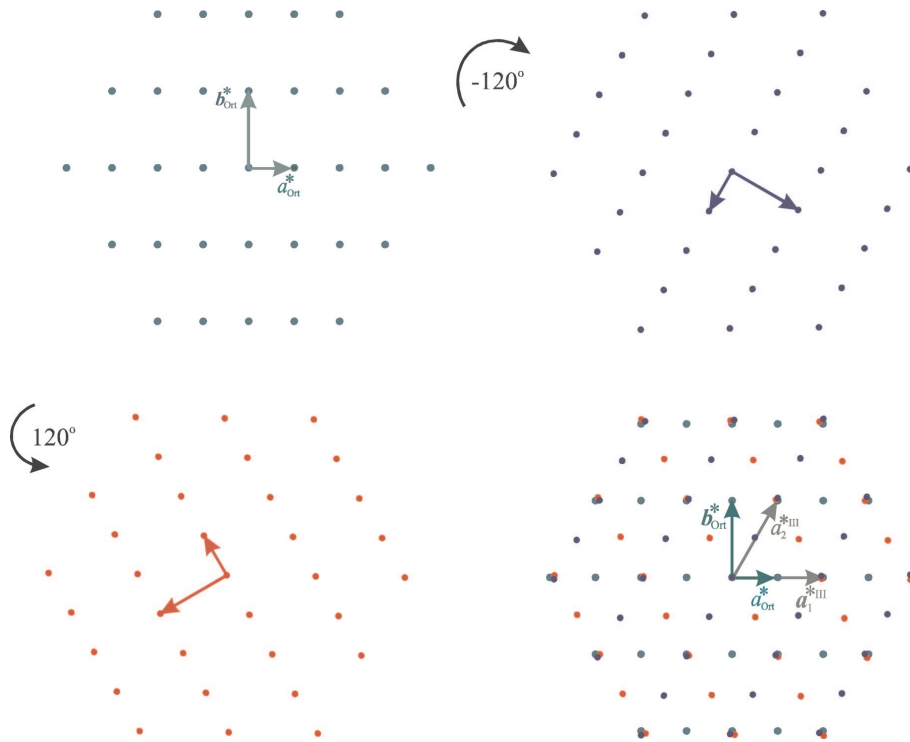


Figura 5.1: Desenho esquemático da superposição de três domínios ortorrômnicos rodados de  $120^\circ$ , reproduzindo uma simetria hexagonal. Extraído de Ventura (2003)

A rede recíproca ortorrômbrica se relaciona com a rede recíproca hexagonal da seguinte forma:

$$\mathbf{a}_{ort}^* = \frac{1}{2}\mathbf{a}_{hex}^* \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_{ort}^* = \mathbf{b}_{hex}^* - \frac{1}{2}\mathbf{a}_{hex}^* \quad (5.1)$$

em que os índices *ort* e *hex* se referem às malhas ortorrômbica e hexagonal, respectivamente.

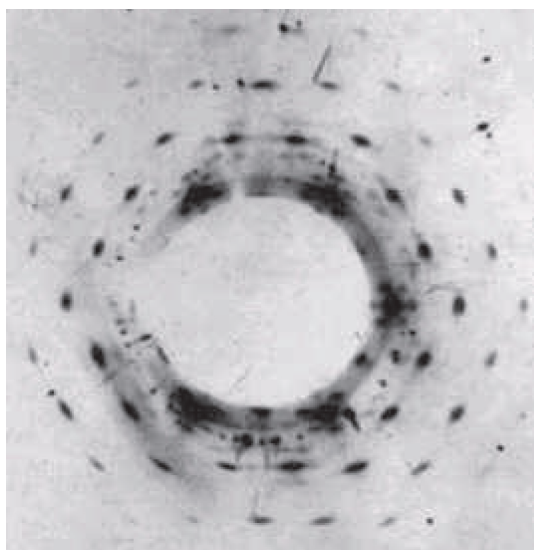
A impossibilidade de se trabalhar com amostras monocristalinas de  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  em atmosfera ambiente, inibe qualquer tentativa de realização de medidas com aplicação de pressão uniaxial. Levando-se em conta a alta probabilidade das amostras serem geminadas, e considerando que fases com simetria pseudo-hexagonais são bastante comuns nos compostos  $A_2BX_4$  [Cummins (1990)], considerou-se a possibilidade de interpretar a fase intermediária dos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  de maneira análoga à fase modulada do  $LiKSO_4$ .

Baseando-se em medidas de precessão, van den Berg *et al.* (1973) propuseram que a fase modulada do molibdato de potássio ( $x = 1$ ) e do tungstato de potássio ( $x = 0$ ) seria de simetria hexagonal. Essa proposta é, na verdade, uma interpretação incompleta de experimentos de precessão do  $K_2MoO_4$ , nos quais as amostras não eram monocristalinas e sim triplamente geminadas [van den Berg *et al.* (1973)] (ver fig. 5.2 - a). Com o uso de uma célula unitária hexagonal cada ponto da rede recíproca seria indexado por um vetor de 5 componentes dado por

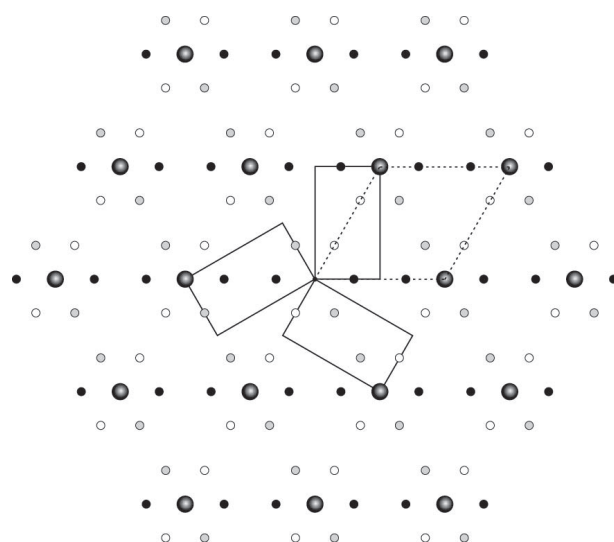
$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + q(m\mathbf{a}^* + n\mathbf{b}^*) \quad (5.2)$$

em que  $m$  e  $n$  valem 0 e  $\pm 1$ .

No trabalho de van den Berg *et al.* (1973) e nos subseqüentes, os cristais eram geminados, sendo compostos de três domínios com o eixo  $\mathbf{c}$  em comum, girados de  $120^\circ$  em relação uns aos outros. Em diversos outros trabalhos foram usadas amostras policristalinas, o que dificulta a correta identificação da real simetria do padrão de difração.



(a) Foto de precessão da fase modulada.



(b) Modelo de três domínios ortorrômbicos modulados

Figura 5.2: (a) Foto de precessão do composto  $K_2MoO_4$  na fase modulada, indicando que o cristal tem simetria hexagonal - van den Berg (1973) (b) Modelo de três domínios ortorrômbicos modulados com aparência hexagonal.

Uma outra maneira de interpretar os dados experimentais descritos pelos autores da época consiste em considerar uma situação de geminação análoga àquela descrita para o

$LiKSO_4$ . A figura 5.2(b) ilustra esta situação. Os círculos maiores são reflexões principais; os círculos menores são reflexões satélite, sendo que existem 3 tipos (vazios, cinzas e pretos) associados respectivamente a cada um dos domínios ortorrômnicos. As células ortorrômnicas definem uma malha centrada C com metade do volume da célula hexagonal.

O modelo de três domínios ortorrômnicos usado para a descrição da fase modulada dos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  é ligeiramente diferente do usado por Ventura (2003). A diferença básica está no valor do vetor de modulação de cada um dos compostos. No  $LiKSO_4$  o vetor de modulação vale aproximadamente  $0.02\mathbf{a}^*$ , e assim, os satélites aparecem muito próximos a reflexões principais que estão sistematicamente ausentes, satisfazendo a condição de centragem C. No modelo ortorrômnico dos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , o vetor de modulação vale aproximadamente  $0.6\mathbf{a}^*$  e dessa forma a condição de centragem C,  $h + k = 2n$  para qualquer reflexão hkl, é muito mais evidente.

Para testar o modelo de domínios ortorrômnicos, foram feitos ajustes de *le Bail* em alguns dos padrões de difração do  $K_2MoO_4$  na fase modulada intermediária. Numa primeira etapa foi feito o ajuste considerando o grupo espacial ortorrômnico de baixa simetria,  $Pmmm$ , que não apresenta nenhuma condição de ausência sistemática. Dessa forma, todas as reflexões condizentes com a simetria ortorrômnica e os parâmetros de rede foram indexadas. Esse mesmo procedimento foi repetido usando o grupo espacial hexagonal de mais baixa simetria, o  $P6$ . Na figura 5.3 está mostrado o trecho mais significativo dos resultados dos ajustes de *le Bail* do  $K_2MoO_4$  em  $T = 683K$  nesses dois grupos espaciais. A figura evidencia a superioridade do ajuste usando simetria ortorrômnica. Deve-se lembrar que o desdobramento mostrado na figura não é devido à presença das componentes  $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$  na radiação pois a medida foi feita usando radiação síncrotron. Além disto, os fatores de qualidade dos ajustes dos dados com  $2\theta$  entre  $6^\circ$  e  $33^\circ$  (ou equivalentemente com  $d$  entre  $2.39\text{\AA}$  e  $0.46\text{\AA}$ ) são  $R_p = 2.75$  e  $R_{wp} = 5.01$  para o  $Pmmm$  e  $R_p = 3.33$  e  $R_{wp} = 5.83$  para o  $P6$ .

Uma vez que se constatou que a escolha da malha ortorrômnica era visualmente e numericamente mais adequada, ainda faltava a escolha de um grupo espacial que pudesse ajustar, satisfatoriamente, o difratograma. Como esse trabalho foi feito usando difração de policristais, a escolha de um grupo espacial satisfatório é uma tarefa mais complicada que quando se usam monocristais e, muitas vezes, ambígua. O procedimento adotado foi usar a lista de reflexões gerada pelos ajustes de *le Bail* no grupo espacial  $Pmmm$  e identificar possíveis regras de ausência sistemática presentes. Uma vez que o grupo de espaço  $Pmmm$  não apresenta nenhuma condição de ausência sistemática, todas as reflexões compatíveis com a simetria ortorrômnica foram indexadas.

Esta indexação permitiu estabelecer as seguintes ausências sistemáticas:

$$\begin{aligned} (1) \ h0l : h = 2n & \quad (2) \ 0kl : k = 2n, l = 2n \\ (3) \ h00 : h = 2n & \quad (4) \ 0k0 : k = 2n \quad (5) \ 00l : l = 2n \end{aligned} \quad (5.3)$$

A condição (1) indica a presença de um espelho perpendicular ao eixo  $\mathbf{b}$  com componente de translação na direção  $\mathbf{a}$ ; a condição (2) indica um espelho perpendicular a  $\mathbf{a}$  com translação em  $\mathbf{b} + \mathbf{c}$ . As condições (3), (4) e (5) indicam a presença de eixos  $2_1$  paralelos a  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ , respectivamente. Essas condições não definem univocamente um grupo espacial ortorrômnico de malha primitiva [International Tables for Crystallography (1995)]. Uma



malha centrada C seria adequada exceto pela não observação da condição  $hkl : h+k = 2n$  que é negada pela presença de picos com índices (230), (410) e (412). Entretanto, estes picos coincidem com posições dos satélites identificados por [van den Berg \*et al.\* \(1973\)](#) na malha hexagonal. Ao classificá-los como satélites passa-se a ter duas novas condições de ausência sistemática

$$(6) \ hkl : h + k = 2n \quad \text{e} \quad (7) \ hk0 : h + k = 2n. \quad (5.4)$$

Estas condições permitem, agora, estabelecer o grupo espacial  $Ccmm$ .

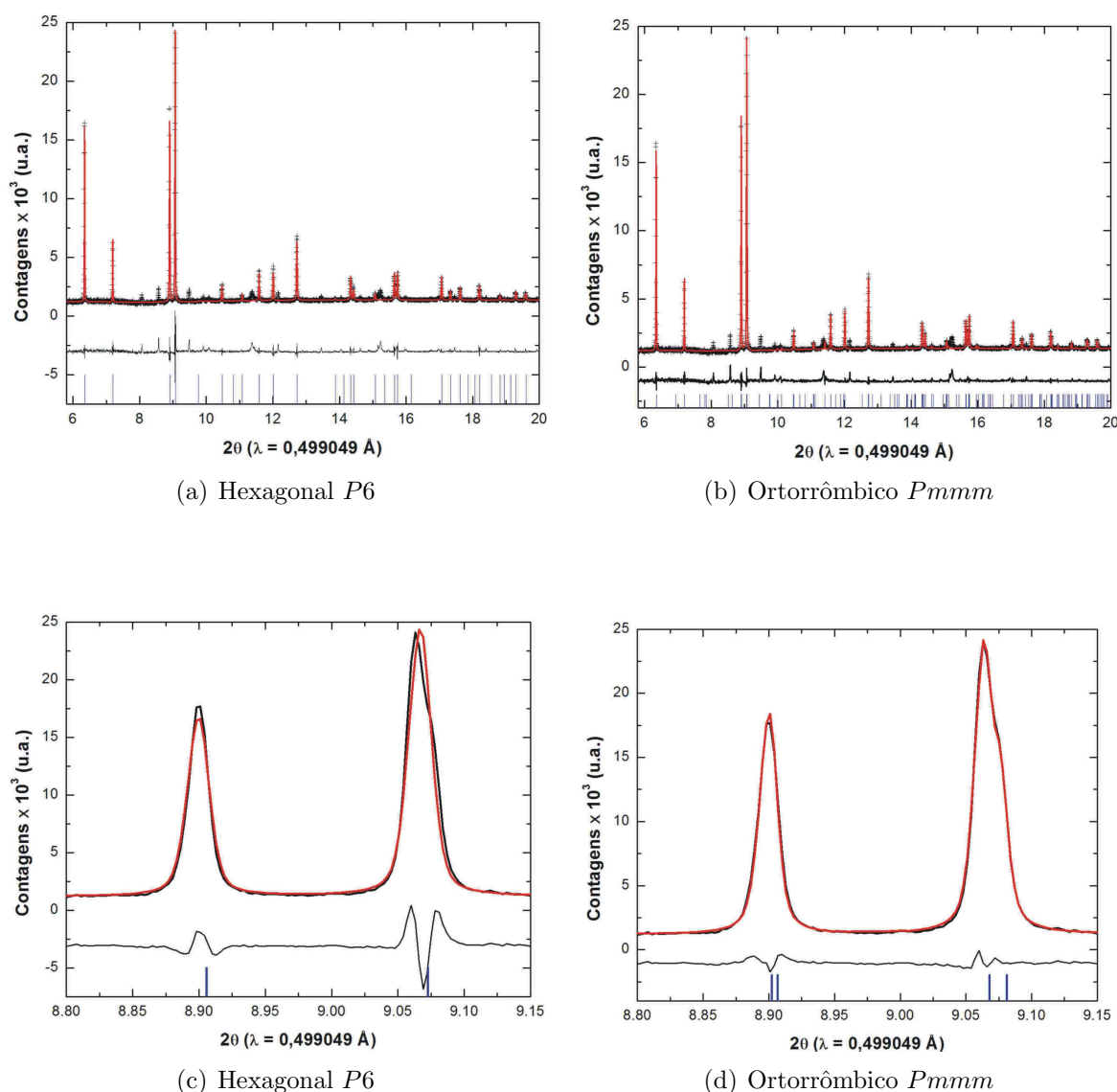
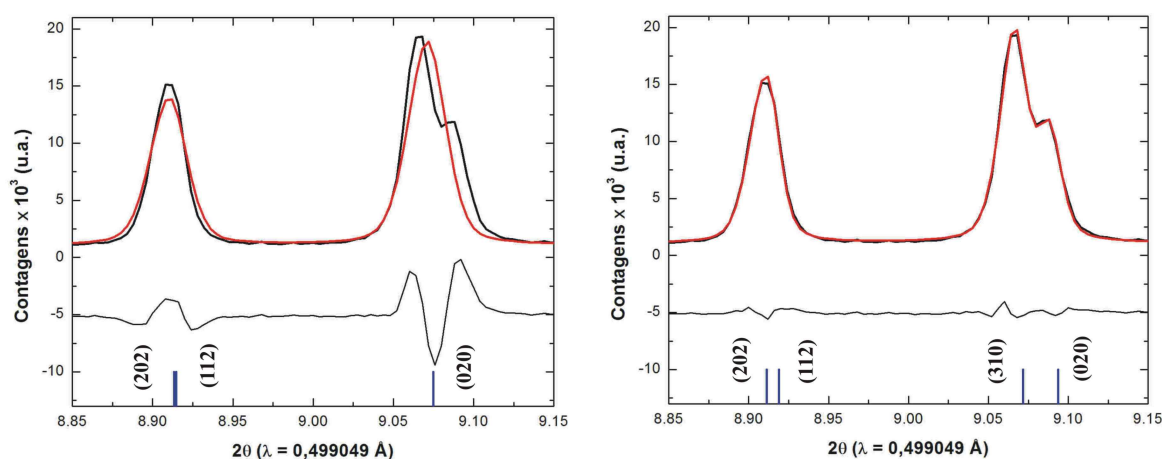


Figura 5.3: Decomposição de *le Bail* da fase modulada intermediária ( $T = 683\text{K}$ ) do  $K_2MoO_4$  usando (a) simetria hexagonal e (b) simetria ortorrômbica. (c) e (d) são as regiões mais relevantes de (a) e (b), respectivamente: os picos mais intensos são mal ajustados quando se usa simetria hexagonal



Esta abordagem de ajustes de *le Bail* usando simetria ortorrômbica corrobora a proposta de cristal geminado com três tipos de domínios ortorrômbicos superpostos, girados de  $120^\circ$  entre si, conforme descrito no início do capítulo.

Com a intenção de se eliminar qualquer interpretação tendenciosa, alguns grupos espaciais de malha primitiva foram testados em ajustes de *le Bail*, em especial, o grupo *Pnma*. Este grupo tem regras de ausência sistemática parecidas com as do *Ccmm* (existe relação grupo  $\leftrightarrow$  subgrupo entre eles). A figura 5.4 mostra um detalhe comparando os resultados dos ajustes com os dois grupos espaciais. Note que a reflexão (310) é sistematicamente ausente no grupo espacial *Pnma*.



(a) Decomposição de *le Bail* usando o grupo espacial *Pnma* (b) Decomposição de *le Bail* usando o grupo espacial *Ccmm*

Figura 5.4: Comparação da decomposição de *le Bail* da fase modulada intermediária do  $K_2MoO_4$  em  $T = 663K$  usando (a) o grupo espacial *Pnma* e (b) o grupo de espacial *Ccmm*. Note a ausência da reflexão (310) no grupo *Pnma*.

Por tudo isso, o grupo espacial *Ccmm* foi escolhido para descrever a estrutura média do  $K_2MoO_4$ . Qualquer descrição da estrutura modulada desse composto usando o modelo de domínios ortorrômbicos deve, portanto, usar um grupo de super-espaco derivado do *Ccmm*.

## 5.2 Malha ortorrômbica no super-espaco

Uma vez definido o grupo espacial tridimensional *Ccmm* para a estrutura de base, as reflexões satélite observadas permitem que seja associado um único grupo de super-espaco: *Ccmm*( $\alpha 00$ )000. A partir da determinação do grupo de super-espaco, foram feitos ajustes de *le Bail* considerando-se, agora, o vetor de modulação.

A escolha do grupo *Ccmm* satisfaz muito bem as relações de grupo  $\leftrightarrow$  sub-grupo, partindo-se da fase hexagonal de alta temperatura até a monoclinica e a ortorrômbica de baixa temperatura.

### 5.2.1 O vetor de modulação

O módulo do parâmetro de rede  $\mathbf{a}$  na base ortorrômbica se relaciona com o da base hexagonal por  $a_{ort}^* = 1/2a_{hex}^*$ , e isso significa que o vetor de modulação na malha ortorrômbica deve ser o dobro daquele na malha hexagonal. Uma vez que na base hexagonal tem-se  $\mathbf{q} \sim 0,3(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ , com o modelo dos três domínios ortorrômbicos, o vetor de modulação é, então  $\mathbf{q} \sim 0,6\mathbf{a}^*$  (ver Fig. 5.5).

Poder-se-ia, ainda, usar uma descrição alternativa ao se fazer a seguinte transformação:  $q' = 1 - q = 0,4$ , de modo que cada reflexão satélite seja associada a uma reflexão principal vizinha àquela de quando se usa  $\mathbf{q} \sim 0,6\mathbf{a}^*$ . Por exemplo, a reflexão  $(202\bar{1})$  teria os seguintes índices  $(1021)$ , a  $(112\bar{1})$  seria indexada como  $(0121)$  e a  $(1121)$  seria  $(212\bar{1})$ .

No grupo de super-espaco  $Cm\bar{m}(\alpha 00)000$  os ajustes de *le Bail* usando  $q \sim 0,6$  se mostraram bastante satisfatórios. Ao se fazer a transformação que leva a  $q \sim 0,4$ , as reflexões satélite mais intensas não são bem ajustadas, e a indexação dos picos não leva a condições de ausência sistemáticas compatíveis com um grupo de super-espaco existente e condizente com o grupo espacial centrado C que descreve a estrutura média. Por tudo isso, a descrição alternativa das reflexões satélite usando  $q' = 1 - q = 0,4$  foi descartada.

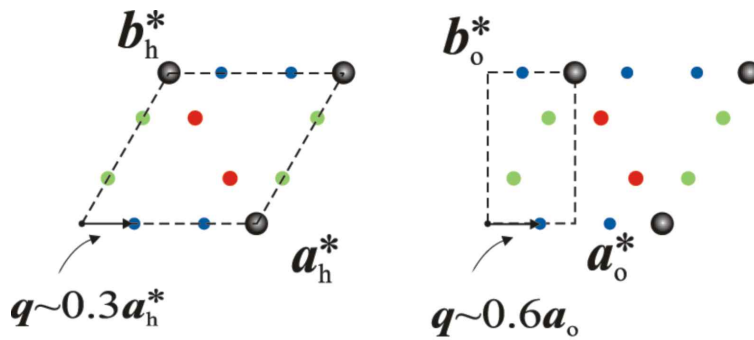


Figura 5.5: Desenho esquemático mostrando a relação entre as malhas hexagonal e ortorrômbica. Nota-se a mudança no valor do vetor de modulação.

A figura 5.6 mostra o resultado do ajuste de *le Bail* para o  $K_2MoO_4$  na fase modulada, usando o grupo de super-espaco  $Cm\bar{m}(\alpha 00)000$  em  $T = 683\text{K}$ . Os ajustes referentes às demais temperaturas se mostraram bastante semelhantes a este.

#### Varição dos parâmetros de modulação com a temperatura

O composto  $K_2WO_4$  foi estudado na fase modulada apenas durante a etapa de resfriamento (entre 663 K e 633 K), o  $K_2MoO_4$  foi estudado apenas no processo de aquecimento (entre 623K e 723 K) e o composto misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  foi estudado em ambos os processos (entre 643 K e 683 K no aquecimento e 703K e 653K no resfriamento).

O parâmetro de modulação do molibdato de potássio apresenta um comportamento monotônico aproximadamente linear e decrescente. Essa variação está mostrada na figura 5.7. A variação do parâmetro de modulação com a temperatura é relativamente grande, e com isso, comprova-se que essa fase do  $K_2MoO_4$  é realmente incomensurável. Quando se usa a descrição de malhas ortorrômbicas o vetor de modulação varia entre 0,6281(2) em  $T = 623\text{ K}$  e 0,5905(2) em  $T = 723\text{ K}$ , aproximadamente o dobro valor relatado pela literatura, e conforme o esperado ao se usar o modelo de domínios ortorrômbicos.

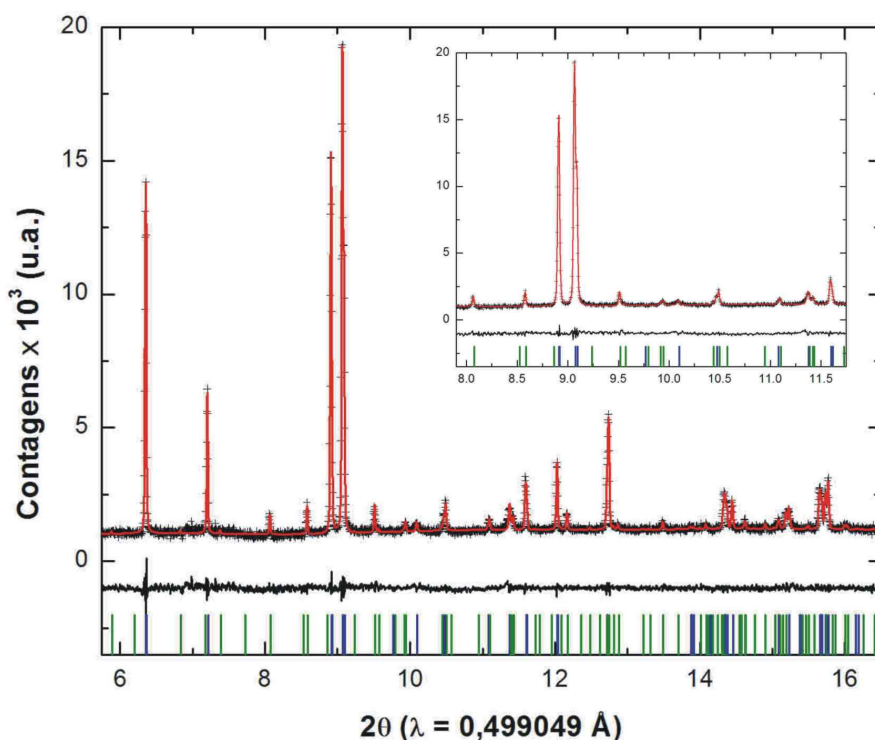


Figura 5.6: Ajuste de *le Bail* com o grupo de superespaço  $Ccmm(\alpha 00)000$  e com parâmetro de modulação  $q \sim 0,6$ . Barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg. As barras pretas são reflexões principais, e as verdes são as satélite.

O parâmetro de modulação do tungstato de potássio é constante com a temperatura, e de acordo com o modelo de domínios ortorrômicos, vale  $0,5a$ , dentro da incerteza dos cálculos. Esse valor é exatamente o dobro do encontrado na literatura para esse composto e corrobora o modelo usado para descrever a fase modulada. Na figura 5.7 estão mostrados os resultados da variação do parâmetro de modulação  $q$  do tungstato de potássio e do molibdato de potássio.

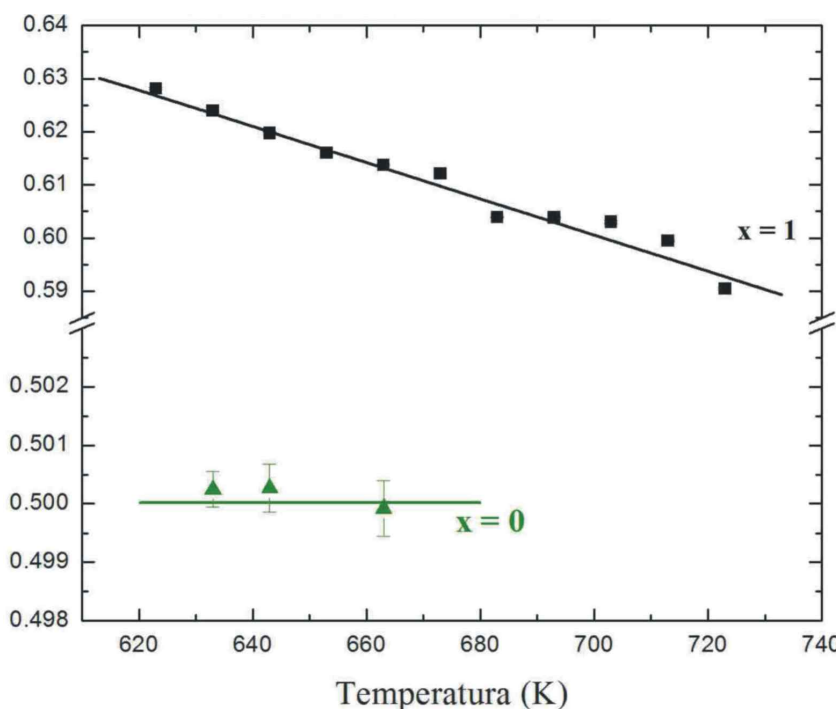


Figura 5.7: Variação dos parâmetros de modulação  $q$  dos compostos puros  $K_2MoO_4$  ( $x = 1$ ) e  $K_2WO_4$  ( $x = 0$ ) com a temperatura na fase modulada. Para o composto com  $x = 1$  a variação é grande, ao passo que ela é nula para o com  $x = 0$ . Note as diferentes escalas usadas para a representação.

Uma vez que o composto com  $x = 0,5$  foi estudado nos processos de aquecimento e resfriamento, serão apresentados os resultados da variação do parâmetro de modulação em ambos os processos. No processo de aquecimento o parâmetro de modulação do composto com  $x = 0,5$  não apresenta comportamento uniforme (ver figura 5.8-a) e o intervalo de variação é relativamente pequeno. Assim sendo, não é possível fazer qualquer afirmação sobre seu comportamento. Durante o resfriamento, porém, o vetor de modulação varia quase linearmente, entre 0,53782(9) em  $T = 703\text{K}$  e 0,5389(1) quando  $T = 653\text{K}$ . Dessa forma pode-se considerar que a fase modulada do  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  é incomensurável durante o resfriamento. A variação do parâmetro de modulação do composto com  $x = 0,5$  durante o resfriamento está mostrada na figura 5.8-b.

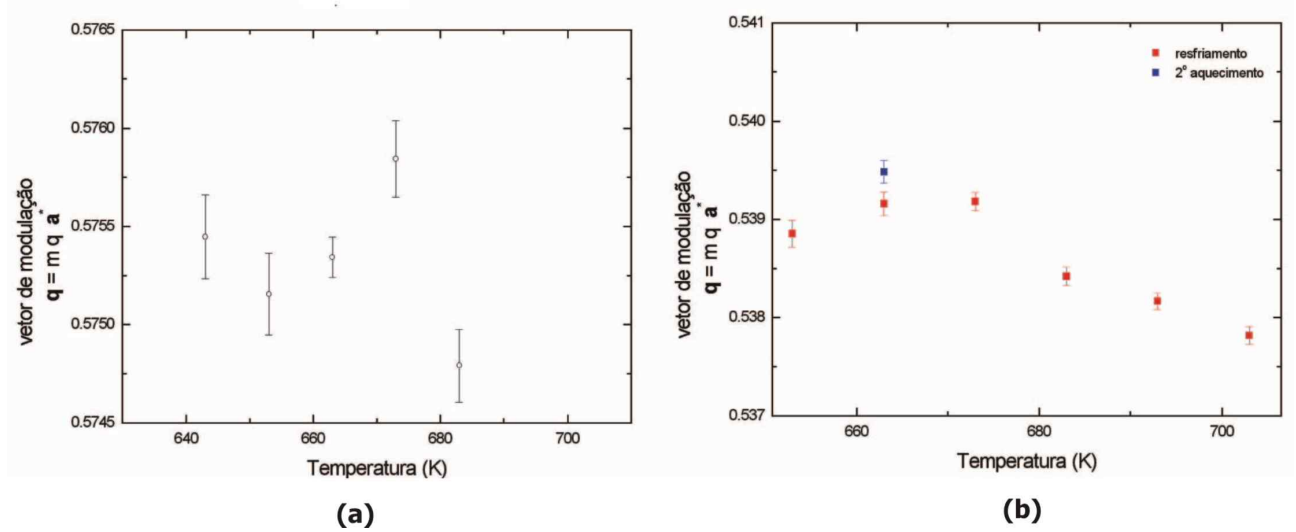


Figura 5.8: Variação do parâmetro de modulação do composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  com a temperatura. Em (a) é mostrada a variação no processo de aquecimento e em (b) durante o processo de resfriamento.

### 5.2.2 Variações dos parâmetros de rede com a temperatura

Conforme dito na seção anterior, as três diferentes composições ( $x = 0,5$  e  $x = 1$ ) do composto misto  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  foram estudadas em diversos processos de aquecimento e resfriamento. Considerando-se apenas os processos de aquecimento, a variação dos parâmetros de rede com a temperatura na fase intermediária modulada se mostrou monotônica para todas as três composições estudadas.

O molibdato de potássio ( $x = 1$ ) apresenta um comportamento linear crescente no que se refere à variação dos parâmetros de rede, conforme ilustrado nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11. Ao se fazer a transformação da rede ortorrômbica para hexagonal (eq. 5.1), esses valores ficam próximos dos esperados para a fase hexagonal, indicando que a fase ortorrômbica modulada tende continuamente a hexagonal de alta temperatura. No caso do tunstado de potássio apenas três medidas foram feitas no intervalo de existência dessa fase, sempre no processo de resfriamento. Apesar disso, esse composto apresenta uma variação aparentemente linear e crescente nos parâmetros de rede, conforme ilustrado nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11. Pode-se extrapolar esse comportamento crescente de **a** e **b** na fase

ortorrômbica, que tenderiam ao valor da fase hexagonal. Esse mesmo comportamento se repete com  $c$ , que novamente tende ao valor da fase hexagonal.

O composto misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  foi o único a ser estudado nos processos de aquecimento e resfriamento. No processo de aquecimento esse composto também apresenta um comportamento monotônico, linear e crescente dos parâmetros de rede (ver figuras 5.9, 5.10 e 5.11).

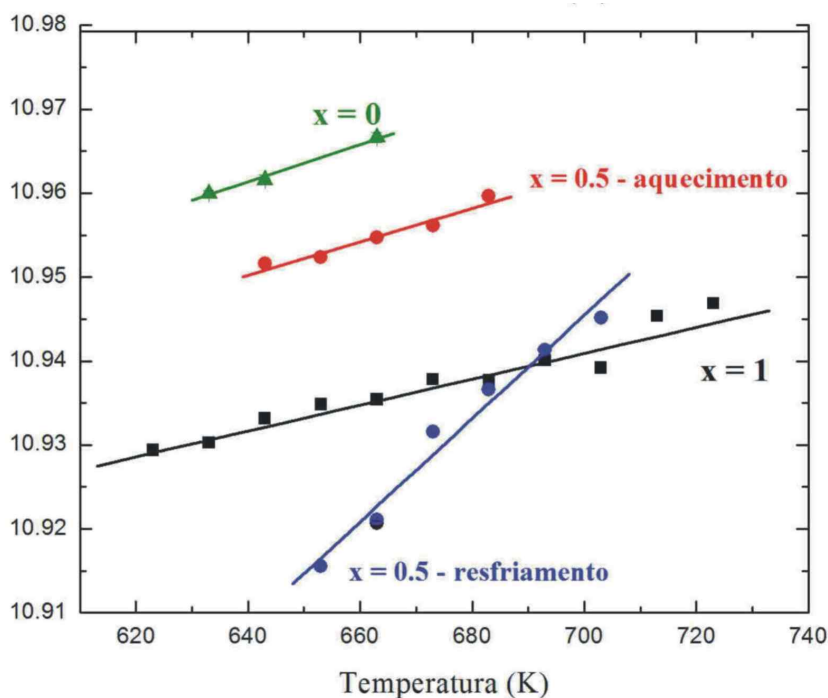


Figura 5.9: Variação em função da temperatura do parâmetro de rede  $a$  das três concentrações estudadas dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase modulada. Nota-se o mesmo tipo de comportamento e a diferença acentuada entre os valores das três concentrações.

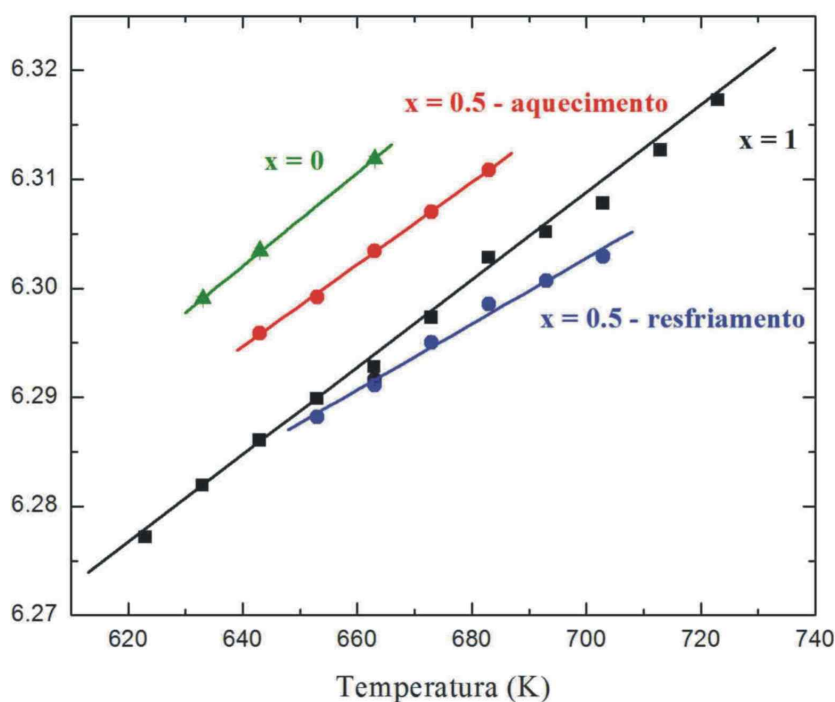


Figura 5.10: Variação em função da temperatura do parâmetro de rede  $b$  das três concentrações estudadas dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase modulada. Nota-se que o comportamento é semelhante para as três composições estudadas.

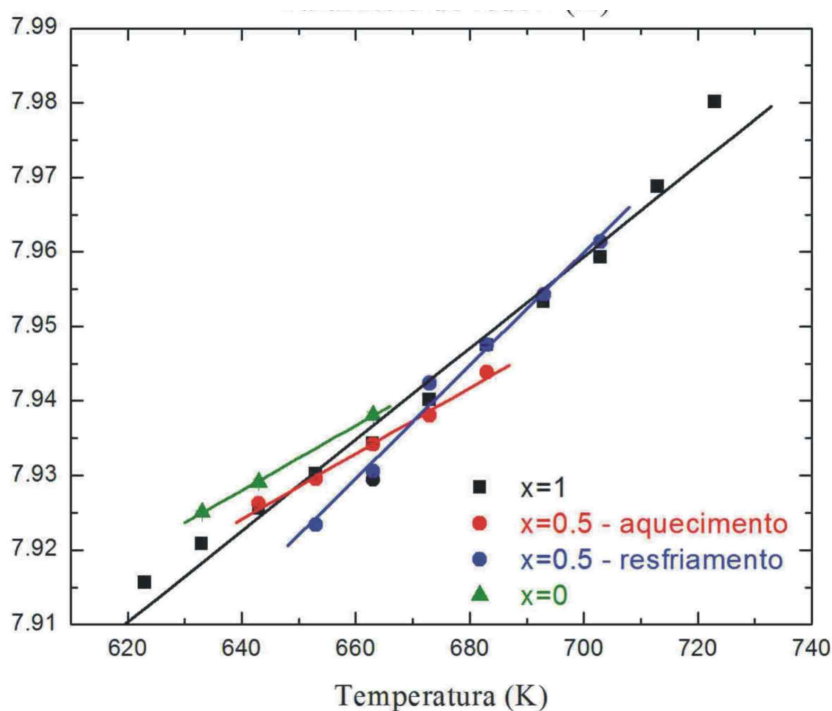


Figura 5.11: Variação em função da temperatura do parâmetro de rede  $c$  das três concentrações estudadas dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  na fase modulada. Observa-se um comportamento comum para as três concentrações. Nota-se ainda que a variação está concentrada em torno de um valor, o que é justificável uma vez que o eixo  $c$  é o eixo pseudo-hexagonal que se mantém constante durante as transições de fase.

Durante o processo de resfriamento o comportamento monotônico linear dos parâmetros de rede se repete, porém a variação é mais acentuada que no aquecimento, conforme mostrado nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11. No resfriamento, composto  $x = 0,5$  não retorna à fase monoclinica  $C2/m$  original. A fase ortorrômbica  $Pnma$  de temperatura ambiente é estabelecida - ver seção 4.8. Tendo isso em mente, a diferença entre a variação dos parâmetros de rede nos processos de aquecimento e resfriamento pode ser levada em consideração. No processo de resfriamento, os parâmetros de rede tendem àqueles da fase  $Pnma$ , em que  $\mathbf{a}_{Pnma} \simeq 2\mathbf{a}_{C2/m}$ .

É interessante notar o comportamento semelhante da variação dos parâmetros de rede dos três compostos estudados. Os parâmetros de rede apresentam um comportamento linear, tanto nos processos de aquecimento quanto nos de resfriamento. Outro fato interessante que deve ser destacado é a magnitude relativa dos parâmetros de rede dos três compostos. Os parâmetros de rede do tungstato de potássio ( $x = 0$ ) são, sistematicamente, maiores do que os das outras composições. O molibdato de potássio ( $x = 0$ ) apresenta parâmetros de rede sistematicamente menores que os demais. O composto misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  ( $x = 0,5$ ) tem valores de parâmetros de rede que estão entre os do composto com  $x = 0$  e ( $x = 1$ ). Esse comportamento dos valores relativos dos parâmetros de rede pode ser explicado com base no tamanho dos íons molibdênio e tungstênio que compõem cada um dos compostos. A diferença entre as composições está apenas no átomo central do tetraedro  $\{XO_4\}^{2-}$  ( $X = Mo$  ou  $X = W$ ). O íon de tungstênio é o maior dentre aqueles que podem formar esse tetraedro, portanto, comparativamente, o tungstato de potássio tem os maiores parâmetros de rede. No caso do molibdato de potássio, ocorre o contrário. O íon que forma o tetraedro, no caso o molibdênio, é o menor, e assim, o molibdato de potássio tem os menores parâmetros de rede. O do composto com  $x = 0,5$  é um caso intermediário. Os tetraedros são formados por íons de molibdênio ou tungstênio, cada um com 50 % de probabilidade. Dessa forma, os parâmetros de rede têm valores



intermediários entre os do  $K_2WO_4$  e os do  $K_2MoO_4$ .

Outro fato que deve ser levado em consideração no que diz respeito à variação relativa dos parâmetros de rede é o comportamento do eixo  $c$ . Esse é o eixo pseudo-hexagonal, aquele que não sofre mudança de direção durante todo o processo de transição de fase. Conforme pode ser visto na figura 5.11, o valor de  $c$  não difere muito entre as composições estudadas. Além disso, o comportamento (linear e crescente) é praticamente o mesmo para os três compostos, mesmo levando em conta os processos de aquecimento e resfriamento.

Um outro parâmetro interessante é o volume da célula unitária ortorrômbica na fase modulada. A figura 5.12 mostra a variação desse volume como função da temperatura para os três compostos estudados. É possível observar que o volume das três concentrações apresentam o mesmo tipo de comportamento, no caso linear e crescente.

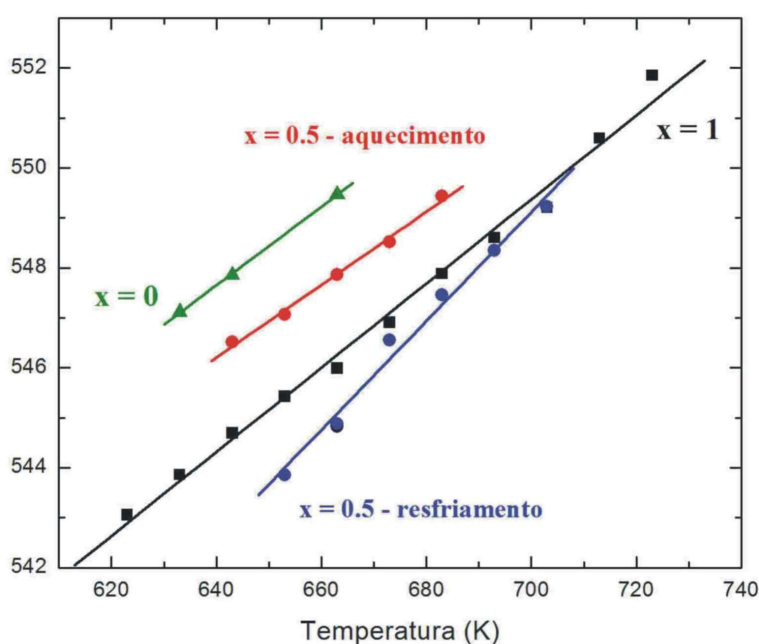


Figura 5.12: Variação dos parâmetros de rede e do parâmetro de modulação  $q$  do composto  $K_2MoO_4$  com a temperatura na fase modulada.

Os valores obtidos para os parâmetros de rede dos compostos puros ( $x=0$  e  $x=1$ ) através de ajustes de *le Bail* são mostrados na tabela 5.1 nas temperaturas mais baixa e mais alta dentro do intervalo de existência da fase modulada.

A tabela 5.2 mostra os valores dos parâmetros de rede do composto misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  na fase modulada, obtidos através de ajustes de *le Bail*. Os valores indicados se referem às temperaturas mais baixa e alta dentro do intervalo de existência da fase modulada, nos processos de aquecimento e resfriamento.

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros de rede (em Å) e do parâmetro de modulação  $q$  (unidades de  $a$ ) dos compostos puros.  $T_{min}$  e  $T_{max}$  são as temperaturas mais baixa e mais alta das medidas da fase modulada, respectivamente. Para o composto com  $x = 1$   $T_{min} = 623$  K e  $T_{max} = 723$  K, para o  $x = 0$   $T_{min} = 633$  K e  $T_{max} = 663$  K.

	$T_{min}$			
	$a$	$b$	$c$	$q$
$x = 1$	10,9294(3)	6,2772(2)	7,9156(2)	0,6281(2)
$x = 0$	10,9599(4)	6,2990(2)	7,9250(3)	0,5002(3)
	$T_{max}$			
	$a$	$b$	$c$	$q$
$x = 1$	10,9469(4)	6,3172(3)	7,9801(1)	0,5905(2)
$x = 0$	10,9667(6)	6,3119(3)	7,9381(4)	0,4999(5)

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros de rede (em Å) e do parâmetro de modulação  $q$  (unidades de  $a$ ) do composto misto  $x = 0,5$  nos processos de aquecimento e resfriamento.  $T_{min}$  e  $T_{max}$  são as temperaturas mais baixa e mais alta das medidas da fase modulada, respectivamente. No aquecimento  $T_{min} = 643$  K e  $T_{max} = 683$ , enquanto no resfriamento  $T_{min} = 653$  K e  $T_{max} = 703$ .

	$T_{min}$			
	$a$	$b$	$c$	$q$
Aq.	10,9516(3)	6,2959(1)	7,9262(2)	0,5754(2)
Resf.	10,9156(3)	6,2882(2)	7,9234(2)	0,53782(9)
	$T_{max}$			
	$a$	$b$	$c$	$q$
Aq.	10,9597(2)	6,3108(1)	7,9439(2)	0,5748(2)
Resf.	10,9452(3)	6,3029(2)	7,9613(2)	0,5389(1)

### 5.2.3 Variações da intensidade dos satélites com a temperatura

Para as três composições estudadas oito dos satélites mais relevantes foram analisados do ponto de vista da variação de suas intensidades com a temperatura.

Os satélites referentes ao composto  $K_2MoO_4$ , em especial  $(202\bar{1})$ ,  $(112\bar{1})$ ,  $(1121)$ ,  $(222\bar{1})$  e  $(2221)$ , apresentam um comportamento comum: sua intensidade decai com o aumento da temperatura. Esse comportamento é justificável, visto que, na fase hexagonal não há picos nas posições relativas a essas reflexões. A figura 5.13 mostra a variação relativa da intensidade com a temperatura das reflexões satélite  $202\bar{1}$ ,  $(112\bar{1})$ ,  $(1121)$  e  $(222\bar{1})$ . Nota-se que as intensidades de todas as reflexões satélite apresentam um mesmo comportamento: linear e decrescente à medida que a temperatura aumenta, e que a variação nas intensidades não é muito acentuada.

Para o composto  $K_2WO_4$  é difícil tirar conclusões sobre o comportamento da intensidade dos satélites pois, conforme dito no início dessa seção, foram feitas apenas três medidas no intervalo de existência da fase modulada. Ainda assim, pode-se inferir um comportamento uniforme para os satélites  $(202\bar{1})$ ,  $(112\bar{1})$ ,  $(1121)$ ,  $(222\bar{1})$ ,  $(204\bar{1})$  e  $(114\bar{1})$ . A variação da intensidade do satélite  $(112\bar{1})$  representa bem o comportamento dos satélites do tungstato de potássio na fase modulada e é mostrada na figura 5.14.



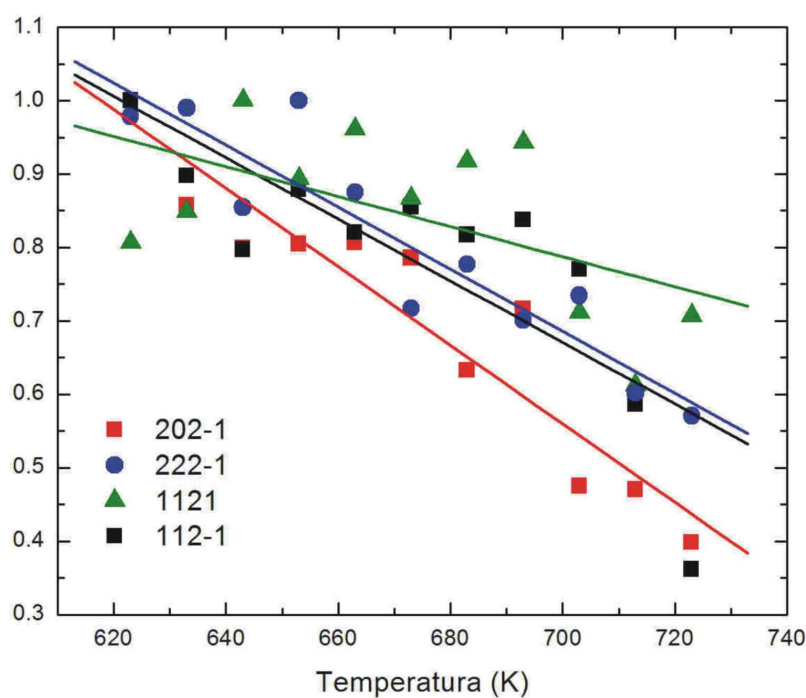


Figura 5.13: Variação da intensidade do satélite  $(112\bar{1})$  do composto  $K_2MoO_4$  com a temperatura.

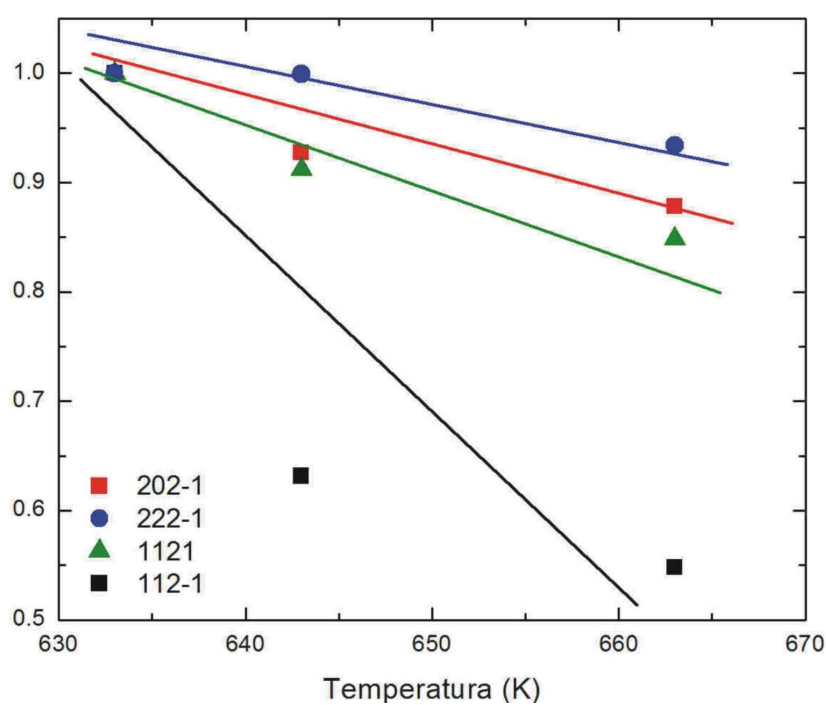


Figura 5.14: Variação da intensidade do satélite  $(112\bar{1})$  do composto  $K_2WO_4$  com a temperatura.

Apesar de ter sido estudado nos processos de aquecimento e resfriamento, os satélites referentes ao composto misto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  só foram acompanhados durante o aquecimento. Assim como ocorre nos compostos puros, os satélites mais relevantes do  $x = 0,5$  apresentam um mesmo tipo de variação com a temperatura - sua intensidade cai à medida que a temperatura aumenta. O comportamento típico desses satélites está ilustrado na figura 5.15, que mostra a variação da intensidade da reflexão  $(1121)$ , comum a todos os satélites desse composto.

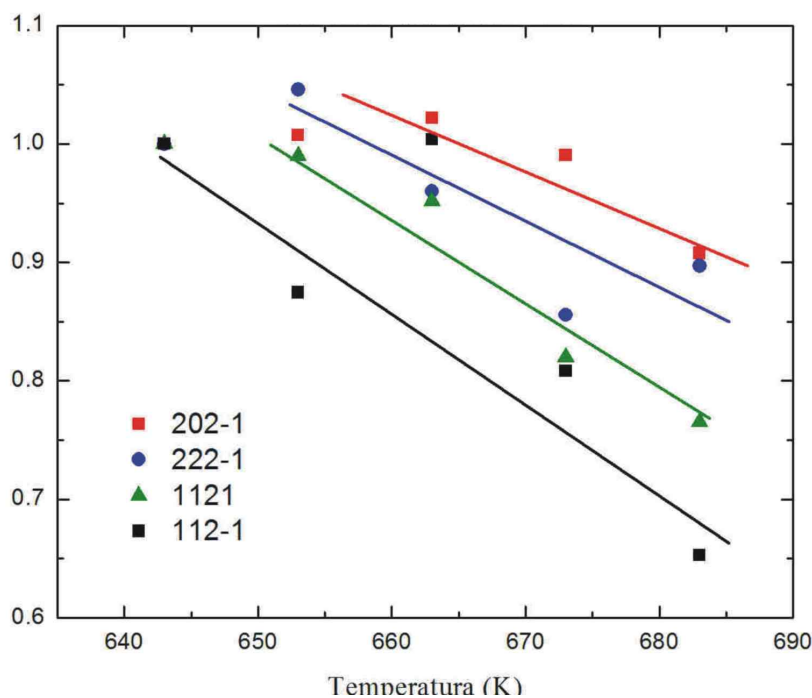


Figura 5.15: Variação da intensidade do satélite (1121) do composto  $K_2Mo_{0,5}W_{0,5}O_4$  com a temperatura.

### 5.3 A estrutura média

O processo de ajuste do difratograma pelo método de *le Bail* produz, através de uma integração, a intensidade relativa a cada um dos picos de Bragg medidos. Dessa forma, pode-se tentar resolver a estrutura cristalina do composto usando um (ou vários) dos diversos métodos disponíveis para tal.

No presente trabalho foi usada uma medida representativa do  $K_2MoO_4$  na fase modulada, em  $T = 683$  K, para se efetuar o processo de solução da estrutura. Foram descartadas todas as reflexões satélite de modo a se obter apenas a estrutura média na fase modulada e ainda se fazer uma comparação com a estrutura média proposta no trabalho de [van den Berg \*et al.\* \(1983\)](#).

Uma vez realizado o ajuste de *le Bail*, foi usado o programa EXPO [[Altomare \*et al.\* \(1999\)](#)], que usa métodos diretos, para resolver a estrutura média do molibdato de potássio. Esse programa encontrou inequivocamente dois átomos de potássio, um de molibdênio e dois de oxigênio, todos os cinco em posição especial; faltou um átomo de oxigênio que ocupa uma posição geral. Com os valores de saída do EXPO foi feito um mapa de diferença de Fourier o qual não permitiu identificar univocamente um pico que pudesse ser associado ao oxigênio que faltava. Provavelmente esta impossibilidade é devida à existência da modulação, que é desconsiderada na determinação da estrutura média. Outras abordagens deverão ser feitas de forma a se ter um resultado completo da estrutura modulada dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ .

As coordenadas encontradas com o programa EXPO, depois de feita uma transformação adequada de origem são mostradas na tabela 5.3.

A título de verificação da adequação do modelo parcial encontrado a partir dos resultados do EXPO, foi gerado o difratograma correspondente a essa estrutura incompleta. O resultado encontrado está mostrado na figura 5.16. Nota-se a que a diferença entre o

Tabela 5.3: Posições atômicas encontradas pelo programa EXPO depois de aplicada a centragem relativa à malha C.

átomo	x	y	z
$K_1$	0	0	0
$K_2$	0,656	0	1/4
$Mo$	0,328	0	1/4
$O_1$	0,172	0	1/4
$O_2$	0,320	0	0,053

difratograma calculado e o medido é relativamente grande, indicando que o modelo está incompleto ou inadequado.

Pretende-se ainda, dar seqüência ao estudo estrutural da fase modulada dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  usando outras abordagens. Por exemplo, pode-se utilizar métodos diretos no super-espço [Quan *et al.* (1987); Fan *et al.* (1993); Sha *et al.* (1994); Mo *et al.* (1996)]. O programa DIMS [Fu & Fan (1994)] permite resolver a estrutura de cristais modulados incomensuráveis e estruturas compostas usando métodos diretos no super-espço. Os métodos diretos no super-espço usam todas as reflexões presentes no conjunto de dados e, com isso, espera-se ter maior sucesso nas tentativas de resolução da estrutura devido ao maior número de informações usadas.

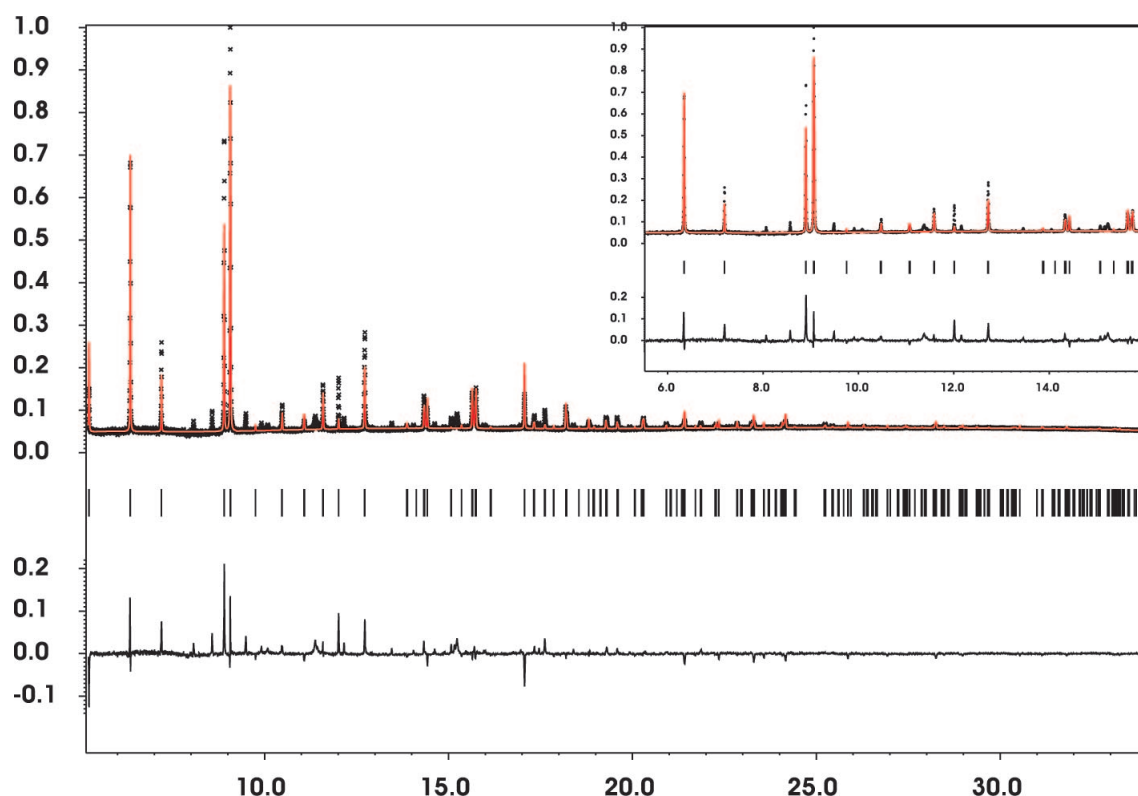


Figura 5.16: Difratograma calculado do  $K_2MoO_4$  usando o modelo parcial construído a partir dos dados de saída do EXPO em comparação com o medido no SNBL em  $T = 683$  K

# Capítulo 6

## Conclusão

“We must not forget that when radium was discovered no one knew that it would prove useful in hospitals. The work was one of pure science. And this is a proof that scientific work must not be considered from the point of view of the direct usefulness of it. It must be done for itself, for the beauty of science, and then there is always the chance that a scientific discovery may become like the radium, a benefit for humanity.”

Marie Curie

Esse trabalho de mestrado é, principalmente, uma aplicação direta da difração de raios X de policristais ao estudo da fase modulada dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ , com  $0 \leq x \leq 1$ . O trabalho envolveu um estudo sistemático do processo de difração por policristais, os problemas existentes na preparação das amostras e a análise dos dados, e as possíveis informações que atualmente podem ser extraídas. O método de Rietveld de refinamento estrutural de dados de difração de policristais foi extensivamente empregado usando-se diversos programas. Depois de testados alguns programas de refinamento Rietveld, foi escolhido aquele que se mostrou mais adequado, *i.e.*, o que possibilitava o refinamento de estruturas moduladas.

São discutidos alguns aspectos importantes relacionados às diversas fases apresentadas pelos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . De maneira geral, os resultados presentes na literatura para as fases monoclinica de baixa temperatura e hexagonal de alta temperatura são reproduzidos em detalhes. Verificou-se ainda, que não apenas o composto com  $x = 0.5$  apresenta uma fase ortorrômbica de baixa temperatura, ela também ocorre nos compostos puros  $K_2MoO_4$  e  $K_2WO_4$ . O aparecimento dessa fase está intimamente ligado às condições ambientais às quais esses compostos são submetidos, principalmente o fato de serem mantidas em alta temperatura ( $T > 700K$ ) por muito tempo. A dinâmica dessa transição de fase não é trivial, sendo também afetada pela presença de atmosfera inerte e/ou vácuo.

Sob o ponto de vista das energias envolvidas no processo de transição de fase alguns fatos curiosos chamam a atenção. Para todas as composições estudadas usando amostras policristalinas, a energia envolvida na transição em  $T_{II}$  vai gradualmente diminuindo à medida que mais e mais ciclos de aquecimento-resfriamento são feitos. No primeiro ciclo, a energia envolvida na transição é de aproximadamente 5 mW para todas as composições. No segundo ciclo, essa mesma energia diminui para algo em torno de 1 mW, exceto para

os compostos com  $x = 0$ ,  $x = 0.2$  e  $x = 0.5$  que não apresentam picos relacionados a transição em  $T_{II}$  no segundo ciclo de aquecimento-resfriamento.

O ponto central desse trabalho foi o estudo cristalográfico da fase modulada intermediária dos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$  e uma nova interpretação, mais consistente, foi proposta para essa fase. Essa interpretação se baseia num modelo de três domínios ortorrômnicos girados de  $120^\circ$  entre si. Esse modelo reproduz um visual hexagonal previamente observado em experimentos de precessão e é justificável pois muitos dos compostos da família  $AABX_4$  possuem fases com simetria pseudo-hexagonal.

A controvérsia no que diz respeito à simetria da fase modulada foi resolvida, mas ainda restam alguns pontos a serem esclarecidos, principalmente no que diz respeito à dinâmica das transições de fase. O modelo de três domínios geminados se mostrou adequado para descrever a fase modulada do  $K_2MoO_4$  e, portanto, dos compostos mistos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ . Esse modelo leva a uma interpretação mais consistente na abordagem de superespaço para estruturas moduladas e permite propor um grupo de super-espaço,  $Ccmm(\alpha 00)000$ , para a simetria desta fase.

Tentou-se resolver a estrutura média do  $K_2MoO_4$  na fase modulada usando métodos diretos, porém o modelo encontrado estava incompleto, faltando um átomo de oxigênio. Os mapas de diferença feitos a partir dessa estrutura incompleta não permitiram a identificação de nenhum pico que pudesse ser associado a um oxigênio. O difratograma calculado com base nas informações dessa estrutura incompleta não foi capaz de reproduzir corretamente as intensidades correspondentes ao difratograma medido. Isso se deve ao modelo estar incompleto, ou pode indicar que esse modelo não é o mais adequado para descrever a estrutura modulada dos compostos  $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ .

Novas abordagens para a solução da estrutura modulada do molibdato de potássio devem ser feitas num futuro próximo usando, dessa vez, métodos diretos no super-espaço. Espera-se maior sucesso nessa abordagem devido ao fato de se usar todas as reflexões - principais e satélite - na tentativa de se resolver a estrutura.

# Apêndice A

## O Método Bond-Valence

Em muitos materiais inorgânicos existe uma correlação considerável entre o comprimento de uma ligação entre átomos e sua respectiva valência, fato no qual o método Bond-Valence se baseia para prever - dentro de uma margem de erro aceitável, o comprimento de uma ligação a partir de sua valência.

O método Bond-Valence (daqui em diante abreviado como *BVM*) tem sido amplamente usado como uma aproximação empírica - ou mesmo semi-empírica, para a previsão e interpretação de arranjos atômicos em cristais [Urusov (1995); Urusov & Orlov (1999)]. O *BVM* também permite obter o estado de valência dos átomos a partir do comprimento das ligações determinado experimentalmente.

Linus Pauling contribuiu de maneira significativa para o nascimento desse método de análise e previsão de valências e ligações. Em 1929, introduziu o conceito de força de ligação eletrostática, definida como

$$s_{ij} = \frac{z_i}{\nu_{ij}} \quad (\text{A.1})$$

em que  $z_i$  é a carga - ou valência - e  $\nu_{ij}$  é o número de coordenação do átomo  $i$  em relação ao átomo  $j$ .

Mais tarde, Pauling propôs que as estruturas estáveis têm um balanço local de cargas. Essa proposição ficou conhecida como regra da soma da valência ou 2ª regra de Pauling. Formalmente essa regra pode ser escrita da seguinte forma

$$\sum_{ij} = z_j \quad (\text{A.2})$$

com  $z_i$  sendo a valência do átomo  $j$  se conectando a  $i$ - $j$  ligações com todos os vizinhos sendo átomos  $i$ .<sup>1</sup>

Em 1947, a partir de observações dos comprimentos das ligações simples, duplas e triplas do Carbono, Pauling propôs uma relação empírica entre o comprimento de uma ligação  $\mathbf{R}$  e sua ordem  $\mathbf{n}$ , a saber

$$R_{ij} = R_i - \ln(n_{ij}) \quad (\text{A.3})$$

---

<sup>1</sup> Em muitos textos relacionados ao *BVM* é comum usar os termos bond strength, bond order, valence strength, bond valence, valence strength of a bond. Em geral são todos sinônimos, mas bond valence parece ser o mais adequado e é o termo mais aceito pelos autores modernos.

sendo  $b = 0.31\text{\AA}$  e  $R_1$  é o comprimento de uma ligação simples, *i.e.*  $n_{ij} = 1$ .

Em geral, usa-se a seguinte expressão para relacionar a distância de uma ligação e a força de ligação eletrostática (veja A.1)

$$R_{ij} = R_i - \ln(s_{ij}) \quad (\text{A.4})$$

ou analogamente

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_1 - R_{ij}}{b}\right) \quad (\text{A.5})$$

Uma expressão equivalente, e também bastante difundida para a relação entre  $s_{ij}$  e  $R_{ij}$  é [Urusov (1995)]

$$R_{ij} = \left(\frac{R_{ij}}{R_1}\right)^{-N} \quad (\text{A.6})$$

com  $R_1$  e  $N$  sendo os parâmetros ajustáveis.

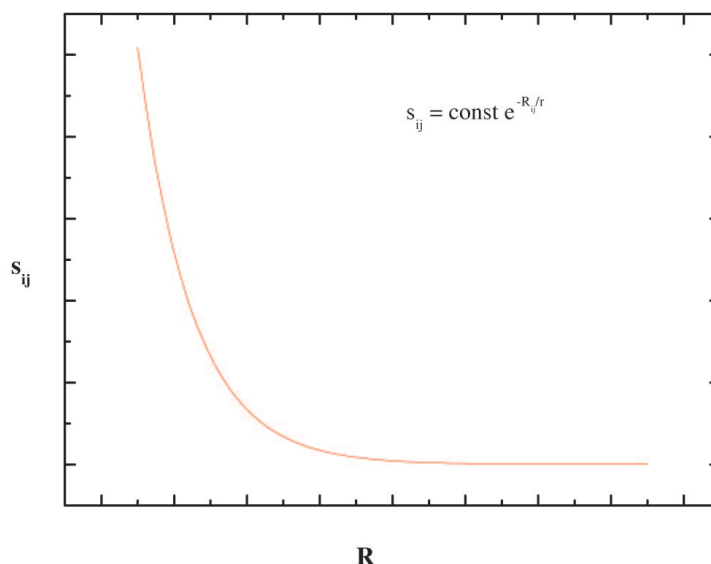


Figura A.1: Correlação entre  $R$  e  $s$

## A.1 O caráter da ligação e a independência das equações do *BVM*

Como o *BVM* considera ligações atômicas nos cálculos, é razoável procurar justificativa de suas relações semi-empíricas nos potenciais de interação intermoleculares [Urusov (1995)]. Esses potenciais intermoleculares são modelados usando mecânica molecular, *i.e.* ignora-se os movimentos eletrônicos e calcula-se a energia do sistema como função apenas das posições nucleares. O funcionamento da mecânica molecular é baseado em algumas considerações, dentre as quais destacam-se a validade da aproximação de Born-Oppenheimer

- sem a qual seria virtualmente impossível escrever a energia em função das posições nucleares, a modelagem relativamente simples das interações entre os membros do sistema, e que a parametrização de parâmetros de moléculas pequenas pode ser usado para estudar moléculas muito maiores.

Uma forma funcional de um potencial intermolecular que pode ser usado para modelar moléculas simples ou coleções de átomos ou moléculas é dado pela seguinte equação

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{\text{ligacoes}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{angulos}} \frac{k_j}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torcoes}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\omega - \gamma)] \quad (\text{A.7})$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

onde  $V(\mathbf{r}^N)$  é a energia potencial como função das posições  $\mathbf{r}$  das  $N$  partículas. O primeiro termo denota uma interação harmônica entre todos os pares (ligados) de átomos, o segundo modela um grau de liberdade angular na(s) molécula(s) também usando um potencial harmônico. O terceiro termo é um potencial de torção que modela a variação da energia com a rotação de ligações e o quarto é a contribuição dos pares não-ligados. Em geral, esse último termo é modelado usando um potencial Coulombiano para as interações eletrostáticas e um potencial de Lennard-Jones para as interações de van der Waals.

Na teoria *BVM* os termos relevantes do potencial são aqueles relacionados às ligações entre átomos ou moléculas. Em outras palavras, os termos ligados a rotação e torção podem ser desprezados, e assim, resta a modelagem dos termos relativos a ligação e interação atômica.

### A.1.1 Potencial de Born-Landé

O potencial de Born-Landé descreve uma aproximação puramente iônica para a interação interatômica. Esse potencial possui uma dependência do tipo lei de potência inversa, e é dado por [Urusov (1995); Urusov & Orlov (1999)]

$$U(R_{ij}) = -A \frac{z_i z_j}{R_{ij}} + \frac{\nu_{ij} \beta}{R_{ij}^n} \quad (\text{A.8})$$

sendo  $A$  a constante de Madelung,  $B$  e  $n$  parâmetros do termo de repulsão; com  $B$  proporcional ao número de coordenação  $\nu_{ij}$  tal que  $B$  é constante para uma dada ligação de um cristal para outro.

Usando a condição de equilíbrio dos átomos nesse potencial  $(dU/dR_{ij})_{R_0}$  obtém-se a seguinte relação para a valência da ligação i-j

$$s_{ij} = \frac{\beta n}{A z_j} R_{ij}^{1-n} \quad (\text{A.9})$$

Para um dado valor de  $z_j$  e um certo tipo de estrutura - de modo que  $A$  é constante, a relação (A.9) se reduz a

$$s_{ij} = C R_{ij}^{1-n} \quad (\text{A.10})$$



em que  $C$  é uma constante.

Usando esses mesmos argumentos, e sabendo que a relação (A.9) também é válida para uma ligação simples, *i.e.*  $s_{ij} = 1$  e  $R_{ij} = R_1$ , é possível obter o valor da constante  $C$ , a saber,  $C = 1/R_1^{1-n}$ .

Dessa forma, a relação para a valência da ligação  $i$ - $j$  pode ser escrita como

$$s_{ij} = \left( \frac{R_{ij}}{R_1} \right)^{-(n-1)} \quad (\text{A.11})$$

Note que a relação para a valência de ligação (A.11) é idêntica à (A.6) obtida empiricamente, contanto que  $N = n - 1$ .

### A.1.2 Potencial de Born-Mayer

O potencial de interação de Born-Mayer é uma parametrização da energia de rede de um cristal iônico [Urusov (1995); Urusov & Orlov (1999)], e também pode ser usado na derivação das relações do *BVM*. Esse potencial tem a seguinte forma

$$U(R_{ij}) = -A \frac{z_i z_j}{R_{ij}} + \nu_{ij} \gamma \exp(-R_{ij}/\rho) \quad (\text{A.12})$$

onde o termo de repulsão  $\gamma$  é proporcional ao primeiro número de coordenação,  $1/\rho$  é o parâmetro de dureza (hardness).

Através da condição de equilíbrio, seguindo um procedimento semelhante ao usado em A.1.1, pode-se obter a seguinte relação para a valência de ligação

$$s_{ij} = C \frac{R_{ij}^2}{\rho} \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho}\right) \quad (\text{A.13})$$

com  $C = \gamma/Az_j$ .

Comparando a relação (A.13) com a equação empírica (A.5) obtida por Pauling é possível chegar numa relação que fornece seu suporte, *i.e.*

$$s_{ij} = \left( \frac{R_{ij}}{R_1} \right)^2 \exp - \frac{R_{ij} - R_1}{\rho} \quad (\text{A.14})$$

Novamente o potencial de interação reproduz os resultados para a relação da valência de ligação obtida empiricamente (eq. A.5).

### A.1.3 Potencial de Morse modificado

Vários tipos de ligações químicas podem ser modeladas pela função potencial de Morse [Bürgi & Dunitz (1987)], especialmente aquelas presentes em moléculas ou mesmo cristais covalentes. O potencial de Morse tem a seguinte forma Leach (2001); van der Spoel *et al.* (2004)

$$V(R_{ij}) = D_0 \left[ 1 - \exp[-\sigma(R_{ij} - R_0)] \right]^2 \quad (\text{A.15})$$

$D_0$  é a profundidade do mínimo de energia potencial, *i.e.* a energia de dissociação,  $\sigma$  é o parâmetro de dureza,  $\sigma = \omega \sqrt{\mu/2D_e}$ ,  $\mu$  é a massa reduzida e  $\omega$  é a frequência de vibração

da ligação. Naturalmente, a frequência de vibração está ligada à constante elástica da ligação  $k$  através de  $\omega = \sqrt{kmu}$ .

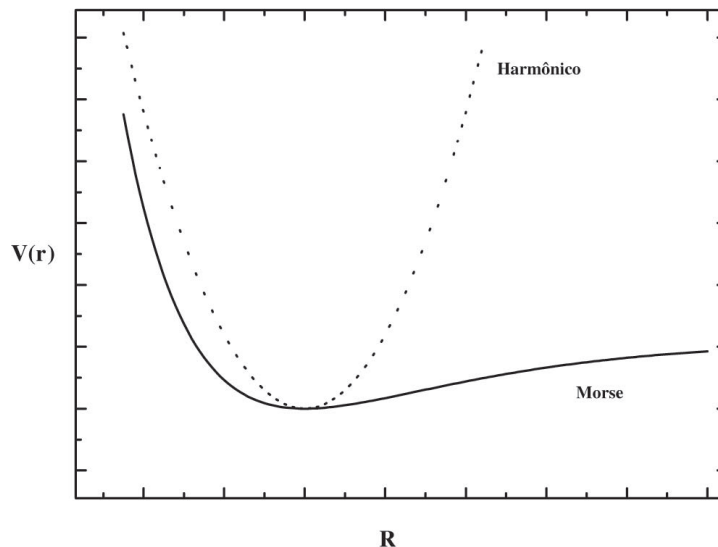


Figura A.2: Comparação entre o potencial de Morse e o potencial harmônico

Se as moléculas em questão não se desviam muito de suas posições de equilíbrio o fator na exponencial é pequeno, e então pode-se usar a seguinte aproximação

$$\exp -x \approx 1 - x \quad (\text{A.16})$$

e assim, a equação A.15 se reduz a

$$V(R_{ij}) = \frac{1}{2}k(R_{ij} - R_0)^2 \quad (\text{A.17})$$

que é o potencial harmônico simples. Para uma comparação entre o potencial de Morse e o potencial harmônico veja a figura A.2. Note que as duas curvas coincidem perto do mínimo indicando que o potencial harmônico é uma boa aproximação para o potencial de Morse na região de equilíbrio.

Bürgi & Dunitz (1987) descreveram a interação atômica através da função potencial de Morse modificada. Ela é obtida simplesmente multiplicando o termo atrativo pela ordem da ligação  $n$ , ou de modo mais abrangente, por alguma potência da ordem de ligação. Dessa forma obtém-se a equação de Morse modificada

$$V(R_{ij}) = D_0 e^{-2\sigma\Delta R} - 2n_{ij}^{2p} e^{-\sigma\Delta R} \quad (\text{A.18})$$

Usando o mesmo procedimento da condição de equilíbrio do potencial usado em A.1.1 e A.1.2 chega-se a uma relação análoga à proposta por Pauling (eq. A.5)

$$n_{ij} = \exp [-2p/\sigma(R_{ij} - R_1)] \quad (\text{A.19})$$

De fato, essas duas relações são iguais se  $b = \rho = 2p/\sigma$  e  $n_{ij} = s_{ij}$ .

Chega-se então a uma derivação das principais relações do *BVM* para dois casos limites de ligação química - iônica e covalente. Além disso, [Urusov \(1995\)](#) mostrou que uma função potencial mais complicada é capaz de descrever ligações de caráter intermediário iônico - covalente, e que essa função também leva ao mesmo resultado empírico de Pauling (eq. [A.5.](#))

Como foi mostrado, vários tipos de potenciais de interação são capazes de reproduzir as principais relações do *BVM*. Isso leva a uma importante conclusão, que o *BVM* pode ser aplicado a qualquer tipo de ligação química, independente de seu caráter.

# Bibliografia

- Altomare, A., Burla, M.C., Carrozzini, B., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G., & Rizzi, R. 1999. *EXPO, program for solving crystal structures from powder diffraction data*.
- Arnold, H., Kurtz, W., Richter-Zinnius, & Bethke, J. 1981. The Phase Transition of  $K_2SO_4$  at about 850 K. *Acta Cryst.*, **B(37)**, 1643–1651.
- Bérar, J. F., & Baldinozzi, G. 1993. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, **26**, 128–129.
- Bürgi, H. B., & Dunitz, J. D. 1987. Fractional Bonds: Relations among Their Lengths, Strengths, and Stretching Force Constants. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2924–2926.
- Bzowski, B., Kusz, J., & Warczewski, J. 1997. The Phase Diagram of the  $K_2MoO_4 - K_2WO_4$  System. In: Morawiec, Henryk, & Stróż, Danuta (eds), *Applied Crystallography*. World Scientific.
- Bzowski, B., Duda, H., Kusz, J., Warczewski, J., Behruzi, M., & Hahn, Th. 2003. Concentration dependence of the modulation parameter with the lock-in phase transition in the system  $K_2Mo_xW(1-x)O_4$ . *J. Appl. Cryst.*, **36**, 48–52.
- Cummins, H. Z. 1990. Incommensurability in Family. *Phys. Rep.*, **185**, 211–409.
- Danielson, E., Devenney, M., Giaquinta, D. M., Golden, J. H., Haushalter, R. C., McFarland, E. W., Poojary, D. M., Reaves, C. M., Weinberg, W. H., & Wu, X. D. 1998. X-ray powder structure of  $Sr_2CeO_4$ : a new luminescent material discovered by combinatorial chemistry. *J. Mol. Structure*, **470**, 229–235.
- de Wolff, P. M. 1974. The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures. *Acta Cryst.*, **A(30)**, 777–785.
- Dollase, W. S. 1986. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffraction: Application of the March Model. *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267–272.
- Fan, H. F., van Smaalen, S., Lam, E. J. W., & Beurskens, P. T. 1993. Direct methods for incommensurate intergrowth compounds I. Determination of the modulation. *Acta Cryst.*, **A(49)**, 704–709.
- Favre-Nicolin, V., & Cerny, R. 2002. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, **35**, 734–743.

- Finger, L. W., Cox, D. E., & Jephcoat, A. P. 1994. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. *J. Appl. Cryst.*, **27**, 892–900.
- Fu, Z. Q., & Fan, H. F. 1994. DIMS - A direct method program for incommensurate modulated structures. *J. Appl. Cryst.*, **27**, 124–127.
- Gatehouse, B. M., & Leverett, P. J. 1969. Crystal Structure of Potassium Molybdate  $K_2MoO_4$ . *Chem. Soc.*, **A(5)**, 849–854.
- Guarnieri, A. A. 2005 (dezembro). *Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos  $K_2Mo_xW(1-x)O_4$* . Tese de Doutorado, UFMG.
- Guarnieri, A. A., Moreira, A. M., Pinheiro, C. B., & Speziali, N. L. 2003. Structural and calorimetric studies of mixed  $K_2Mo_xW(1-x)O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds. *Physica*, **B**, 303–309.
- Howard, C. J. 1982. The Approximation of Asymmetric Neutron Powder Diffraction Peaks by Sums of Gaussians. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 615–620.
- Inagaki, M., Nishikawa, Y., & Sakai, M. 1992. Synthesis and Phase Transitions of  $K_2MoO_4$ . *J. Mater. Chem.*, **2(3)**, 323–325.
- Janner, A., & Janssen, T. 1977. Symmetry of periodically distorted crystals. *Physical Review B*, **15(2)**, 643–658.
- Janssen, T., & Janner, A. 1987. Incommensurability in crystals. *Advances in Physics*, **36(5)**, 519–624.
- Jório, A., Saint-Grégoire, P., & Pimenta, M. A. 2000. High-temperature phase transitions in incommensurate  $Rb_2WO_4$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 9307–9315.
- Kools, F. X. N. M., Koster, A. S., & Rieck, G. D. 1970. The Structures of Potassium, Rubidium and Caesium Molybdate and Tungstate. *Acta Cryst.*, **B(26)**, 1974–1977.
- Koster, A. S., Kools, F. X. N. M., & Rieck, G. D. 1969. The Crystal Structure of Potassium Tungstate  $K_2WO_4$ . *Acta Cryst.*, **B(25)**, 1704–1708.
- Le Bail, A., Duroy, H., & Fourquet, J. L. 1988. Ab-initio structure determination of  $LiSbWO_6$  by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 447–452.
- Leach, Andrew R. 2001. *Molecular Modelling: principles and applications*. Prentice Hall.
- Miyake, M., Morikawa, H., & Iwai, S. 1980. Structure Reinvestigation of the High-Temperature Form of  $K_2SO_4$ . *Acta Cryst.*, **B(36)**, 532–536.
- Mo, Y. D., Fu, Z. O., Fan, H. F., van Smaalen, S., Lam, E. J. W., & Beurskens, P. T. 1996. Direct methods for incommensurate intergrowth compounds II. Solving the average structure in multidimensional space. *Acta Cryst.*, **A(52)**, 640–644.
- Oszlányi, Gábor, & Sütő, András. 2004. *Ab initio* structure solution by charge flipping. *Acta Cryst.*, **A(60)**, 134–141.

- Oszlányi, Gábor, & Sütő, András. 2005. *Ab initio* structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections. *Acta Cryst.*, **A(61)**, 147–152.
- Palatinus, Lukáš. 2003. *Maximum Entropy Method in Superspace Crystallography*. PhD Thesis, Universität Bayreuth.
- Pawley, G. S. 1981. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357–361.
- Pecharsky, V. K., Akselrud, L. G., & Zavalij, P.Y. 1987. Method of taking account of influence of preferred orientation (texture) in a powdered specimen by investigation of the atomic structure of the substance. *Kristallografia - Engl. transl.: Sov. Phys. Crystallogr.* **32**, 514 (1987), **32**.
- Pecharsky, Vitalij K., & Zavalij, Peter Y. 2005. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.
- Petríček, V., Dušek, M., & Palatinus, L. 2000. *Jana2000. The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- Pitschke, W., Mattern, N., & Hermann, H. 1993. Incorporation of Microabsorption Corrections into Rietveld Analysis. *Powder Diffraction*, **8**, 223.
- Pitschke, W., Collazo, J. A. L., Hermann, H., & Hildenbrand, V. D. 1996. Absorption Corrections of Powder Diffraction Intensities Recorded in Transmission Geometry. *J. Appl. Cryst.*, **29**, 561–567.
- Quan, Hao, Yi-Wei, Liu, & Hai-Fu, Fan. 1987. Direct Methods in Superspace I. Preliminary Theory and Test on the Determination of Incommensurate Modulated Structures. *Acta Cryst.*, **A(43)**, 820–824.
- Ribeiro, Miguel Tostes. 2001 (abril). *Automação no sistema de movimento e coleta de dados de difração de raios X em um equipamento Rigaku-Geigerflex*. Dissertação de Mestrado, UFMG.
- Rietveld, H. M. 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, **22**, 151–152.
- Rietveld, H. M. 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, **65**, 65–71.
- Sha, B. D., Fan, H. F., van Smaalen, S., Lam, E. J. W., & Beurskens, P. T. 1994. Direct methods for incommensurate intergrowth compounds II. Determination of the modulation using only main reflections. *Acta Cryst.*, **A(50)**, 511–515.
- Sheldrick, G. M. 1997. *SHELX97 - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97 – 2)*. eletrônico.
- Speziali, N. L. 1989 (fevereiro). *Phase Transitions in Cs<sub>2</sub>CdBr<sub>4</sub> and N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: A Crystallographic Study of Normal and Modulated Phases*. Thèse, Université de Lausanne.

- Suortti, P. 1972. Effects of Porosity and Surface Roughness on the X-ray Intensity Reflected from a Powder Specimen. *J. Appl. Cryst.*, **5**, 325–331.
- Urusov, V. S. 1995. Semi-Empirical Groundwork of the Bond-Valence Model. *Acta Cryst.*, **B(51)**, 641–649.
- Urusov, V. S., & Orlov, I. P. 1999. State-of-the-Art and Perspectives of the Bond-Valence Model in Inorganic Crystal Chemistry. *Crystallography Reports*, **44(4)**, 686–709.
- van den Akker, A. W. M., Koster, A. S., & Rieck, G. D. 1970. Structure Types of Potassium and Rubidium Molybdate and Tungstate at Elevated Temperatures. *J. Appl. Cryst.*, **3**, 389–392.
- van den Berg, A. J., Tuinstra, F., & Warczewski, J. 1973. Modulated Structures of Some Alkali Molybdates and Tungstates. *Acta Cryst.*, **B(29)**, 586–598.
- van den Berg, A. J., Overeijnder, H., & Tuinstra, F. 1983. The Average Structure of  $K_2MoO_4$  in the Incommensurate Phase at 633 K. *Acta Cryst.*, **C(39)**, 678–680.
- van der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., van Buuren, A. R., Apol, E., Meulenhoff, P. J., Tieleman, D. P., Sijbers, A. L. T. M., Feenstra, K. A., van Drunen, R., & Berendsen, H. J. C. 2004. *Gromacs User Manual version 3.2*.
- Ventura, D. R. 2003 (novembro). *Estudos por difração de raios X da fase incomensurável de alta temperatura do  $LiKSO_4$* . Tese de Doutorado, UFMG.
- Ventura, D. R., Speziali, N. L., & Pimenta, M. A. 1996. X-ray study of the ferroelastic incommensurate phase of  $LiKSO_4$  under uniaxial pressure. *Physical Review B*, **54(17)**, 11869–11872.
- Ventura, D. R., Speziali, N. L., & Pimenta, M. A. 2002. Experimental evidence for the high-temperature incommensurate structure in  $LiKSO_4$ . *Physical Review B*, **66**.
- Warczewski, J. 1979. Hysteresis of Phase Transitions and Modulated Structures in  $K_2MoO_4$  and  $K_2WO_4$ . *Phase Transitions*, **1**, 131–142.
- Yamamoto, Akiji. 1982. Structure Factor of Modulated Crystal Structures. *Acta Cryst.*, **A(38)**, 87–92.