



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MODELAGEM DE SISTEMAS COMPLEXOS

ESTUDO DOS PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO E DIFUSÃO DE ÁGUA EM
NANOSILICATOS SINTÉTICOS POR ESPALHAMENTO E ABSORÇÃO DE
RAIOS X DE SÍNCROTRON

Luciano Ribeiro

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como requisito par-
cial para obtenção do título de Doutor em
Química.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim*
CO-ORIENTADOR: *Prof. Dr. Geraldo José da Silva*

BRASÍLIA – DF

MAIO – 2009

Luciano Ribeiro

ESTUDO DOS PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO E DIFUSÃO DE ÁGUA EM
NANOSILICATOS SINTÉTICOS POR ESPALHAMENTO E ABSORÇÃO DE
RAIOS X DE SÍNCROTRON

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como requisito par-
cial para obtenção do título de Doutor em
Química.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim*
CO-ORIENTADOR: *Prof. Dr. Geraldo José da Silva*

BRASÍLIA – DF

MAIO – 2009

Folha de Aprovação

*À minha amada esposa **Luciene**
e aos meus queridos filhos **Laura** e **Lucas**.*

*E especialmente, à minha mãe **Lindalva**.*

*Não sei... Se a vida é curta
Ou longa demais pra nós,
Mas sei que nada do que vivemos
Tem sentido, se não tocamos o coração das pessoas.*

Muitas vezes basta ser:

*Colo que acolhe,
Braço que envolve,
Palavra que conforta,
Silêncio que respeita,
Alegria que contagia,
Lágrima que corre,
Olhar que acaricia,
Desejo que sacia,
Amor que promove.*

E isso não é coisa de outro mundo,

É o que dá sentido à vida.

É o que faz com que ela

Não seja nem curta,

Nem longa demais,

Mas que seja intensa,

Verdadeira, pura... Enquanto durar.

Cora Coralina (1889 – 1985)

Agradecimentos

A um monte de gente:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim, por ser um orientador disposto, paciente e generoso. Pela compreensão silenciosa dos momentos difíceis pelos quais passei, permitindo que meu tempo interno fluísse, respeitosamente. Pela alegria de trabalharmos juntos. Valeu Klebim!

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Geraldo José da Silva, por me guiar nesse mar de espectroscopias e difrações, se não, eu teria acabado na praia. A realização desse trabalho se deve em maior parte a imensa experiência dele e paciência comigo. Valeu Geraldo!

Aos professores do IQ-UnB: Fernando Magalhães Courinho Vieira, especialmente Elaine Rose Maia (pelos cursos que fiz com ela, sempre excelente e atuais) e o Marçal de Oliveira Neto. No IF-UnB o professor Ricardo Gargano pelas proveitosas conversas sobre Física - Química e assuntos mais variados. E ainda mais por grande parte ao respeito que esses professores tem com os alunos que estão iniciando-se nessa vida. Valeu Professores!!

Ao professor Dionicarlos Soares de Vasconcelos, do Instituto de Física da UFBA que me ajudou nas interpretações do formalismo auto-consistente.

Eu gostaria de agradecer aos membros da banca, que forma excepcional fizeram uma leitura minuciosa e propuseram excelentes sugestões.

Ao Prof. Dr. Jon Otto Fossum e seu grupo, por fabricar as argilas e suas discussões nas realizações dos experimentos.

E claro que não posso esquecer das pessoas que fazem parte do grupo Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos (LMSC), que foram uma excelente família, da qual me sinto muito privilegiado de fazer parte: Adãozinho, agora prof. Adão (UFTO), Fernando, Lourdes, Luana, Alessandra, João e Rodrigo.

As 4 pessoas que dividiram o mesmo teto comigo com uma convivência para lá de diferente. Local onde aconteceu de tudo... Sempre com pouco respeito, mas, sempre muito legal. Valeu Wendim, Heibbe agora professor do IQ-UnB, Guilherme agora professor IQ-UFG e Cristiano, agora professor Campus da UFU.

Aos companheiros do Instituto de Química da Universidade de Brasília: ao Rafinha, agora professor Rafael (UnB), ao Ricardim, agora prof. Ricardo (UFG), a Wandinha, agora profa. (UCDF), Lígia, Juliana, Wanda, Otilie, Dênio e Eufrânio.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela disponibilização das instalações para a realização das experiências.

Aos funcionários do Instituto de Química da UnB, em especial ao Tiago.

A minha família, mãe Lindalva, irmãs Júlia Cristina e Sandra Regina, ao “doutor” Oiamas, meu querido padastro. E demais parentes, (tias, tios e primos) que sempre ao encontrarem comigo faziam referência ao doutorado. Valeu pessoal!

Em particular à minha esposa Luciene pelo desvelo, compreensão, amizade e companheirismo. E peço desculpas a Laura e ao Lucas, pelas horas não cumpridas de Pai. Então, valeu Bein, Nega e o Número Dois!

E ainda há um monte ainda de gente...

E finalmente agradeço àquelas pessoas que pegam a sua tese apenas para ler os Agradecimentos... Valeu seus Sapos!

Resumo

Neste trabalho estudamos os processos de intercalação e difusão de água na argila sintética expansível Ni-Fluorohectorita (Ni-FHT) utilizando técnicas experimentais XRD e XAFS do LNLS em Campinas - SP. Ni-FHT apresenta uma fórmula química por semi-cela unitária $\text{Ni}_{0,3}(\text{Mg}_{2,4}\text{Li}_{0,6})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ onde, Ni^{2+} refere-se ao cátion entremeado pelas plaquetas. Ni-FHT pode absorver ou perder água que ocasiona uma mudança no espaçamento das plaquetas. Este processo, controlado pela temperatura e umidade sugerem estados estáveis de hidratação que são compreendidos como 0,1,2 ou mais camadas de água. A técnica de espalhamento de raios X síncrotron (XRD/LNLS) foi utilizada para fornecer informações sobre os diferentes estados puros de hidratação, bem como, a coexistência dos diferentes estados, quando movemos de um estado de hidratação puro para outro. Por exemplo, nesse estudo temos observado o aparecimento da coexistência de diferentes estados de Hendrix-Teller e demonstramos que o Formalismo Auto-Consistente (SCF) pode ser utilizado para tratar tal situação. Para a análise de dados reais é necessária a conexão do SCF com o *Generalized Simulated Annealing* (GSA), no qual, tem sido provado ser um algoritmo muito eficiente para tratar os problemas de mínimos globais. Com o objetivo de fazer estudos similares propomos utilizar a técnica da espectroscopia de absorção de raios X (XAFS/LNLS), tal que, o íon intercalado Ni^{2+} foi utilizado como uma ponta de prova. As análises foram feitas usando os programas FEFF, Athena e Artemis seguindo os procedimentos padrões. Para certos valores de umidade relativa a temperatura foi um parâmetro controlado. O resultado das transformadas de Fourier dos dados de XAFS mostraram que a primeira esfera de coordenação em torno do níquel é do oxigênio e a segunda do níquel, mesmo para uma situação onde a umidade relativa seja mantida em torno de zero e a temperatura variou de 125 °C a 20 °C. Em todos os valores de umidade e de temperatura observamos a presença de ambos os picos das esferas de coordenação devido à presença de uma estrutura mais estável como do tipo Brucita formada no processo de diálise para a troca catiônica da amostra. Por ser um estudo de processos dinâmicos fomos os primeiros a realizar simultaneamente os experimentos de XRD e de XAFS no LNLS utilizando o melhor de ambas as técnicas.

Abstract

In this work we study the processes of intercalation and diffusion of water in the synthetic swelling clay Ni-Fluorohectorite (Ni-FHT) by means of experimental techniques of XRD and XAFS at LNLS, Campinas-SP. Ni-FHT has the idealized chemical formula per half unit cell $\text{Ni}_{0,3}\text{-(Mg}_{2,4}\text{Li}_{0,6})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, meaning that Ni^{2+} is the intercalated ion between the platelets. Ni-FHT absorbs or loses water causing the distances between the platelets change. This process, which is controlled by temperature and humidity, yields stable hydration states referred to as having either 0, 1, 2 or more water layers. Synchrotron X-Ray Scattering technique (XRD/LNLS) was utilized to furnish information about the different pure hydration states as well as their coexistence when we move from one of them to the other. For example, in these studies we have observed the appearance of different coexistent Hendrix-Teller states and we have showed that the Self-Consistent Formalism (SCF) can be used to deal with such situation. For real data analysis one needs the connection between the SCF and the Generalized Simulated Annealing (GSA), which has been proved to be a very efficient algorithm to deal with problems concerned minima. With the objective to implement similar studies we proposed the use technique of X-Ray Absorption Spectroscopy (XAFS/LNLS) technique, so the intercalated ion Ni^{2+} was utilized as a probe. The standard procedure of analysis was accomplished via the programs FEFF, Athena and Artemis. For some given value of humidity the temperature was taken as the controlled parameter. The results of Fourier transformed XAFS data indicates that the first coordination sphere around the nickel is oxygen whereas the second one is nickel even for a situation where the relative humidity was maintained around zero and the temperature has gone from 125 °C to 20 °C. In all situations of humidity and temperature it we observed the presence of both coordination spheres peaks being due to the presence of a stable structure like a Brucite type that emerges in the process of dialysis for the sample cationic exchange. Because this is a study of dynamical processes we were the first to do simultaneously XRD and XAFS experiment at LNLS by utilizing the good of both techniques.

Sumário

Lista de Abreviaturas e Acrônimos	xv
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Figuras	xviii
Considerações Iniciais	1
1 Nanosilicatos Lamelares	5
1.1 Argilas	5
1.2 Considerações Gerais	6
1.2.1 Subgrupos das Argilas	7
1.2.2 Estrutura de Camadas	7
1.2.3 Poros	9
1.2.4 Intercalação e Expansão	9
1.2.5 Argilas Esmectitas	11
1.2.6 Intercalação de água	12
1.2.7 Cavidade	13
1.2.8 Morfologia	14
1.2.9 Capacidade de Troca Catiônica	14
1.2.10 Cella Unitária Padrão	15
1.3 Subgrupos	15
1.3.1 Hectoritas	15
1.3.1.1 Laponitas	16
1.3.1.2 Fluorohectorita	17
1.3.1.3 Na-Fluorohectorita	19
1.3.1.4 Ni-Fluorohectorita	27

2	Espectroscopia de Absorção de Raios X	30
2.1	Introdução	30
2.2	Luz Síncrotron	30
2.2.1	Fontes de Luz Síncrotron	31
2.2.2	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	32
2.3	Absorção de Raios X	35
2.3.1	Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersiva - DXAS	39
2.4	A Região de EXAFS	42
2.5	A Equação de EXAFS	44
2.6	Análise de Dados de EXAFS	48
2.6.1	Tratamento de Dados de EXAFS	48
2.6.2	A Transformada de Fourier	51
2.6.2.1	Apodização das Funções	52
2.6.3	Método de Ajustes	55
2.6.3.1	Fator de Debye-Waller	56
2.6.4	Difração de Raios X na Linha de Luz XAFS1	56
2.7	Espalhamento de Raios X em Argilas	57
3	Medidas de Absorção na Argila Ni-Fluorohectorita	61
3.1	Experimentação nas Linhas de Luz DXAS e XAFS1	61
3.1.1	Câmara Experimental	61
3.1.1.1	Umidade Relativa	64
3.1.2	Montagem Experimental - DXAS e XAFS	64
3.2	A Linha de Luz DXAS	65
3.2.1	Dados Experimentais de DXAS	65
3.2.2	Análises de Dados	67
3.2.3	Conclusões dos Dados	70
3.3	A Linha de Luz XAFS1	71
3.3.1	Dados Experimentais de XAFS1	71
3.3.1.1	Níquel em Solução	74
3.3.1.2	Ajuste do Sinal de EXAFS	76
3.3.2	Análises de Dados dos Ajustes de EXAFS	79
3.3.2.1	Inclusão da Umidade	81
3.3.2.1.1	Conclusões da Inclusão da Umidade	82
3.3.2.2	Simultaneidade entre Difração e Absorção de Raios X	84

3.3.2.2.1 Conclusões da Simultaneidade	86
4 Conclusões e Perspectivas	87
Referências Bibliográficas	88
Apêndice A	95
A Formalismo Auto-Consistente e GSA	95
A.1 <i>Generalized Simulated Annealing</i>	95
A.2 Formalismo Auto-Consistente	98
A.2.1 Contribuição Auto-Consistente de um Plano de Dipolos	100
A.2.2 Os Campos das Ondas de Dipolos	100
A.2.3 Os Campos das Ondas Transmitidas	103
A.2.4 Absorção no Formalismo Auto-Consistente	104
A.3 Argila Sintética Fluorohectorita	105
A.3.1 Na-fluorohectorita e a Ni-fluorohectorita	105
A.4 Resultados Preliminares de Simulação	106
A.4.1 Na-fluorohectorita	106
Apêndice B	112
B Difração de Raios X	112
B.1 Fator de Polarização	112
B.1.1 Comprimento de Espalhamento de um Elétron	112
B.1.2 Seção-transversal Diferencial (<i>Differential cross-section</i>)	113
B.1.3 Expressão Geral Para " <i>differential cross-section</i> "	114
B.2 Difração Cinemática ($ k = k' $)	116
B.2.1 Dois elétrons	116
B.2.2 Média Orientacional	117
B.2.3 Espalhamento de um Átomo	119
B.2.4 Espalhamento de uma Molécula	123
B.3 Scherrer, "Strain" e Williamson-Hall	124
B.3.1 Fórmula de Scherrer	124
B.3.2 " <i>Strain</i> " da Rede Cristalina	125
B.3.3 Análise de Williamson-Hall	126

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

0WL – Zero camada de água.

1WL – Uma camada de água.

2WL – Duas camadas de água.

3WL – Três camadas de água.

Borda K – Corresponde à retirada de um elétron do nível atômico $1s$.

DXAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersivo. Do inglês: *Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy*.

EXAFS – Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X. Do inglês: *Extended XAFS* ou *Extended X-ray Absorption Fine Structure*.

FHT – Argila fluorohectorita.

GSA – *Generalized Simulated Annealing* técnica de otimização estocástica muito utilizada em problema de múltiplos mínimos.

HT – Modelo de Hendrix-Teller.

M-FHT – Argila M-fluorohectorita.

nWL – “N” camadas de água.

Na-FHT – Argila Sódio-fluorohectorita.

Ni-FHT – Argila Níquel-fluorohectorita

meq – Mili equivalente grama.

XAFS – Absorção de Raios X em Estrutura Fina. Do inglês: *X-ray absorption fine structure*.

XAFS1 – Sigla usada para representar uma linha de luz síncrotron de absorção de raios X no LNLS.

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X. Do inglês: *X-ray absorption spectroscopy*.

XRD – Difração de Raios X. Do inglês: *X-ray diffraction*.

XRD1 – Sigla usada para representar uma linha de luz síncrotron de difração de raios X no LNLS.

Lista de Tabelas

1.1	Densidades em função do estado de hidratação para a Na-FHT.	21
2.1	Parâmetros dos Aceleradores. Disponível em <www.Inls.br>. Acessado em 2 de dezembro de 2008.	33
2.2	Parâmetros do Síncrotron Injetor. Disponível em <www.Inls.br>. Acessado em 2 de dezembro de 2008.	34
3.1	Valores de umidade relativa na atmosfera da câmara em função da temperatura.	67
3.2	Resultados obtidos do ajuste do sinal de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da primeira esfera de coordenação, da figura 3.11. N é o número de coordenação, R é a distância média entre primeiros vizinhos, σ^2 é o fator de Debye-Waller e ΔE_k é a correção da energia da borda de absorção.	77
3.3	Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da segunda esfera de coordenação, da figura 3.11.	77
3.4	Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da primeira esfera de coordenação, da figura 3.11. Com número de coordenação N fixado em 6,0 átomo de oxigênio. . .	78
3.5	Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da segunda esfera de coordenação, da figura 3.11. Com número de coordenação N fixado em 6,0 átomos.	79
3.6	Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da primeira e segunda esferas de coordenação para a figura 3.16.	83
A.1	Valores para as separações dos planos e suas respectivas densidades para a argila Na-fluorohectorita.	106

B.1 Os fator de estrutura para vários átomos.	122
---	-----

Lista de Figuras

- 1.1 Diagrama esquemático mostrando um único tetraedro de silicato, à esquerda, e um único octaedro de alumínio ou magnésio, à direita. 7
- 1.2 Diagrama esquemático da composição das diferentes plaquetas. X é o sítio do cátion. T e O referem-se às camadas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. (a) Camada 1:1 que, usualmente não tem carga elétrica líquida ou esta é muito pequena. (b) Camada 2:1 com carga elétrica líquida nula. (c) Camada 2:1 com um cátion entre as camadas. (d) Camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas. 8
- 1.3 Localização da inserção de água em uma argila mineral. A figura apresenta a água adsorvida na superfície do grão, absorvida no espaçamento lamelar e cristalina (hidroxila) dentro da estrutura. T e O se referem às camadas tetraédricas ou octaédricas, respectivamente. 10
- 1.4 Diagrama esquemático da estrutura mineral da argila esmectita. A relação entre as cores e seu elemento químico correspondente são: vermelho = oxigênio, verde = magnésio, marronclaro = silício, branco = hidrogênio. . . 12
- 1.5 Diferentes estados de hidratação: 0WL = 0 camadas de água, 1WL = 1 camada de água e 2WL = 2 camadas de água. 13
- 1.6 Estrutura básica da Laponita: a) forma de disco com as dimensões características e b) forma cristalográfica com os elementos químicos principais. . 16
- 1.7 Diagrama de fase típico da laponita: a) estabilidade em função do pH; b) diferentes fases, à temperatura ambiente, como função da força iônica e da concentração em massa da laponita. As figuras dentro do diagrama mostram os tipos de interação (face-borda, borda-borda e face-face) predominantes em cada fase. 17
- 1.8 Tamanho e forma típica da fluorohectorita. Estrutura cristalográfica básica e os respectivos estados de hidratação. 19

1.9	Intensidade de espalhamento versus q da Na-FHT. Em destaque, as posições referente ao pico [001] e a partir da análise dos mesmos, o espaçamento basal para cada regime de intercalação de água na argila.	20
1.10	Espaçamento basal versus temperatura a partir da análise dos picos [001]. (a) Diminuindo a temperatura e (b) aumentando a temperatura. As linhas verticais tracejadas delimitam o intervalo de temperatura onde o regime 1WL domina. As siglas BG e SG significam o modo como foi feito a difração por “ <i>bulk scattering geometry</i> ” e “ <i>surface-scattering geometry</i> ”, respectivamente.	22
1.11	Intensidade de difração versus q para o pico (001) nos processos de aumento e diminuição da temperatura. Cada símbolo diferente corresponde a uma temperatura.	23
1.12	Intensidade versus vetor q dos picos de 1WL e 2WL da figura 1.11. a) Dados experimentais associados à coexistência dos estados de hidratação 1WL e 2WL. b) Modelo de Hendrix-Teller utilizado para ajustar uma das curvas experimentais do item a).	25
1.13	Intensidade de difração de raios X versus o vetor q nos os dados experimentais onde se pode observar a coexistência de vários estados de hidratação, 0WL, 1WL e 2WL.	26
1.14	Aplicação do formalismo Auto-Consistente para o estudo dos processos de intercalação aleatória em estruturas lamelares de argila. a) Densidade versus posição planar em uma construção aleatória de planos em regimes de hidratação de 0WL e 1WL. b) Intensidade versus fator q para a situações de ajuste com o modelo de HT (linha vermelha), intercalação aleatória com os planos de 0WL e 1WL no formalismo auto-consistente (linha preta) e os picos dos dados experimentais de 0WL e 1WL (linhas verde e azul, respectivamente). c) e d) representam os ajuste do primeiro e do último picos do item b).	28
1.15	Curvas de espalhamento de raios X, estado de hidratação, e distâncias basais de uma típica amostra de Ni-FHT.	29
2.1	Foto do Hall Experimental do LNLS pode-se ver o Anel de Armazenamento e saidas para as linhas de luzes.	32

2.2	Seção de choque, σ , para o átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente. As discontinuidades são as bordas de absorção do material, σ_E , σ_{FE} e σ_{PR} são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares, respectivamente.	37
2.3	Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X, adquirido no modo transmissão do níquel.	38
2.4	Princípio de funcionamento da óptica dispersiva.	40
2.5	Representação esquemática da extração do sinal de EXAFS, com destaque para as ondas retroespalhadas com a vizinhança.	42
2.6	Espectro de absorção (a) de um átomo isolado e (b) de uma molécula diatômica.	43
2.7	Etapa inicial do tratamento de dados da Ni-fluorohectorita em $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$ (linha azul), mostrando o ajuste polinomial para correção do “background” (linha vermelha) e as regiões de pré-borda (linha verde) e pós-borda (linha violeta).	49
2.8	Sinal de EXAFS normalizado após a correção da linha de base para as temperaturas $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$ e $125\text{ }^\circ\text{C}$	50
2.9	Determinação da energia da borda de absorção (8333 eV), a partir de, cálculos da primeira derivada do $X_\mu(E)$ para o níquel em $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$	50
2.10	Conversão do coeficiente de absorção em vetor de onda k com peso de $n = 2$ para as temperaturas $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$ e $125\text{ }^\circ\text{C}$	51
2.11	A transformada de Fourier do sinal da figura 2.10 com um peso de $k = 2$	53
2.12	A parte imaginária da transformada de Fourier com a janela Kaiser-Bessel. Usou-se, aqui, um intervalo de $k = 2,4$ até $8,7\text{ \AA}^{-1}$	53
2.13	A transformada inversa no intervalo, $1,2\text{ \AA}$ até $2,2\text{ \AA}$, que compreende a primeira esfera de coordenação.	54
2.14	Livre caminho médio do fotoelétron em função de sua energia cinética. A linha é uma curva universal, que sugere que λ não dependente do sistema considerado mas, apenas, da energia cinética do fotoelétron. Alguns pontos experimentais também são mostrados.	55
2.15	Uma ilustração representativa da medida de difração de raios X simultâneo com os experimentos de absorção de raios X na linha de luz D06A. Esse mecanismo fornece uma medida qualitativa do espaçamento basal da níquel-fluorohectorita no processo de hidratação.	57

2.16	Gráfico de Williamson-Hall para a Na-FH. Os triângulos, quadrados e círculos são as larguras Lorentzianas obtidas a partir de procedimentos de ajuste usando a convolução pseudo-Voigt descrita acima. A variável N representa o número de plaquetas empilhadas na amostra.	60
3.1	Desenho da câmara de experimentação com um corte vertical utilizado nas medidas de absorção de raios X. A figura destaca os tubos de controle de temperatura e umidade relativa. O tubo vermelho à esquerda, é utilizado para os processos de controle da umidade relativa. Já o tubo azul claro, à direita, é usado para o controle de temperatura na amostra (por meio de um banho térmico). Os paralelepípedos retangulares estão em cor laranja. O resistor elétrico está em amarelo.	62
3.2	Desenho da câmara de experimentação com um corte horizontal. (a) Em destaque o tubo (azul claro – à direita) com percurso fechado usado para controle de temperatura, via banho térmico e os outros dois tubos (vermelhos – à esquerda) que garantem a troca da atmosfera interna da cápsula. (b) Base usada como porta amostra. Em destaque a janela retangular por onde os raios X atravessam a argila.	62
3.3	Fotografia da cápsula construída para os experimentos nas linhas de luz síncrotron. Em destaque, a abertura selada pela fita adesiva de filme de poliamida (Kapton) e, à esquerda, os tubos de controle de temperatura e umidade na atmosfera da câmara.	63
3.4	Fotografia da cápsula experimental sem sua área lateral. Em destaque os tubos de controle de temperatura e umidade relativa, resistor elétrico, porta-amostra (com amostra) e o sensor de leitura de umidade relativa e temperatura na atmosfera da cápsula.	63
3.5	Câmara experimental montada na linha de luz D06A - DXAS. Em destaque uma manta térmica envolvendo a parede lateral e os tubos para o controle de temperatura e umidade relativa.	65
3.6	Espectros de absorção normalizados para a Ni-fluorohectorita em função da temperatura.	66
3.7	Oscilações de EXAFS isoladas, para a Ni-FHT no intervalo de temperatura de 125 °C para 5°C.	66
3.8	FT das oscilações de EXAFS, para a Ni-FHT como função da Temperatura.	68
3.9	Espectros de absorção de raios X normalizados da amostra Ni-FHT.	72

3.10	Oscilações do sinal de EXAFS isolados com peso de $k = 2$, para a Ni-FHT com a redução de temperatura de 120 °C à 5°C, mantendo-se nula a umidade relativa.	73
3.11	Esses dados são correspondentes às medidas da Ni-FHT no intervalo de temperatura de 120 °C até 20 °C e de zero de umidade relativa. A figura 3.5 representa uma montagem experimental dessa medida.	73
3.12	Fotografia do níquel em solução com diferentes pH em temperatura ambiente. Da esquerda para a direita os pH são respectivamente 2,27; 2,79; 3,28; 4,22; 6,72; 7,23; 7,51 e 7,77.	74
3.13	Gráfico das transformada de Fourier do sinal de EXAFS com peso de $k = 1$. Linha vermelha representa a absorção na amostra Ni-FHT em temperatura ambiente e com a cápsula aberta. As linhas verde e azul representam medidas em níquel em solução com pH, respectivamente, 7,77 e 1,81.	75
3.14	A estrutura da brucita $Mg(OH)_2$	76
3.15	Sinal de EXAFS no processo de hidratação da Ni-FHT com a temperatura em redução de 65° até 5 °C. Para a remoção do sinal de EXAFS da absorbância foi usando um intervalo do vetor de onda $k = 0 - 14,7 \text{ \AA}^{-1}$. . .	81
3.16	Transformada de Fourier do sinal de EXAFS em amostra submetidos a variação de umidade e temperatura de 65 °C até 5 °C. Foi usado um intervalo do vetor de onda de 3,0 até 13,0 \AA^{-1} com janelas de apodização Kaiser-Bessel.	82
3.17	Espalhamento na amostra níquel-fluorohectorita por difração de raios X em simultaneidade com a realização das medidas da linhas de luz XAFS1 representadas pelas figuras 3.9, 3.7 e 3.11.	85
3.18	Círculo representa a separação das plaquetas na níquel-fluorohectorita para as temperaturas de 20 °C, 50 °C e 125 °C, com umidade relativa respectivamente de 85%, 50% e 0%.	85
3.19	Círculos verdes representam o espaçamento entre as plaquetas versus temperatura. A linha vermelha é uma linha qualitativa da mudança do espaçamento entre as plaquetas da argila em função da temperatura. . . .	86
A.1	Representação esquemática do algoritmo computacional GSA.	97

A.2	Cristal formado por um conjunto de planos paralelos de dipolos com densidade superficial σ . Em destaque, as ondas incidentes e transmitidas na unidade primitiva de espalhamento auto-consistente ou cela unitária. . . .	100
A.3	Espalhamento de raios X da Na-fluorohectorita, picos normalizados na direção [001] para as diferentes camadas d'água.	105
A.4	Espalhamento (u.a.) versus o fator $q(\text{Å}^{-1})$ mostra a dependência da posição do pico de Bragg (001) com um aumento na distância entre as placas, com um cristal de 264 planos.	107
A.5	Gráfico da intensidade de espalhamento (u.a.) versus o fator $Q(\text{Å}^{-1})$ enfatiza que número de planos possui relação com largura de linha. Esse gráfico mostra apenas o pico de ordem 001.	108
A.6	Intensidade de espalhamento (u.a.) versus o fator $Q(\text{Å}^{-1})$ mostra a dependência da densidade planar cátion-água para os picos de ordem [003], [004] e [005], no regime de intercalação 1WL.	109
A.7	Espectro do espalhamento no regime de 1WL com 264 planos cristalinos, com uma separação $d = 12,38 \text{ Å}$ e $\sigma_0 = 0,38 \text{ e/Å}^2$. Note que, os dois primeiros pico foram ampliados.	110
A.8	Regime de 1WL para a argila Na-fluorohectorita com os efeitos de absorção incluídos na simulação. Apresentação dos picos de ordem [001] e [002] destacados.	110
A.9	Regime de 2WL com absorção com os formalismos GSA e auto-consistente.	111
B.1	Uma descrição clássica do espalhamento de raios X por um elétron. O ponto X encontra-se no mesmo plano das ondas incidentes, e a aceleração observada é múltipla do fator $\cos \theta$	113
B.2	Uma representação de um processo de espalhamento e detecção de raios X.	114
B.3	Uma descrição clássica do espalhamento de raios X por um elétron. O ponto X encontra-se no plano normal ao plano polarizador incidente e a aceleração do elétron ocorre em todos os ângulos θ	115
B.4	O espalhamento em uma linha de raios X monocromática por um sistema de dois elétrons.	116
B.5	Padrão de espalhamento de dois elétrons que estão separados por uma distância r , com orientação aleatória.	117

B.6	O padrão de espalhamento de dois elétrons que estão separados por uma distância fixa r	119
B.7	As funções de onda e forma do fator do estado 1s para $Z = 1$ (linha tracejada) e $Z = 3$ (linha sólida).	120
B.8	Cálculos dos fatores de forma para vários átomos livres.	121
B.9	A molécula CF_4 . O comprimento de ligação C-F é 1,38 Å e geometria é de tal forma que a razão do comprimento de OD para OO' é um terço.	123
B.10	O calculo do fator de estrutura ao quadrada da molécula CF_4	124

Considerações Iniciais

“Felicidade se encontra em
horinhas de descuido”

João Guimarães Rosa –
Manuelzão e Miguilim

Este trabalho tem, como objetivo, a compreensão da dinâmica de intercalação e difusão de água em nanosilicatos sintéticos expansíveis. Dados experimentais em absorção e difração de raios X síncrotron na amostra da argila Ni-fluorohectorita foram utilizados. No estudo da dinâmica da intercalação do ponto de vista do íon intercalante foram realizados experimentos de absorção de raios X na borda do níquel, com o nanosilicato Ni-fluorohectorita (Ni-FHT), nas linhas de luz síncrotron D06A - DXAS e D04B - XAS. E os experimentos de difração de raios X foram realizados na linha D12A - XRD¹.

As argilas são um dos principais constituintes do solo e são largamente utilizadas na fabricação de diferentes produtos, como louças, porcelanas, revestimento etc, devido às suas propriedades: de plasticidade, ou seja, grande maleabilidade, afinidade pela água e aderência a certas superfícies. Estas e outras características das argilas podem ser explicadas e compreendidas pelo conhecimento de sua composição química, estrutura e propriedades moleculares. Com auxílio do microscópio eletrônico, percebe-se que as argilas são formadas por pequenos cristais, quase sempre em forma de plaquetas hexagonais, que se aglutinam para formar os conglomerados visíveis ao microscópio comum. São nanosilicatos que, dentre os sólidos laminares, apresentam maior dureza assim como grande rigidez contrária as distorções transversais em suas camadas.

¹Linhas de luz síncrotron instaladas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS - Campinas - SP

Elas apresentam a propriedade de serem “empilhadas” devido à intercalação de íons, tornando seu estudo de fundamental importância dentro do contexto geral dos “nanosanduíches” formando base para nanotecnologias. Quando adicionamos água à argila, as plaquetas separam-se devido à penetração de água entre elas. Uma argila hidratada é um sistema complexo e as interações entre cátions das intercamadas, moléculas de água e a superfície carregada dos silicatos levam às propriedades estruturais e dinâmicas de hidratação ainda não muito bem entendidas. Nesse estudo de intercalação e difusão de água, utilizamos a argila sintética fluorohectorita, que possui fórmula química por semi-cela unitária $M_x - (Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}F_2$, onde M refere-se ao cátion (Na, Ni, Li e Fe) da inter camada e x a quantidade do cátion M.

Recentemente, e com o advento de uma química capaz de elaborar argilas sintéticas, elas passaram a ter um grande interesse, pelos teóricos. [1–3] e experimentais [4–7]. Atualmente há uma atividade científica crescente ligada a inclusão das argilas na ciência dos materiais modernos juntamente com os tradicionais materiais sintéticos complexos, tais como os coloides, polímeros, cristais-líquidos, biomateriais e muitas outras.

As medidas de espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS) foram realizadas nas linhas D06A e D04B do LNLS, todas em modo transmissão da borda K do níquel. As análises das medidas foram feitas utilizando os pacotes computacionais Athena, Artemis [8] e FEFF [9]. Estes programas nos permitem ajustar a equação de EXAFS ao sinal extraído dos espectros para a esfera de coordenação de cada amostra. Para isolar apenas a contribuição da primeira esfera de coordenação utilizou o método matemático de filtragem por transformada de Fourier. Foram utilizadas no ajuste a amplitude e a fase de retroespalhamento do níquel metálico padrão. No ajuste da equação de EXAFS podemos variar o número de coordenação, a distância entre primeiros vizinhos, o fator de Debye-Waller relativo e o deslocamento da origem de energias.

Em uma relação de sinergia entre teoria e experimento, que se propõem também esse trabalho, na parte experimental, destacamos novamente o uso das pesquisas utilizando luz síncrotron e em especial, difração de raios X (XRD) na linha de luz XRD1. Do ponto de vista experimental esta técnica é indispensável no estudo e caracterização de argilas sintéticas permitindo uma melhor compreensão do processo de difusão e da intercalação de água nesses nanosilicatos. Em termos de um tratamento teórico apresentamos alguns resultados da técnica de espalhamento de raios X teórico, conhecido como formalismo auto-consistente [10–12] e o acoplamento às metodologias experimentais citadas anteriormente na Na-fluorohectorita (Na-FHT).

Do ponto de vista experimental a espectroscopia de absorção de raios X (XAS) têm sido uma das técnicas mais adequadas para estudar o arranjo atômico em torno do íon intercalante nos nanosilicatos. Porém são poucos ainda os estudos publicados acerca de análises dos espectros XAS de nanosilicatos sintéticos com controles de temperatura e umidade nas amostras [13]. Porém, pouquíssimos, ainda mais são os artigos fornecem uma determinação estrutural do arranjo atômico entre as intercamadas dos nanosilicatos quando esses se encontram em situações de hidratação sob tratamento térmico controlado [4–6, 14]. Isto se deve, provavelmente, a dificuldade de extrair as funções de distribuição radial, a partir das técnicas de XAS e XRD. Uma possibilidade, está na modelagem estrutural, usando dinâmica molecular [2, 3], método Monte Carlo Reverso e entre outros métodos, podem ser alternativas para solucionar o problema. Isto mostra que o arranjo estrutural do íon intercalante em argilas pode ser determinado através da combinação de técnicas experimentais (XAS e XRD) e técnicas de modelagem computacionais.

Portanto, para estudar a dinâmica de intercalação e difusão em nanosilicatos sintéticos expansíveis, Ni-fluorohectorita, foi usado uma série de técnicas experimentais, tais como: absorção de raios X dispersivo (DXAS) e estendido (EXAFS) e a difração de raios X (XRD). A metodologia de investigação da Ni-fluorohectorita nesse trabalho seguiu

o seguinte procedimento:

- (i) Uma análise qualitativa do perfil das oscilações da vizinhança do átomo absorvedor através de medidas de absorção de raios X na linha de DXAS em função da variação da temperatura com umidade no nanosilicato;
- (ii) Em seguida foram realizadas medidas de absorção de raios X na linha de EXAFS visando estudar o comportamento das argilas, perante uma análise quantitativa (obtenção dos parâmetros estruturais, mudanças de regime de hidratação, separação entre as plaquetas etc.)
- (iii) Ainda sobre a linha de EXAFS, foram realizado simultaneamente medidas de difração de raios X, usando filmes fotográfico das amostras em pó da Ni-FHT.

Os assuntos abordados nesse trabalho de doutoramento estão divididos em quatro capítulos. A tese inicia-se com um pré-capítulo compreendido como Considerações Iniciais. O primeiro capítulo, são apresentados os conceitos básicos que definem os nanosilicatos do ponto de vista estrutural e de possíveis mudanças nas suas estruturas, como exemplo, relação ao íon intercalante. No capítulo 2 são descritos, assim como, alguns dos métodos empregados na análise das estruturas, em particular o da absorção estendido de raios X. São apresentados as técnicas experimentais e os procedimentos utilizados. No capítulo 3 são apresentados os resultados das técnicas experimentais empregadas, das simulações e ajustes usados na obtenção dos parâmetros estruturais da argila. Para melhorar a apresentação, este capítulo está dividido em duas partes: análise de DXAS e análise de EXAFS. Para finalizar, o Capítulo 4 mostra as conclusões gerais obtidas. Também são apresentadas algumas das perspectivas de futuros estudos que complementarão alguns dos resultados apresentados nesse trabalho.

Capítulo 1

Nanosilicatos Lamelares

1.1 Argilas

As argilas constituem um dos mais tradicionais materiais cujas aplicações tiveram papel principal na história evolutiva do homem, essencialmente como material de construção e cerâmica, e na história moderna através de modificações geológicas, catálise ou mesmo como armadilhas para lixo radioativo de alto nível de periculosidade. À parte destes tradicionais enfoques o estudo de ciência básica da argila está meramente no seu começo. Nenhum outro mineral atrai tanto interesse ou está sujeito a tanta pesquisa quanto a argila, a ponto de alguns proclamarem a argila como sendo o material do século XXI. Este interesse é devido primariamente a duas razões: sua facilidade de obtenção e suas propriedades extraordinárias. As argilas são abundantes, baratas além de colaborarem com a preservação do meio ambiente.

As argilas que ocorrem naturalmente são, em sua maioria misturas altamente heterogêneas de minerais e quase invariavelmente contêm “impurezas” na forma de minerais associados e materiais amorfos. Entretanto, o aumento da disponibilidade de argilas quimicamente sintetizadas, fornecendo uma estrutura química bem controlada, tem levado a um interesse mais profundo pelas argilas como sendo modelo de sistemas interessantes, tanto do ponto de vista teórico, como experimental. As argilas estão inclusas na ciência dos materiais modernos, ao lado de materiais sintéticos complexos, conheci-

dos, tais como os coloides, polímeros, biomateriais, cristais líquidos etc [15]. Neste contexto, a modelagem computacional tem-se tornado crucial para o estudo e caracterização de argilas, na medida em que as simulações são utilizadas para confirmar teorias preponderantes por comparações experimentais, são preditivas e fornecem indicadores que facilitam a análise dos dados experimentais e propostas para novos experimentos.

Apesar das argilas serem constituintes do solo a maioria das suas propriedades deve-se à interação com a água e o ar. Argilas minerais constituem o lado mais fino dos grãos na geologia e originalmente no século XIX foi definida como minerais de tamanho de grão menor que $2\mu\text{m}$ [16]. Exibem, também uma estrutura mineral comum pertencente a um grupo chamado de filossilicatos¹. Isto deve-se à estrutura intrínseca de camadas apresentando uma alta relação entre as dimensões da largura e comprimento com respeito à altura (*aspect ratio*). Argilas podem ser consideradas suspensões aquosas de coloides físicos, onde a estrutura de plaquetas com camadas de silicatos constituem as partículas primárias. Neste caso, as argilas devem ser incluídas na física de suspensões coloidais duras. No entanto, argilas desidratadas são descritas em termos de compostos de intercalação. O estudo das argilas com relação aos “nanosanduíches” é de fundamental importância [15].

1.2 Considerações Gerais

A unidade fundamental da maior parte das argilas é uma mesoestrutura² em camadas de silicatos (SiO_4). Existem dois tipos fundamentais de camadas³: tetraédrica, onde geralmente um átomo de silício (Si) é tetraedricamente ligado a quatro átomos de oxigênio (O), e octaédrica, onde geralmente alumínio (Al) ou magnésio (Mg) são octae-

¹Classe de minerais silicáticos que se caracterizam por uma estrutura cristalográfica de tetraedros de SiO_4 que se unem em duas dimensões do que resulta um hábito em folhas como as micas e argilas. A palavra filossilicato deriva do grego *phylon*, que significa folha.

²Meso é um prefixo que representa um estrutura mediana e ou intermediária.

³O termo folha às vezes é usado ao invés de camadas e serão usados aqui como sinônimos.

dricamente ligados a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (-OH) . A figura 1.1 apresenta um diagrama esquemático de um tetraedro e de um octaedro. Uma plaqueta é composta de diferentes associações desses dois tipos de camadas onde um cristalito de argila consiste em uma associação de plaquetas idênticas.

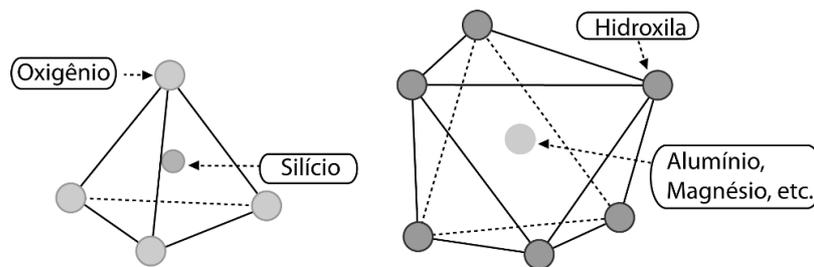


Figura 1.1: Diagrama esquemático mostrando um único tetraedro de silicato, à esquerda, e um único octaedro de alumínio ou magnésio, à direita.

1.2.1 Subgrupos das Argilas

Argilas e seus compostos de intercalação, podem ser divididos, em subgrupos de acordo com a estrutura e a carga elétrica líquida das camadas; (i) estrutura de camada 1:1, (ii) estrutura de camadas 2:1 e (iii) estrutura de camadas 2:1+1. Na figura 1.2 apresenta os subgrupos com destaque para a distância basal característica de cada um.

1.2.2 Estrutura de Camadas

A versatilidade das argilas é atribuída às microestruturas em camadas e à morfologia das plaquetas. Partículas individuais são feitas de uma ou mais lamelas de silicatos ou folhas empilhadas pelo compartilhamento de cátions entre camadas intercambiáveis. Embora estas subunidades sejam cristalinas, o posicionamento relativo e a orientação entre as lamelas usualmente apresentam um grau substancial de desordem [16]. Partículas lamelares podem se tornar relativamente espessas e de acordo com elas [5] podem constituir a classe dos cristais lamelares mais rígidos.

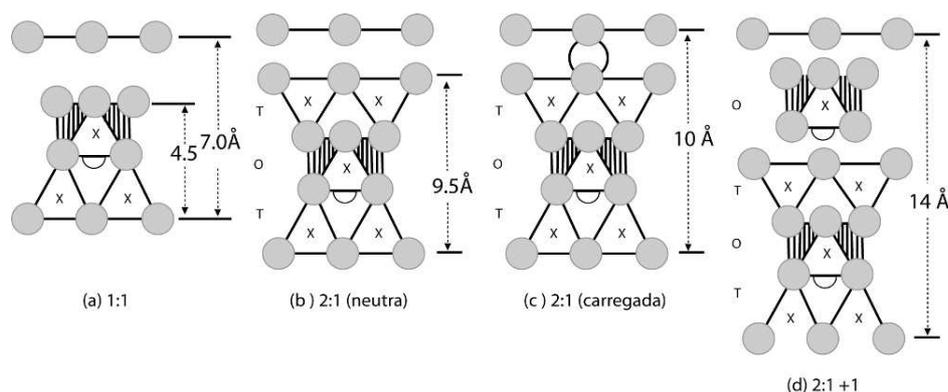


Figura 1.2: Diagrama esquemático da composição das diferentes plaquetas. X é o sítio do cátion. T e O referem-se às camadas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. (a) Camada 1:1 que, usualmente não tem carga elétrica líquida ou esta é muito pequena. (b) Camada 2:1 com carga elétrica líquida nula. (c) Camada 2:1 com um cátion entre as camadas. (d) Camada 2:1+1 com a folha octaédrica entre as camadas positivamente carregadas.

Quando um tetraedro e um octaedro formam a superfície de plaquetas adjacentes (como nos minerais do tipo 1:1 ou 2:1+1), uma força é criada devida à ligação do tipo hidrogênio entre o átomo de oxigênio associado ao cátion arranjado tetraedricamente e o íon hidroxila, associado ao grupo octaédrico. Esta força cria um cristal estável.

Entretanto, quando duas camadas tetraédricas constituem a superfície de plaquetas adjacentes, como no caso das argilas do tipo 2:1, não há átomos de hidrogênio presente para criar estas ligações, e as folhas são mantidas unidas por forças eletrostáticas atuando entre duas plaquetas devido às cargas elétricas destas. Para algumas argilas minerais (as chamadas estruturas com carga elétrica líquida alta⁴) esta força é tão forte quanto o resultado da presença dos íons das intercamadas. Por outro lado nas estruturas denominadas de baixa carga elétrica⁵, as camadas podem expandir devido ao influxo de água e/ou íons ou moléculas polares resultando no aumento da

⁴Estes minerais apresentam um alto valor de substituição de cargas elétricas, entre 0,90 e 1,0 por cela unitária. As ligações conectando as folhas são muito fortes

⁵Estes minerais apresentam um baixo valor de substituição de cargas elétrica, entre 0,20 e 0,90 por cela unitária. As ligações conectando as folhas não são muito fortes e moléculas polares, como a água, podem penetrar entre as camadas fazendo com que essas se expandam ou contraiam

distância basal⁶.

1.2.3 Poros

No caso da amostra em pó, pode-se imaginar poros de diferentes tamanhos:

- (i) Nanoporos, devido a habilidade de intercalar íons e/ou moléculas convidadas, permitindo assim controlar, até certo grau, a distância de separação entre folhas, tornando estas argilas um material nanoporoso com o tamanho dos poros menores que 10 nm;
- (ii) Mesoporos de ordem intermediária (10^3 nm) que se originam do espaço entre partículas adjacentes;
- (iii) Macroporos, que usualmente são resultados da má preparação de amostras feito pelo homem nos processos de empacotamento.

Argilas também podem ter poros orientados no intervalo meso [14] a exemplo de outros materiais como as nanofibras de carbono. A porosidade de uma argila pode ser alterada pela mudança de volume que usualmente ocorre no processo de expansão ou contração.

1.2.4 Intercalação e Expansão

Como característica típica dos sólidos lamelares, as argilas formam compostos de intercalação, nos quais várias substâncias externas podem ser inseridas no espaçamento entre as camadas de tal maneira que a camada hospedeira permaneça praticamente inalterada. O número de substâncias externas que podem ser inseridas excede enormemente a qualquer outro tipo de sólido lamelar.

⁶Estas argilas não podem estritamente ser consideradas como cristais por causa da variação da distância basal. A distância basal compreende a distância de separação entre duas plaquetas.

A água é atraída para as superfícies das argilas criando assim um reservatório de água na sua superfície. Este processo é chamado de adsorção, enquanto absorção é o termo utilizado para descrever a incorporação de moléculas de água na estrutura cristalina ou do grão. Portanto, a figura 1.3, ilustra os dois tipos de inserção de água nas argilas: (i) *água cristalina* presa na estrutura interna como as hidroxilas (OH^-) e as (ii) *águas absorvidas* que ficam nos espaços inter-lamelares na forma de H_2O . A primeira contribuição só é perdida para temperaturas acima de aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$ e, para as segundas, em torno de $120\text{ }^\circ\text{C}$.

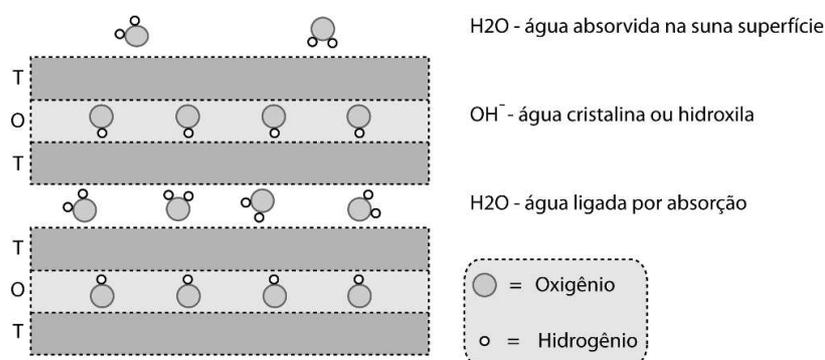


Figura 1.3: Localização da inserção de água em uma argila mineral. A figura apresenta a água adsorvida na superfície do grão, absorvida no espaçamento lamelar e cristalina (hidroxila) dentro da estrutura. T e O se referem às camadas tetraédricas ou octaédricas, respectivamente.

Todas as argilas adsorvem, embora não necessariamente absorvam água. Se uma argila mineral sofre uma expansão ou não, depende essencialmente da carga líquida das camadas e da contribuição das interações Coulombianas entre o cátion visitante e a camada hospedeira.

Devido, principalmente, ao fato das argilas possuírem pequenos grãos cristalinos e características de intercalação entre as folhas, as argilas apresentam uma razão *superfície/massa* (área superficial específica) alta. Como exemplo, argilas expansíveis podem ter uma área superficial específica de 800 cm^2 por grama, que é relativamente alta comparada a outras estruturas lamelares.

A substituição de metais no plano cristalino, ou mudanças do cátion entre as camadas, pode criar uma densidade superficial de carga que, no caso de alguns subgrupos de argilas, afeta a absorção de água no espaço entre as camadas permitindo, assim, controlar o espaço entre as plaquetas.

A habilidade de adsorver/absorver água é possivelmente a característica mais importante das argilas, daí serem classificadas como expansíveis ou não expansíveis. Argilas expansíveis, como as esmectitas, permite uma variação considerável de seu volume.

Um sistema hidratado é um sistema complexo, a interação detalhada entre os cátions entremeados por camadas, as moléculas de água coordenadas e a superfície carregada dos silicatos levam a características estruturais estáticas ou dinâmicas de hidratação que ainda não são completamente entendidas [5].

1.2.5 Argilas Esmectitas

Entre as famílias de argilas, os silicatos lamelares 2:1 são os mais frequentemente estudados devido a sua enorme variedade de composições químicas, das possibilidades de intercalação de água, moléculas e íons polares além das características de expansibilidade e de poderem ser empilhadas (pilarizadas) [17]. As argilas 2:1 baseando-se na magnitude da carga elétrica líquida lamelar por cela unitária, são divididas em talco-pirofilitas, esmectitas, vermiculitas e, finalmente, micas e micas quebradiças, cada qual sendo diferenciada pelo tipo e localização dos cátions.

Esmectita é o nome do grupo de minerais onde todos apresentam a propriedade de se expandir e contrair suas estruturas enquanto mantém a integridade cristalográfica bidimensional. A carga elétrica líquida da camada é suficientemente alta para que as plaquetas individuais sejam empilhadas ao compartilhar os cátions e ao mesmo tempo suficientemente moderadas para permitir intercalações de moléculas de água. As folhas de silicato 2:1 das esmectitas são geralmente compostas de três camadas atômicas: uma

camada hidroximetálica octaédrica entremeando duas camadas tetraédricas de silício. Cada plaqueta tem aproximadamente 1,0 nm de espessura e a carga elétrica líquida por cela unitária varia de 0,20 a 1,2 elétron/por cela unitária. A espessura de cada cristalito é tipicamente 0,10 μm , correspondendo a aproximadamente 100 plaquetas empilhadas.

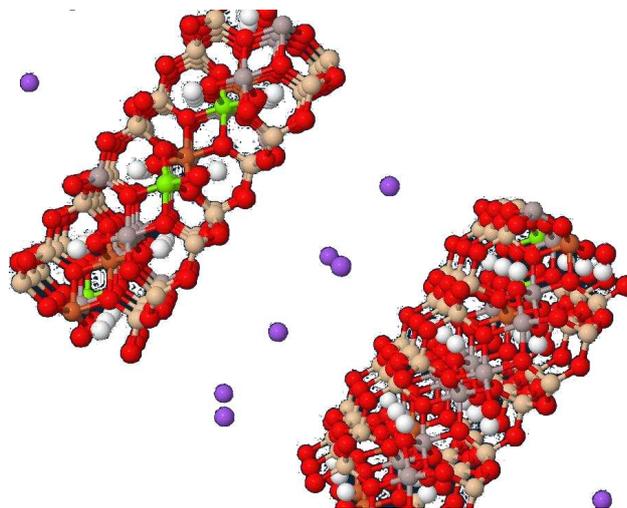


Figura 1.4: Diagrama esquemático da estrutura mineral da argila esmectita. A relação entre as cores e seu elemento químico correspondente são: vermelho = oxigênio, verde = magnésio, marronclaro = silício, branco = hidrogênio.

1.2.6 Intercalação de água

O baixo valor de carga líquida de uma camada implica em duas características importantes: (i) os cátions entremeados pelas camadas não são fixos e (ii) é possível incorporar íons polares e moléculas. Os cátions podem ser solvatados, tendo como parâmetro de controle a umidade e a temperatura. Dependendo da característica química do cátion, o íon será hidratado com três, quatro ou seis moléculas de água.

Como exemplo, a situação com quatro moléculas gera o estado de hidratação de uma camada de água (1WL)⁷ e a distância entre as placas da esmectita aumenta cerca de 2,5 Å. Para o estado de hidratação de duas camadas de água (2WL) o número de moléculas de água aumenta para oito e a distância entre as placas aumenta cerca

⁷Do inglês: *water layer*, correspondendo ao termo: camada de água.

de 5,0 Å. Na figura 1.5 é ilustrado as situações de nenhuma (0WL), uma (1WL) e duas (2WL) camadas de água.

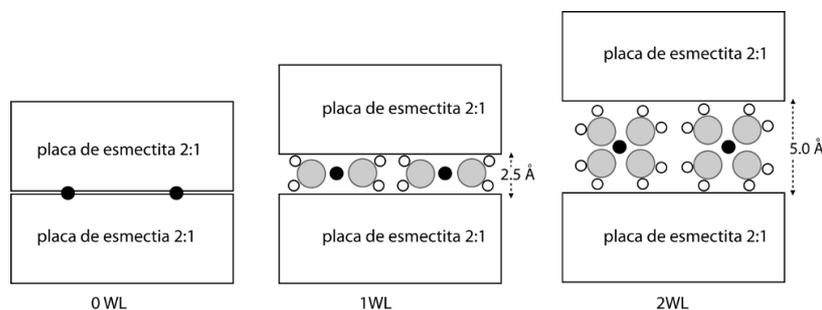


Figura 1.5: Diferentes estados de hidratação: 0WL = 0 camadas de água, 1WL = 1 camada de água e 2WL = 2 camadas de água.

1.2.7 Cavidade

Os tetraedros na mesma camada são ligados de tal maneira que uma cavidade de aproximadamente 3,0 Å é criada no formato de um anel hexagonal, formando uma rede de Kagome [18], interligada por átomos de oxigênio que constituirão a base da camada que fica em contato com o espaço entre-camadas. As substituições catiônicas na estrutura da intra-camada é geralmente a responsável pelo desbalanceamento de cargas elétricas da placa. Entretanto, isso pode ser compensado pela inserção de cátions nas cavidades basais da matriz de oxigênio. Esse balanço das cargas elétricas é efetuado na estrutura completa, composta de duas camadas adjacentes. Isto explica o empilhamento bidimensional de placas que formarão o (pseudo)-cristal tridimensional, onde cada placa será mantida unida à outra graças a atração destes cátions entremeados nas placas.

Uma matriz hexagonal, superficial, ideal, de oxigênios é rara em um filossilicato, nas condições normais de temperatura e pressão atmosférica. A cavidade tende a ser deformada em uma estrutura ditrigonal (ou pseudo-hexagonal) acentuada principalmente pelas diferentes espécies de cátions tetraédricos e de maneira um pouco menos acentuada devido à presença dos íons presentes na intra-camada [19]. Se as camadas tetraédricas ou octaédricas fossem livres (isoladas), as intra-camadas de oxigênio possui-

riam diferentes parâmetros de rede no plano. A fusão destas duas camadas introduz “*strain*”⁸ que é compensada por correções relacionadas às rotações do tetraedro em torno do eixo perpendicular as placas do cristal. O efeito dessa deformação é possibilitar a atração de cátions para sítios cristalográficos específicos.

1.2.8 Morfologia

Um conjunto de plaquetas da esmectita, dependendo do ambiente que estão, apresentam formas peculiares, formação de cadeias, por exemplo, que tornam difícil a identificação e definição dos seus elementos básicos. Um processo de dispersão efetiva pode quebrar a formação dessas cadeias e separar seus componentes em lamelas. Ou seja, a determinação da distribuição do tamanho de uma plaqueta da esmectita é, portanto, dependente de como a amostra foi preparada, ou seja, é função de parâmetros físico-químicos da amostra, tais como, força iônica, pH, temperatura, campo elétrico etc.

1.2.9 Capacidade de Troca Catiônica

O déficit de carga elétrica líquida numa rede leva a possibilidade de absorção e troca de íons assim como introdução de moléculas orgânicas e inorgânicas. Dependendo das circunstâncias, diferentes cátions não são igualmente substituíveis, assim como, não apresentam o mesmo poder de troca. Um parâmetro criado para medir este poder de troca de cátions é a capacidade de troca catiônica (CTC), definido como sendo a quantidade de cátions que um mineral argiloso ou argila pode adsorver ou trocar. A CTC exprime-se normalmente em meq/100g e varia com o tipo de argila. As argilas do tipo montemorilonitas, por exemplo, apresentam CTC entre 80 e 200 meq/100g. Um método para determinar a CTC de uma argila mineral consiste na saturação desta argila com um cátion adequado seguindo-se da determinação da quantidade fixada desse cátion⁹.

⁸Do inglês, significa vínculo

⁹Disponível em: <<http://www.furb.br/tempsbqsul/app/FILERESUM OCD/50.pdf>>. Acessado em 22-02-2009

1.2.10 Cella¹⁰ Unitária Padrão

Com respeito às estruturas do tipo esmectitas a cela unitária padrão é composta de uma camada octaédrica entremeada por duas camadas tetraédricas idênticas, possuindo basicamente, a seguinte composição: 20 átomos de oxigênio e 4 grupos hidroxila em um arranjo com 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais formadas por átomos de oxigênio na superfície.

1.3 Subgrupos

Diferenciado pelo tipo e proporção dos elementos das camadas tetraédricas e octaédricas as esmectitas são divididas em subgrupos, cada qual com um nome próprio: montemorilonitas, bedeitas, hectoritas, saponitas etc. Estes subgrupos por sua vez podem ser subclassificados. Por exemplo, fluorohectoritas e laponitas são subdivisões das hectoritas as quais estão relacionadas à nossa pesquisa e das quais falaremos um pouco mais.

1.3.1 Hectoritas

As hectoritas são compostas de tetraedros de (SiO₄) e octaedros de hidroxila com Magnésio (Mg) e Lítio (Li) no seu centro. Estas argilas minerais¹¹ se originam dos depósitos localizados em Hector, Califórnia, USA, e no Amargosa Valley, Nevada, USA. Uma fórmula típica para sua cela unitária cristalina é:



¹⁰Cela unitária, em inglês é chamada de *unit cell*. Alguns pesquisadores do Brasil chamam a cela unitária de célula unitária, porém, a recomendação da Sociedade Brasileira de Cristalografia é “cela unitária”, já que cela dá a entender uma caixa.

¹¹Disponível em: <<http://labcacc.iq.unesp.br/jornal/1edicao/divulgacao/definicoes.pdf>>. Acessado em 22-02-2009.

onde M^+ é geralmente Na^+ . A hectorita sódica tem propriedades reológicas (viscosidade, principalmente) no sistema [argila + água] superiores às da bentonita sódica de Wyoming¹², além da cor branca das dispersões e géis. É usada em aerossóis, colas e adesivos, látex de borracha, clarificação de cervejas e vinhos, esmaltes cerâmicos, cosméticos e produtos para higiene pessoal, produtos de limpeza doméstica, tintas de emulsão e para eletrodeposição, para revestimento de agregados e para fabricação de argilas organofílicas etc. Cerca de 2000 toneladas de hectoritas organofílicas são produzidas, nos EUA, por ano [20].

A seguir exemplificaremos dois tipos de argilas hectoritas, sintéticas, com as quais trabalhamos: a laponita e a fluorohectorita.

1.3.1.1 Laponitas

A laponita, figura 1.6, é uma argila sintética em forma de um disco de diâmetro em torno de 25 nm e espessura de 1 nm, quase monodispersa em distribuição de tamanhos, apresenta uma fórmula geral por cela unitária $M^{+0,7} - [Si_8Mg_{5,5}Li_{0,3}H_4O_{24}]^{-0,7}$, onde, neste caso, M^+ se refere ao cátion entremeadado pelas camadas, normalmente o Na^+ . O intervalo de pH de estabilidade química da laponita é estreito: abaixo do pH 9,

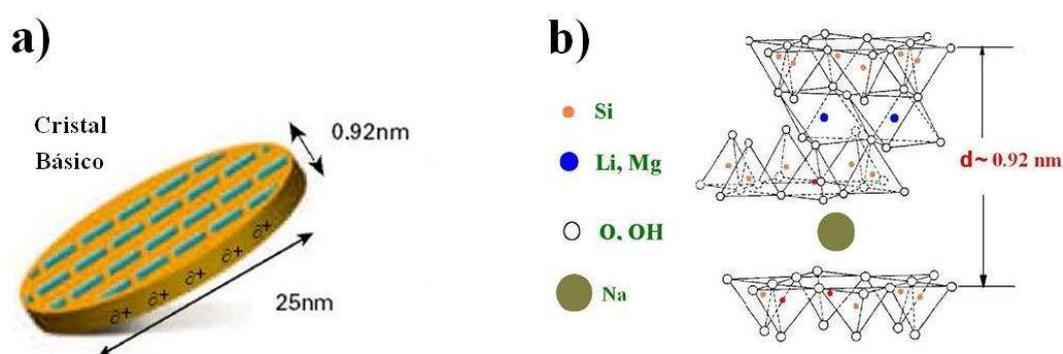


Figura 1.6: Estrutura básica da Laponita: a) forma de disco com as dimensões características e b) forma cristalográfica com os elementos químicos principais.

¹²Disponível em: <<http://labcacc.iq.unesp.br/jornal/1edicao/divulgacao/definicoes.pdf>>. Acessado em 22-02-2009.

os íons magnésio dissolvem em solução e, acima de pH 10, é observada a dissolução da sílica. A carga elétrica líquida da borda depende do comportamento ácido-base do Si-OH e Mg-OH e dos grupos anfotéricos hidroxila que são os principais componentes das bordas. Em virtude, às suas dimensões reduzidas a contribuição dos efeitos de borda leva a um único diagrama de fase. Na figura 1.7 ilustra-se a dependência da força iônica e da concentração que leva a argila aos comportamentos de (i) líquido isotrópico, (ii) gel isotrópico, (iii) gel nemático e (iv) floculado [21].

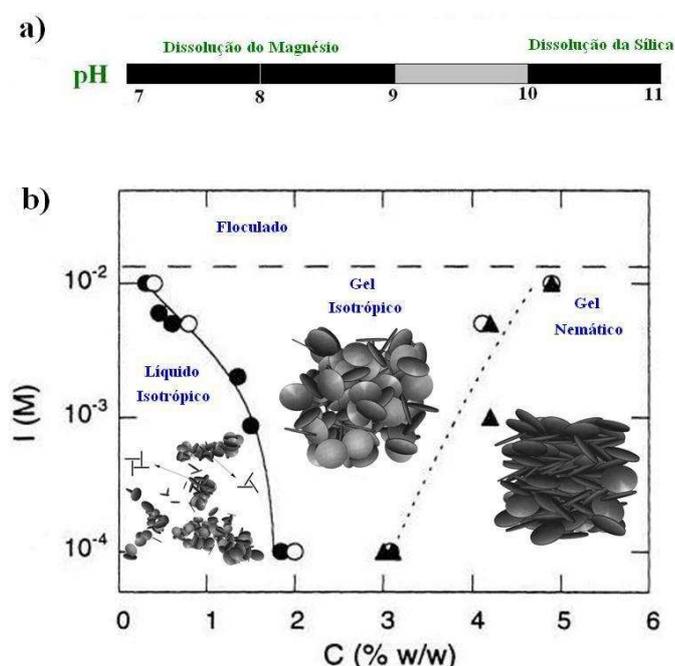


Figura 1.7: Diagrama de fase típico da laponita: a) estabilidade em função do pH; b) diferentes fases, à temperatura ambiente, como função da força iônica e da concentração em massa da laponita. As figuras dentro do diagrama mostram os tipos de interação (face-borda, borda-borda e face-face) predominantes em cada fase.

1.3.1.2 Fluorhectorita

A fluorhectorita (M-FHT) é uma argila mineral sintetizada quimicamente considerada pura, onde as hidroxilas “normais” das hectoritas são substituídas pelos íons flúor

(F⁻). A sua fórmula química é dada pela semi-cela unitária



onde M se refere ao cátion entremeado por camadas. Ela é também classificada com uma esmectita trioctaédrica, com íons de Li⁺ substituindo íons de Mg²⁺, e tem a folha octaédrica completamente cheia. A proporção x dos átomos de Li determina a carga superficial das plaquetas, que são mantidas unidas entre si, em uma estrutura de pilhas pela presença do cátion M entremeado por camadas.

Diferentemente da laponita, o tamanho das suas placas apresenta uma enorme polidispersão chegando a ter dimensões superficiais de até 10 μm , veja figura 1.8. Portanto, efeitos de borda não são os predominantes em uma amostra de M-FHT. A água pode intercalar-se entre suas plaquetas fazendo com que estas se expandam, adquirindo uma estrutura bem ordenada, ao longo da direção de empilhamento, de 0, 1, 2 ou mais camadas de água intercaladas, ou simplesmente 0WL, 1WL, 2WL e nWL. A figura 1.8 retirada da referência [5] apresenta os estados de hidratação de 1WL e 2WL, juntamente, com a estrutura cristalográfica básica de uma laponita

A M-FHT tem uma densidade superficial de carga elétrica de 1,2 elétrons/cela unitária, considerada grande em relação a outras esmectitas sintéticas como, por exemplo, a laponita (0,40 elétrons/cela unitária) ou montemorilonita (0,60 elétrons/cela unitária). Dados fornecidos pela técnica de espalhamento de raios X [22] mostram que as fluorohectoritas suspensas em água não são facilmente esfoliadas, mantendo cerca de 80 folhas unidas. Isto deve-se ao fato de que o valor da densidade de carga superficial é grande. Sob condições apropriadas a água pode entremear entre as camadas fazendo com que a distância entre as placas aumente. Para o caso das Ni-FHT e Na-FHT o processo de intercalação pode ser controlado pela umidade ou temperatura. Especificamente para a Na-FHT [5] os estados de hidratação de 0WL, 1WL e 2W estão apresentados na figura 1.9 juntamente com as distâncias basais de empilhamento que se

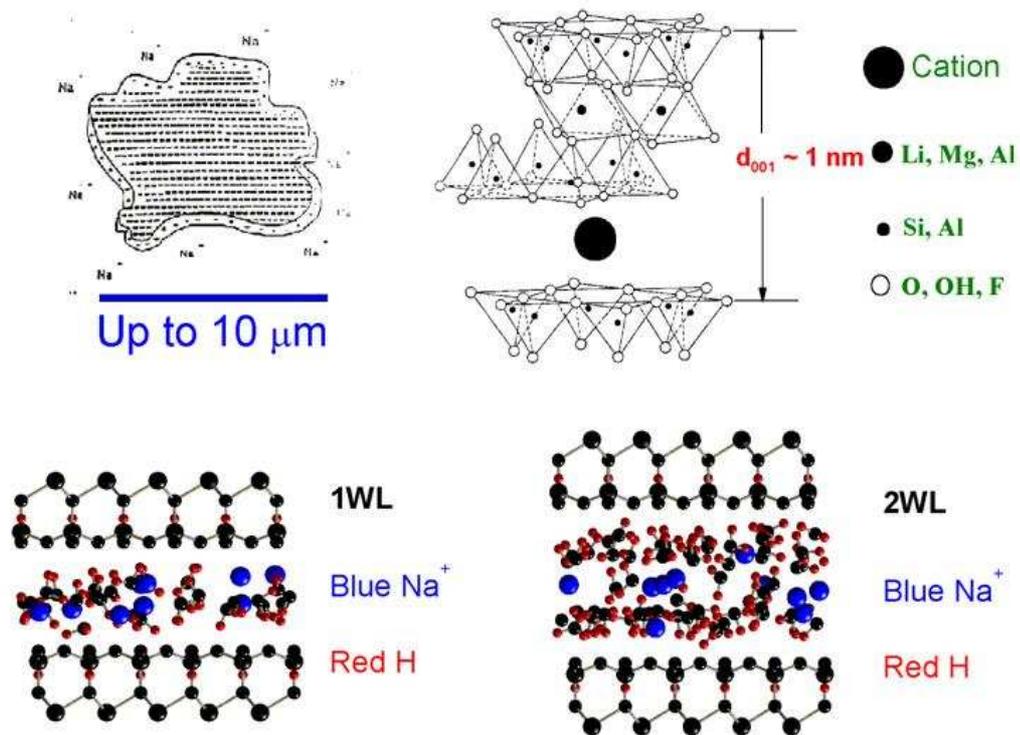


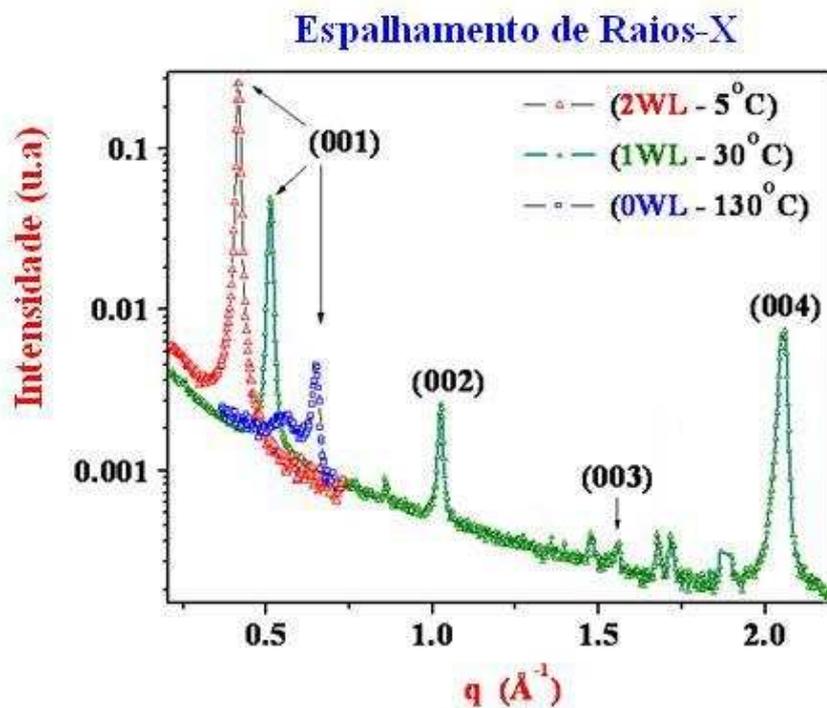
Figura 1.8: Tamanho e forma típica da fluorohectorita. Estrutura cristalográfica básica e os respectivos estados de hidratação.

aproximam de 10 Å, 12 Å e 15 Å, respectivamente.

1.3.1.3 Na-Fluorohectorita

A fluorohectorita de sódio, Na-FHT, é um filossilicato 2:1 com várias lamelas cristalinas elementares empilhadas formando partículas/grãos de quase-cristal contendo em média 80-100 plaquetas mantidas juntas por atração eletrostática dos cátions entremeados que compartilham as camadas. Como mencionado anteriormente elas são altamente polidispersas. Possuem um peso específico (densidade em g/cm^3) determinado experimentalmente por Knudsen *at al.* [23], reproduzido na tabela 1.1.

É interessante observar que a densidade diminui à medida que água é inserida na argila, o que parece contraditório, mas isto pode ser explicado por dois efeitos contrários: (i) à medida que a argila expande, o espaço entre duas camadas cresce consideravelmente, aumenta o volume entre as camadas, tornando assim a densidade menor



	Espaçamento Basal (Å)
0WL	9.69 ± 0.06
1WL	12.38 ± 0.07
2WL	15.17 ± 0.08

Figura 1.9: Intensidade de espalhamento versus q da Na-FHT. Em destaque, as posições referente ao pico [001] e a partir da análise dos mesmos, o espaçamento basal para cada regime de intercalação de água na argila.

e (ii) neste mesmo tempo, os meso-poros são preenchidos com água (na sua característica macroscópica), que por sua vez tem densidade maior que o ar, mas também faz com que o volume desses meso-poros diminua. O efeito final, como se vê na tabela 1.1, é diminuir a densidade com o aumento do estado de hidratação.

A inserção de espécies externas entremeando as camadas, praticamente bidimensionais, é facilitada pelas fracas interações entre-camadas e fortes interações nas

Regime de Hidratação	Densidade (g/cm^3)
0WL	2,80
1WL	2,31
2WL	2,02

Tabela 1.1: Densidades em função do estado de hidratação para a Na-FHT.

intra-camadas é isto permite intercalar íons, moléculas e, até mesmo, polímeros. Neste ponto é importante diferenciar entre altura da galeria e espaçamento ou distância basal.

A espessura de uma lamela é definida como a distância entre duas superfícies basais de oxigênio em cada lado da mesma folha. Para a fluorohectorita esta tem um valor de 6,54 Å. A distância basal é cerca de 9,69 Å para o caso 0WL, e é definida como sendo a distância entre as superfícies basais de oxigênio de duas camadas ou lamelas sucessivas. É a distância obtida diretamente do espectro de espalhamento de raios X no espaço basal (representado por d_{001} na figura 1.8). Para o exemplo citado, a altura da galeria seria, portanto, 3,15 Å. Este seria o espaço que os cátions intercalados teriam no confinamento. Para os casos de 1WL e 2WL a altura das galerias seriam 5,84 Å e 8,63 Å, respectivamente. Ou seja, o incremento na altura da galeria seria de 2,69 Å para a transição desidratado-monohidratado e de 2,79 Å para a transição monohidratado-bihidratado, distâncias estas comparáveis com o valor de 2,82 Å para o diâmetro de van der Waals da molécula de água. Isto explica a denominação 0,1, 2,... etc camadas de água.

Isotermas de sorção de água para a Na-FHT apresentam um comportamento de histerese no regime de absorção/desorção, típicos dos meios porosos. Estudos do comportamento da distância basal, em experimentos de raios X [5], mostram um salto em forma de degrau no ponto de transição de um regime de intercalação para outro. A figura 1.10 apresenta o ponto de transição, ou melhor, região de transição, em função da

temperatura, da umidade, ou equivalentemente da pressão parcial de vapor.

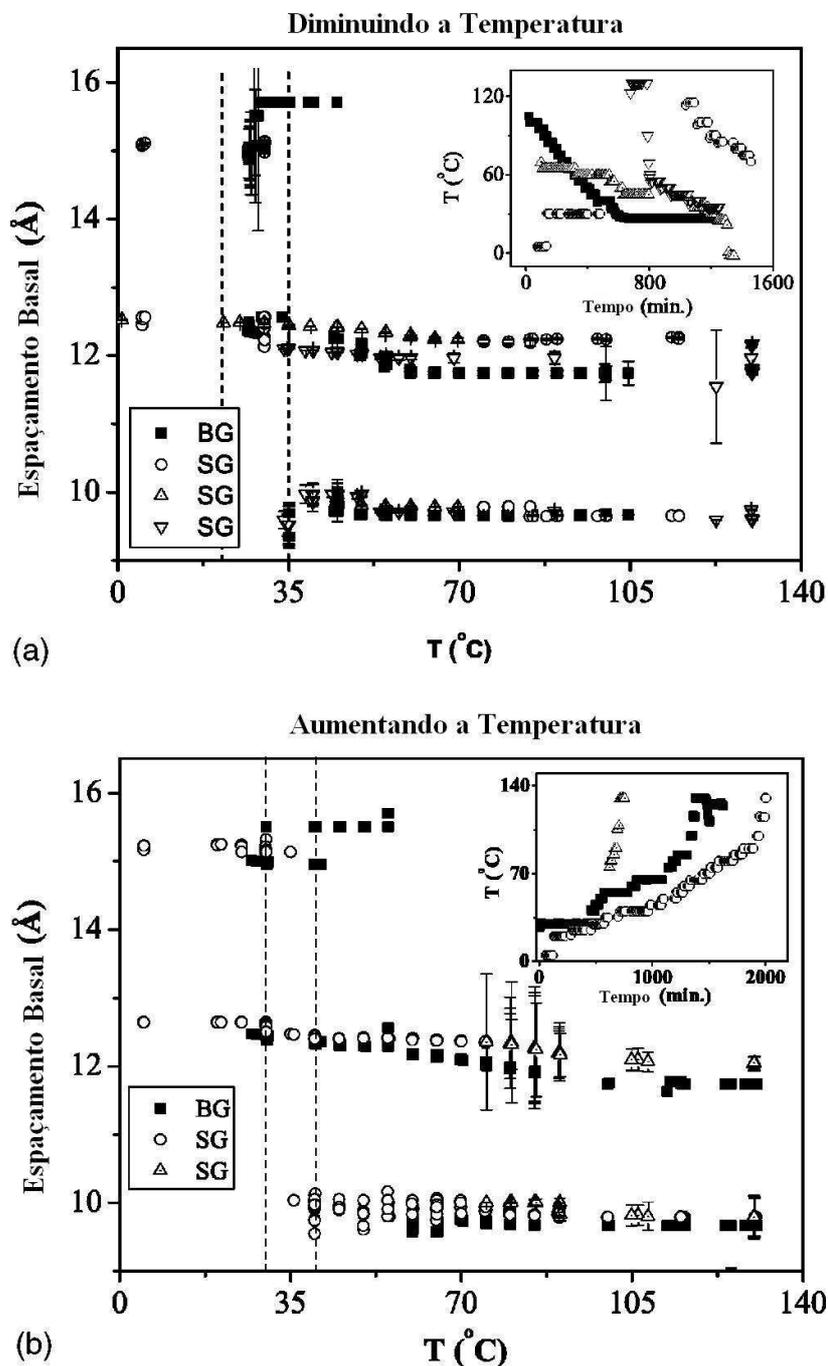


Figura 1.10: Espaçamento basal versus temperatura a partir da análise dos picos [001]. (a) Diminuindo a temperatura e (b) aumentando a temperatura. As linhas verticais tracejadas delimitam o intervalo de temperatura onde o regime 1WL domina. As siglas BG e SG significam o modo como foi feita a difração por “*bulk scattering geometry*” e “*surface-scattering geometry*”, respectivamente.

A figura 1.11 presente na referência [5], destaca um comportamento observado

no processo de intercalação e difusão de água em argilas, que é a coexistência de diferentes estados de hidratação. Note que, com a mudança da temperatura ocorre mudanças nas posições picos ou seja, o nanosilicato salta de uma estado de hidratação para outro.

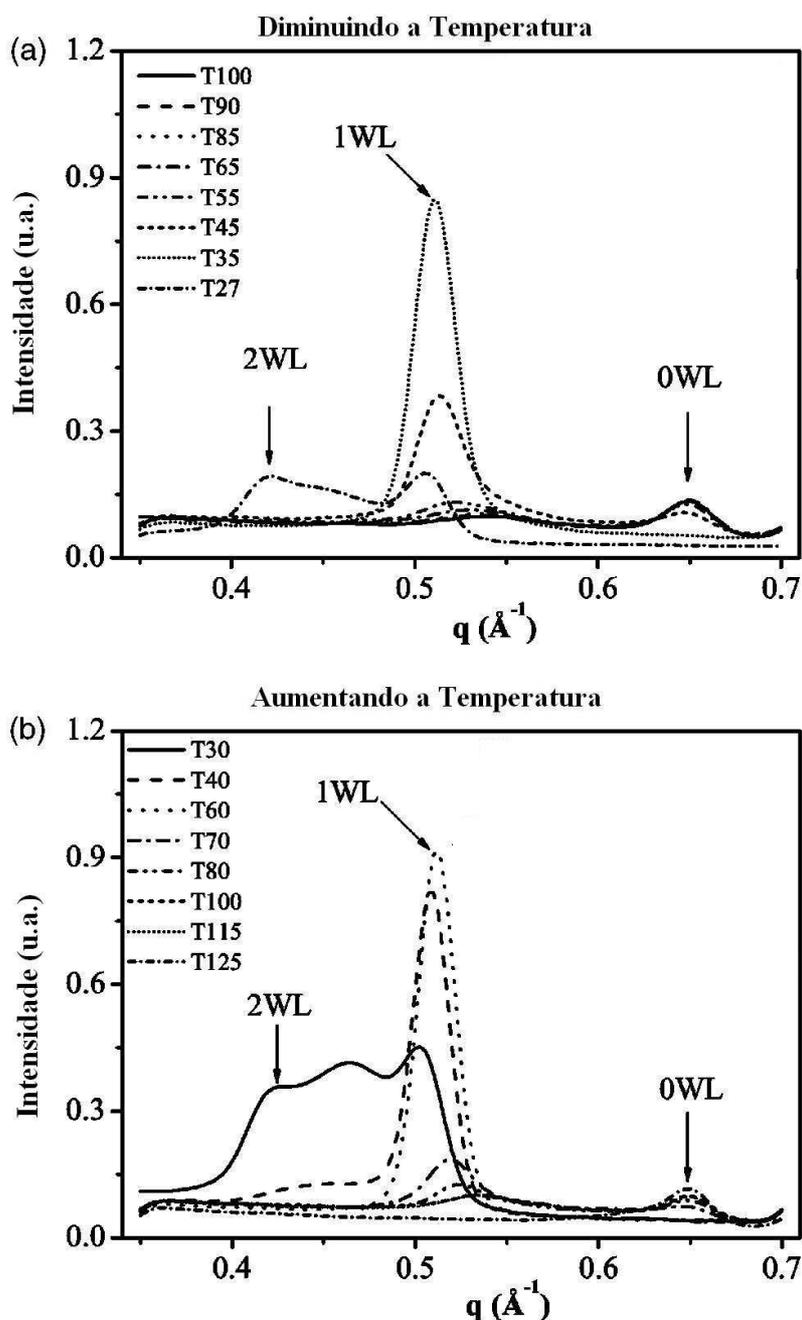


Figura 1.11: Intensidade de difração versus q para o pico (001) nos processos de aumento e diminuição da temperatura. Cada símbolo diferente corresponde a uma temperatura.

Observe que na figura 1.11b, para a temperatura de 30 °C vê-se claramente que a forma de linha de espalhamento apresenta 3 picos bem definidos: os picos de 1WL e 2WL coexistindo com um pico bem alargado e intermediário. Este é um comportamento geral neste tipo de amostra, tendo o Na⁺ como íon intercalante. Não tão bem definido, mas visível, observa o mesmo tipo de pico intermediário na figura 1.11a para a temperatura de 27 °C. Uma sugestão de modelo utilizado para explicar a coexistência destes estados de hidratação é baseado no modelo de intercalação aleatório de Hendrix-Teller (HT) [24]. O modelo foi um dos primeiros tratamentos matemáticos quantitativos para tratar o processo de difração de minerais lamelares mistos. Segundo Dimasi e co-autores [16], que descrevem métodos de calcular o perfil de difração para tipos de inter-estratificações lamelares ordenadas e aleatórias. Para o caso ordenado a equação obtida não tem uma forma fechada e foi muito pouco utilizada. Entretanto, no caso aleatório, o modelo proposto tem solução e apresenta uma equação simples para a intensidade de difração da coexistência de diferentes espécies ou estados de hidratação, dada por [24]:

$$\phi = \frac{2P_a(1 - P_a) \sin^2 \left[\pi \left(\frac{1}{q_a} - \frac{1}{q_b} \right) q \right]}{1 - 2P_a(1 - P_a) \sin^2(\pi) \sin^2 \left[\pi \left(\frac{1}{q_a} - \frac{1}{q_b} \right) q \right] - P_a \cos \left(\frac{2\pi q}{q_a} \right) - (1 - P_a) \cos \left(\frac{2\pi q}{q_b} \right)}, \quad (1.2)$$

P_a se refere à proporção da espécie A e $(1 - P_a)$ a espécie B com as distâncias basais de celas unitárias $2/q_a$ e $2/q_b$, respectivamente. Para de fato estar acoplado às medidas de intensidade¹³ ainda deve-se multiplicar este termo pelo fator de estrutura da camada Γ e pelo fator Polarização-Lorentz Ξ , ou seja, $I = \Xi\Gamma^2$. A equação 1.2 permite, portanto, determinar a proporção de cada espécie num processo randômico de estratificação. Entretanto, sua dedução foi associada à algumas considerações idealizadas:

- (i) Os cristalitos são infinitamente espessos;
- (ii) A interestratificação é completamente aleatória;

¹³O significado destes termos e a expressão matemática associadas a eles serão vistas no apêndice B.

(iii) Os fatores de estrutura, são idênticos para ambas as espécies.

Para os sistemas estudados onde esta aproximação é válida a expressão 1.2 pode ser utilizada para ajustar a forma de linha de espalhamento.

Na figura 1.11b pode-se observar que além dos picos originais associados às regiões da amostra onde ainda existem estados de hidratação de 1WL e 2WL temos o pico intermediário de HT. Para o caso específico da Na-FHT, a figura 1.12a apresenta apenas os picos de 1WL e 2WL tirados da figura 1.11. Um desses picos foi ajustado utilizando o modelo de HT, esse ajuste está representado na figura 1.12b.

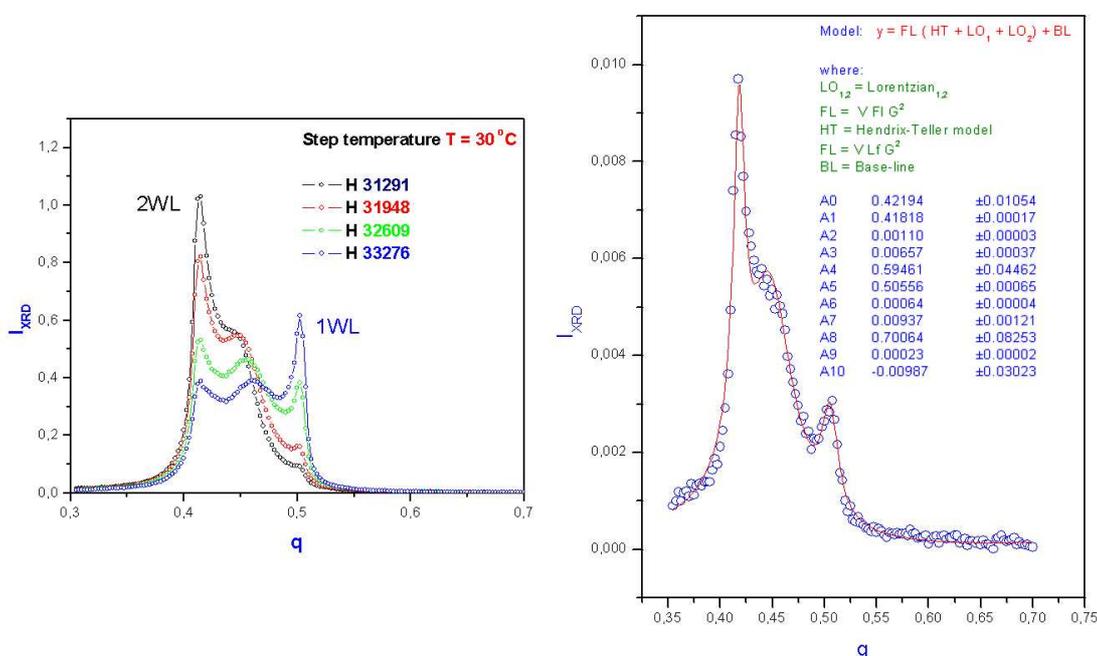


Figura 1.12: Intensidade versus vetor q dos picos de 1WL e 2WL da figura 1.11. a) Dados experimentais associados à coexistência dos estados de hidratação 1WL e 2WL. b) Modelo de Hendrix-Teller utilizado para ajustar uma das curvas experimentais do item a).

Como mencionado anteriormente, este modelo considera algumas situações ideais que não é o nosso caso: (i) cristal infinitamente espesso e (ii) interestratificação completamente aleatória. Somente a hipótese (iii) se justificaria nos nossos dados experimentais.

Um agravante experimental para este tipo de amostra é a existência de múltiplas regiões de interestratificações aleatórias cada qual com um valor de P_a , figura 1.13. Pode-se observar, nestes dados, verdadeiros platôs que tornam extremamente artificiais qualquer tentativa de modelagem utilizando um conjunto de expressões simples do tipo da equação 1.2.

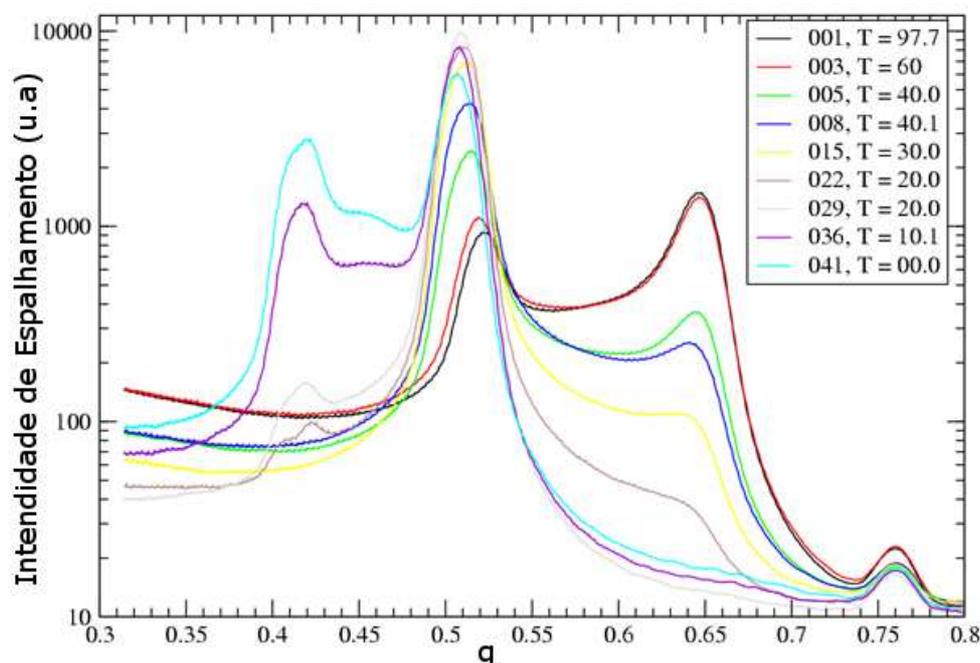


Figura 1.13: Intensidade de difração de raios X versus o vetor q nos os dados experimentais onde se pode observar a coexistência de vários estados de hidratação, 0WI, 1WL e 2WL.

Uma proposta para contornar este artificialismo nos ajustes, seria utilizar um modelo que permitisse lidar com estas situações de forma mais realistas. Um bom candidato para lidar com essa situação é o Formalismo Auto-Consistente da difração de raios X de Keller [25], o qual será apresentado em detalhes no Apêndice A. Este formalismo que permite a descrição das propriedades de uma família de planos atômicos utilizando dois parâmetros: valor de densidade eletrônica e posição planar. Como exemplo, podemos descrever a situação de coexistência de estados de hidratação apenas enumerando

suas posições e densidades dos planos. Na figura 1.14a, apresentamos parte de uma estrutura empilhada de coexistências aleatória de 1WL e 0WL, onde o menor valor de densidade corresponde ao íon intercalado. Não se consideram, neste caso, as águas solvatadas. Em 1.14b, os resultados comparados utilizando HT e o formalismo Auto-consistente. Em 1.14c e 1.14d a ampliação de alguns picos puros juntamente com os de HT e do formalismo Auto-consistente.

Neste exemplo, a proposta de utilização do modelo Auto-consistente, pode ser uma solução para lidar com as situações ideais. Entretanto, isso só é possível se estiver associado a um método de minimização robusto que permita simular a realidade experimental. O método “*Generalized Simulated Annealing*” (GSA) [26], por ser uma técnica de otimização estocástica muito bem adaptada para lidar com problema de múltiplos mínimos é o candidato para esta tarefa.

1.3.1.4 Ni-Fluorhectorita

A amostra original de argila é proveniente da *Corning Inc. USA*. É uma amostra sintética de Na-fluorhectorita cuja fórmula química por meia-cela unitária é



O método de obtenção da amostra Ni-FHT é feita através de diálise, que consiste na troca do íon intercalado Na por Ni. O processo consiste em diluir a amostra de argila, originalmente em pó, em água destilada e colocá-la em membranas de diálise e por diferença de concentração vão trocando um íon por outro

Resultados de medidas de espalhamento de raios X mostraram que, para as amostras de Ni-FH existe um estado de hidratação adicional (3WL) em relação à Na-FH. Isto significa que mesmo em suspensão aquosa não é tão fácil separar as plaquetas em componentes individuais, elas preferem permanecer no regime de 3WL. Entretanto o estado 2WL (que ocorre à temperatura ambiente) parece ser bem instável e comple-

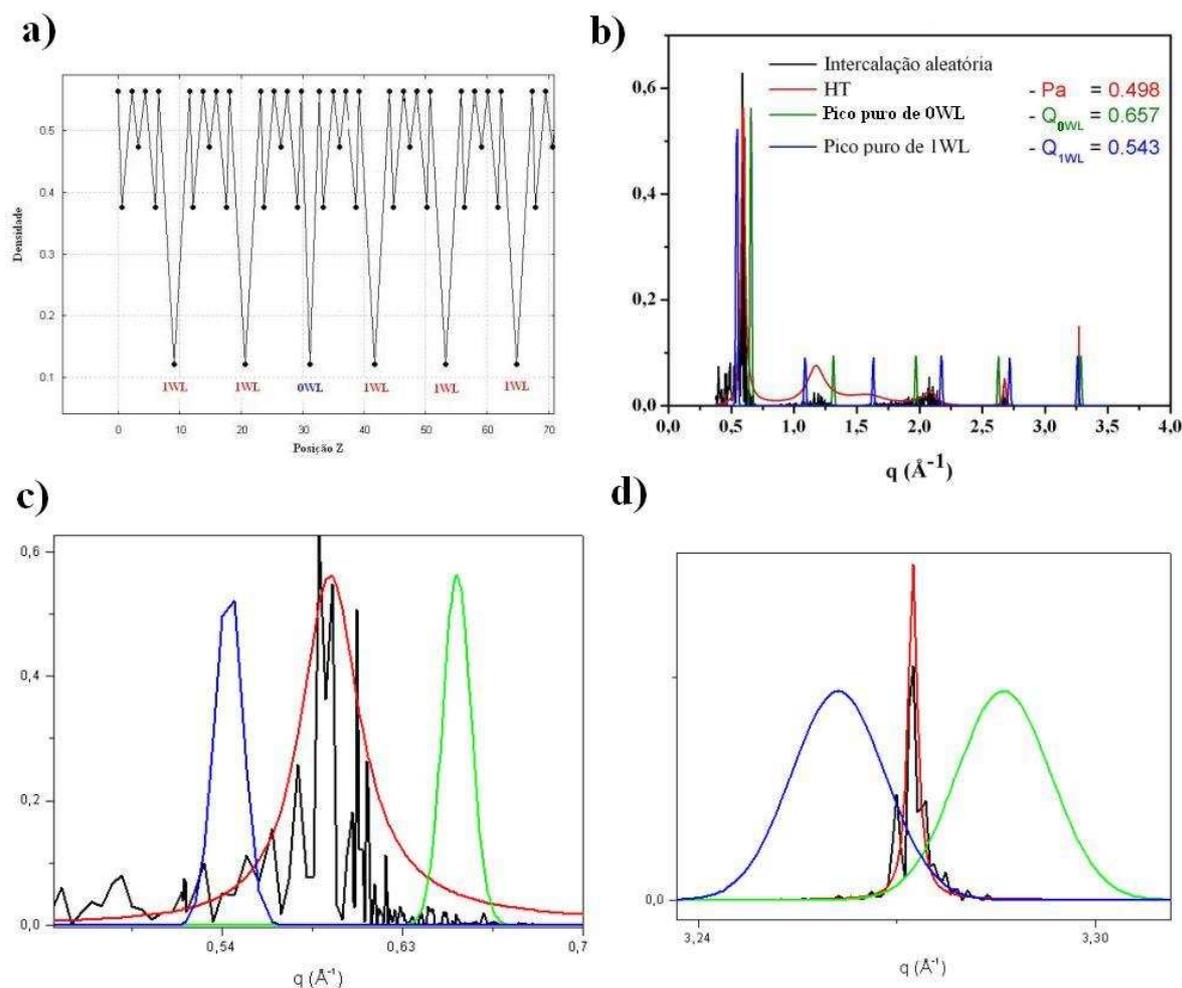
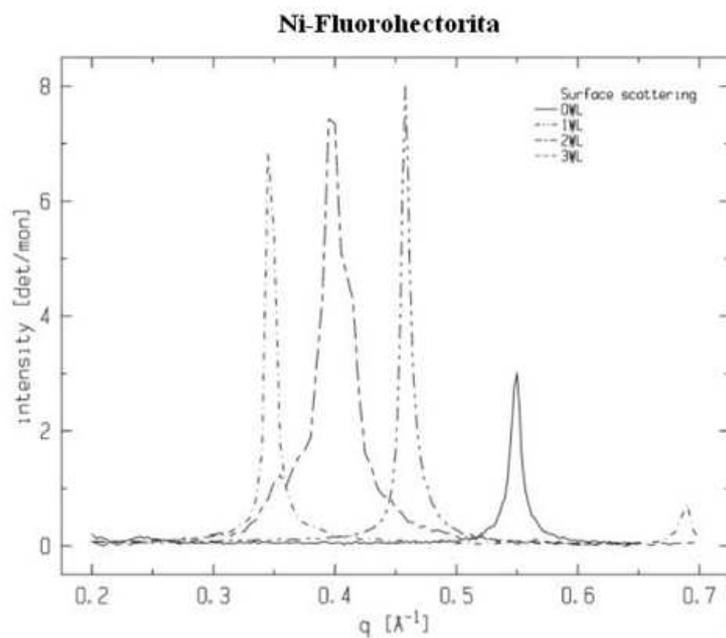


Figura 1.14: Aplicação do formalismo Auto-Consistente para o estudo dos processos de intercalação aleatória em estruturas lamelares de argila. a) Densidade versus posição planar em uma construção aleatória de planos em regimes de hidratação de 0WL e 1WL. b) Intensidade versus fator q para a situações de ajuste com o modelo de HT (linha vermelha), intercalação aleatória com os planos de 0WL e 1WL no formalismo auto-consistente (linha preta) e os picos dos dados experimentais de 0WL e 1WL (linhas verde e azul, respectivamente). c) e d) representam os ajuste do primeiro e do último picos do item b).

tamente dependente do gradiente de temperatura aplicado¹⁴. As distâncias basais e o comportamento das formas de linha para as reflexões (100) podem ser vistas na figura

¹⁴Medidas realizadas no LNLS, Projeto XRD1-D12A # 4772, mostraram que se a variação de temperatura for feita em passos pequenos a estabilidade do regime de 2WL perdura por um intervalo de 10 °C.

1.15



Camada d'água	Posição do Pico [Å ⁻¹]	d = 2π/q [Å]
0WL	q = 0.550	11.42
1WL	q = 0.458	13.72
2WL	q = 0.395	15.91
3WL	q = 0.345	18.21

Transições	Diferença em "d"
0WL - 1WL	2.30
1WL - 2WL	2.19
2WL - 3WL	2.30

Figura 1.15: Curvas de espalhamento de raios X, estado de hidratação, e distâncias basais de uma típica amostra de Ni-FHT.

Capítulo 2

Espectroscopia de Absorção de Raios X

2.1 Introdução

Este capítulo é uma compilação de alguns trabalhos originais e revisões existentes na literatura, em uma sistemática tal que permita transmitir informações necessárias relativas a espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*) a um leitor leigo nas técnicas espectroscópicas. Concomitantemente, na escrita do texto houve uma preocupação em introduzir os conceitos da forma mais simples possível e tornar este texto uma referência na área. Com o objetivo de um maior aprofundamento no assunto abordado neste capítulo, a leitura adicional das referências [9,27–29] é indicada, de forma a auxiliar a uma maior compreensão do assunto.

2.2 Luz Síncrotron

A luz síncrotron, batizada com esse nome, por ser produzida a partir de um acelerador síncrotron¹ é simplesmente uma radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas com velocidades relativísticas (tipicamente, elétrons ou pósitrons altamente energéticos com energia na faixa de 100 MeV à 10 GeV) que circulam em um acelerador

¹São aceleradores circulares de elétrons.

circular ou anel de armazenamento. Quando esses elétrons mudam de direção (defletidos por campos magnéticos) – ou são acelerados (por campos elétricos) – eles emitem ondas eletromagnéticas, que chamamos de luz branca. Esta emissão é de várias ordens de grandeza mais intensa que a radiação produzida por fontes convencionais de raios X e varre um faixa espectral onde não existem lasers sintonizáveis disponíveis. Faz da luz síncrotron uma luz extremamente importante e valiosa para as mais variadas áreas do conhecimento que tenham principalmente interesse em dimensões nanométricas.

2.2.1 Fontes de Luz Síncrotron

O principal item das fontes de luz síncrotron é o anel de armazenamento de elétrons, o qual faz a radiação síncrotron uma fonte especial de raios X.

O anel de armazenamento consiste em uma câmara de ultra alto vácuo. Neste anel, os elétrons estão confinados em órbitas circulares de energia constante mantida por uma série de dispositivos. Na realidade, os elétrons movem-se em seções retas, onde nas extremidades existem dipolos magnéticos, os quais defletem os elétrons de modo a terem uma órbita fechada. Enquanto os elétrons são defletidos pelos dipolos magnéticos, emitem radiação eletromagnética tangente a curvatura deles. Esta é então, extraída do anel por meio de linhas de vácuo, que são as linhas de luz, e chegam à estação experimental, onde está montado o experimento para o estudo do seu material.

Uma das principais características das radiações síncrotrons está na alta intensidade do feixe (alto brilho), uma grande banda de energia (largo espectro de energia), colimação vertical do feixe (focalização – alta intensidade e pequenas dimensões espaciais e angulares), polarização, entre outras. Um esclarecimento maior das vantagens das radiações síncrotron pode ser encontrado na referência [30]. Detalhes adicionais, bem como aplicações da luz síncrotron [28, 31, 32] e uma interessante revisão da história das fontes síncrotron pode ser encontrada na referência [33].

2.2.2 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é um laboratório aberto a usuários do Brasil e do Exterior, que oferece condições excepcionais para os cientistas realizarem pesquisas com nível de competitividade mundial. Mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), o laboratório possui uma infraestrutura que inclui linhas de luz com estações experimentais instaladas na fonte de luz síncrotron, figura 2.1. Está localizado no distrito de Barão Geraldo da cidade de Campinas, São Paulo. Ele foi o primeiro deste gênero no hemisfério Sul e o único existente ainda hoje em toda a América Latina é operado desde 2 de julho de 1997 pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLuS) mediante um contrato de gestão assinado com o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e o MCT do Governo Federal.

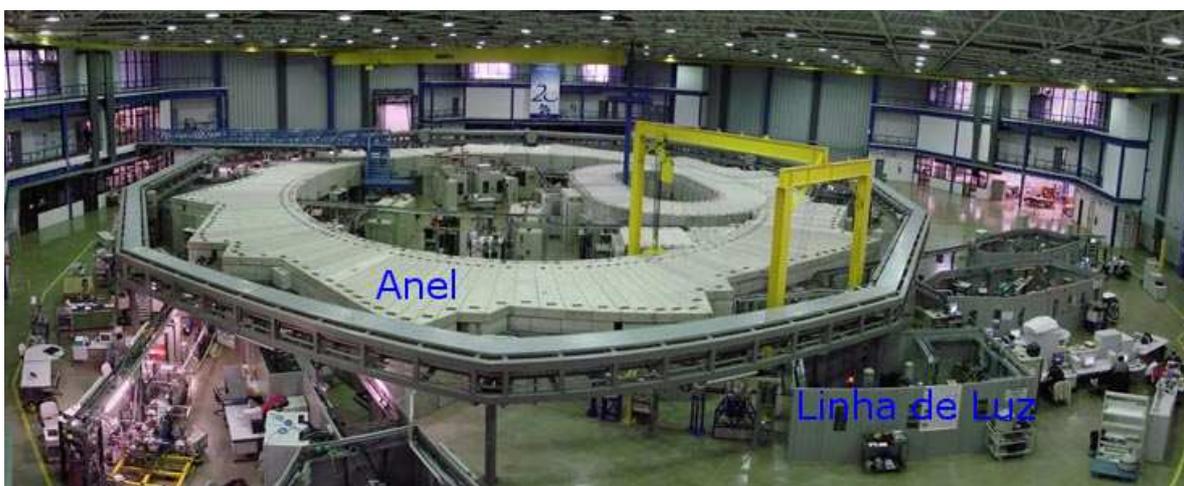


Figura 2.1: Foto do Hall Experimental do LNLS pode-se ver o Anel de Armazenamento e saídas para as linhas de luzes.

No caso do LNLS, os elétrons possuem uma energia de 1,37 bilhões de eV. Para produzir estes elétrons, utiliza-se um canhão eletrostático, onde esses são gerados e pré-acelerados à energia de 80 mil eV, e em um acelerador linear, são acelerados até atingir a energia de 120 milhões de eV. Então, são transportados para um acelerador circular intermediário, o síncrotron injetor, onde adquirem a energia de 500 milhões de

Energia Nominal de Operação	1.37	GeV
Energia de injeção	500	MeV
Corrente do Feixe de elétrons (máximo)	250	mA
Circunferência	93.2	m
Diâmetro médio	29.7	m
Frequência de revolução	3.2	MHz
Emitância natural	100	nm.rad
Frequência síncrotron (para tensão de 400 kV)	24	KHz
Dispersão natural de energia	0.07%	
Tempo de amortecimento síncrotron	3.7	ms
Campo magnético defletor	1.67	T
Número de dipolos	12	
Número de trechos retos para dispositivos de inserção	4	
Perda de energia por volta nos dipolos	114	keV
Potência total irradiada nos dipolos (para I=100 mA)	11.4	kW
Energia crítica dos fótons emitidos nos dipolos	2.08	keV
Tempo de vida do feixe	15	h

Tabela 2.1: Parâmetros dos Aceleradores. Disponível em <www.lnls.br>. Acessado em 2 de dezembro de 2008.

eV. Finalmente, eles são transportados para o anel de armazenamento onde, primeiro, são acelerados até atingir a energia final de 1,37 bilhões de eV e ficam armazenados por várias horas (tempo de vida típico de 15 horas). Este anel é, na verdade, um poliedro, formado por seis seções retas e seis pontos de inflexão da trajetória, permitindo completar a circunferência. Estes pontos de inflexão são produzidos por doze eletroímãs que curvam a trajetória dos elétrons. É neste processo que a emissão de luz síncrotron ocorre, com a luz sendo emitida tangencialmente à curvatura dos elétrons. Algumas informações de parâmetros dos acelerador pode ser vistos na tabela 2.1 e os dados sobre o síncrotron injetor foram apresentados na tabela 2.2.

O síncrotron emite luz em todo o espectro de frequência ou energia, desde a luz infravermelha (baixa energia, caracterizada por um grande comprimento de onda) até os raios X duros (alta energia, caracterizados por um pequeno comprimento de onda e

Energia de operação (máxima)	500	MeV
Energia de injeção	120	MeV
Perímetro	34,0	m
Eixo maior	12,3	m
Eixo menor	7,9	m
Frequência de revolução	8,82	MHz
Período de revolução	113,43	ns
Número de dipolos	12	
Campo magnético	1,63	T
Número de quadrupolos	18	
Número de sextupolos	8	
Emitância natural	284	nm.rad

Tabela 2.2: Parâmetros do Síncrotron Injetor. Disponível em <www.lnls.br>. Acessado em 2 de dezembro de 2008.

altamente energéticos e com grande capacidade de penetração na matéria) passando pela luz visível, ultravioleta e raios X moles.

As linhas de luz utilizadas nesse trabalho foram as:

(i) **D06A – DXAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersivo**

Trabalha na faixa de raios X duros, em modo dispersivo. Operação para usuário a partir de julho de 2003.

Monocromador: Monocristal de Si curvo focalizante.

Faixa de energia: Si(111) = 4000 – 12000 keV.

(ii) **D04B – XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X**

Opera na faixa de raios X duros. Pode ser usada para a espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) e espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS).

Feixes na amostra: tamanho típico : vertical = 0,5 – 1,5 mm ; horizontal = 1,0 – 10,0 mm; fluxo na amostra: 3×10^9 fótons/(s.mrad.100 mA)

Monocromador: Cristal sulcado de silício Si(111) = 3000 – 12 000 eV, Si(220) = 5000 – 24000 eV.

Resolução em energia: $(E/\Delta E) = 5.000 - 10.000$ eV.

(iii) **D12A – XRD1 – Difração de Raios X** (4 – 12 keV, 1 – 3 Å)

Opera na faixa de raios X duros.

Monocromador: Monocromador de duplo cristal de Si 111.

Para finalizar essa seção, a referência [34] mostra como foi o processo de construção do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Como foi discutida a estratégia e filosofia de sua implantação, traça os caminhos seguidos da instalação do primeiro laboratório nacional aberto à comunidade. Finaliza, com uma discussão sobre os desafios da segunda fase do LNLS, quando ele se consolidará como instituição de pesquisa de classe mundial. O livro [35] também descreve a criação e a implantação do LNLS em Campinas - SP.

2.3 Absorção de Raios X

O uso da absorção como uma ferramenta para o estudo da natureza atômica é utilizada desde de 1817 quando o alemão Josef von Fraunhofer (1787–1826) mapeou as linhas de absorção do espectro solar. Porém, a quatro séculos antes de Cristo, o filósofo grego Aristóteles (384 a.C. – 322 a.C) percebeu que a luz era necessária para a existência de cor. Posteriormente, Leonardo da Vinci (1452–1519) reuniu anotações que levaram a um livro², apoiou-se em Aristóteles ao afirmar que a cor não era uma propriedade dos objetos, mas da luz. Com a evolução do conhecimento, o alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923) em 8 de novembro de 1895, produziu radiação eletromagnética nos comprimentos de onda correspondentes aos atualmente chamados raios

²Intitulado como "Tratado da Pintura e da Paisagem".

X. Logo em seguida, diversas aplicações em várias áreas do conhecimento foram estudadas. Em 1913 o francês Louis-César-Victor-Maurice de Broglie (1875–1960), conhecido como Maurice observou pela primeira vez uma borda de absorção de raios X, a qual aparece quando o fóton de raios X possui energia suficiente para arrancar um elétron de níveis atômicos profundos, obedecendo ao efeito fotoelétrico que foi explicado pelo alemão Albert Einstein (1879–1955) em 1905. Esse estudo levou Einstein a ganhar o Prêmio Nobel da Física de 1921.

Com a descoberta dos raios X em 1940 e com a observação das bordas de absorção dos elementos, ocorre a idealização dos primeiros aceleradores circulares de elétrons de alta energia, inicialmente voltados aos estudos de colisões entre partículas. Em 1947, a General Electric[®], construiu um acelerador síncrotron de 70 MeV produzindo, assim, a então chamada “luz síncrotron” fazendo uma referência ao método usado na aceleração do elétron. Na década de 70, começaram a ser construídos anéis de armazenamento como fontes de luz síncrotron dedicadas, propiciando, assim o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas, principalmente XAFS (do inglês: *X-ray Absorption Fine Structure*), em uma tradução livre, espectroscopia de absorção de estrutura fina de raios X, que engloba as técnicas de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*). Um excelente e completo trabalho histórico sobre a espectroscopia de absorção de raios x pode ser encontrado na referência [29], enquanto que um breve histórico está na referência [36]. Já o trabalho [37] é uma boa referência na língua portuguesa. Um excelente artigo de revisão da análise de absorção de raios X pode ser encontrado na referência [38] e uma crítica científica para os próximos 50 anos pode ser encontrada na referência [39].

A absorção ou espalhamento de fóton por um átomo, pode ocorrer por diversos processos, entre eles o efeito fotoelétrico, geração de pares elétron-pósitron e o efeito Compton. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende da energia do fóton incidente e do elemento absorvedor [40]. Na região de raios X,

a probabilidade de ocorrência é maior para o efeito fotoelétrico acompanhe os diversos processos na figura 2.2, adaptada da referência [40]. Nesse processo um átomo absorve

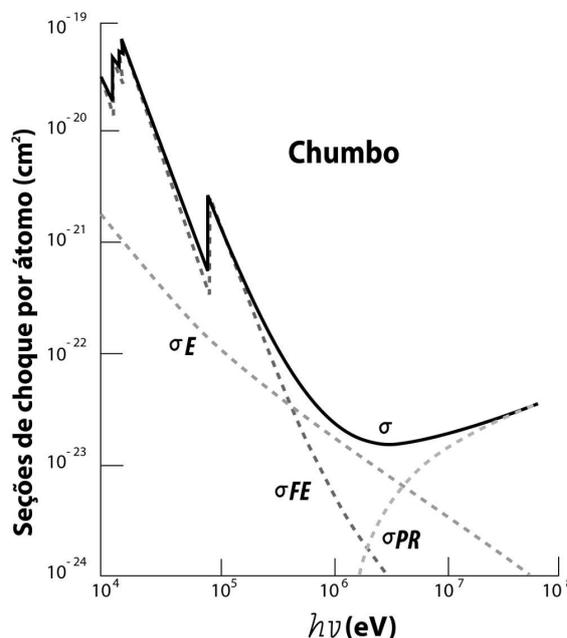


Figura 2.2: Seção de choque, σ , para o átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente. As discontinuidades são as bordas de absorção do material, σ_E , σ_{FE} e σ_{PR} são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares, respectivamente.

um fóton quando este possui energia suficiente para arrancar elétrons do átomo para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo. Esse fotoelétron emitido sai com energia cinética dada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo. Assim, o espectro de absorção de fótons pela matéria é obtido variando-se a energia do fóton incidente, e os fotoelétrons lançados possuem uma energia cinética (E_c) dada pela diferença entre a energia dos fótons ($\hbar\nu$) e a energia de ligação do elétron dentro do átomo (E_0):

$$E_c = \hbar\nu - E_0 \quad (2.1)$$

onde \hbar é a constante de Planck ($\hbar = 6,626 \times 10^{-34}$ Js).

Na figura 2.3 é apresentado o espectro de absorção do níquel, que mostra a relação da absorbância em função da energia dos fótons incidentes. O espectro XAS

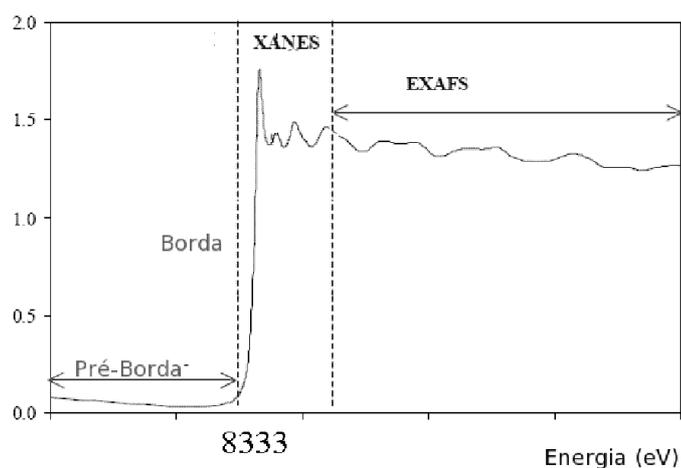


Figura 2.3: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X, adquirido no modo transmissão do níquel.

da borda K do níquel apresentado na figura 2.3, pode ser dividindo em três regiões principais:

- (i) **Região de Pré-borda** (*pre-edge*): trata-se das transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação E_0 e só ocorrerão quando o átomo absorvedor possuir orbitais vazios. Tais transições têm pequena probabilidade e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção.
- (ii) **Borda de Absorção** (*edge*): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor.
- (iii) **Transições Contínuas**: correspondem a absorção de energias dos fótons incidentes maiores que a energia de ligação, ocorrendo, assim transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região, chamada de XAFS é subdividida em:
 - (i) **Região de XANES**: está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção.

O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. Essa região, que compreende o domínio de baixas energias cinéticas dos fotoelétrons e ela não é discutida nesse trabalho.

- (ii) **Região de EXAFS:** a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância, da agitação e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o livre caminho médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis e compreende o domínio de elevadas energias cinéticas dos fotoelétrons.

2.3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersiva - DXAS

Trata-se de uma linha de luz para experimentos de XAS (do inglês: *X-Ray Absorption Spectroscopy*). No caso dispersivo utiliza-se um único cristal, curvado, permite a obtenção de um feixe de raios X policromático, com uma largura de banda de energia suficiente para a medida simultânea de todas as energias de um espectro de absorção completo. A óptica utilizada é conhecida como dispersiva, e por isso a linha de luz é tratada como sendo de espectroscopia de absorção de raios X dispersiva (DXAS).

Com o cristal curvado, o feixe de radiação síncrotron incidente de tal forma que

atinge a superfície do cristal com diferentes ângulos de incidência. Tem como aspecto mais importante o fato de cada região do cristal difratar o feixe com uma energia diferente, uma vez que a energia do feixe difratado depende do ângulo de incidência do feixe sobre o cristal, de acordo com a lei de Bragg, $\lambda = 2d \sin \theta_B$. Onde, λ é o comprimento de onda (harmônicos de ordem n que satisfazem a lei de Bragg), d é a distância entre os planos cristalinos utilizados na monocromatização, θ_B é o ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalinos (em geral paralelos à superfície do cristal). Além disso, a energia E do feixe difratado relaciona-se com λ , a constante de Planck \hbar e a velocidade da luz no vácuo c da forma habitual $E = \hbar c / \lambda$.

No ponto de focalização é colocada a amostra. Após atravessar a mesma o feixe continua a divergir, sendo que cada direção de propagação, dentro do arco formado, corresponde a um valor de energia. Assim, utilizando um detector após a amostra, tem-se uma medida com resolução em energia do feixe transmitido, que pode ser verificado no esquema da figura 2.4 adaptada da figura B.1 da referência [41]. Dessa forma, todos

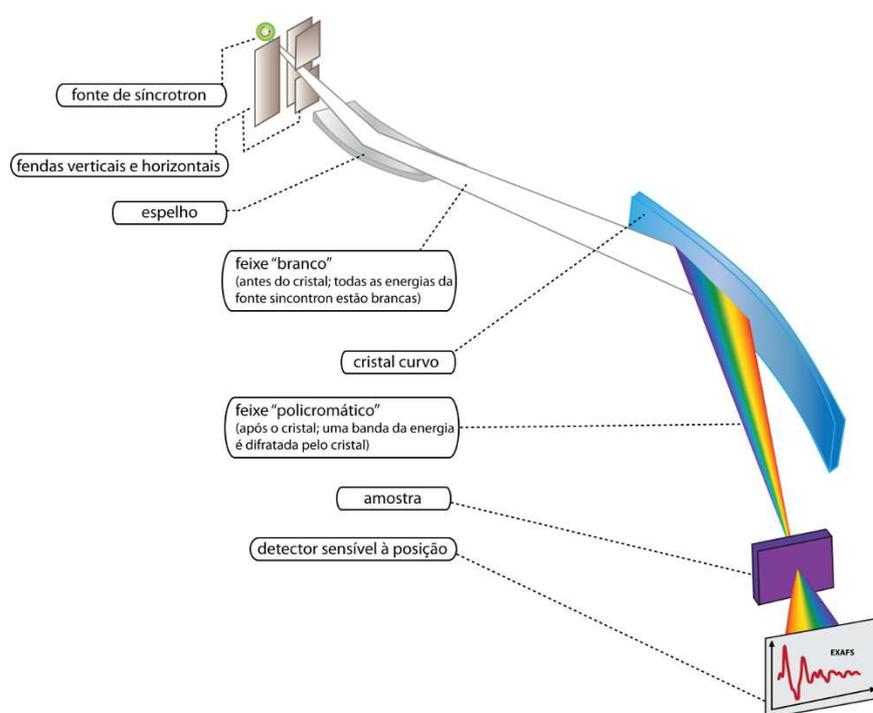


Figura 2.4: Princípio de funcionamento da óptica dispersiva.

os espectros de absorção são feitos a partir de duas medidas: (i) uma medida com uma amostra padrão, no nosso caso usamos o níquel metálico, que resultará na medida da intensidade incidente I_0 , e (ii) outra com a amostra (argila) posicionada no ponto de focalização, que corresponderá na medida de $I(E)$.

Em experimentos de XAS, o interesse é obter o valor da absorptância ou absorbância, é definida como o produto $X \cdot \mu$, onde X é a espessura da amostra, μ é o coeficiente linear de absorção, de um material em função da energia dos fótons incidentes. A absorptância é medida indiretamente através dos valores das intensidades dos feixes de fótons incidente (I) e transmitido pela amostra ($I(E)$), ela é uma grandeza adimensional, que se relacionam através de

$$X\mu(E) = \ln \left[\frac{I_0}{I(E)} \right]. \quad (2.2)$$

O gráfico que relaciona a absorptância de uma amostra com a energia é chamado de espectro de absorção. Essa grandeza decresce monotonicamente com o aumento da energia. Todavia, quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron dos níveis profundos do átomo (níveis K ou L, no caso de raios X), a absorção aumenta drasticamente e observamos um salto no espectro de absorção. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons de nível profundo e, portanto é uma característica de cada elemento químico.

O método tradicional de se obter um espectro de absorção é medir em diversos passos de energia o valor da absorptância. Esse é o método chamado de varredura em energia. Para cada valor de energia são medidos os valores das intensidades incidentes e transmitida, é calculado então o valor da absorptância, e o processo repete-se para cada passo de energia dentro do intervalo necessário para se obter o espectro de absorção completo.

2.4 A Região de EXAFS

A técnica de *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) basicamente aparece do processo físico que envolve a interferência entre a onda emitida pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho. Nessa região, que ocorre a interferência entre a onda do fotoelétron (a energia cinética do fotoelétron, ver equação 2.1 é maior ou igual que 50 eV) pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho, figura 2.5. Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente

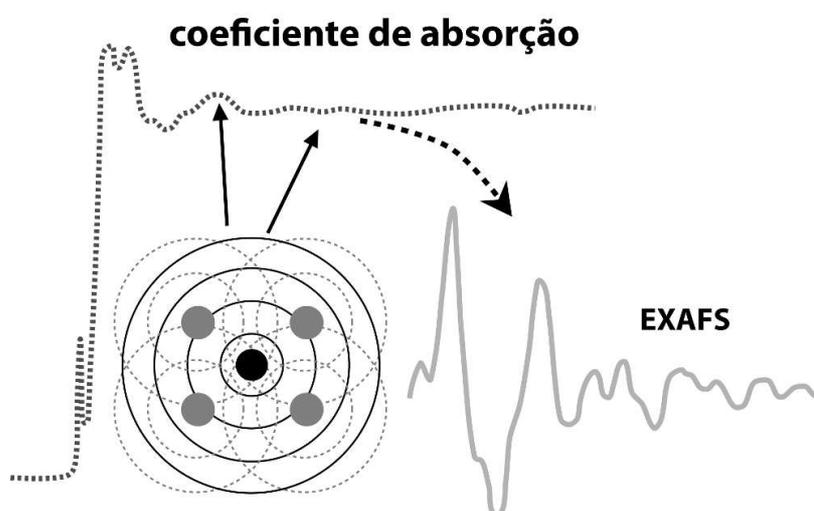


Figura 2.5: Representação esquemática da extração do sinal de EXAFS, com destaque para as ondas retroespalhadas com a vizinhança.

próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e, acima da borda, uma queda suave como ilustrado na figura (2.6a). As mudanças no coeficiente de absorção aparecem ao considerar uma molécula diatômica, figura (2.6b). O fotoelétron emitido pelo átomo emissor é suficientemente rápido para ser tratado como um elétron livre e sua função de onda pode ser considerada como uma onda quase plana. Quando atinge o potencial do átomo vizinho, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude, a qual depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada retorna ao átomo absorvedor com uma diferença de fase total dada pelo caminho óptico percorrido até átomo vizinho (ida e volta), mais uma diferença de fase

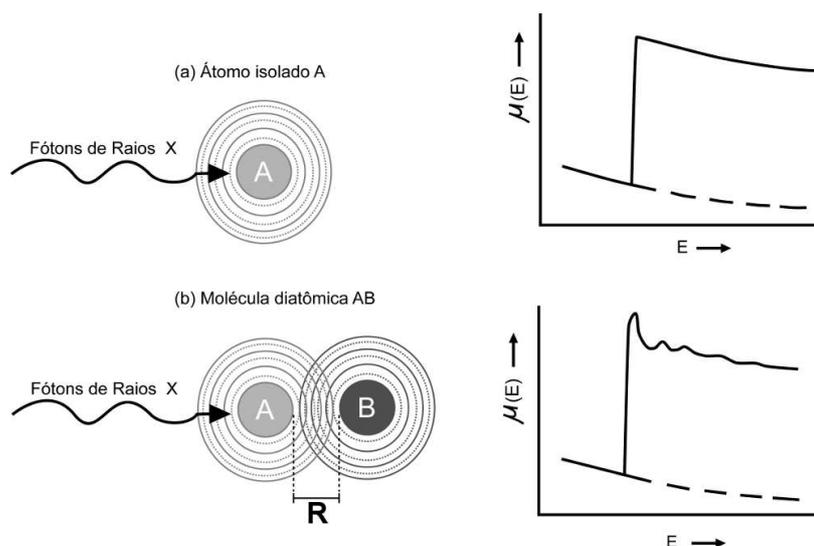


Figura 2.6: Espectro de absorção (a) de um átomo isolado e (b) de uma molécula diatômica.

causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo central.

A partir do sinal de absorção é necessário extrair as oscilações de EXAFS, isso se faz classicamente através da equação,

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (2.3)$$

onde $\mu(E)$ corresponde a absorção de raios X de um elemento previamente escolhido da amostra que será estudada e $\mu_0(E)$ representa a absorção de raios X de um átomo isolado, onde não existe retroespalhamento (acompanhe a ausência de retroespalhamento na figura (2.6a), e nesse caso representa a referência padrão da medida, ou seja, aquele elemento que foi previamente escolhido na amostra.

Detalhes adicionais, bem como uma compilação de vários trabalhos sobre os desenvolvimentos de XAFS, mas precisamente de XANES e EXAFS estão nos trabalhos [9, 42–44] e nas referências dos livros [45, 46].

2.5 A Equação de EXAFS

Com o objetivo de obter informações estruturais do espectro de absorção de uma amostra, deve se adotar um modelo que leve em conta o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos com o átomo absorvedor. Na região de EXAFS, essa análise é feita após a borda de absorção em um intervalo de 50 a 1000 eV do espectro em questão. Nessa faixa de energia, o livre caminho médio do fotoelétron criado é menor que 10 Å, esse fato leva o fotoelétron a ter um espalhamento simples pelos átomos vizinhos. Note que essa consideração vem em oposição à teoria de XANES. Essa última requer uma análise que leve em consideração o espalhamento múltiplo do fotoelétron, o que torna complexa a obtenção de resultados quantitativos dessa faixa do espectro de absorção.

Partindo de uma construção eurística e fenomenológica [46], são feitas as seguintes observações, que se faz necessário para criar o modelo teórico:

- (i) **Hamiltoniano dipolar elétrico para a interação entre os fótons e os átomos:** necessária pois a técnica chega aos níveis profundos dos átomos (camadas K ou L). Essa aproximação é sempre válida quando se trabalha com raios X duros³;
- (ii) **Espalhamento simples do fotoelétron:** considera-se apenas a trajetória de ida e volta da função de onda do fotoelétron até o átomo espalhador. A sua validade é garantida, desde que não se inclua na análise a região próxima à borda do espectro de absorção, onde provavelmente o fotoelétron tem um grande livre caminho médio (energia cinética pequena);
- (iii) **Átomo espalhador pequeno:** se faz necessária para desconsiderar a curvatura da função de onda e assim utilizar-se aproximação de onda planas, já que, a função de onda do fotoelétron possui simetria esférica. A sua validade é maior quanto maior for a energia cinética do fotoelétron. Sua veracidade fica mais forte quanto maior

³Ondas eletromagnéticas altamente energéticas

for a energia cinética do fotoelétron;

- (iv) **Simetria esférica do potencial do átomo absorvedor:** essa aproximação se faz necessária para que ocorra uma simplificação na equação 2.11. Sua validade fica comprometida para sistemas altamente anisotrópicos.

A partir dessas aproximações, pode-se seguir um caminho para uma argumentação fenomenológica [29, 43, 44] ou utilizar teoria de espalhamento [9, 45, 47] para chegar a equação de EXAFS. Ela corresponde a uma soma das oscilações da função de onda dos fotoelétrons $\chi_i(k)$ emitidas pelo átomo absorvedor, e depois retroespalhadas pelos átomos vizinhos de mesmo tipo, e que estão situados na mesma distância. Desta forma, define-se uma esfera de coordenação i ,

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k). \quad (2.4)$$

Em uma construção simples do modelo que leva à equação 2.4, inicia-se com o caráter ondulatório do fotoelétron com o seu comprimento de onda (λ_e), descrito pela equação de *de Broglie*, relaciona-se, respectivamente, com o momento linear e energia cinética, pelas equações

$$\lambda_e = \frac{\hbar}{p}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad \text{e} \quad E_c = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.5)$$

onde k é vetor de onda do fotoelétron e \hbar a constante de Planck. A partir de uma relação simples do conjunto de equações referenciadas por 2.5, tem-se a expressão que relaciona o vetor de onda do fotoelétron com as energias do fóton incidente (E) e energia da borda de absorção do átomo absorvedor E_0 ,

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}. \quad (2.6)$$

A partir do pré-suposto na construção do modelo teórico, a onda esférica que emerge do átomo absorvedor, é descrita pela função exponencial,

$$\psi(k, R) = \frac{1}{kR_j} \exp(ikR_j). \quad (2.7)$$

Assim, a amplitude da onda espalhada será proporcional ao produto de uma constante que representa o retroespalhamento $F_j(k)$ devido ao tipo de espalhador com a onda propagante 2.7 na posição R_j do átomo espalhador. Portanto, a onda espalhada pode ser rescrita como,

$$\psi(k, R) = F_j(k) \cdot \frac{\exp(ikR_j)}{kR_j} \cdot \frac{\exp(ik|\vec{R} - \vec{R}_j|)}{|\vec{R} - \vec{R}_j|}, \quad (2.8)$$

com o referencial, no átomo absorvedor ($\vec{R} = 0$), será proporcional a:

$$\psi[k, (R = 0)] = F_j(k) \cdot \frac{\exp(i2kR_j)}{kR_j^2}. \quad (2.9)$$

Como o fotoelétron, de vetor de onda k , se desloca dentro do átomo, esse interage com o potencial devido ao átomo absorvedor e da mesma forma sente o potencial devido aos átomos espalhadores. Desta forma, o termo presente na exponencial da equação 2.9, deve ser acrescido de um fator de fase ϕ , justificado pela defasagem da trajetória de ida e volta do fotoelétron ao átomo vizinho.

O sinal de EXAFS $\chi(k)$ é diretamente proporcional à parte real da onda retroespalhada por um átomo. Para chegar ao sinal total, deve-se somar sobre todos os átomos espalhadores (j) com distâncias (R_j), assim a equação fica,

$$\chi(k) = F_j(k) \frac{\sin [2kR_i + \Phi_j(k)]}{kR_j^2}. \quad (2.10)$$

A equação de EXAFS na forma da equação 2.10, ainda necessita de algumas considerações importantes com relação ao amortecimento do sinal, tal como a vida média do fotoelétron, os efeitos de desordem térmica e estática do sistema e mais um fator que reduz a amplitude, relacionado ao efeito de muitos corpos. Em consideração a vida média do fotoelétron, o seu livre caminho médio, é uma função de sua energia esta relacionado com a probabilidade de o fotoelétron conseguir partir do átomo absorvedor e voltar sem sofrer espalhamentos inelásticos no trajeto, e sem que o buraco criado na sua emissão sofra recombinação. Essa consideração pode ser representada na forma do termo $\exp(-2R_j/\lambda)$. Ao levar em conta a desordem térmica e estática do

material, se faz necessário admitir que a posição dos átomos (\vec{R}_j) pode variar em torno de uma posição média. Será considerado que essa desordem seja pequena e que pode-se modelar as mudanças nas posições com uma distribuição Gaussiana em torno de uma posição média (R_j). Então essa desordem participará da equação 2.10 da forma $N_j \exp(-2k^2\sigma^2)$, onde σ^2 representa a largura da distribuição e é chamado como fator de Debye-Waller, e N_j é o número de vizinhos do tipo j . Para finalizar, como últimos ajustes na equação 2.10, acrescentar-se o fator S_0^2 , que depende do átomo absorvedor⁴ e, ainda, ao invés de somar sobre todos os átomos espalhadores (j) e soma-se todas as esferas de coordenação j de átomos, tem-se

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \cdot N_j \cdot F_j(k) \cdot \exp(-2k^2\sigma_j^2) \cdot \exp(-2R_j/\lambda) \cdot \frac{\sin [2kR_j + \Phi_{ij}(k)]}{kR_j^2}, \quad (2.11)$$

onde:

- (i) $\chi(k)$: coeficiente de absorção normalizado, ele representa o espectro de absorção ligado somente às oscilações de EXAFS. É obtido experimentalmente, conforme a equação 2.3;
- (ii) k : módulo do vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção;
- (iii) j : índice referente a cada esfera de vizinhos do átomo absorvedor;
- (iv) R_j : compreende a distância entre os átomos na j -ésima esfera de coordenação;
- (v) N_j : número de átomos do tipo j em uma distância R_j do absorvedor da j -ésima camada;
- (vi) S_0^2 : representa o fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;
- (vii) $F_j(k)$: função de amplitude de espalhamento característica do j -ésimo átomo;

⁴Para o níquel o fator de redução de amplitude fica em em torno de 0,85 [45]

- (viii) σ^2 : fator de Debye-Waller e representa às flutuações das distâncias médias devido a desordem estrutural e/ou térmica;
- (ix) $\lambda(k)$: representa o livre caminho médio do fotoelétron;
- (x) $\Phi_{ij}(k)$: defasagem total produzida no processo de retroespalhamento: $\Phi_{ij}(k) = 2\phi(k) + \theta_j(k)$, sendo ϕ a defasagem devida ao átomo absorvedor e θ a defasagem devida ao átomo vizinho.

Usando a equação 2.11 é possível modelar os dados experimentais e assim obter algumas grandezas estruturais da amostra. Os parâmetros presentes na equação de EXAFS são divididos em dois grupos distintos:

- (i) N_j, R_j e σ_j como os parâmetros estruturais;
- (ii) $\lambda, F_j(k)$ e $\Phi_{ij}(k)$ como os parâmetros atômicos.

A princípio, com o valor experimental de $\chi(k)$ e o conhecimento prévio de um dos conjuntos dos parâmetros, pode-se determinar o outro desconhecido. Para isso, obtém-se o espectro de absorção para um composto padrão, cujos parâmetros estruturais sejam conhecidos, e desse padrão extrair os parâmetros atômicos que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais de sistemas não conhecidos. É evidente que os sistemas devem ser semelhantes ao padrão, para que possam ser aplicados os parâmetros atômicos obtidos a partir do mesmo. Se não, o procedimento é obter as funções de fase e amplitude a partir de cálculos teóricos via mecânica quântica *ab-initio*.

2.6 Análise de Dados de EXAFS

2.6.1 Tratamento de Dados de EXAFS

A primeira etapa do tratamento de dados de EXAFS corresponde à correção na linha de base (do inglês: “background”), ou seja, a obtenção de dados experimentais

limpos e posterior normalização para análise. Os passos seguintes foram realizados no programa ATHENA [8] de tratamento e análise de dados de XAFS e o método habitual consiste em ajustar, utilizando-se um polinômio de grau variável, uma curva de oscilações que represente a curva experimental, figura 2.7 e em seguida efetuar a normalização, figura 2.8. No intuito de simplificar a exposição do tratamento de dados das etapas envolvidas na análise do sinal de EXAFS, optamos apenas pela utilização de uma medida e escolhemos a maior e a menor temperatura, respectivamente, 125 °C e 5 °C.

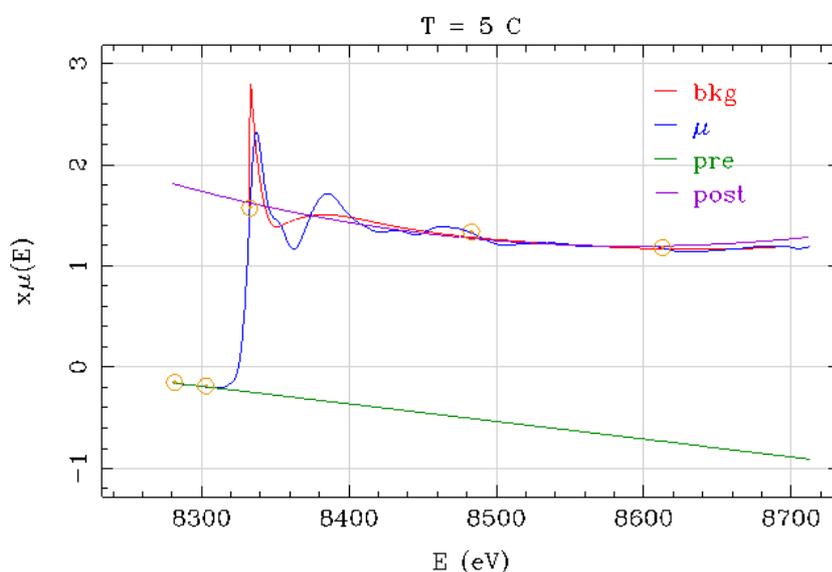


Figura 2.7: Etapa inicial do tratamento de dados da Ni-fluorohectorita em $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (linha azul), mostrando o ajuste polinomial para correção do “background” (linha vermelha) e as regiões de pré-borda (linha verde) e pós-borda (linha violeta).

Para extrair as informações estruturais, o coeficiente de absorção deve ser expresso em função do vetor de onda k dos fotoelétrons. O valor da energia da borda de absorção, mostrado na figura 2.9 que corresponde a inflexão na subida da curva de absorção e é determinado a partir de cálculos da primeira derivada e, posteriormente esta energia é transformada para um vetor de onda, figura 2.10.

Por outro lado, como $\chi(k)$ é uma função decrescente no espaço k , figura 2.10 é necessário multiplicar $\chi(k)$ por k^n ($n = 1, 2$ e 3) para compensar o declínio da amplitude

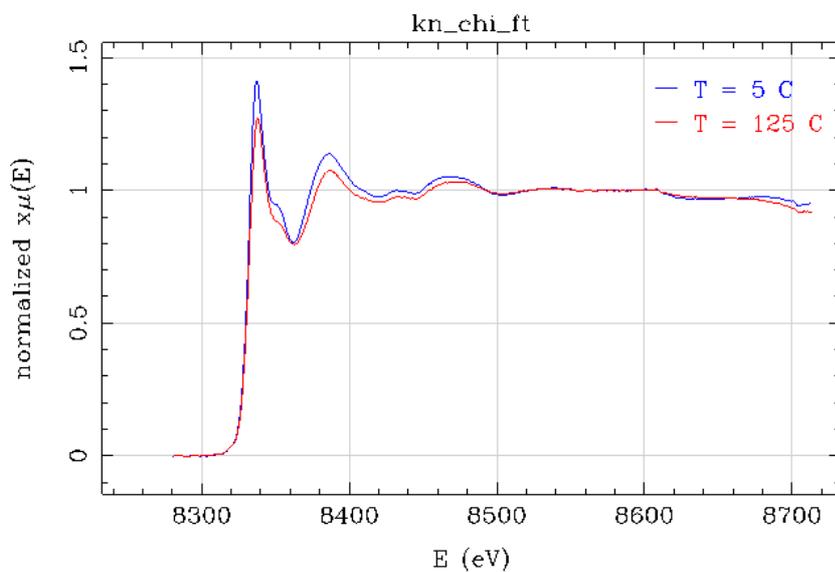


Figura 2.8: Sinal de EXAFS normalizado após a correção da linha de base para as temperaturas $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

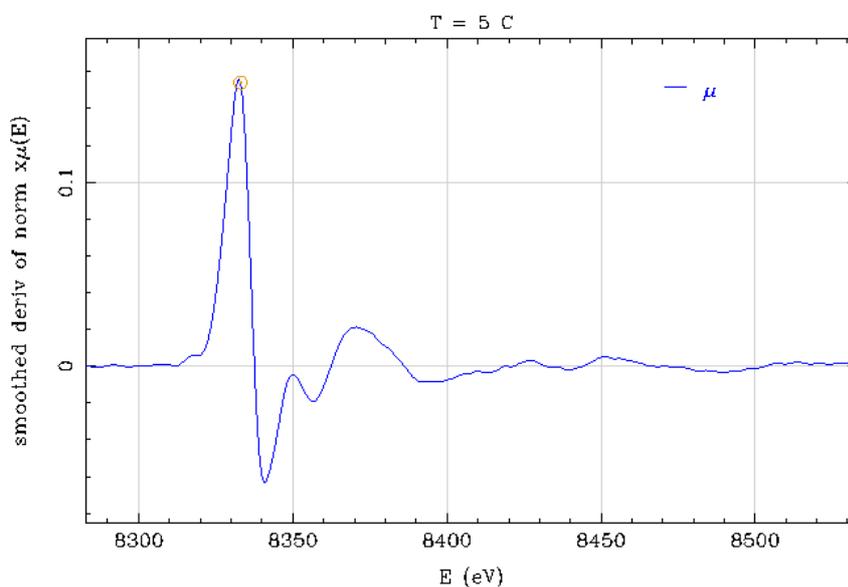


Figura 2.9: Determinação da energia da borda de absorção (8333 eV), a partir de, cálculos da primeira derivada do $X_{\mu}(E)$ para o níquel em $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

em elevados valores de k e, portanto, realçar a contribuição das oscilações de EXAFS, como mostramos na figura 2.10.

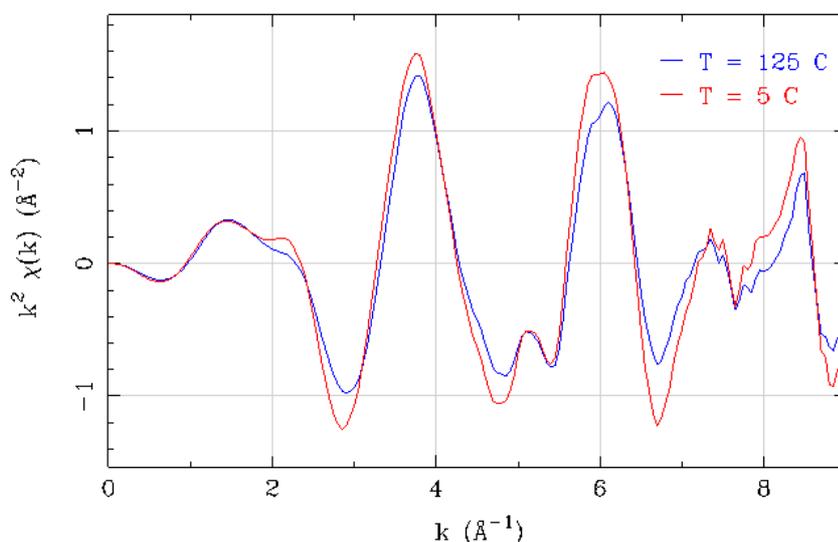


Figura 2.10: Conversão do coeficiente de absorção em vetor de onda k com peso de $n = 2$ para as temperaturas $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.6.2 A Transformada de Fourier

Uma consequência natural na análise de EXAFS, está na utilização da equação 2.11 e, a partir dela, fazer uma inversão espacial, como foi apresentado na referência [48]. Com esse procedimento é possível obter uma pseudo distribuição radial em torno do átomo absorvedor. Ele fornece o número de vizinhos do átomo absorvedor em função das distâncias R_j . Desta forma, cada pico da FT está centrado em uma distância R_j que correspondente à n -ésima esfera de coordenação e, então, sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera j .

Em linhas gerais, a equação de EXAFS pode ser reescrita como

$$\chi(k) = \sum_j |A_j(k)| \sin [2kR_j + \Phi(k)] \quad (2.12)$$

assim o termo $A_j(k) = N_j S_0^2 e^{-2R_j/\lambda} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{e^{i\Phi(k)}}{kR_j^2}$. É óbvio perceber que a equação 2.12 apresenta exatamente a forma de uma série de Fourier, a qual pode ser reescrita na

forma,

$$\chi(k) = \text{Im} \left(\sum_j A_j e^{2ikR_j} \right) \quad (2.13)$$

que, também, é uma série de Fourier. Então, pode ser feita uma transformada nas equações 2.12 e 2.13 definida como:

$$\tilde{\chi}(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} W(k) k^n \chi(k) \exp(ikR_j) dk, \quad (2.14)$$

para escolher um domínio em k é necessário utilizar uma janela de apodização⁵, representada por $W(k)$. A correspondente transformada inversa é escrita como,

$$\tilde{\chi}(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} W(k) k^n \tilde{\chi}(k) \exp(-2ikR_j) dk. \quad (2.15)$$

Assim, o uso desta transformação tendo como base as oscilações de EXAFS nas formas apresentadas nas equações 2.12 e 2.13 torna possível obter uma distribuição radial das contribuições atômicas, nas formas de módulo e parte imaginária da transformada de Fourier, respectivamente. Nessas condições, deve-se notar que a contribuição de cada esfera de vizinhos para o módulo da transformada de Fourier ($|\tilde{\chi}(k)|$) é uma função centrada em R_j , com largura determinada por σ_j^2 e amplitude, determinada por N_j , acompanha na figura 2.11. Por outro lado, na figura 2.12, os zeros da função imaginária ($\text{Im}[\tilde{\chi}(k)] = 0$) definem os máximos e mínimos locais do módulo da transformada, ou seja, contém informações determinísticas sobre R_j .

2.6.2.1 Apodização das Funções

Os limites de integração das equações 2.14 e 2.15 são reduzidos a um intervalo previamente definido pelo usuário, a partir da análise dos dados experimentais em questão, geralmente esse intervalo é de 3–13 Å. Esse corte é feito sobre a escolha de uma “janela” e do intervalo apresentado acima. Essa janela de apodização são utilizadas para minimizar os efeitos do sinal finito $\chi(k)$ sobre a transformada, que é definida de

⁵É um tratamento matemático que torna mais suave os limites extremos do domínio escolhido para a transformada de Fourier.

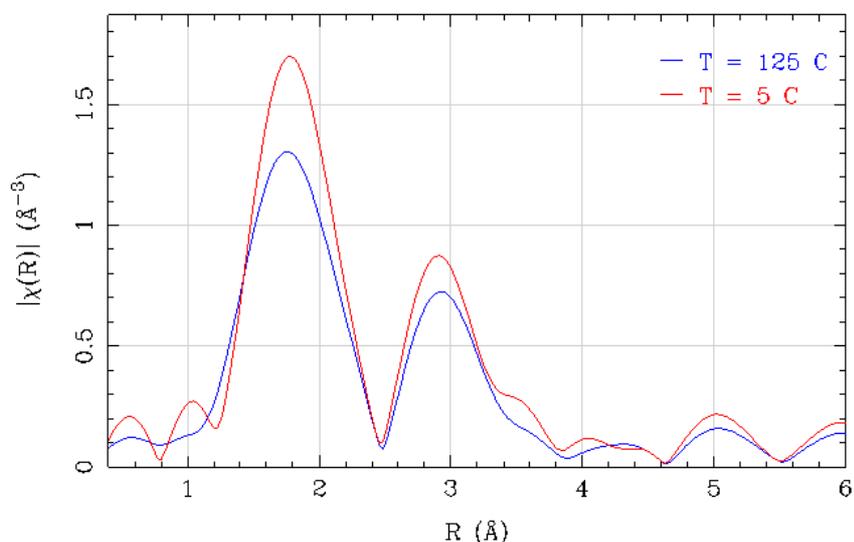


Figura 2.11: A transformada de Fourier do sinal da figura 2.10 com um peso de $k = 2$.

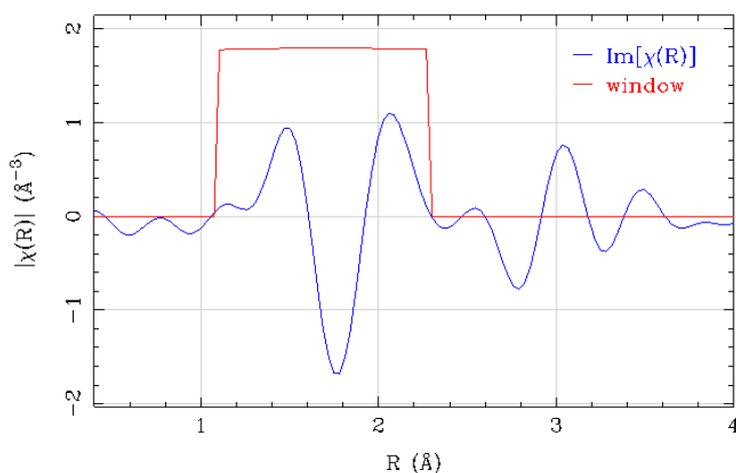


Figura 2.12: A parte imaginária da transformada de Fourier com a janela Kaiser-Bessel. Usou-se, aqui, um intervalo de $k = 2,4$ até $8,7 \text{ \AA}^{-1}$.

$-\infty$ até $+\infty$. Então, essas funções de apodização multiplicam todo o sinal, fazendo com que os extremos se anulem. As propriedades de mais de vinte janelas comuns estão catalogadas no famoso artigo F.J. Harris de 1978⁶.

⁶“On the use of windows for harmonic analysis with discrete Fourier transform”, Proceedings of the IEEE 66, pp. 5183 (1978) e em E.O. Brigham *The Fast Fourier Transform and Its Applications* (Prentice-Hall 1988)

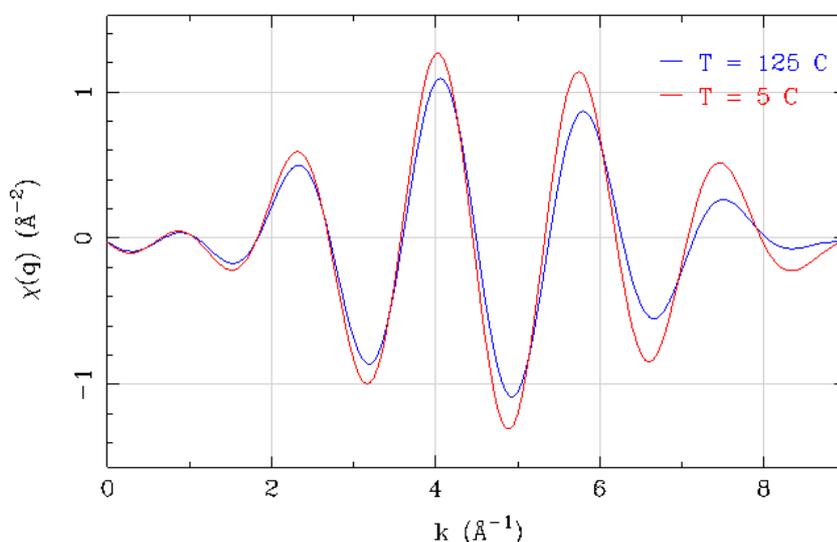


Figura 2.13: A transformada inversa no intervalo, 1,2 Å até 2,2 Å, que compreende a primeira esfera de coordenação.

Para obtenção dos parâmetros estruturais desejados, o roteiro mais utilizado é apresentado a seguir:

- (i) É feita a extração das oscilações de EXAFS da medida de absorção (figura 2.8), obtendo dados, tais como, os apresentadas na figura 2.10;
- (ii) O uso da técnica de transformada de Fourier é uma ferramenta útil tanto para a obtenção de informações radiais do sistema, quanto para permitir selecionar a contribuição de uma determinada esfera de vizinhos atômicos (2.12);
- (iii) Também é necessário conhecer os fatores de fase $\Phi(k)$ e amplitude $F_j(k)$ presentes na equação 2.11, os quais podem ser obtidos a partir de dados experimentais de um material como referência ou estes fatores também podem ser obtidos usando métodos quânticos *ab-initio* levando em consideração informações estruturais de prévio conhecimento sobre o sistema estudado;
- (iv) Enfim, podemos usar a equação 2.11 acima como a base para a realização de um

ajuste não-linear das oscilações de EXAFS, usando os dados da figura 2.13, assim, possibilitando a obtenção dos parâmetros estruturais R_j , N_j e σ_i^2 desejados. Esta descrição é demasiadamente simplificada para efeitos de apresentação.

2.6.3 Método de Ajustes

Usualmente a análise de EXAFS é realizada através da técnica conhecida, como Método de Ajustes, que permite calcular diretamente os parâmetros estruturais (N_j , R_j , e σ^2) utilizando os parâmetros atômicos (λ_j , $F_j(k)$ e $\Phi_{ij}(k)$). O método utiliza-se de um ajuste não linear na equação 2.11 de EXAFS. A figura 2.14, adaptada da referência [45], apresenta o livre caminho médio em função da energia cinética do fotoelétron para vários sistemas, que é necessária nos ajustes.

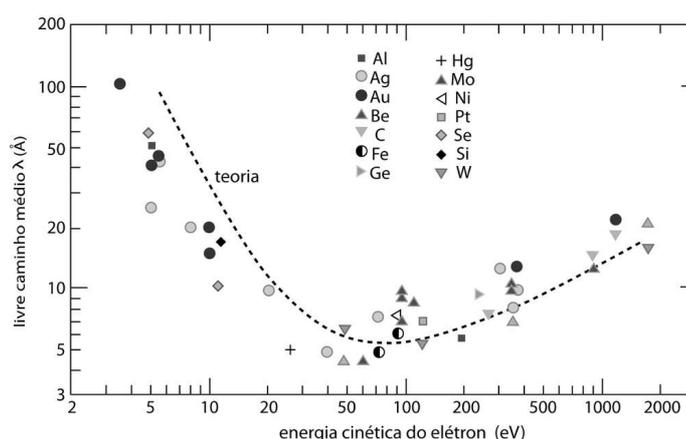


Figura 2.14: Livre caminho médio do fotoelétron em função de sua energia cinética. A linha é uma curva universal, que sugere que λ não depende do sistema considerado mas, apenas, da energia cinética do fotoelétron. Alguns pontos experimentais também são mostrados.

Antes de iniciar os ajustes é necessário escolher um padrão experimental que fornece os parâmetros atômicos. Às vezes, não é possível encontrar um padrão que se assemelha ao sistema estudado. Então, a outra possibilidade é simular, por cálculos teóricos, o sinal de absorção usando informações estruturais conhecidas sobre o sistema. Atualmente, o programa FEFF [9] combinado com os ATHENA e ARTEMIS [8]

formam a referência de análises de EXAFS mais utilizados no meio científico.

É fornecido como parâmetros de ajuste os valores N_j , R_j e σ_j^2 para cada esfera de coordenação o fator de redução de amplitude do sistema S_0^2 e uma correção da energia ΔE_0 da E_0 determinada anteriormente. O critério de Nyquist [47] que determina o número de parâmetros que podem ser ajustados em um sistema e esse número não pode exceder o número de pontos, independentes do sinal, que é dado

$$n = \frac{2\Delta R\Delta k}{\pi}, \quad (2.16)$$

onde, ΔR é a largura da distribuição de distâncias e Δk é o intervalo útil do sinal de EXAFS.

2.6.3.1 Fator de Debye-Waller

O fator de Debye-Waller, é em homenagem a Peter Debye e Ivar Waller, que utilizaram o termo para descrever a atenuação do espalhamento de raios X causado pela vibração térmica, também chamado de fator de temperatura. Na estrutura fina da absorção de raios X, o fator de Debye-Waller, está relacionado as flutuações quadráticas médias das distâncias interatômicas R_j [49].

2.6.4 Difração de Raios X na Linha de Luz XAFS1

A partir do método de Laue, onde o cristal é mantido estacionário relativamente a um feixe de radiação de espectro contínuo, ele seleciona valores de comprimentos de onda para os quais existem planos de espaçamento d e ângulo θ que ocorra a validação da lei de Bragg.

A figura 2.15 exemplifica a disposição do feixe, da amostra e do filme fotográfico na realização do experimento, bem como a representação das grandezas d_{AF} e θ . Com a medida da distância entre amostra em pó d_{AF} e o filme fotográfico, obteve-se o ângulo θ . Então, esse comprimento de onda único procura planos onde ocorra a condição de

Bragg.

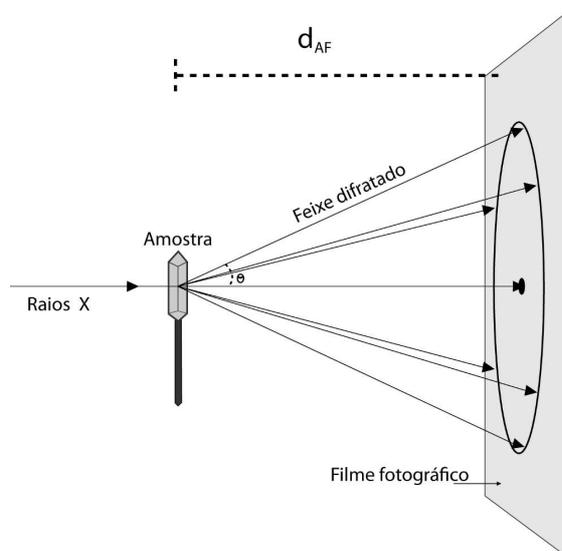


Figura 2.15: Uma ilustração representativa da medida de difração de raios X simultâneo com os experimentos de absorção de raios X na linha de luz D06A. Esse mecanismo fornece uma medida qualitativa do espaçamento basal da níquel-fluorohectorita no processo de hidratação.

O espaçamento basal das plaquetas pode ser determinado pela equação de Bragg, escrita na forma,

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \left[\arctan \left(\frac{1}{2} \frac{n. \text{ de pixels} \cdot d_{pixels}}{d_{AF}} \right) \right]}, \quad (2.17)$$

onde, λ representa o valor do comprimento de onda utilizado, a palavra “n. de pixels” representa o número de *pixels* fornecido após a revelação do filme fotográfico. O termo d_{pixels} é o fator que relaciona a mudança de *pixels* para milímetro e foi calculado como 0,20 mm/pixels e finalmente o termo d_{AF} representa a distância entre amostra e filme fotográfico que foi ajustado em 290 milímetros.

2.7 Espalhamento de Raios X em Argilas

Na figura 1.9 é representativa do padrão típico de espalhamento de argilas compactadas, considerando os processos de difusão e intercalação de água. Ela mostra

várias ordens dos picos [001] para cada estado de hidratação, 0WL, 1WL e 2WL da argila Na-FHT.

Uma análise típica da intensidade espalhada $I(q)$ requer que se considere essencialmente três parâmetros de espalhamento: o fator de estrutura $G(q)$, a função de interferência $\Phi(q)$ e os fatores de polarização-Lorentz $L_p(q)$, numa relação

$$I(q) \propto |G(q)|^2 L_p(q) \Phi(q). \quad (2.18)$$

Em nossa análise consideramos a fluorohectorita como sendo um sistema centro-simétrico, o que permite escrever o fator de estrutura como:

$$G(q) = 2 \sum_j n_j f_j \exp(-W_j q^2 / (4\pi)^2) \cos(qZ_j), \quad (2.19)$$

onde a soma é feita sobre todos os átomos j da cela unitária e n_j se refere ao número de átomos do tipo j localizados a uma distância Z_j tomando como referência o plano dos átomos de Mg e Li como sendo a origem do sistema. Onde f_j são os fatores de espalhamento atômico dos constituintes e W_j são as correções devido à temperatura ou fatores de Debye-Waller. Uma aproximação usada para a FHT é considerar $W_j = W = 1,6$ [4]. Os fatores de Polarização-Lorentz são expressos por

$$L_p(q) = \frac{P}{\sqrt{1 - \xi^2 q^2 (\xi q)^{\vartheta+1}}}, \quad (2.20)$$

onde $\vartheta \equiv \lambda/4\pi$ e P é a contribuição da polarização que depende da fonte de raios X. No síncrotron os raios X são linearmente polarizados no plano horizontal e usualmente se escolhe o plano que permita $P = 1$, veja Apêndice B. O expoente está relacionado ao número de cristais favoravelmente orientados para que a intensidade seja coletada no detector num ângulo de Bragg. No limite das medidas de alta resolução, $\vartheta = 0$, para o cristal perfeito, e $\vartheta = 1$, para o pó perfeito. Para as argilas naturais o valor correto de ϑ é desconhecido e o máximo que se pode dizer é que ele está entre estes dois valores.

Usualmente os picos [001] das argilas são alargados além da resolução instrumental e para obter a largura de pico intrínseca da amostra o que se faz é utilizar uma

pseudo-Voigt como sendo a função que vai ajustar a forma dos picos. A pseudo-Voigt é a convolução de funções Gaussianas e Lorentzianas dada por

$$\Phi(q) = \frac{2\eta}{\pi\Gamma(1 + q(4q - q_c)^2)} + 2\frac{1 - \eta}{\Gamma} \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-4 \ln 2(q - q_c)^2/\Gamma^2), \quad (2.21)$$

onde Γ é a largura experimental à meia altura e η é constante de mistura que varia de zero a um é a responsável pela mudança da forma da curva resultante de Gaussiana para Lorentziana. As larguras das componentes Gaussianas e Lorentziana, denotados por Ω_G e Ω_L , respectivamente, estão relacionadas à Γ e η por

$$\Gamma = (\Omega_G^5 + 2,6927\Omega_G^4\Omega_L + 2,4284\Omega_G^3\Omega_L^2 + 4,471\Omega_G^2\Omega_L^3 + 0,00784\Omega_G\Omega_L^4 + \Omega_L^5)^{1/5} \quad (2.22)$$

e

$$\eta = 1,36603\frac{\Omega_L}{\Gamma} - 0,47719\frac{\Omega_L^2}{\Gamma^2} + 0,11116\frac{\Omega_L^3}{\Gamma^3}. \quad (2.23)$$

A componente Gaussiana é geralmente atribuída à resolução instrumental e a componente Lorentziana permite que se determine o tamanho ou espessura dos domínios cristalinos assim como seus “strain” ou desordem (definido por $\xi = \Delta d/d$) no espaçamento de rede. O alargamento devido ao tamanho dos cristalitos e ao “strain” podem ser determinados graficamente por um procedimento conhecido como de Williamson-Hall [4] o qual escritos em termos do vetor q corresponde a:

$$\Omega_L = 2\frac{2\pi}{Nd} + \xi q. \quad (2.24)$$

Onde, a declividade da curva fornece o “strain” e o ponto de intercessão em $\Omega_L = 0$ permite que se estime N_d . Para maiores detalhes, sobre o procedimento que fornece o “strain” acompanhe o Apêndice B.

Como exemplo a figura 2.16, mostra o resultado desta análise de Williamson-Hall para a Na-FH [4].

Com este procedimento foi possível estimar valores para o “strain” da referida amostra assim como determinar o número de plaquetas empilhadas nesta amostra em função do estado de hidratação.

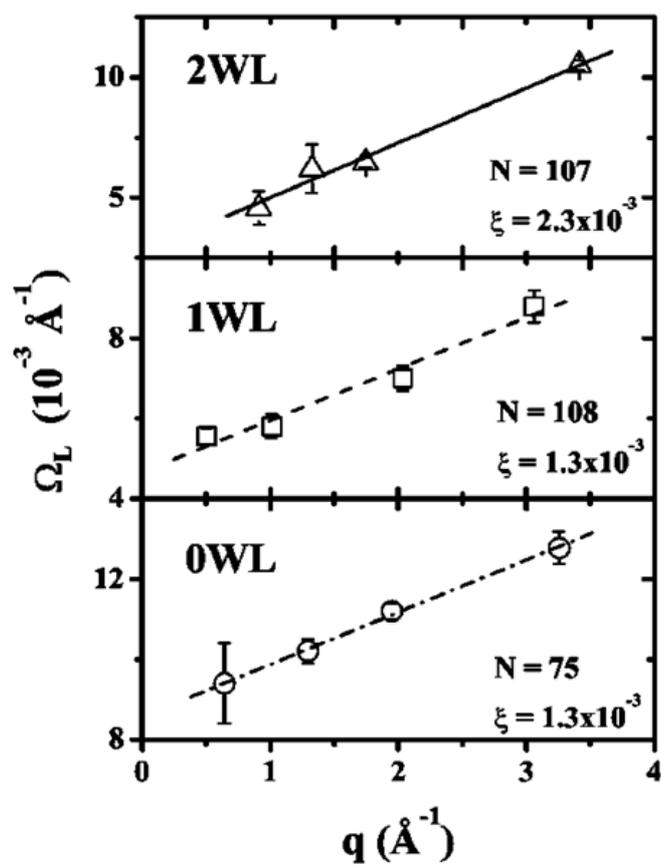


Figura 2.16: Gráfico de Williamson-Hall para a Na-FH. Os triângulos, quadrados e círculos são as larguras Lorentzianas obtidas a partir de procedimentos de ajuste usando a convolução pseudo-Voigt descrita acima. A variável N representa o número de plaquetas empilhadas na amostra.

Capítulo 3

Medidas de Absorção na Argila Ni-Fluorohectorita

3.1 Experimentação nas Linhas de Luz DXAS e XAFS1

3.1.1 Câmara Experimental

Para a experimentação nas linhas de luz do LNLS foi necessário construir uma câmara que garantisse o controle de temperatura e umidade relativa na atmosfera em que se encontra a argila sintética. Foi construída pelos técnicos do laboratório de mecânica do Instituto de Física da UnB e, posteriormente foram feitos alguns ajustes no laboratório de mecânica do LNLS.

As figuras 3.1 e 3.2a demonstram o desenho estrutural de perfil vertical e horizontal, respectivamente, na câmara proposta. Foi construída em alumínio na forma cilíndrica, possui um abertura transversal perpendicularmente ao seu comprimento, por onde incidem os raios X. Centralizados, logo abaixo dessa abertura na área lateral, tem-se dois paralelepípedos regulares de cobre sustentados por meio de três tubos de cobre, e esses estão fixados às bases do cilindro. Enquanto, um dos tubos faz um percurso fechado dentro da câmara, os outros dois fornecem, a possibilidade da troca da atmosfera interna da câmara experimental. O espaço vazio que separa os dois paralelepípedos pode conter um resistor elétrico ou, às vezes, por um dispositivo elétrico conhecido, como

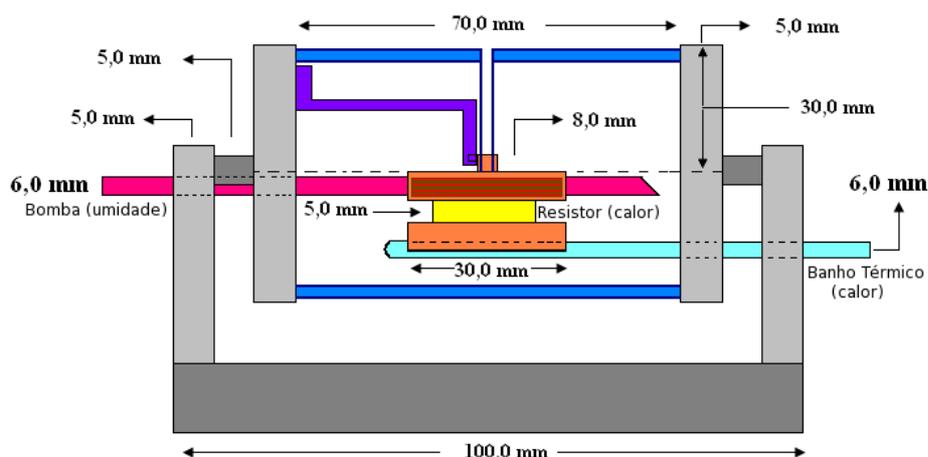


Figura 3.1: Desenho da câmara de experimentação com um corte vertical utilizado nas medidas de absorção de raios X. A figura destaca os tubos de controle de temperatura e umidade relativa. O tubo vermelho à esquerda, é utilizado para os processos de controle da umidade relativa. Já o tubo azul claro, à direita, é usado para o controle de temperatura na amostra (por meio de um banho térmico). Os paralelepípedos retangulares estão em cor laranja. O resistor elétrico está em amarelo.

*peltier*¹. A figura 3.2b é um diagrama esquemático do porta amostra utilizado neste experimento. A figura 3.3 corresponde a uma fotografia da câmara no Hall de experimentação

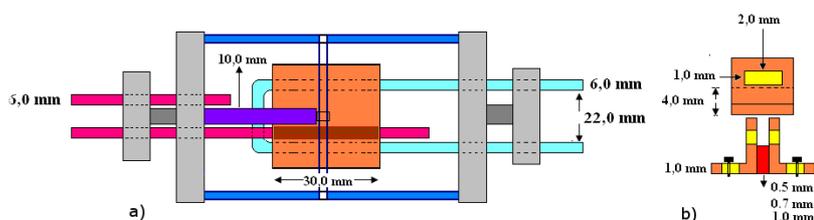


Figura 3.2: Desenho da câmara de experimentação com um corte horizontal. **(a)** Em destaque o tubo (azul claro – à direita) com percurso fechado usado para controle de temperatura, via banho térmico e os outros dois tubos (vermelhos – à esquerda) que garantem a troca da atmosfera interna da cápsula. **(b)** Base usada como porta amostra. Em destaque a janela retangular por onde os raios X atravessam a argila.

do LNLS. Por outro lado, a figura 3.4 apresenta a parte interna da câmara, em destaque, mostra o tubo em percurso fechado, para utilização do banho térmico e os outros dois

¹Dispositivo que tem a função de manter um gradiente de temperatura

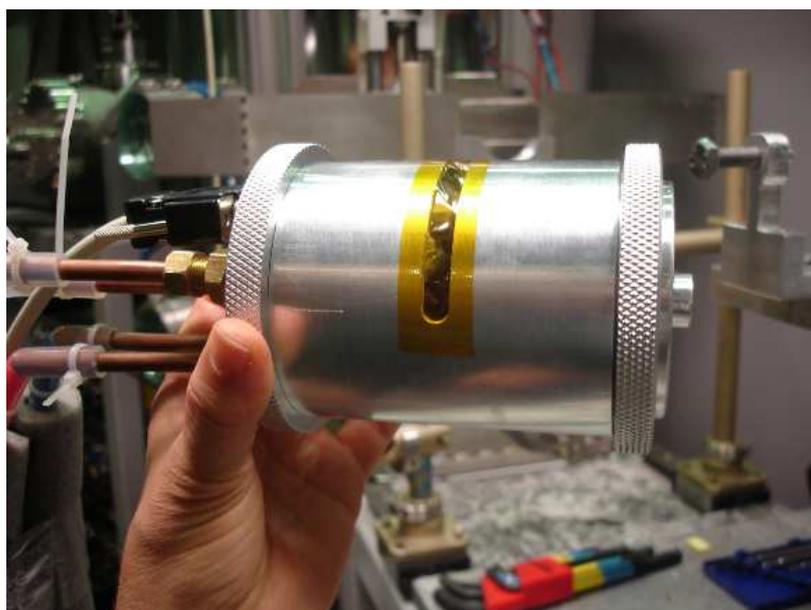


Figura 3.3: Fotografia da cápsula construída para os experimentos nas linhas de luz síncrotron. Em destaque, a abertura selada pela fita adesiva de filme de poliamida (Kapton) e, à esquerda, os tubos de controle de temperatura e umidade na atmosfera da câmara.

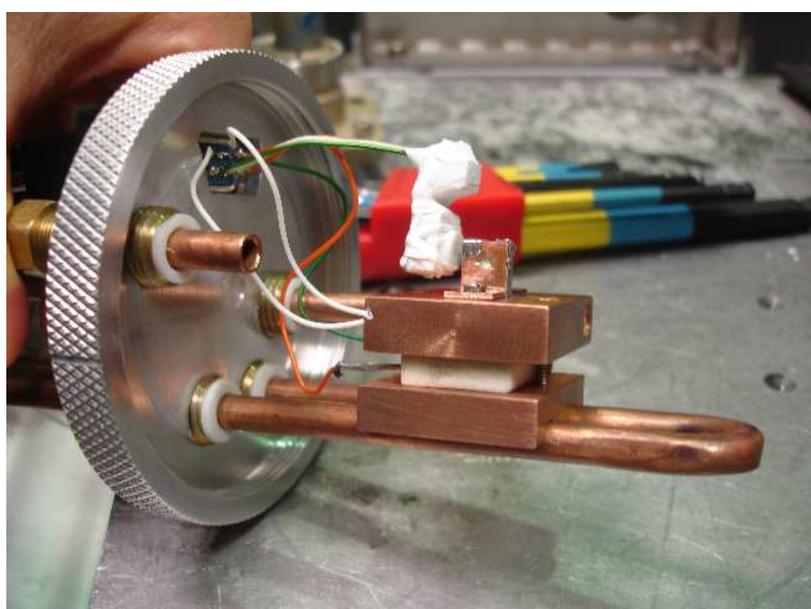


Figura 3.4: Fotografia da cápsula experimental sem sua área lateral. Em destaque os tubos de controle de temperatura e umidade relativa, resistor elétrico, porta-amostra (com amostra) e o sensor de leitura de umidade relativa e temperatura na atmosfera da cápsula.

tubos para o uso de controle da atmosfera interna da mesma. Pode-se observar, o porta amostra montado, assim como o sensor para as leituras de temperatura e umidade nas regiões adjacente da amostra.

3.1.1.1 Umidade Relativa

A quantidade de vapor de água existente no ar, ou simplesmente umidade, pode ser medida em números absolutos (g/m^3) ou relativamente ao seu ponto de saturação, ou seja, à capacidade máxima da atmosfera em reter a umidade. Portanto, umidade relativa de 80% significa que faltam 20% para atingir a capacidade de retenção total de vapor de água no ar e para formar o orvalho.

O controle da quantidade de vapor de água em suspensão na atmosfera da câmara, foi controlado por meio da troca de ar, com auxílio de bomba² fazia com que o ar atravessasse uma solução salina saturada. Esse procedimento era realizado quando se fez necessário a hidratação da argila. A situação oposta, desidratação dos nanosilicatos, usou-se o mesmo dispositivo, porém, o ar que era retirado da câmara e passava por um outro recipiente preenchido de sílica gel³ e retorna à câmara completando um processo cíclico.

3.1.2 Montagem Experimental - DXAS e XAFS

A câmara experimental, figuras 3.3 e 3.4, descrita acima, foi utilizada nas linha D06A – DXAS e na D04B – XAS (XAFS1). A figura 3.5 mostra a montagem feita na linha de luz DXAS. Pode-se notar ainda uma manta térmica em torno da câmara adaptada para garantir o controle de temperatura nas paredes da câmara, a fim de evitar condensação de água na superfície interna da janela ótica.

²Utilizou-se de uma bomba de água para aquários domésticos.

³É um produto sintético totalmente atóxico e inerte quimicamente, produzido pela reação de silicato de sódio e ácido sulfúrico é um material muito usado para adsorver umidade

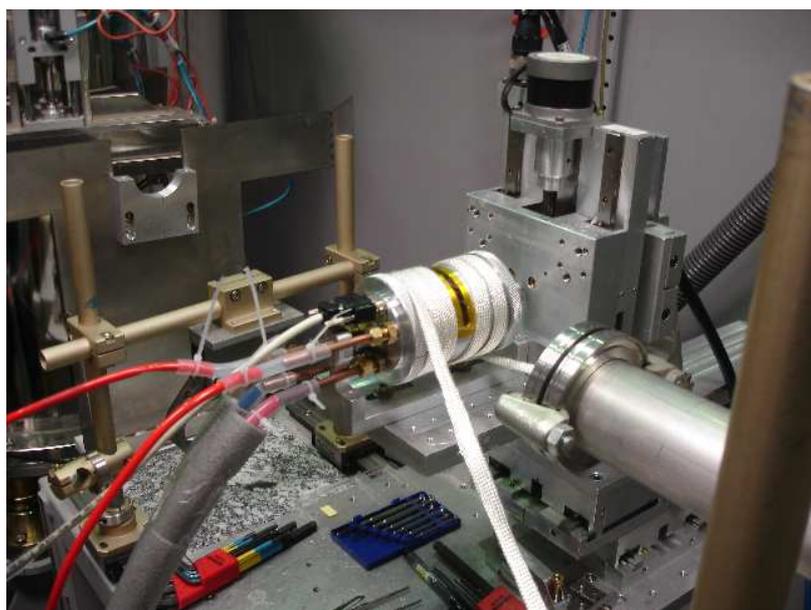


Figura 3.5: Câmara experimental montada na linha de luz D06A - DXAS. Em destaque uma manta térmica envolvendo a parede lateral e os tubos para o controle de temperatura e umidade relativa.

3.2 A Linha de Luz DXAS

Os espectros de absorção, na borda do níquel da Ni-fluorohectorita, foram obtidos em função da temperatura num intervalo de 5 °C à 125 °C, tanto num processo de hidratação como de perda de água. Os experimentos de absorção foram realizados na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron⁴. O tratamento de dados (ver seção 2.6) foi efetuado através dos pacotes computacionais ATHENA e ARTEMIS [8].

3.2.1 Dados Experimentais de DXAS

Os dados de EXAFS foram obtidos no modo transmissão, como apresentado na seção 2.3.1. Os espectros estão no intervalo de 8200 à 8700 eV, figura 3.6. O processo de análise da normalização dos espectros seguiu o procedimento descrito na seção 2.3.1 do capítulo 2. O resultado está mostrado na figura 3.7 onde se tem o $k\chi(k)$ em função do

⁴Projeto de pesquisa D06A-DXAS – 4815/2006 com o título “Estudo da Dopagem e Difusão em Argilas Sintéticas Expansíveis por Espalhamento e Absorção de Raios X de Síncrotron”, realizados no período 23 de maio à 1° de junho de 2006 (Campinas –SP)

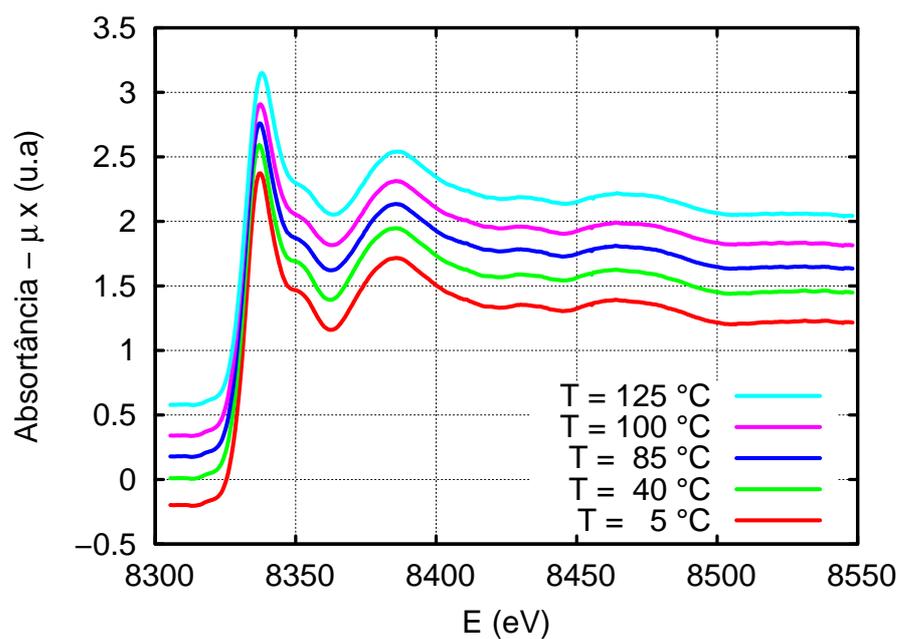


Figura 3.6: Espectros de absorção normalizados para a Ni-fluorhectorita em função da temperatura.

vetor de onda k para os vários valores de temperatura no processo de hidratação desta amostra. O único parâmetro controlado neste procedimento experimental foi a tempera-

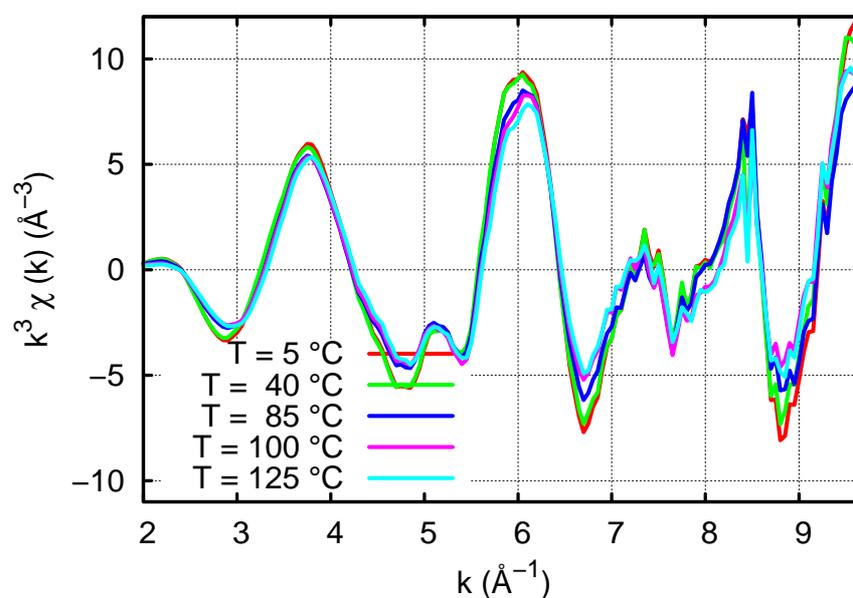


Figura 3.7: Oscilações de EXAFS isoladas, para a Ni-FHT no intervalo de temperatura de 125 °C para 5 °C.

tura. A tabela 3.1, a seguir, mostra os valores de umidade em função da temperatura na amostra.

Temperatura (° C)	Umidade Relativa (%)
120	0,0
100	0,4
85	3,5
40	28
5	50

Tabela 3.1: Valores de umidade relativa na atmosfera da câmara em função da temperatura.

A partir dos sinais de $\chi(k)$ a análise de EXAFS foi realizada de acordo com a metodologia apresentado na seção 2.4. No procedimento de remoção da linha de base o intervalo de k , considerado de 2,0 à 9,5 Å⁻¹, foi utilizado. Nas transformadas de Fourier foi usada uma janela de apodização do tipo Kaiser-Bessel. O intervalo de k foi de 2,4 à 9,0 Å⁻¹. As FT obtidas para a amostra Ni-FHT da figura 3.7 estão ilustradas na figura 3.8.

3.2.2 Análises de Dados

Quão rápida ou lenta é a difusão de água neste sistemas? Do ponto de vista macro, pode-se afirmar que, este é um processo lento, mas deve-se levar em consideração o fato de não ser fácil ter amostras homogêneas. Como já dissemos anteriormente, as amostra de Ni-FHT apresentam uma polidispersão em tamanho. E o que se vê experimentalmente são valores médios como, por exemplo os dados obtidos pela técnica de espalhamento de raios X. Neste caso o parâmetro de análise principal da dinâmica da difusão é a distância entre planos cristalinos. Tudo isto é completamente dependente do

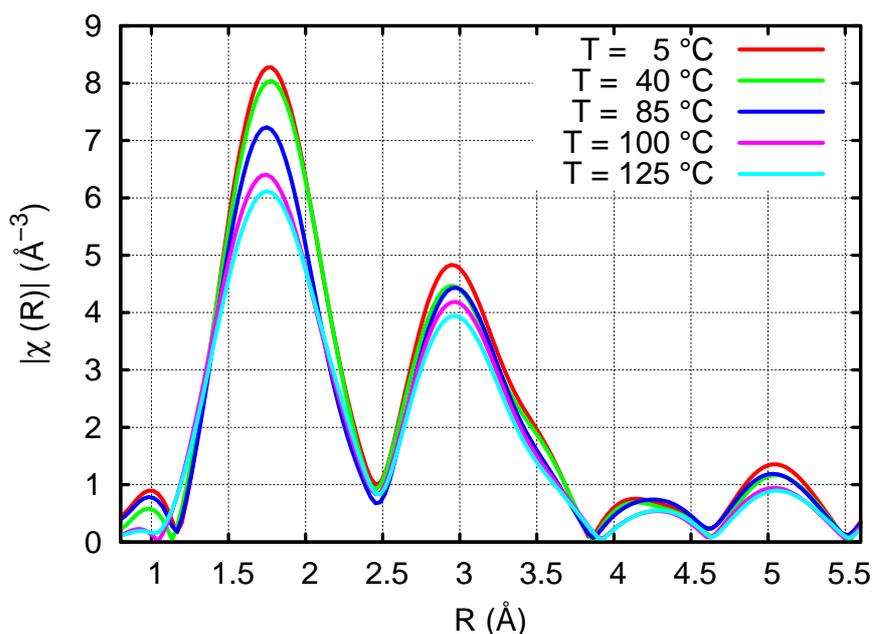


Figura 3.8: FT das oscilações de EXAFS, para a Ni-FHT como função da Temperatura.

tipo de íon intercalante. Por exemplo, a existência ou não dos processos tipo Hendrix-Teller é íon dependente. Na absorção de raios X o que se vê é a vizinhança de determinado elemento até um raio aproximado de 6-10 Å. Do ponto de vista deste elemento, em nosso caso o cátion Ni, veríamos a dinâmica da água no processo de solvatação e de dissolução do Ni em função dos parâmetros umidade e temperatura. Inicialmente optou-se pela técnica DXAS que permite a incidência simultânea de uma banda de energia, na amostra e, com isto, detectar possíveis processos dinâmicos rápidos. Dependendo do arranjo experimental a linha DXAS [50, 51] pode fornecer espectros com cerca de 400-600 elétrons-volts acima da borda de absorção. Entretanto, a confiabilidade numérica obtida a partir das transformadas de Fourier neste intervalo faz com que os seus valores possam ser considerados mais qualitativos. A análise da figura 3.7, mostra a extensão (k_{\max}) do sinal de EXAFS de aproximadamente 10 \AA^{-1} . Devido aos efeitos de atenuação do sinal houve a necessidade de introduzir a função peso k^{-1} e, com isso, pode-se observar que para k acima de $7,0 \text{ \AA}^{-1}$ a contribuição do ruído torna-se evidente. Nos dados de TF, figura 3.8, quando se compara os cinco espectros nas temperaturas

5, 40, 80, 100 e 125 °C, observa-se que a distância média entre os átomos de Ni e, sua vizinhança permanecem praticamente inalteradas. Na transformada de Fourier, é importante destacar a existência de diferentes amplitudes dos picos referentes aos primeiros e segundos vizinhos do átomo de níquel. Note que, para esses vizinhos, o primeiro pico na transformada do espectro refere-se a 5 °C é maior que o correspondente a 125 °C. A área abaixo do pico é proporcional ao número de átomos que compõe aquela esfera de coordenação. Esta redução só pode ser devida a duas causas: redução do número de vizinhos, além dos efeitos da temperatura que se refletem no termo de Debye-Waller. Na literatura [52], para amostra da argila montemorilonita, tanto o pico de 5 °C, como o pico de 125 °C e temperaturas intermediárias, mantêm-se inalterados e, iguais a 6, o número de átomos, tanto na primeira quanto na segunda esfera de coordenação. Com este argumento poderíamos atribuir essa diferença nas amplitudes à contribuição da desordem térmica devido ao aumento da temperatura. De fato, com o aumento da temperatura os íons possuem uma maior energia cinética, que leva a uma maior oscilação relativa em torno da posição de equilíbrio. Assim, a pseudo função de distribuição radial, figura 3.8, mostra que a posição do primeiro pico corresponde à distância média entre o níquel e os oxigênios da primeira esfera de coordenação. Baseando-se apenas nestes dados, não há como distinguir se este oxigênio pertence à estrutura da Ni-FHT ou da água intercalada. Também, não se pode descartar a possibilidade de ter havido redução no número de vizinhos, ao se aumentar a temperatura. Afinal de contas, sabe-se pela técnica de espalhamento, que neste intervalo de temperatura é possível varrer vários estados de hidratação, ou seja, de 0WL até 3WL. Esses estados de hidratação correspondem às distâncias inter planares de 11,4 Å para $T = 125\text{ °C}$ (0WL) e 18,2 Å para $T = 5\text{ °C}$ (3WL) obtidas pela posição dos picos de espalhamento de difração de raios X, realizados na mesma fluorohectorita, porém como íon intercalante níquel [53]⁵. A segunda esfera de coordenação pode ser atribuída às distâncias Ni-Ni [54] ou, até mesmo, às distâncias

⁵Disponível em : <folk.ntnu.no/tommyaa/diplom.pdf>. Acessado em 20 de agosto de 2006.

Ni-Si e requer uma análise mais rigorosa.

3.2.3 Conclusões dos Dados

A proposta de um tratamento térmico foi utilizada para que obtivéssemos informações da dinâmica de intercalação em função dos estados de hidratação na argila sintética Ni-FHT tendo como ponto de vista o íon intercalante Ni. A 125 °C, com umidade relativa de 0%, dados de difração de raios X [4] indicam 0 camadas de água, cujos dados correspondem às distâncias interplanares [53] de 11,4 Å. A 5 °C a umidade é de aproximadamente 50%, os dados de difração fornecem um estado de hidratação de 3 camadas de água com plaquetas separadas por uma distância [53] de 18,2 Å. Os resultados de DXAS mostram claramente o não desaparecimento dos picos para quaisquer destas temperaturas, somente a diminuição da amplitude. Como já anteriormente pode ser atribuído à mudança no número de vizinhos e/ou ao fator de Debye-Waller devido às variações de temperaturas. Especificamente com relação ao primeiro pico dissemos não poder distinguir qual o oxigênio estaria contribuindo, o da água ou da estrutura cristalina da Ni-FHT. Devemos lembrar que, à medida que se retira água da amostra, as distâncias entre os planos das plaquetas diminuem, ou seja, a vizinhança de oxigênios tende a não se alterar muito. Quanto aos segundos vizinhos, e de maneira semelhante ao primeiro pico, só se observa a diminuição na amplitude, mas não o seu desaparecimento. É claro que toda argumentação anterior de quem é a causa desta diminuição se mantém. A questão aqui é: Quem é este segundo vizinho? Ni-O devido à segunda camada de hidratação? Ni-Ni devido à interação entre os cátions livres entre as placas? Ou Ni-Si devido à possibilidade de se ter o íon Ni localizado na estrutura hexagonal formada pelos oxigênios da base cristalina das plaquetas da argila? Por serem bem estáveis estes picos dos segundos vizinhos, poderíamos descartar a hipótese de uma segunda camada de hidratação, pelo menos como mecanismo principal. Dados de simulação [1] por Dinâmica Molecular em argilas do tipo montemorilonita mostram que estes íons in-

tercalados estão livres para se moverem entre as camadas não se sustentando qualquer hipótese de rigidez nas distâncias Ni-Ni entre camadas. Na hipótese Ni-Si, o íon níquel mover-se-ia em distâncias quantizadas pela malha hexagonal dos oxigênios, explicando a estabilidade da existência destes picos. Entretanto, na situação de 2WL ou 3WL onde se sabe que há espaço para outras esferas de coordenação, esperaríamos uma mudança mais dramática na amplitude de tais picos. É uma hipóteses. Deve-se ressaltar aqui a necessidade da simulação como mecanismo único de elucidação destas hipóteses.

Ainda resta outra possibilidade, que seria a existência de alguma outra estrutura mais estável ao longo de todo o processo experimental. Como veremos a seguir. Isto nos motivou a realizar experimentos onde fosse possível obter valores numéricos a respeito destas hipóteses. Isto só pode ser feito utilizando a técnica de EXAFS da linha XAFS1 do LNLS. Este é objeto da próxima seção.

3.3 A Linha de Luz XAFS1

As medidas de EXAFS foram realizadas na linha D04B – XAS do LNLS, no modo transmissão e na borda K do Níquel. Diferentemente da linha DXAS a linha de XAFS permite ao usuário controlar o passo de energia (o intervalo de menor variação na energia) incidente na amostra. Nesta linha, em geral, costuma-se ir a valores de energia da ordem de 1 keV acima da borda do elemento absorvedor. Isto aumenta a confiabilidade numérica das transformadas de Fourier.

3.3.1 Dados Experimentais de XAFS1

Um dos procedimentos experimentais adotados foi elevar a temperatura da câmara a 120 °C mantendo a umidade relativa do ar constante e igual 0%. A figura 3.5 ilustra tal situação. Sempre se teve o cuidado de esperar pelo menos 20 minutos em um dado valor de temperatura antes de se iniciar qualquer medida. Partindo de 120 °C, a temperatura

foi reduzida gradualmente mantendo-se em 0 o valor da umidade relativa. Os espectros normalizados de absorção de raios X, correspondendo ao processo de desidratação da amostra com redução progressiva de temperatura de, 120 °C até 20 °C, podem ser vistos na figura 3.9.

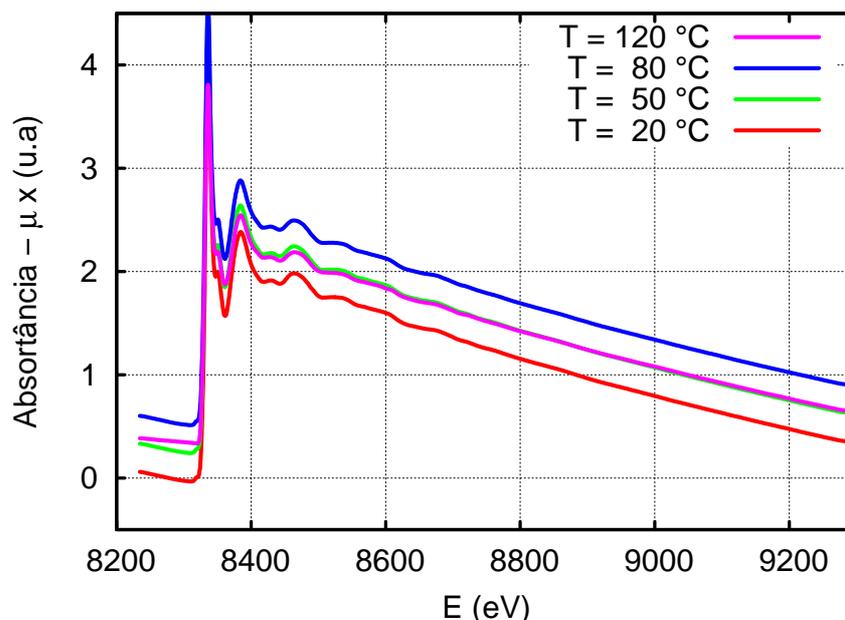


Figura 3.9: Espectros de absorção de raios X normalizados da amostra Ni-FHT.

A análise dos espectros de EXAFS da argila sintética Ni-fluorohectorita pela forma de linha foi feita utilizando a metodologia apresentada na seção 2.6. Os sinais de $\chi(k)$ dos espectros da figura 3.9 estão mostrados na figura 3.10. A figura 3.11 apresenta com um peso de $k = 2$ na transformada de Fourier do sinal de EXAFS das oscilações de 3.10.

A primeira conclusão que se chega ao analisar estes dados de EXAFS é a boa reprodutibilidade daquilo que foi feito por DXAS. Isto significa que se deve transladar para esta seção os mesmos questionamentos feitos anteriormente, ou seja: Quem serão os átomos da primeira e segunda esfera de coordenação? Uma explicação razoável encontrada na literatura, [52, 54–56], seria a possibilidade de, no processo de diálise para a troca catiônica, ter ocorrido a formação adicional de uma estrutura cristalina semelhante

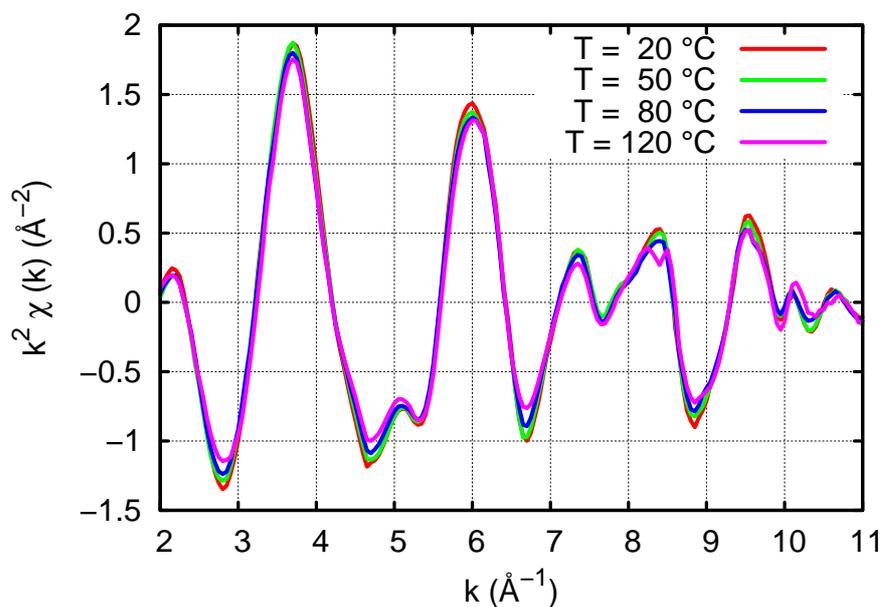


Figura 3.10: Oscilações do sinal de EXAFS isolados com peso de $k = 2$, para a Ni-FHT com a redução de temperatura de 120°C à 5°C , mantendo-se nula a umidade relativa.

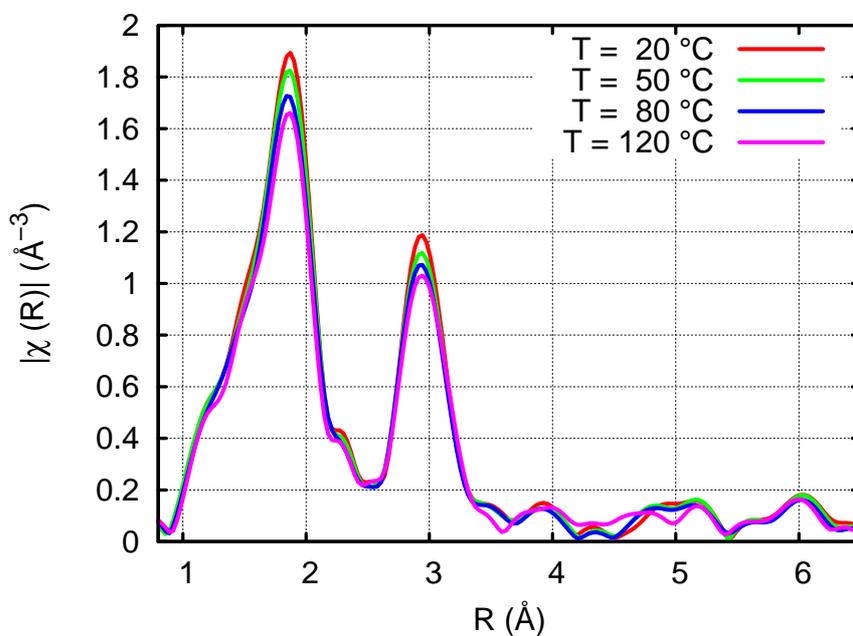


Figura 3.11: Esses dados são correspondentes às medidas da Ni-FHT no intervalo de temperatura de 120°C até 20°C e de zero de umidade relativa. A figura 3.5 representa uma montagem experimental dessa medida.

à da Brucita. A estrutura formada, com fórmula química $\text{Ni}(\text{OH})_2$, tem a cela unitária hexagonal de dimensões $a = 3,126 \text{ \AA}$ e $c = 4,605 \text{ \AA}$. Esta estrutura consiste em multicamadas, cada qual tendo um arranjo hexagonal de átomos de níquel em coordenação octaédrica dos átomos de oxigênio, três acima e três abaixo do plano. Antes de procedermos à análise dos dados de EXAFS verificamos a possibilidade de formação desta estrutura estudando em função do pH em um sal de níquel. Como veremos, em um pH básico (situação da argila) há formação de hidróxidos de níquel.

3.3.1.1 Níquel em Solução

Estudamos a dependência com o pH de uma solução salina composta de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando a linha XAFS1. A figura 3.12 apresenta as amostras utilizadas e os respectivos valores de pH. Observe que, a partir do pH 7,23 inicia-se a formação de hidróxido



Figura 3.12: Fotografia do níquel em solução com diferentes pH em temperatura ambiente. Da esquerda para a direita os pH são respectivamente 2,27; 2,79; 3,28; 4,22; 6,72; 7,23; 7,51 e 7,77.

de Níquel. A transformada de Fourier do sinal de EXAFS das soluções com pH de 1,81 e 7,77 são apresentadas na figura 3.13 e para efeito de comparação a FT da amostra Ni-fluorohectorita em condições atmosféricas ambientais.

O que se pode observar na figura 3.13 é o aparecimento de um segundo pico a $2,6 \text{ \AA}$ associado a uma segunda esfera de coordenação na situação onde o pH da

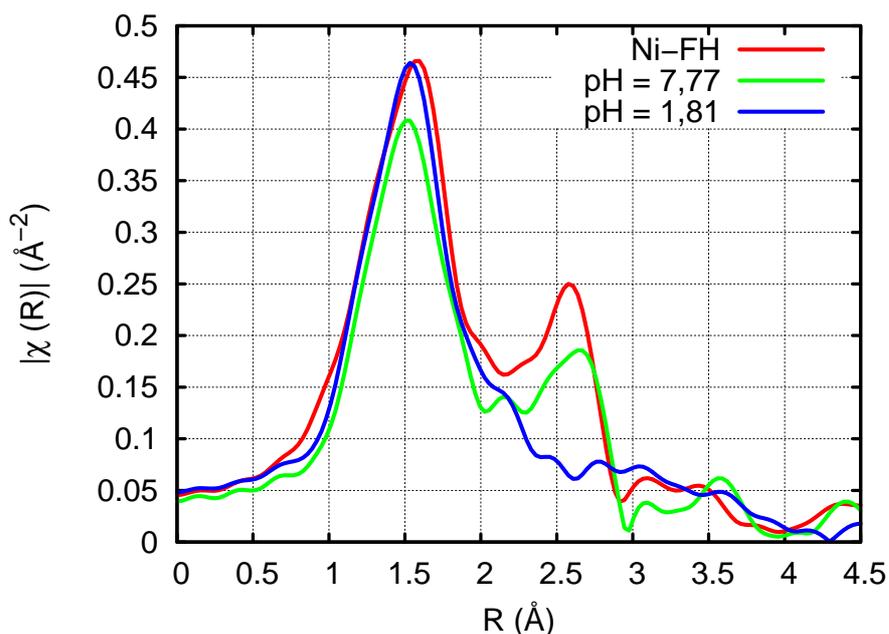
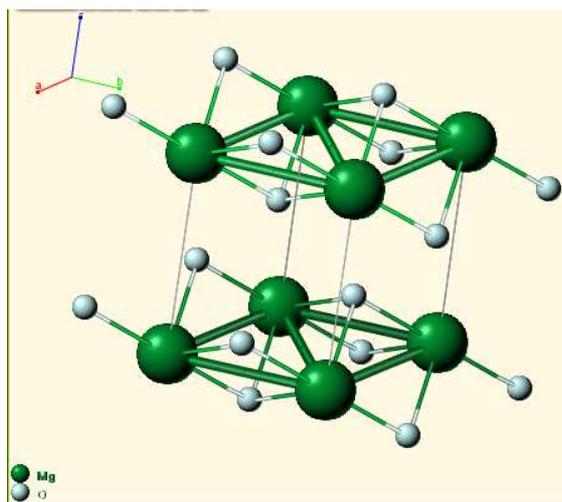


Figura 3.13: Gráfico das transformada de Fourier do sinal de EXAFS com peso de $k = 1$. Linha vermelha representa a absorção na amostra Ni-FHT em temperatura ambiente e com a cápsula aberta. As linhas verde e azul representam medidas em níquel em solução com pH, respectivamente, 7,77 e 1,81.

solução de níquel é básico. Ainda, para efeito de comparação, colocamos o mesmo tipo de gráfico para a amostra de Ni-FHT. É evidente a semelhança entre este gráfico e o da solução em pH 7,77. Estes resultados estão em concordância com os estudos de EXAFS do hidróxido de níquel feito por K. I. Pandya, K.L. *et al* [54] onde este autores apontam para formação da estrutura tipo brucita do $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, figura 3.14.

Estes resultados permitem que adotemos como possibilidade, a formação da estrutura discutida acima em nossa amostra. O não aparecimento desta possibilidade, anteriormente, se deve ao fato de que, nos experimentos de espalhamento de raios X nos concentramos nos processos dinâmicos preponderantes, basicamente associados ao primeiro pico do espalhamento [001]. A conclusão disto será a adoção da estrutura tipo Brucita associada ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para as futuras análise dos dados de EXAFS. Acrescenta-se também, a partir destes resultados, a necessidade de, nos próximos experimentos de espalhamento (XRD1), fazer varreduras maiores em busca de picos associados a esta

Figura 3.14: A estrutura da brucita $Mg(OH)_2$.

estrutura.

3.3.1.2 Ajuste do Sinal de EXAFS

Uma análise quantitativa para os dois primeiros picos da transformada de Fourier foi realizado adotando como padrão o modelo de $Ni(OH)_2$. Nessa proposta o átomo níquel está coordenado por 6 átomos de oxigênio, na primeira esfera. Na próxima coordenação, o átomo de níquel se encontra coordenado por 6 átomos de níquel. A partir da transformada de Fourier da figura 3.11 foi selecionada a primeira esfera de coordenação (Ni-O), por meio de uma transformada de Fourier inversa no intervalo de $\Delta R = 1,2 - 2,2 \text{ \AA}$, como descrito na seção 2.6.2. Os ajustes foram realizados com o software ARTEMIS e os resultados estão apresentados na tabela 3.2.

Para encontrar os parâmetros referentes à segunda esfera de coordenação da FT 3.11 foi feita uma nova transformada inversa, em um intervalo que compreende os dois primeiros picos. Para a simulação as duas esferas de coordenação foram consideradas, uma composta por átomos de oxigênio e a outra por átomos de níquel. Os parâmetros já obtidos anteriormente para a primeira esfera foram mantidos fixos. Assim, para a segunda esfera de coordenação foi usado o intervalo de $1,2 \text{ \AA}$ a $3,2 \text{ \AA}$. Os parâmetros estruturais da segunda coordenação estão na tabela 3.3.

Temperatura (°C)	Primeira Esfera de Coordenação – Ni-O			
	$\Delta R = 1,2 - 2,2 \text{ \AA}$			
	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma^2(\times 10^{-3}\text{\AA}^2)$	$\Delta E \text{ (eV)}$
120	$5,9 \pm 0,7$	$2,03 \pm 0,10$	$6,1 \pm 1,0$	$-5,4 \pm 1,5$
100	$6,0 \pm 0,5$	$2,03 \pm 0,10$	$6,2 \pm 0,7$	$-5,8 \pm 1,2$
80	$6,1 \pm 0,5$	$2,04 \pm 0,09$	$6,1 \pm 0,7$	$-5,7 \pm 1,0$
50	$6,3 \pm 0,5$	$2,04 \pm 0,09$	$5,7 \pm 0,6$	$-5,2 \pm 0,9$
30	$6,6 \pm 0,8$	$2,04 \pm 0,08$	$6,3 \pm 1,1$	$-4,9 \pm 1,6$
20	$6,5 \pm 0,3$	$2,04 \pm 0,09$	$5,9 \pm 0,4$	$-5,1 \pm 0,6$

Tabela 3.2: Resultados obtidos do ajuste do sinal de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da primeira esfera de coordenação, da figura 3.11. N é o número de coordenação, R é a distância média entre primeiros vizinhos, σ^2 é o fator de Debye-Waller e ΔE_k é a correção da energia da borda de absorção.

Temperatura (°C)	Segunda Esfera de Coordenação – Ni-Ni			
	$\Delta R = 1,2 - 3,2 \text{ \AA}$			
	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma^2(\times 10^{-3}\text{\AA}^2)$	$\Delta E \text{ (eV)}$
120	$5,6 \pm 0,9$	$3,08 \pm 0,03$	$9,4 \pm 1,1$	$-2,5 \pm 1,4$
100	$6,1 \pm 0,7$	$3,08 \pm 0,04$	$9,2 \pm 0,8$	$-4,1 \pm 1,2$
80	$5,6 \pm 0,9$	$3,08 \pm 0,04$	$8,8 \pm 1,1$	$-3,8 \pm 1,5$
50	$5,6 \pm 0,6$	$3,08 \pm 0,04$	$8,5 \pm 0,7$	$-3,3 \pm 1,0$
30	$4,8 \pm 0,9$	$3,08 \pm 0,03$	$6,8 \pm 1,2$	$-3,3 \pm 1,9$
20	$4,8 \pm 0,8$	$3,08 \pm 0,03$	$7,0 \pm 1,1$	$-2,8 \pm 1,7$

Tabela 3.3: Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da segunda esfera de coordenação, da figura 3.11.

Num processo de ajuste por mínimos quadrados não se deve deixar completamente livre todos os parâmetros ajustados, a não ser que estes contribuam de maneira diferenciada para a expressão de ajuste. Um procedimento razoável seria assumir como conhecido o número de coordenações do Ni, tanto da primeira como da segunda esfera. Para tanto, foi refeito o ajuste para as duas esferas, usando os mesmos procedimentos descritos acima. Porém, nesse novo ajuste, os termos que representam os números de coordenações $N_{\text{Ni-O}}$ e $N_{\text{Ni-Ni}}$ foram mantidos fixos e igual a 6, em acordo com o modelo adotado, tanto na primeira como na segunda coordenação. Os resultados do novo ajuste da equação 2.11 estão dispostos nas tabelas 3.4 e 3.5.

Temperatura (°C)	Primeira Esfera de Coordenação - Ni-O			
	N	$R(\text{Å})$	$\sigma^2(\times 10^{-3}\text{Å}^2)$	ΔE (eV)
120	6,0	$2,03 \pm 0,10$	$6,2 \pm 0,4$	$-6,0 \pm 1,4$
100	6,0	$2,03 \pm 0,10$	$6,1 \pm 0,3$	$-6,4 \pm 1,2$
80	6,0	$2,04 \pm 0,09$	$5,8 \pm 0,2$	$-5,3 \pm 0,8$
60	6,0	$2,04 \pm 0,09$	$5,5 \pm 0,5$	$-5,8 \pm 1,3$
50	6,0	$2,04 \pm 0,09$	$5,7 \pm 0,3$	$-5,5 \pm 1,0$
45	6,0	$2,04 \pm 0,09$	$5,2 \pm 0,5$	$-6,4 \pm 1,7$
30	6,0	$2,04 \pm 0,09$	$5,5 \pm 0,9$	$-5,1 \pm 1,7$
20	6,0	$2,04 \pm 0,09$	$5,3 \pm 0,5$	$-5,3 \pm 01,1$

Tabela 3.4: Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da primeira esfera de coordenação, da figura 3.11. Com número de coordenação N fixado em 6,0 átomo de oxigênio.

Temperatura (°C)	Segunda Esfera de Coordenação - Ni-Ni			
	N	$R(\text{Å})$	$\sigma^2(\times 10^{-3}\text{Å}^2)$	ΔE (eV)
120	6,0	$3,08 \pm 0,03$	$9,9 \pm 0,3$	$-2,5 \pm 1,2$
100	6,0	$3,08 \pm 0,03$	$9,1 \pm 0,2$	$-4,1 \pm 1,0$
80	6,0	$3,08 \pm 0,04$	$9,3 \pm 0,3$	$-3,0 \pm 1,2$
60	6,0	$3,08 \pm 0,04$	$8,9 \pm 0,4$	$-3,9 \pm 1,4$
50	6,0	$3,08 \pm 0,04$	$8,9 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,9$
45	6,0	$3,08 \pm 0,04$	$8,5 \pm 0,4$	$-4,4 \pm 1,4$
30	6,0	$3,08 \pm 0,03$	$8,2 \pm 0,4$	$-3,1 \pm 1,9$
20	6,0	$3,08 \pm 0,03$	$8,5 \pm 0,4$	$-2,6 \pm 1,8$

Tabela 3.5: Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da segunda esfera de coordenação, da figura 3.11. Com número de coordenação N fixado em 6,0 átomos.

3.3.2 Análises de Dados dos Ajustes de EXAFS

A forma dos espectros de absorção, figura 3.10 apresentam visivelmente uma pequena redução das intensidades das oscilações de EXAFS e também um ligeira translação das mesmas, com relação ao aumento do vetor de onda k . Essa forma característica das oscilações, bem como a pequena mudança na translação dos picos, foi observada nos trabalhos de adsorção de níquel na montmorillonita. O R. Dahm *et al* [52, 57] realizaram experiências de absorção de raios X na borda do níquel em função dos dias em que a amostra realizava o processo de diálise, adsorvendo níquel.

Na figura 3.11 ocorreu um decréscimo da intensidade das FT, à medida que, a temperatura aumenta, como verificado anteriormente nos experimentos de DXAS. Também, está nítido que a posição dos picos se manteve fixa com a variação de temperatura nas amostras. O procedimento de manter fixo o número de vizinhos das esferas

de coordenação, feito anteriormente, deixa como único parâmetro livre para os ajustes o termo que representa a agitação térmica na equação de EXAFS.

Nos trabalhos de Ranh *et al* [52], o perfil das oscilações de EXAFS, apresentam o mesmo padrão ilustrado nas figuras 3.10 e 3.15 e este autor sugere que a solvatação do níquel tem configuração na forma de uma estrutura parecida com a brucita. Pandya, em 1996, [54] utilizou o modelo $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para o estudo de EXAFS, em hidróxido de níquel. Os seus resultados garantem que os primeiros vizinhos do átomo níquel são oxigênio a, uma distância de 2,06 Å e os segundos vizinhos são Níquel, a uma distância de 3,13 Å.

Ao se manter a umidade relativa a 0% ao longo de todo experimento de decréscimo da temperatura podemos admitir que o regime de hidratação foi sempre o de OWL. Isto reforça o procedimento adotado de manter os números de coordenação N fixos. As tabelas 3.4 e 3.5 mostram que os fatores de Debye-Waller sofreram um ligeiro aumento com a elevação da temperatura, mas estão em acordo com os conhecidos da literatura [52, 57], para sistemas semelhantes. Com relação aos desvios da energia (ΔE_0), ficaram em torno de $\pm 5,0$ eV, o que representa um valor aceitável. A qualidade dos ajustes é representada pelo fator-R e, de certa forma, é um critério de parada. Em todos os ajustes teve valores menores que 0,02 que representaria um erro no ajuste de 2% e, em alguns casos, até menor. As distâncias interatômicas, Ni-O, tiveram um aumento praticamente não significativo, perante a barra de erro das próprias medidas. O que ocorreu de modo inverso na segunda esfera de coordenação. Com o aumento da temperatura, às distâncias interatômicas, Ni-Ni, se reduziram a valores da ordem de 10% das barras de erro das próprias medidas. Portanto, os números de coordenação da primeira esfera e da segunda esfera ocorreram pequenas mudanças com temperatura, salvo para as temperatura de 20 °C e 30 °C. Esse intervalo de 20 °C a 30 °C não manteve comportamento similar observado a àquelas demais temperatura (tabela 3.6). Dados de difração de raios X para a amostra de Ni-FHT [53] mostraram que, na faixa de temperatura de 10 °C a 30 °C, a Ni-FHT apresenta um comportamento instável quanto ao regime de hidratação, ou

seja, de maneira abrupta pode-se saltar de uma situação de 1WL para 3WL. Fizemos experimentos no LNLS na linha XRD1 para investigar este comportamento e descobrimos que nessa faixa de temperatura esta instabilidade é completamente dependente da maneira como se varia a temperatura. Se em intervalos maiores ocorre mudanças abruptas, se em passos pequenos, é possível controlar a estabilidade do regime de hidratação.

3.3.2.1 Inclusão da Umidade

Num procedimento experimental seguinte consideramos a presença de umidade. As medidas foram feitas num intervalo de 65 °C a 5 °C. A figura 3.15 representa o sinal de EXAFS, da Ni-FHT na presença de umidade. A transformada de Fourier desse sinal está

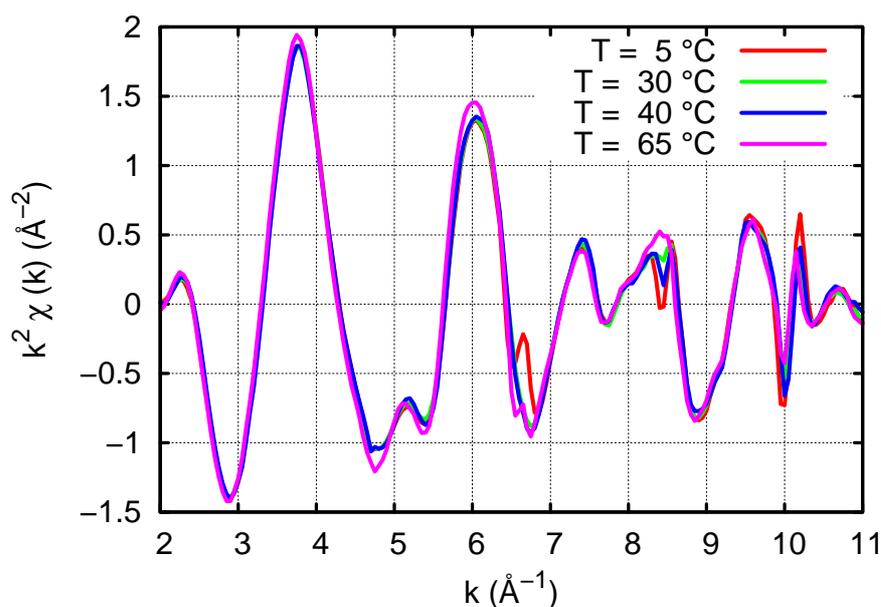


Figura 3.15: Sinal de EXAFS no processo de hidratação da Ni-FHT com a temperatura em redução de 65° até 5 °C. Para a remoção do sinal de EXAFS da absorvância foi usando um intervalo do vetor de onda $k = 0 - 14,7 \text{ \AA}^{-1}$.

apresentada na figura 3.16 em um intervalo de 0,0 a 6,0 Å. Assumindo que os valores ajustados anteriormente da contribuição de Debye-Waller se mantiveram constantes para cada valor de temperatura e objetivamos estudar as possíveis variações nos números de coordenação atribuir a essas variações os processos de difusão de água. Nesse ajuste

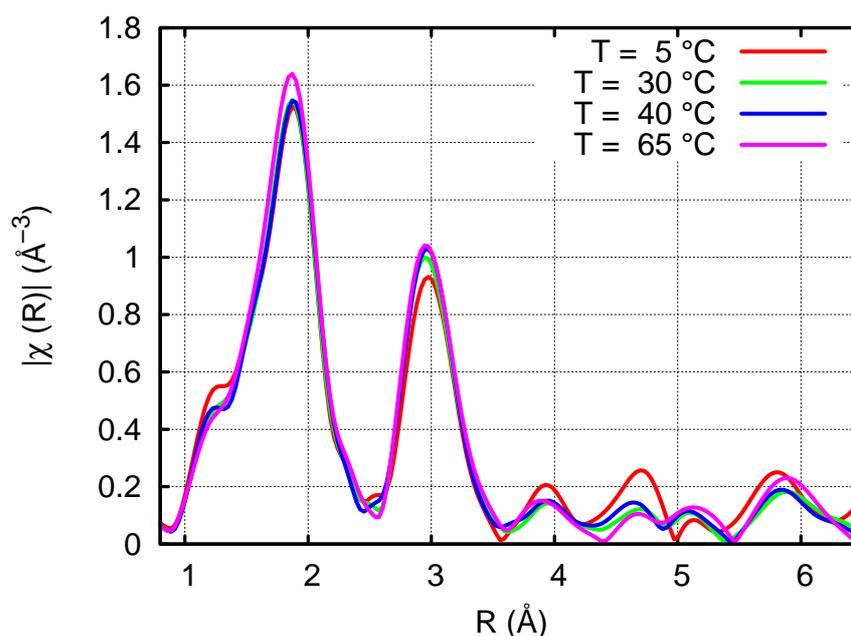


Figura 3.16: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS em amostra submetidos a variação de umidade e temperatura de 65 °C até 5 °C. Foi usado um intervalo do vetor de onda de 3,0 até 13,0 Å⁻¹ com janelas de apodização Kaiser-Bessel.

fixou-se apenas os parâmetros relacionados à agitação térmica ($\sigma_{\text{Ni-O}}^2$ e $\sigma_{\text{Ni-Ni}}^2$). Os valores usados são aqueles encontrados nas tabelas 3.2 e 3.3. No caso que não ocorreu coincidência de temperatura entre as duas medidas, foi realizado uma extrapolação linear dos dados para a temperatura requerida. Os resultados dos ajustes para a primeira e segunda esferas de coordenação, podem ser vistos na tabela 3.6. Os procedimentos adotados no ajuste foram os mesmos discutidos anteriormente.

3.3.2.1.1 Conclusões da Inclusão da Umidade

A proposta da inclusão da umidade foi utilizada para que obtivéssemos informações das distâncias interatômicas e número de coordenação para os dois primeiros vizinhos, em função dos estados de hidratação na argila sintética Ni-FHT. Os valores das distâncias interatômicas, Ni-O e Ni-Ni, mantiveram-se praticamente constantes (2,04 Å e 3,08 Å, representativamente, perante a barra de erro das próprias medidas. Já os números de coordenação da primeira esfera e da segunda ocorreram pequenas

Amostra em Presença de Umidade Relativa			
Temperatura (°C)	$N_{\text{Ni-O}}$	$R_{\text{Ni-O}} (\text{Å})$	$\Delta E_{\text{Ni-O}} (\text{eV})$
	$N_{\text{Ni-Ni}}$	$R_{\text{Ni-Ni}} (\text{Å})$	$\Delta E_{\text{Ni-Ni}} (\text{eV})$
5	$5,9 \pm 0,3$	$2,05 \pm 0,09$	$-3,4 \pm 1,5$
	$5,7 \pm 0,3$	$3,07 \pm 0,03$	$-1,8 \pm 1,6$
20	$8,9 \pm 0,7$	$2,04 \pm 0,09$	$-4,4 \pm 2,0$
	$8,8 \pm 0,5$	$3,08 \pm 0,03$	$-2,8 \pm 1,9$
30	$5,8 \pm 0,3$	$2,04 \pm 0,09$	$-4,9 \pm 1,5$
	$5,4 \pm 0,2$	$3,08 \pm 0,03$	$-1,8 \pm 1,0$
45	$6,1 \pm 0,4$	$2,04 \pm 0,09$	$-6,0 \pm 1,8$
	$6,1 \pm 0,4$	$3,08 \pm 0,03$	$-4,1 \pm 1,6$
50	$6,2 \pm 0,3$	$2,04 \pm 0,09$	$-4,2 \pm 1,4$
	$6,3 \pm 0,3$	$3,08 \pm 0,03$	$-4,1 \pm 1,6$
65	$6,4 \pm 0,4$	$2,04 \pm 0,09$	$-5,2 \pm 1,6$
	$6,3 \pm 0,2$	$3,08 \pm 0,03$	$-2,7 \pm 0,9$

Tabela 3.6: Resultados obtidos do ajuste da equação de EXAFS na transformada de Fourier inversa, na região da primeira e segunda esferas de coordenação para a figura 3.16.

mudanças com a temperatura, salvo para as temperatura de 20 e 30 °C. Esse intervalo de 20 °C a 30 °C não foi um comportamento observado nos demais valores existentes na tabela 3.6. Dados de difração de raios X, nessas amostras [53] e em amostras semelhantes [4, 5], confirmam que nessa faixa de temperatura, as argilas apresentam uma coexistência, de mais de um regime de camadas de água.

3.3.2.2 Simultaneidade entre Difração e Absorção de Raios X

Nos resultados de absorção de raios X, não foi identificadas mudanças significativas no sinal de EXAFS quando as argilas mudavam de regime de hidratação. Apenas observava-se uma redução na amplitude das FT. Deixando em dúvida, se, realmente ocorreram mudanças de regime de hidratação nos experimentos de XAS. Assim, se fez necessário realizarmos um experimento de simultaneidade entre as técnicas de difração e absorção de raios X. Esse experimento veio fortalecer que as alterações feitas na atmosfera da câmara, levava a mudanças quanto ao regime de hidratação de água nas argilas. Os resultados retirados dessa simultaneidade condiz com aqueles realizados, na mesma argila, na linha de luz XRD1⁶.

Na seção 2.6.4, foi discutido o procedimento utilizado no experimento de simultaneidade na linha de luz D06A. Para tal, foi escolhido um comprimento de onda $\lambda = 1,5$ Å. E em cada medida de absorção de raios X era realizado um experimento de difração antes e após o anterior. Posteriormente, foi realizada uma média das duas análises de difração de raios X.

A figura 3.17 apresenta a revelação do filme fotográfico pela exposição em torno de cinco minutos da radiação difratada na amostra em pó. Essa figura ilustra a difração para as temperaturas de 20 °C, 50 °C e 125 °C, com umidade relativa, respectivamente, de 85%, 50% e 0%. Os círculos da difração de raios X, presentes na figura 3.17, foram extraídos e centralizados na figura 3.18. A partir do diâmetro dos círculos (convertido de *pixels* para milímetros) e com a distância da amostra ao filme fotográfico calculamos o espaçamento basal em função da temperatura na amostra, usando a equação 2.17. Assim, as temperaturas de 20 °C, 50 °C e 125 °C forneceram um espaçamento basal da Ni-FHT de 18,4 Å, 13,9 Å e 11,7 Å, respectivamente. A figura 3.19 apresenta uma curva

⁶Experimento realizado na linha de luz XRD1 do LNLS, sobre condições rigorosas de controle de temperatura e umidade na amostra. Projeto número 7118/2007 com o título: "Studies of the water intercalation and diffusion in nano structures".

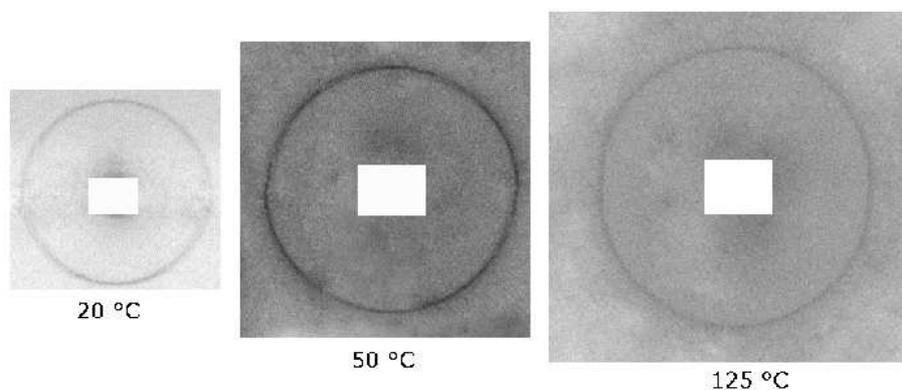


Figura 3.17: Espalhamento na amostra níquel-fluorohectorita por difração de raios X em simultaneidade com a realização das medidas da linhas de luz XAFS1 representadas pelas figuras 3.9, 3.7 e 3.11.

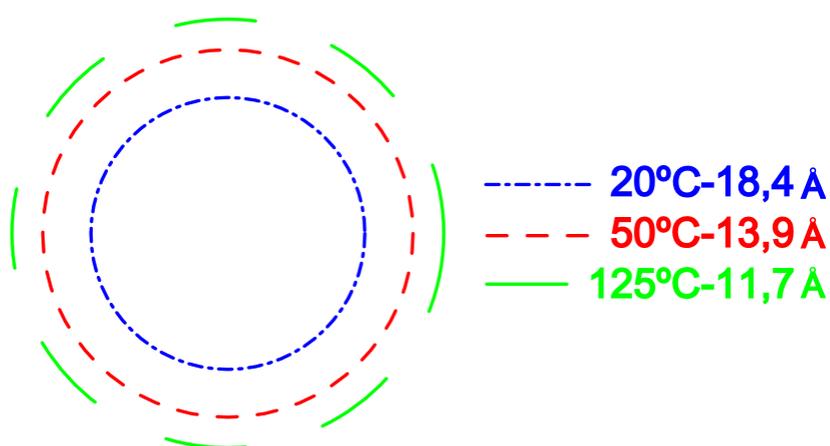


Figura 3.18: Círculo representa a separação das plaquetas na níquel-fluorohectorita para as temperaturas de 20 °C, 50 °C e 125 °C, com umidade relativa respectivamente de 85%, 50% e 0%.

da mudança do espaçamento entre as plaquetas em função da temperatura.

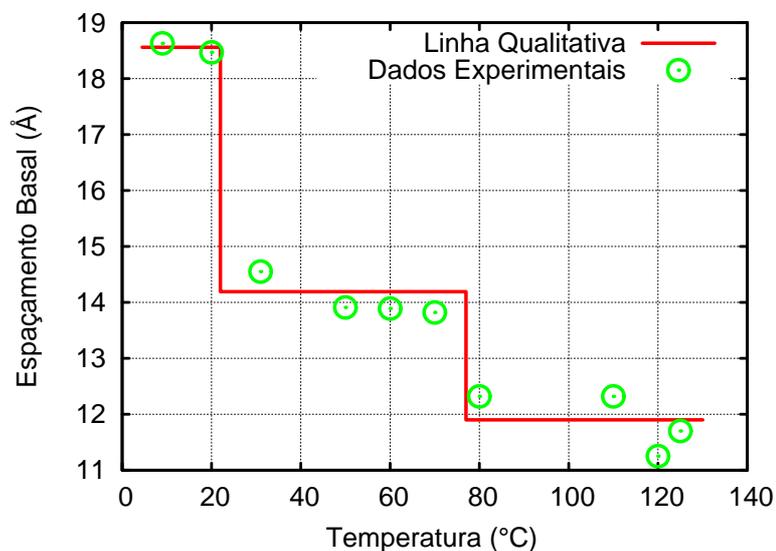


Figura 3.19: Círculos verdes representam o espaçamento entre as plaquetas versus temperatura. A linha vermelha é uma linha qualitativa da mudança do espaçamento entre as plaquetas da argila em função da temperatura.

3.3.2.2.1 Conclusões da Simultaneidade

Os resultados do experimento de difração de raios X na linha XAFS1 comprovou que ocorreu mudanças no estado de hidratação das argilas. E ainda, foi possível calcular qualitativamente o espaçamento basal das amostras. A figura 3.19 é bastante contundente e mostra que a níquel-fluorohectorita com as mudanças de temperatura e umidade saiu do regime de duas camadas de água, a temperatura de 20 °C e foi para um regime de zero camadas de água na temperatura de 125 °C.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

O objetivo deste trabalho foi estudar do ponto de vista, do íon intercalado os processos de difusão de água na argila sintética Ni-FHT utilizando para tal as técnicas de absorção e difração de raios X síncrotron.

Por ser um processo dinâmico optou-se inicialmente pela técnica DXAS que permite simultaneamente ver toda uma banda de energia em torno da borda de absorção do níquel. Os resultados obtidos apontam de maneira qualitativa para a existência estável de duas esferas de coordenação em torno do Ni. À primeira esfera é atribuída à presença do oxigênio e à segunda do níquel.

Através da técnica de EXAFS quantificou os parâmetros típicos - que são: o número de coordenação " N ", a sua distância média " R " e o termo associado às vibrações térmicas " σ^2 ". Os resultados indicaram que houve uma formação de estruturas do tipo brucita, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no processo de diálise de obtenção desta amostra.

Medidas de absorção numa solução de sal de níquel como função do pH confirmaram a existência deste tipo de estrutura.

Um procedimento experimental para medir a absorção na Ni-FHT em função da temperatura, mantendo a umidade relativa em zero foi realizada. Deste procedimento obteve-se os parâmetros de Debye-Waller para o intervalo de temperatura 20 °C a 120 °C, que foram utilizados como constantes, na análise dos dados de absorção para a

amostra na presença de umidade variando-se a temperatura de 65 °C a 5 °C. Neste caso o parâmetro “*N*” ajustado para as duas esferas de coordenação não é conclusivo. Os valores obtidos para este intervalo de temperatura estão dentro de uma mesma barra de erro e próximo a 6, que seria semelhante ao da estrutura da brucita. Isto requer uma solução detalhada para este problema recorrendo de outras metodologias, como exemplo:

- Necessidade de simular as posições do Ni nos hexágonos do oxigênio como mecanismo único de elucidação.
- Fazer experimento de espalhamento de raios X (XRD1) na níquel-fluorohectorita com varreduras maiores do que as utilizadas para localizar os possíveis picos associados a estrutura do tipo da brucita.
- Procedimento químico para remover Ni(OH)₂ nas argilas sintéticas.

Referências Bibliográficas

- [1] Skipper, N. T.; Soper, A. K.; McConnell, J. D. C.; Refson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 141–145.
- [2] Skipper, N. T.; Soper, A. K.; McConnell, J. D. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5751–5760.
- [3] Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7434–7445.
- [4] da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J.; Lutnaes, S. B. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 1–6.
- [5] da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maløy, K. J. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 094114.
- [6] Løvoll, G.; an Y. Méheust, B. S.; Maløy, K. J.; Fossum, J.; da Silva, G. J.; Mundim, M. S. P.; Jr., R. D.; Fonseca, D. *Physica B* **2005**, *370*, .
- [7] Méheust, I.; Sandnes, B.; Løvoll, G.; Maløy, K. J.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Mundim, M. S. P.; Jr., R. D.; Fonseca, D. *Clay Science* **2006**, *12*, 66–70.
- [8] Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537–541.
- [9] Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
- [10] Keller, W. A.; Campos, H. S. *Phys. Stat. Solid.* **1986**, *96*, 83–88.
- [11] Campos, H. S.; Keller, W. A. *Modern Phys. Lett.* **1989**, *B3*, 1221–1224.

- [12] de Vasconcelos, D. S. *Doutorado em Física*, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas: Rio de Janeiro, 1992.
- [13] Ribeiro, L.; Mundim, M. S. P.; da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; Mundim, K. C. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2007**, *156*, XCIV.
- [14] Knudsen, K.; Fossum, J.; Helgesen, G.; Haakestad, M. *Physica B: Condensed Matter* **2004**, *352*, 247 – 258.
- [15] Fossum, J. *in Soft Condensed Matter: Configurations, Dynamics and Functionality*, A.T. Skjeltorp and D. Sherrington ed.; Editora Campus: Kluwer Academic, Amsterdam, 2000.
- [16] DiMasi, E.; Fossum, J. O.; Gog, T.; Venkataraman, C. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 061704.
- [17] Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Schroeder, P. A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57*, 1897 – 1906.
- [18] Solin, S. A. *Annual Review of Materials Science* **1997**, *27*, 89–115, Cited By (since 1996): 38.
- [19] Velde, B. *Introduction to clay minerals : chemistry, origins, uses, and environmental significance*; Chapman & Hall: New York, New York, 1992.
- [20] Vieira, A. C.; Santos, P. d. S.; Santos, H. d. S. *Quím. Nova* **1997**, *30*, 146–152.
- [21] Bakk, A.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Adland, H. M.; Mikkelsen, A.; Elgsaeter, A. *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 021407.
- [22] Lovoll, G.; Sandnes, B.; Méheust, Y.; Maloy, K. J.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Mundim, M. S. P.; Jr., R. D.; Fonseca, D. M. *Physica B: Condensed Matter* **2005**, *370*, 90 – 98.

- [23] Knudsen, K. D.; Fossum, J. O.; Helgesen, G.; Bergaplass, V. *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 587–591.
- [24] Hendricks, S.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 147–167.
- [25] Keller, W. A.; Urbanski, M. *Phys. Letters A* **1986**, *116*, 340–342.
- [26] Mundim, K. C.; Tsallis, C. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 373–381.
- [27] Vishnoi, A. N.; Agarwal, B. K. *Proceedings of the Physical Society* **1966**, *89*, 799–804.
- [28] Stern, E. A.; Heald, S. In *Basic principles and applications of EXAFS*; Koch, I. E. E., Ed., Handbook of Synchrotron Radiation ed.; North Holland Publishing Company, 1988; pp 955–1014.
- [29] Stumm von Bordwehr, R. *Ann. Phys. Fr.* **1989**, *14*, 377–465.
- [30] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 2nd ed.; John Wiley: New York, 1975.
- [31] Margaritondo, G. *Introduction to Synchrotron Radiation*; Oxford University Press, 1988.
- [32] Nielsen, J. A.; McMorrow, D. *Elements of modern x-ray physics*, 1st ed.; John Willey Sons, Ltd: Chichester – England, 2001.
- [33] Blewett, J. P. *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 135–139.
- [34] Brum, J. A.; Meneghini, R. *São Paulo Perspec* **2002**, *16*, 48–56.
- [35] Burgos, M. B. *Ciência na periferia: a luz síncrotron brasileira*, 1st ed.; Editora Universidade Federal de Juiz de Fora: Juiz de Fora, 1999.
- [36] Lytle, F. W. *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, *6*, 123–134.

- [37] Cezar, J.; Vicentin, F.; Tolentino, H. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2000**, *22*, 363–377.
- [38] Binsted, N.; Hasnain, S. S. *Journal of Synchrotron Radiation* **1996**, *3*, 185–196.
- [39] Lytle, F. *Synchrotron Radiation News* **2007**, *20*, 9–10(2).
- [40] Eisberg, R.; Resnick, R. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*; Editora Campus, 1994.
- [41] Cezar, J. C. *Doutorado em Física*, Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Física Gleb Wataghin: Campinas – SP, 2003.
- [42] Stern, E. A. *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8*, 49–54.
- [43] Rehr, J. J.; Ankudinov, A. L. *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8*, 61–65.
- [44] Ankudinov, A. L.; Rehr, J. J. *Journal of Synchrotron Radiation* **2003**, *10*, 366–368.
- [45] Teo, B.-K.; Joy, D. C. *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*, 1st ed.; Plenum Press: New York – EUA, 1981.
- [46] Newville, M. *Fundamentals of XAFS*; Technical Report, 2002, Versão 0.1.
- [47] Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9825–9827.
- [48] Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lytle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204–1207.
- [49] Sevillano, E.; Meuth, H.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 4908–4911.
- [50] Tolentino, H.; Dartyge, E.; Fontaine, A.; Tourillon, G. *Journal of Applied Crystallography* **1988**, *21*, 15–22.
- [51] Tolentino, H. C. N.; Cezar, J. C.; Watanabe, N.; Piamonteze, C.; Souza-Neto, N. M.; Tamura, E.; Ramos, A. Y.; Neueschwander, R. *Physica Scripta* **2005**, *T115*, 977–979.

- [52] Dähn, R.; Scheidegger, A. M.; Manceau, A.; Schlegel, M. L.; Baeyens, B.; Bradbury, M. H.; Morales, M. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, *66*, 2335 – 2347.
- [53] Aalerud, T. N. *Mestrado em Física*, Norwegian University of Science and Technology - Faculty of Physics, Informatics and Mathematics Department of Physics: Trondheim, 1999.
- [54] Pandya, K. I.; O'Grady, W. E.; Corrigan, D. A.; McBreen, J.; Hoffman, R. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 21–26.
- [55] Curti, E.; Dähn, R.; Farges, F.; Vespa, M. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73*, 2283 – 2298.
- [56] Schlegel, M. L.; Manceau, A. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 901 – 917.
- [57] Dähn, R.; Scheidegger, A. M.; Manceau, A.; Schlegel, M. L.; Baeyens, B.; Bradbury, M. H.; Chateigner, D. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, *67*, 1 – 15.
- [58] Tsallis, C.; Stariolo, D. A. *Phys A*. **1996**, *233*, 395.
- [59] Tsallis, C. *J. Stat. Phys.* **1988**, *52*, 479.
- [60] Darwin, C. G. *Phil. Mag.* **1914**, *27*, 315–333.
- [61] Darwin, C. G. *Phil. Mag.* **1914**, *27*, 675–690.
- [62] Darwin, C. G. *Phil. Mag.* **1922**, *43*, 800–829.
- [63] Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1916**, *49*, 1–38.
- [64] Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1916**, *49*, 117–143.
- [65] Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1917**, *54*, 519–597.
- [66] Campos, H. S. *Phys. Scripta* **1993**, *4*, 599–602.

[67] Campos, H. S. *Doutorado em Física*, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas: Rio de Janeiro, 1988.

[68] Keller, W. A. *CBPF - Notas de Física - 027/93* **1993**, 1, 1–17.

[69] Keller, W. A. *CBPF - Notas de Física - 028/93* **1993**, 1, 1–24.

Apêndice A

Formalismo Auto-Consistente e GSA

Apresentamos a seguir o algoritmo GSA com algumas aplicações e comentamos sobre os parâmetros q_v e q_T . Passamos por um breve histórico de difração de raios X e finalizamos com o espalhamento eletrodinâmico de raios X.

A.1 *Generalized Simulated Annealing*

As técnicas usuais em química quântica e mecânica molecular clássica, para determinar as estruturas de equilíbrio, geralmente são baseadas em métodos gradientes. Como estas técnicas constituem métodos de busca de mínimos locais, elas não permitem determinar ou distinguir os diferentes mínimos existentes. Neste caso, é necessário procurar outras técnicas que possam dar uma idéia mais ampla da localização dos possíveis mínimos. Atualmente, uma dos procedimentos mais utilizados para resolver tal problema é a de busca aleatória baseada no método Monte Carlo com temperatura dependente do tempo. Em nosso caso, fazemos uso do procedimento denominado, em inglês: “*Generalized Simulated Annealing*” (GSA) [26, 58]. O algoritmo usado para construir a estratégia GSA é baseado na mecânica estatística não extensiva proposta por Tsallis [59].

Neste procedimento, os possíveis mínimos são obtidos através da comparação dos padrões de difração de raios X, gerados pelo formalismo auto-consistente e os dados experimentais. Isto é, a rotina GSA gera randomicamente as novas posições para o

plano do cátion (ver figura 1.7 e seção A.3.1) e a rotina do formalismo auto-consistente, é utilizada para calcular os padrões de difração que serão comparados com os resultados experimentais pela equação,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_{exp}} \frac{[I_{sim}(r_i) - I_{exp}(r_i)]^2}{I_{exp}(r_i)}. \quad (\text{A.1})$$

A função χ^2 é definido pelo somatório dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e simulados. Este procedimento é recursivo até atingir a convergência na função χ^2 . Uma representação diagramática do algoritmo computacional pode ser visto na figura A.1.

O algoritmo GSA consiste basicamente nos seguintes passos:

- (i) São geradas novas posições aleatórias para o plano que contém os cátions na estrutura cristalina e é introduzida uma temperatura inicial artificial T_{qT} a qual é, gradualmente, diminuída de acordo com a expressão abaixo:

$$T_{qT}(t) = T_{qT} \left[\frac{2^{qT-1} - 1}{(1+t)^{(qT-1)} - 1} \right], \quad (\text{A.2})$$

onde t é o número de ciclos; qT é um parâmetro pré-estabelecido e $T_{qT}(1)$ é a temperatura inicial.

- (ii) O procedimento de busca da conformação de mínimo global consiste em se comparar os dados simulados, pelo formalismo auto-consistente, com os dados experimentais, de duas conformações aleatórias consecutivas $x(t)$ e $x(t+1)$. Onde $x(t)$ é um vetor contendo os valores relativos aos graus de liberdade que descrevem a conformação dos planos do cristal no ciclo t . A posição do plano do cátion em dois ciclos consecutivos são relacionadas por:

$$x(t+1) = x(t) + \Delta x, \quad (\text{A.3})$$

onde Δx corresponde a um incremento contendo as perturbações nos parâmetros associados aos graus de liberdade da distância interplanar. Para cada grau de

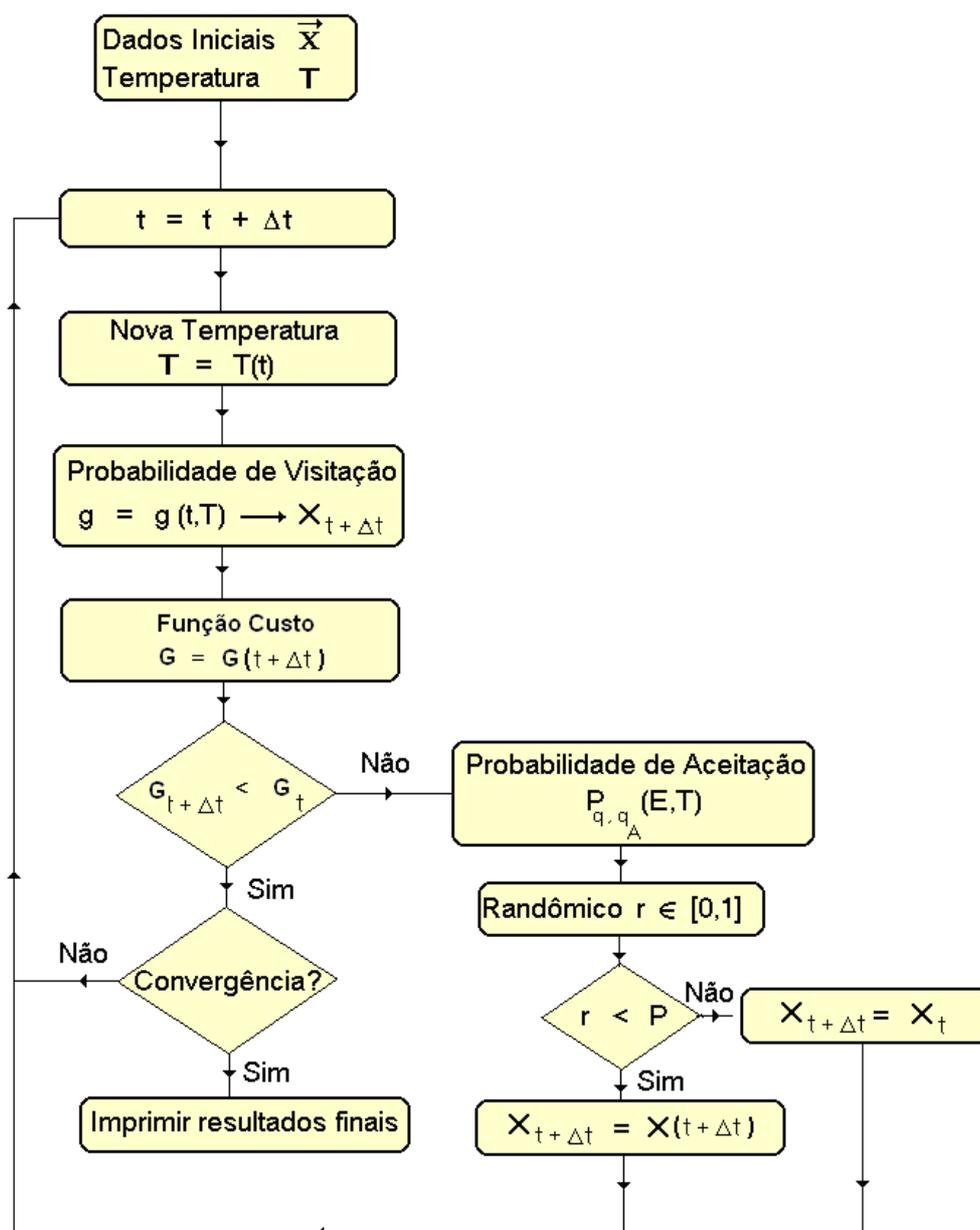


Figura A.1: Representação esquemática do algoritmo computacional GSA.

liberdade, temos associado um parâmetro x e uma perturbação Δx . O vetor Δx é gerado utilizando a seguinte expressão:

$$\Delta x = g^{-1}(\omega) = \text{inversa} \left(\int_{-\infty}^{\Delta x} g_{q_v}(x) dx \right), \quad (\text{A.4})$$

onde x é um número randômico entre $[0, 1]$ e g_{q_v} é uma função de distribuição de

probabilidades dada por:

$$g_{q_V}(x') = \left(\frac{q_V - 1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\Gamma \left(\frac{1-0,5(q_V-1)}{q_V-1} \right) [T_{q_V}(t)]^{-\left(\frac{1}{3-q_V}\right)}}{\Gamma \left(\frac{1}{q_V-1} - \frac{1}{2} \right) \left\{ 1 + (q_V - 1) \frac{(x)^2}{[T_{q_V}(t)]^{\frac{2}{3-q_V}}} \right\}^{\left(\frac{1}{q_V-1} - \frac{1}{2}\right)}} \right], \quad (\text{A.5})$$

onde q_v é um parâmetro pré-estabelecido (parâmetro de visitação).

- (iii) Uma vez obtidas as distâncias interplanares $x(t)$ e $x(t+1)$ são calculados os respectivos padrões de difração $I[x(t)]$ e $I[x(t+1)]$. A nova conformação $x(t+1)$ será aceita seguindo os critérios: se $I[x(t+1)]$ é melhor que $I[x(t)]$, em comparação com os dados experimentais, então a conformação é aceita: $x(t+1) \rightarrow x(t)$. Ou, se $I[x(t+1)]$ não traz melhorias na difração gera-se um número randômico r entre 0 e 1. Se $r < P_{q_a}$ então a conformação é aceita: $x(t+1) \rightarrow x(t)$. P_{q_a} é função de aceitação que depende de T_{q_T} e do parâmetro pré-estabelecido q_A (parâmetro de aceitação).

$$g_{q_A}(x_t \rightarrow x_{t+1}) = \begin{cases} 1 & \text{se } I(x_{t+1}) \leq I(x_t) \\ 1 + \left[1 + \frac{(q_A-1)[I(x_{t+1})-I(x_t)]}{T_{q_A}(t)} \right]^{\left(\frac{1}{q_A-1}\right)} & \text{se } I(x_{t+1}) > I(x_t). \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

- (iv) Volta ao passo (i). O procedimento é repetido até que se atinja o número total de ciclos estipulado inicialmente ou qualquer outro critério de convergência.

A.2 Formalismo Auto-Consistente

A partir da descoberta da difração de raios X pelos cristais, em 1912, surgiram duas teorias: a teoria dinâmica, rigorosa com os princípios da interação da radiação com a matéria e a teoria cinemática que se preocupava mais em determinar estruturas cristalográficas.

Enquanto, a teoria dinâmica, não explicava os resultados experimentais obtidos naquela época, a teoria cinemática, era mais utilizada e fornecia bons resultados das estruturas cristalinas. Somente com o desenvolvimento de técnicas de crescimento de cristais com alto grau de perfeição, a teoria dinâmica passou fornecer resultados satisfatórios. Ela adaptou-se muito bem para cristais grandes e perfeitos e, admite o re-espalhamento no interior dos mesmos. Por outro lado, a teoria cinemática estuda os defeitos nos cristais pequenas sem que possa ocorrer re-espalhamento dentro dos mesmo e não admite nenhuma absorção de radiação pelo cristal, o que ocorre no caso da teoria dinâmica.

Logo após a proposta de von Laue sobre a possibilidade da matéria ser organizada periodicamente, dos raios X serem ondas eletromagnéticas e dos experimentos que comprovaram tal proposta, duas teorias, elaboradas com base na interação da radiação com a matéria, foram propostas e chamadas como teoria de Darwin [60–62] e de Ewald [63–65].

Recentemente Keller e colaboradores [10, 11, 25, 66] apresentaram uma nova proposta, denominada “formalismo auto-consistente” a qual combina o modelo de Darwin com o princípio de auto-consistência proposto do Ewald.

O formalismo auto-consistente proposto por Keller calcula sem aproximações matemáticas a contribuição de um plano de dipolos para as ondas espalhadas utilizando uma unidade de espalhamento auto-consistente. A sua validade engloba tanto os cristais pequenos, grandes, perfeitos e ou com defeitos na sua periodicidade. Desta forma, o formalismo propõe apenas uma teoria para a difração de raios X e, portanto, não seja mais necessário usar a teoria cinemática, para cristais pequenos ou com defeitos e a teoria dinâmica, para cristais grandes e perfeitos.

A.2.1 Contribuição Auto-Consistente de um Plano de Dipolos

O formalismo utiliza um modelo de difração tipo Darwin, onde o cristal é formado por um conjunto de planos paralelos de dipolos de espessura zero, construído de cargas elétricas com densidades contínuas e constantes (σ), as quais comportam-se como osciladores harmônicos clássicos, vibrando sem perda de energia. Note que, toda carga elétrica da cela unitária esta localizada no plano de dipolos. A figura A.2, fornece uma ideia de um cristal perfeito construído por planos de dipolos regularmente espaçados submetidos a duas ondas simetricamente incidentes A^{in} e B^{in} , sob um ângulo θ .

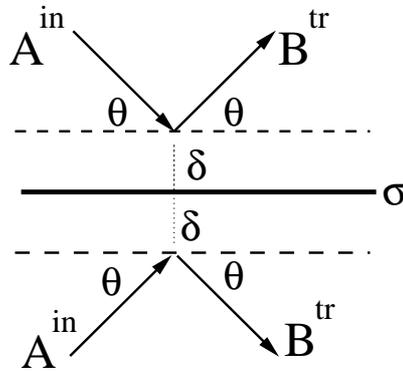


Figura A.2: Cristal formado por um conjunto de planos paralelos de dipolos com densidade superficial σ . Em destaque, as ondas incidentes e transmitidas na unidade primitiva de espalhamento auto-consistente ou cela unitária.

As partes elétricas das ondas incidentes são descritas como [12, 67],

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}_A^{in}(\vec{r}, t) &= (\vec{A}_\pi^{in} + \vec{A}_\sigma^{in}) \exp[i(\omega t - \vec{k}_A^{in} \cdot \vec{r})] \\ \vec{E}_B^{in}(\vec{r}, t) &= (\vec{B}_\pi^{in} + \vec{B}_\sigma^{in}) \exp[i(\omega t - \vec{k}_B^{in} \cdot \vec{r})] \end{aligned} \right\} \text{onde} \begin{cases} \vec{k}_A^{in} = k[\sin \theta, \cos \theta, 0] \\ \vec{k}_B^{in} = k[-\sin \theta, \cos \theta, 0] \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

são vetores de onda, com magnitude $k = 2\pi/\lambda$ das ondas incidentes A^{in} e B^{in} , respectivamente. Os letras índices π e σ representam, respectivamente, uma polarização paralela ao plano de incidência e perpendicular ao plano.

A.2.2 Os Campos das Ondas de Dipolos

A radiação espalhada pelos dipolos pode ser analisada sob duas condições quando:

- (i) Os dipolos do plano são excitados apenas pelas ondas incidentes;
- (ii) O campo total de excitação dos dipolos inclui também o campo de radiação de todos os outros dipolos no mesmo plano.

Na primeira condição, as ondas refratadas possuem o mesmo vetor de onda das incidentes. Porém, na segunda condição, leva a uma solução auto-consistente. Ou seja, o campo total de excitação é dado pela soma das ondas incidentes com aquelas geradas a partir da excitação dos dipolos. Portanto, esse último caso, é a situação proposta por Keller [68, 69]

$$\vec{\mathbf{E}} = \vec{\mathbf{E}}_A^{in} + \vec{\mathbf{E}}_B^{in} + 1/2 \left(\vec{\mathbf{E}}_A^{di} + \vec{\mathbf{E}}_B^{di} \right), \quad (\text{A.8})$$

onde o índice *di* é devido as contribuições dos dipolos e $\vec{\mathbf{E}}_A^{di}$ e $\vec{\mathbf{E}}_B^{di}$ são campos de ondas dos dipolos. O campo de força $\vec{\mathbf{F}}_{scf}$ faz com que os dipolos oscilem e é escrito como

$$\vec{\mathbf{F}}_{scf} = \vec{\mathbf{A}}^{in} + \vec{\mathbf{B}}^{in} + 1/2 \left(\vec{\mathbf{A}}^{di} + \vec{\mathbf{B}}^{di} \right). \quad (\text{A.9})$$

O último termo representa um soma dos valores médios esperados da descontinuidade no campo de dipolo resultante.

O vetor de Hertz em um ponto de observação $\vec{\mathbf{P}}$ devido às oscilações auto-consistentes de todos os dipolos do plano é escrito como,

$$\vec{\mathbf{Z}}(\vec{\mathbf{P}}, t) = -r_e k^{-2} \sigma \exp(i\omega t) \int \int_{-\infty}^{+\infty} R^{-1} \exp[ik(R - y \cos \theta)] dy dz \vec{\mathbf{F}}_{scf}, \quad (\text{A.10})$$

onde $r_e = (1/4\epsilon_0)(e^2/mc^2)$ é o raio clássico do elétron.

A solução da integral, para cada componente, é

$$\vec{\mathbf{Z}}(\vec{\mathbf{P}}, t) = ik^{-2} f_p \exp \{i[\omega t - k(|x_p| \sin \theta + y_p \cos \theta)]\} \vec{\mathbf{F}}_{scf}, \quad (\text{A.11})$$

onde o termo,

$$f_p = \frac{r_e \sigma_\lambda}{\sin \theta}, \quad (\text{A.12})$$

é definido como o “fator de espalhamento do plano” e λ é o comprimento da onda incidente. Observe que o fator de espalhamento é uma gradeza responsável por conter todas as informações físicas do problema em questão.

Utilizando das relações do vetor de Hertz, pode-se mostrar que as soluções em um ponto de observação \vec{P}^+ abaixo do plano, possui

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{P}^+, t) &= (\mathbf{A}_x^{di}\hat{x} + \mathbf{A}_y^{di}\hat{y} + \mathbf{A}_z^{di}\hat{z}) \exp[i(\omega t - kx_p \sin \theta + ky_p \cos \theta)], \\ \mathbf{A}_x^{di} &= if_p[\mathbf{A}_\pi^{in} + \mathbf{B}_\pi^{in} \cos 2\theta + 1/2 < (\mathbf{A}_x^{di} + \mathbf{B}_x^{di}) \cos \theta - (\mathbf{A}_y^{di} + \mathbf{B}_y^{di}) \sin \theta >] \cos \theta, \\ \mathbf{A}_y^{di} &= -if_p[\mathbf{A}_\pi^{in} + \mathbf{B}_\pi^{in} \cos 2\theta + 1/2 < (\mathbf{A}_y^{di} + \mathbf{B}_y^{di}) \cos \theta - (\mathbf{A}_x^{di} + \mathbf{B}_x^{di}) \sin \theta >] \sin \theta, \\ \mathbf{A}_z^{di} &= if_p[\mathbf{A}_\sigma^{in} + \mathbf{B}_\sigma^{in} + 1/2 < (\mathbf{A}_z^{di} + \mathbf{B}_z^{di}) >],\end{aligned}\tag{A.13}$$

e o no ponto simétrico, acima do plano

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{P}^-, t) &= (\mathbf{B}_x^{di}\hat{x} + \mathbf{B}_y^{di}\hat{y} + \mathbf{B}_z^{di}\hat{z}) \exp[i(\omega t + kx_p \sin \theta + ky_p \cos \theta)], \\ \mathbf{A}_x^{di} &= if_p[\mathbf{B}_\pi^{in} + \mathbf{A}_\pi^{in} \cos 2\theta + 1/2 < (\mathbf{B}_x^{di} + \mathbf{A}_x^{di}) \cos \theta - (\mathbf{B}_y^{di} + \mathbf{A}_y^{di}) \sin \theta >] \cos \theta, \\ \mathbf{A}_y^{di} &= if_p[\mathbf{B}_\pi^{in} + \mathbf{A}_\pi^{in} \cos 2\theta + 1/2 < (\mathbf{B}_y^{di} + \mathbf{A}_y^{di}) \cos \theta - (\mathbf{B}_x^{di} + \mathbf{A}_x^{di}) \sin \theta >] \sin \theta, \\ \mathbf{A}_z^{di} &= if_p[\mathbf{B}_\sigma^{in} + \mathbf{A}_\sigma^{in} + 1/2 < (\mathbf{B}_z^{di} + \mathbf{A}_z^{di}) >].\end{aligned}\tag{A.14}$$

Nos últimos termos das equações A.13 e A.14 as grandezas contidas nos colchetes são iguais em ambas as expressões e multiplicadas por um fator, tal como $\cos \theta$ e $\pm \sin \theta$. Portanto, as amplitudes \mathbf{A}_π^{di} e \mathbf{B}_π^{di} e as \mathbf{A}_σ^{di} e \mathbf{B}_σ^{di} representam as amplitudes de \mathbf{A}_z^{di} e \mathbf{B}_z^{di} das respectivas polarizações σ e π .

Como as duas ondas incidentes possuem as mesmas relações entre os seus respectivos vetores de polarizações, então podemos escreve-las como

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_x^{di} &= \mathbf{A}_\pi^{di} \cos \theta, & \mathbf{B}_x^{di} &= \mathbf{B}_\pi^{di} \cos \theta, \\ \mathbf{A}_y^{di} &= \mathbf{A}_\pi^{di} \sin \theta, & \mathbf{B}_y^{di} &= \mathbf{B}_\pi^{di} \sin \theta, \\ \mathbf{A}_z^{di} &= \mathbf{A}_\sigma^{di}, & \mathbf{B}_z^{di} &= \mathbf{B}_\sigma^{di}.\end{aligned}\tag{A.15}$$

Como não existe restrição ao ponto de observação, podemos fazer com que ambas as equações para \vec{r} e as expressões (A.13) e (A.14) assumam uma forma simples

como:

As expressões (A.13) e (A.14) podem assumir uma forma simples admitindo que não exista uma restrição ao ponto de observação, tal como,

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}}_A^{di}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= (\mathbf{A}_\pi^{di} \hat{\mathbf{e}}_{A\pi} + \mathbf{A}_\sigma^{di} \hat{\mathbf{e}}_{A\sigma}) \exp[i(\omega t - kx_p \sin \theta + ky_p \cos \theta)], \quad \text{para } x > 0, \\ \mathbf{A}_\pi^{di} &= if_p[\mathbf{A}_\pi^{in} + \mathbf{B}_\pi^{in} \cos 2\theta + 1/2(\mathbf{A}_\pi^{di} + \mathbf{B}_\pi^{di} \cos(2\theta))], \\ \mathbf{A}_\sigma^{di} &= if_p[\mathbf{A}_\sigma^{in} + \mathbf{B}_\sigma^{in} + 1/2(\mathbf{A}_\sigma^{di} + \mathbf{B}_\sigma^{di})] \quad \mathbf{e}\end{aligned}\tag{A.16}$$

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}}_B^{di}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= (\mathbf{B}_\pi^{di} \hat{\mathbf{e}}_{B\pi} + \mathbf{B}_\sigma^{di} \hat{\mathbf{e}}_{B\sigma}) \exp[i(\omega t - kx_p \sin \theta + ky_p \cos \theta)], \quad \text{para } x > 0, \\ \mathbf{B}_\pi^{di} &= if_p[\mathbf{B}_\pi^{in} + \mathbf{A}_\pi^{in} \cos 2\theta + 1/2(\mathbf{B}_\pi^{di} + \mathbf{A}_\pi^{di} \cos(2\theta))], \\ \mathbf{B}_\sigma^{di} &= if_p[\mathbf{B}_\sigma^{in} + \mathbf{A}_\sigma^{in} + 1/2(\mathbf{B}_\sigma^{di} + \mathbf{A}_\sigma^{di})].\end{aligned}\tag{A.17}$$

Com a situação de $\vec{\mathbf{k}}_A \cdot \vec{\mathbf{A}}_\pi^{di} = \vec{\mathbf{k}}_A \cdot \vec{\mathbf{A}}_\sigma^{di} = \vec{\mathbf{k}}_B \cdot \vec{\mathbf{A}}_\pi^{di} = \vec{\mathbf{k}}_B \cdot \vec{\mathbf{A}}_\sigma^{di} = 0$, permite que os campos de dipolos combinados fiquem na forma de duas ondas planas transversais

$$\left. \begin{aligned}\vec{\mathbf{E}}_A^{di}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= (\vec{\mathbf{A}}_\pi^{di} + \vec{\mathbf{A}}_\sigma^{di}) \exp[i(\omega t - \vec{\mathbf{k}}_A^{di} \cdot \vec{\mathbf{r}})] \\ \vec{\mathbf{E}}_B^{di}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= (\vec{\mathbf{B}}_\pi^{di} + \vec{\mathbf{B}}_\sigma^{di}) \exp[i(\omega t - \vec{\mathbf{k}}_B^{di} \cdot \vec{\mathbf{r}})]\end{aligned} \right\} \text{onde } \begin{cases} \vec{\mathbf{k}}_A^{di} = k[\sin \theta, \cos \theta, 0] \\ \vec{\mathbf{k}}_B^{di} = k[-\sin \theta, \cos \theta, 0]. \end{cases}\tag{A.18}$$

A solução do sistema, com as amplitudes das ondas (A.16) e (A.17), para as polarizações σ e π , leva a

$$\mathbf{A}_\pi^{di} = \frac{if_p[1 - if_p \sin^2(2\theta)\mathbf{A}_\pi^{in}/2 + \cos(2\theta)\mathbf{B}_\pi^{in}]}{1 - if_p - f_p^2 \sin^2(2\theta)/4},\tag{A.19}$$

$$\mathbf{B}_\pi^{di} = \frac{if_p[1 - if_p \sin^2(2\theta)\mathbf{B}_\pi^{in}/2 + \cos(2\theta)\mathbf{A}_\pi^{in}]}{1 - if_p - f_p^2 \sin^2(2\theta)/4},\tag{A.20}$$

$$\mathbf{A}_\sigma^{di} = \frac{if_p[\mathbf{A}_\sigma^{in} + \mathbf{B}_\sigma^{in}]}{1 - if_p} = \mathbf{B}_\sigma^{di}.\tag{A.21}$$

A.2.3 Os Campos das Ondas Transmitidas

A soma dos campos incidentes com os campos de dipolos representam os campos das ondas transmitidas. Assim, as ondas geradas pelas vibrações dos dipolos emergem do plano de cargas juntamente com as ondas cujos campos provocam oscilações

nos dipolos resultando em duas novas ondas entendidas como ondas transmitidas $\vec{\mathbf{E}}_A^{tr}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ e $\vec{\mathbf{E}}_B^{tr}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ nas direções das ondas incidentes A^{in} e B^{in} , respectivamente, escritas como

$$\left. \begin{aligned} \vec{\mathbf{E}}_A^{tr}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= \vec{\mathbf{A}}^{tr} \exp[i(\omega t - \vec{\mathbf{k}}_A^{tr} \cdot \vec{\mathbf{r}})] \\ \vec{\mathbf{E}}_B^{tr}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= \vec{\mathbf{B}}^{tr} \exp[i(\omega t - \vec{\mathbf{k}}_B^{tr} \cdot \vec{\mathbf{r}})] \end{aligned} \right\} \text{onde} \left\{ \begin{aligned} \vec{\mathbf{k}}_A^{tr} &= \vec{\mathbf{k}}_A^{in} = \vec{\mathbf{k}}_A^{di} \\ \vec{\mathbf{k}}_B^{tr} &= \vec{\mathbf{k}}_B^{in} = \vec{\mathbf{k}}_B^{di} \end{aligned} \right. \quad (\text{A.22})$$

e

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{A}}^{tr} &= \vec{\mathbf{A}}_\pi^{tr} + \vec{\mathbf{A}}_\sigma^{tr}, & \vec{\mathbf{A}}_\pi^{tr} &= \vec{\mathbf{A}}_\pi^{in} + \vec{\mathbf{A}}_\pi^{di}, & \vec{\mathbf{A}}_\sigma^{tr} &= \vec{\mathbf{A}}_\sigma^{in} + \vec{\mathbf{A}}_\sigma^{di}, \\ \vec{\mathbf{B}}^{tr} &= \vec{\mathbf{B}}_\pi^{tr} + \vec{\mathbf{B}}_\sigma^{tr}, & \vec{\mathbf{B}}_\pi^{tr} &= \vec{\mathbf{B}}_\pi^{in} + \vec{\mathbf{B}}_\pi^{di}, & \vec{\mathbf{B}}_\sigma^{tr} &= \vec{\mathbf{B}}_\sigma^{in} + \vec{\mathbf{B}}_\sigma^{di}. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Reescrevendo as equações (A.19) e (A.20), respectivamente, como,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{di} &= f_t \mathbf{A}^{in} + f_r \mathbf{B}^{in}, \\ \mathbf{B}^{di} &= f_t \mathbf{B}^{in} + f_r \mathbf{A}^{in} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

onde, no caso da polarização π os fatores de transmissão (f_t) e reflexão (f_r) são dados por:

$$f_t = \frac{if_p[1 - if_p \sin^2(2\theta)/2]}{1 - if_p - f_p^2 \sin^2(2\theta)/4}, \quad (\text{A.25})$$

e

$$f_r = \frac{if_p \cos(2\theta)}{1 - if_p - f_p^2 \sin^2(2\theta)/4}. \quad (\text{A.26})$$

Nas equações (A.25 e A.26) acima foram suprimidos os índices que indicam a polarização, pois tais equações são, também, válidas para a polarização σ se fazermos, nas mesmas, $\sin^2(2\theta) = 0$ e $\cos(2\theta) = 1$.

A.2.4 Absorção no Formalismo Auto-Consistente

A inclusão de absorção ao formalismos auto-consistente é possível e utiliza-se um cálculo matricial para recalculer a cada novo plano o campo total incidente e a consequente contribuição dos dipolos. Esse cálculo é necessário pois a absorção é proporcional ao campo total incidente.

A.3 Argila Sintética Fluorohectorita

A.3.1 Na-fluorohectorita e a Ni-fluorohectorita

A argila sintética expansível Na-fluorohectorita (veja figura 1.8) foi a escolhida para o estudo da simulação do espalhamento. Esse nanosilicato com o sódio sendo o íon intercalante, apresenta os regimes de 0WL, 1WL e 2WL, como foi apresentado na figura 1.9. Na figura A.3 apresentamos apenas o primeiro pico [001] [4], para cada regime de camada de água. Note que, a mudança do pico descreve em qual regime a argila se encontra e, este valor (Q) nos diz qual é a separação das suas placas, como podemos ver na tabela da figura 1.9.

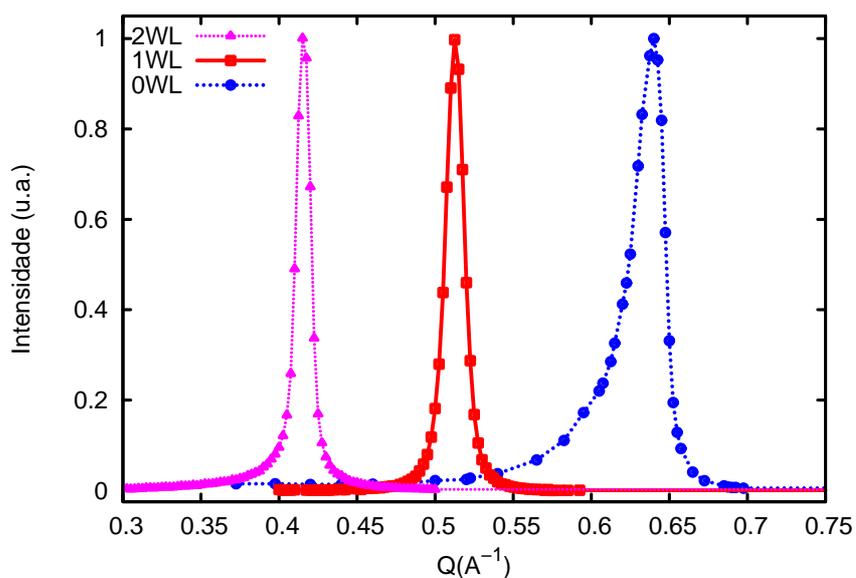


Figura A.3: Espalhamento de raios X da Na-fluorohectorita, picos normalizados na direção [001] para as diferentes camadas d'água.

Plano	Elemento	Posição (Å)	Densidade Planar ($e/\text{Å}^2$)
Z(1)	O	0,00	0,564
Z(3)	Si	0,55	0,376
Z(3)	O, F	2,22	0,564
Z(4)	Mg, Li	3,28	0,474
Z(5)	O, F	4,34	0,564
Z(6)	Si	6,01	0,376
Z(7)	O	6,56	0,564
Z(8)	Na-água	Ajustada	Ajustada

Tabela A.1: Valores para as separações dos planos e suas respectivas densidades para a argila Na-fluorohectorita.

A.4 Resultados Preliminares de Simulação

A.4.1 Na-fluorohectorita

Nesse estudo construímos uma unidade cristalográfica que se aproxima da estrutura das argilas sintéticas usadas nos trabalhos de G. J. da Silva *et. al.* [4, 5]. Essa unidade é montada a partir de um conjunto de sete planos (placas) com distâncias interplanares e densidades eletrônicas superficiais fixas. As placas são intercaladas por um plano, que representaria a densidade do conjunto cátion e água solvatada. A distância, entre dois $Z(1)$ consecutivos descreve qual regime de intercalação que deseja fazer na simulação. Os dados das densidades planares podem ser vistos na tabela A.1 [1] e as distância entre as placas na tabela da figura 1.9.

A simulação foi realizada por algoritmos feitos em código computacional FORTRAN 77 e os seus passos são descritos abaixo:

- (i) Dados de posições e densidades de uma estrutura cristalográfica são levadas ao

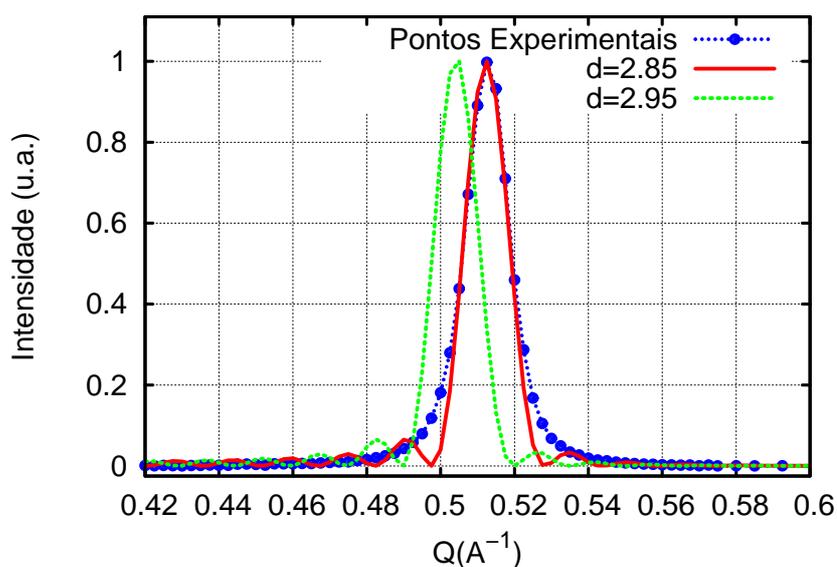


Figura A.4: Espalhamento (u.a.) versus o fator $q(\text{\AA}^{-1})$ mostra a dependência da posição do pico de Bragg (001) com um aumento na distância entre as placas, com um cristal de 264 planos.

- formalismo auto-consistente e esse simula o espalhamento para essa configuração;
- (ii) O GSA compara, por meio da função χ^2 , os dados simulados com os experimentais;
 - (iii) Por um critério pré-determinado para a função χ^2 a simulação pode ser: finalizada ou o método estocástico gera novos valores de posição e densidade para o plano cátion-água, sempre respeitando os limites descritos pelos dados experimentais;
 - (iv) Constrói-se um novo cristal e esse é conduzido ao formalismo auto-consistente, fechando o ciclo até que um critério seja alcançado: números de ciclo do GSA ou um limite para a função χ^2 .

A figura A.4 mostra para o regime 1WL que a posição do pico de Bragg está relacionada com as distâncias d para esse regime de camada de água, como pode ser observado na tabela da figura 1.8. Note que, com o aumento de $d = 12,38 \text{ \AA}$ para $d = 12,48 \text{ \AA}$ ou seja um aumento de $\Delta d = 0,1 \text{ \AA}$ na separação entre as placas, todos os picos tiveram uma translação significativa.

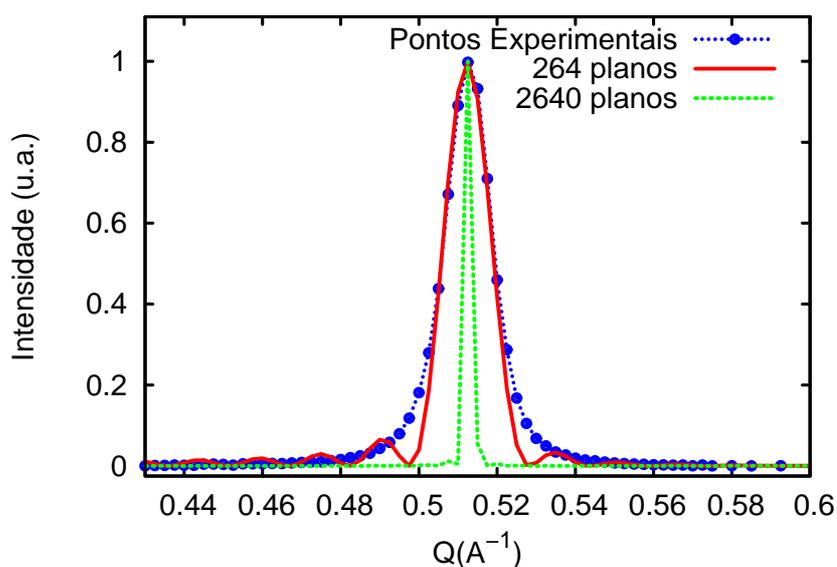


Figura A.5: Gráfico da intensidade de espalhamento (u.a.) versus o fator $Q(\text{\AA}^{-1})$ enfatiza que número de planos possui relação com largura de linha. Esse gráfico mostra apenas o pico de ordem 001.

Na figura A.5 mostramos que o número de planos cristalográficos têm uma relação direta com a largura dos picos. Ou seja, com o aumento do número de planos de 264 para 2.640 percebemos claramente uma redução na largura de pico [001] essa redução é observada também nos outros picos. Deve-se ressaltar que esses números não correspondem à realidade, pois os dados experimentais requerem um tratamento para a contribuição experimental e de outras considerações, tais como distribuição angular das plaquetas, co-existência de micro poros e nano poros, co-existência de diferentes regimes de hidratação além de defeitos introduzidos por “strain”, vacâncias, etc.

Numa tentativa de compreender os efeitos da entrada de água, foi observado com o aumento cada vez maior densidade planar cátion-água os últimos picos passam a ficar muito grandes em contrapartida com o primeiro, se reduz bastante. Acreditamos que isso seja resquício que a água esta representada pelos últimos picos de difração. Mostramos na figura A.6, a relação da densidade (σ_0) do plano cátion-água com as amplitudes dos picos. Um aumento de $\sigma_0 = 0,38 \text{ e/\AA}^2$ para $\sigma_0 = 0,58 \text{ e/\AA}^2$ faz com que

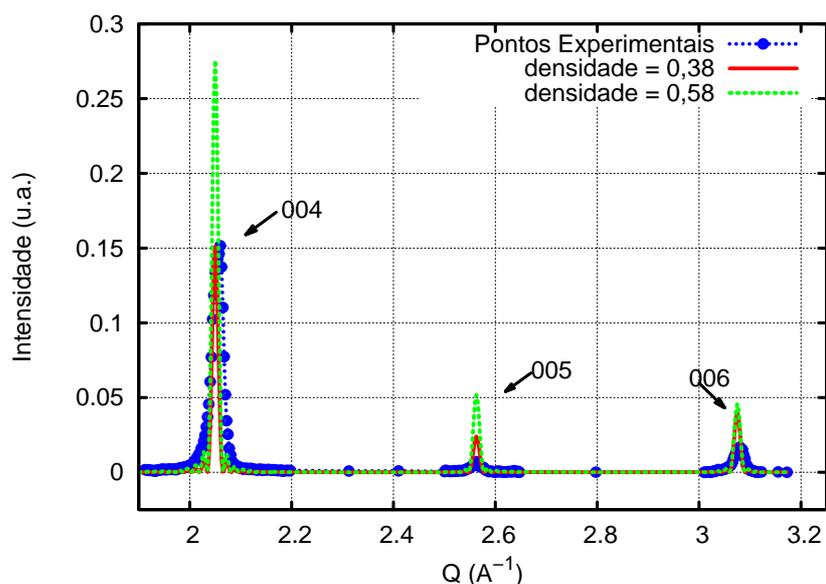


Figura A.6: Intensidade de espalhamento (u.a.) versus o fator $Q(\text{\AA}^{-1})$ mostra a dependência da densidade planar cátion-água para os picos de ordem [003], [004] e [005], no regime de intercalação 1WL.

as intensidades não coincidem com os dados experimentais.

Na figura A.7 o cristal é construído sem ajuda do GSA. Assim a distância d é dada como um parâmetro de entrada pelo usuário juntamente com a sua densidade planar σ_0 . As siglas PE e PS representam, respectivamente, pontos experimentais e pontos simulados.

Se considerarmos a absorção, desaparecem as ondulações laterais nas bases dos picos, como é conhecido na teoria dinâmica. Os resultados dessas simulações podem ser vistas na figuras A.8. Na combinação dos formalismos, destacamos a figura A.9 para o regime de duas camadas d'água com o fator de absorção presente.

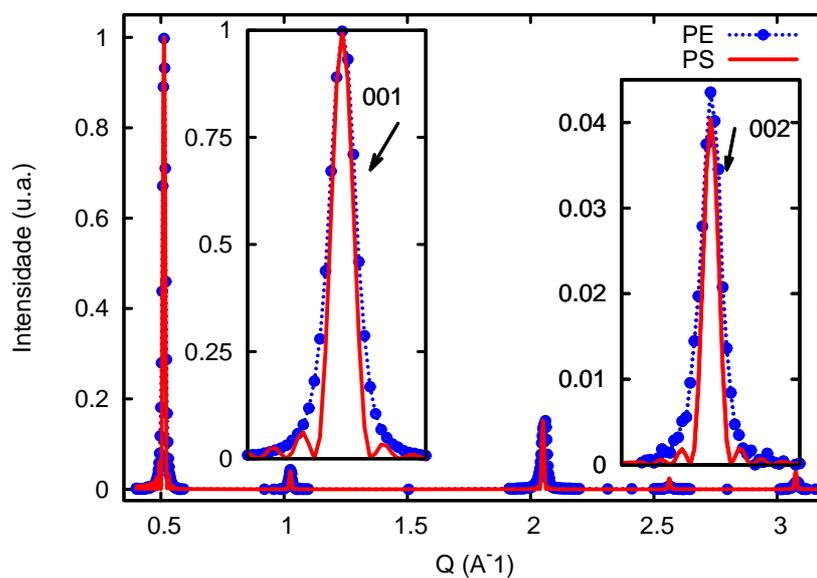


Figura A.7: Espectro do espalhamento no regime de 1WL com 264 planos cristalinos, com uma separação $d = 12,38 \text{ \AA}$ e $\sigma_0 = 0,38 \text{ e/\AA}^2$. Note que, os dois primeiros pico foram ampliados.

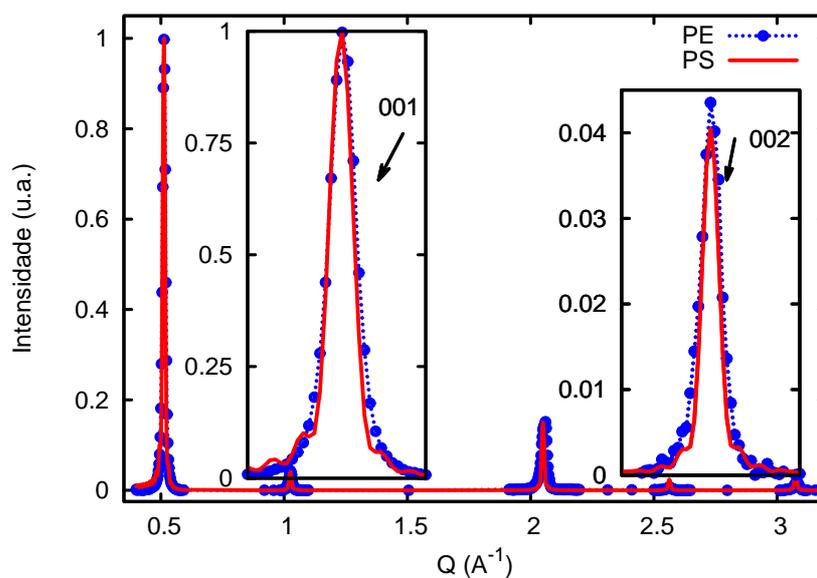


Figura A.8: Regime de 1WL para a argila Na-fluorohectorita com os efeitos de absorção incluídos na simulação. Apresentação dos picos de ordem [001] e [002] destacados.

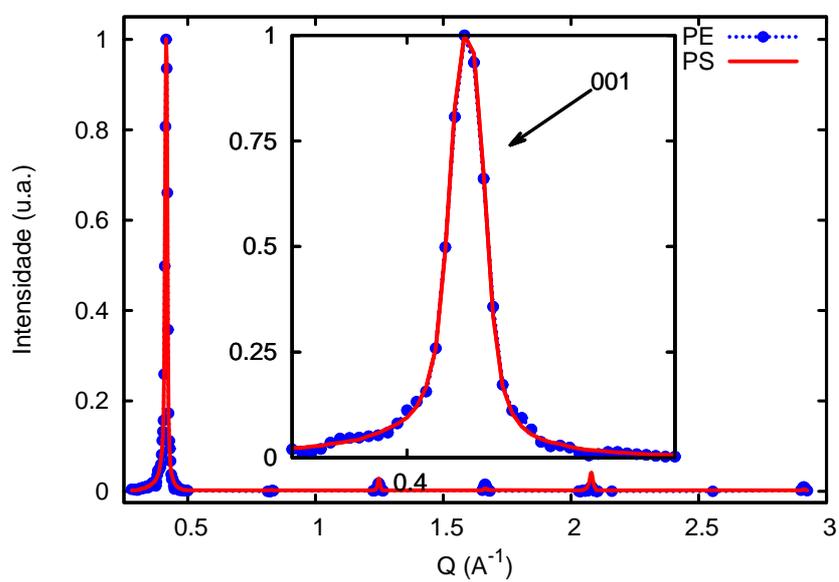


Figura A.9: Regime de 2WL com absorção com os formalismos GSA e auto-consistente.

Apêndice B

Difração de Raios X

Neste apêndice alguns tópicos relacionados à difração de raios X das argilas são apresentados. O objetivo aqui é ser didático e visa principalmente o esclarecimento de termos técnicos da área de Espalhamento. As figuras, em sua maioria, foram adaptadas do livro “Elements of Modern X-Ray Physics”, Jens Als-Nielsen e Des McMorrow, 2001, Jonh Wiley & Sons Ltd.

B.1 Fator de Polarização

B.1.1 Comprimento de Espalhamento de um Elétron

A figura B.1 apresenta a habilidade de um elétron espalhar os raios X: uma onda incidente se propaga ao longo do eixo z com o campo elétrico polarizado na direção x . O elétron será forçado a vibrar e a radiar como uma antena de dipolo. Qual é o valor do campo radiado no ponto X? A densidade de energia radiada é proporcional ao quadrado do vetor campo elétrico (\vec{E}_{rad}) e $\vec{E}_{\text{rad}} \propto \frac{1}{R}, e, a_x(t')$, onde, $t' = t - \frac{R}{c}$.

Para que a energia total irradiada seja independente de R , sua densidade deve ser proporcional a $1/R^2$, pois quando integrada no ângulo sólido conduza uma constante.

No SI:

$$E_{\text{rad}}(R, t') = -\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} a_x(t'). \quad (\text{B.1})$$

Como a_x é a aceleração (força dividida pela massa), não pode ser observada em $\theta = \pi/2$,

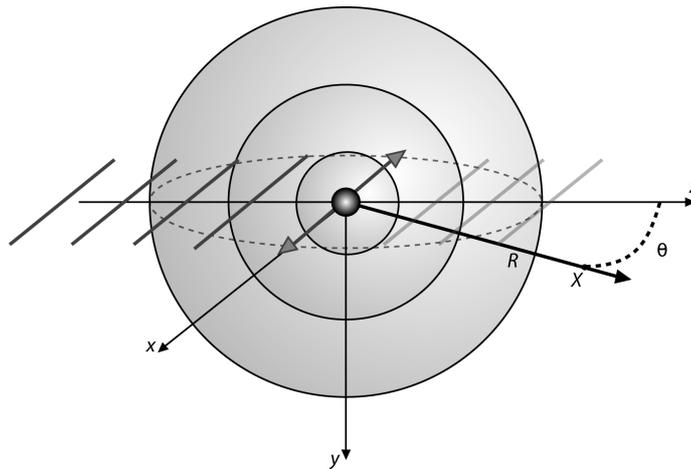


Figura B.1: Uma descrição clássica do espalhamento de raios X por um elétron. O ponto X encontra-se no mesmo plano das ondas incidentes, e a aceleração observada é múltipla do fator $\cos \theta$.

assim

$$a_{\mathbf{x}}(t') = \frac{-e}{m} E_{\mathbf{x}0} e^{-i\omega t'} \cos \theta = \frac{-e}{m} E_{\text{in}} e^{i\omega R/c} \cos \theta, \quad (\text{B.2})$$

onde $E_{\text{in}} = E_{\mathbf{x}0} e^{-i\omega t}$ é o campo elétrico da onda incidente. A razão entre os campos irradiado e incidente será dada por,

$$\frac{E_{\text{rad}}(R, t')}{E_{\text{in}}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \frac{e^{ikR}}{R} \cos \theta = -r_0 \frac{e^{ikR}}{R} \cos \theta, \quad (\text{B.3})$$

onde, $r_0 = 2,82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ é conhecido como comprimento de espalhamento de Thomson, ou, alternativamente, como o raio clássico do elétron. O sinal de menos na equação B.3 significa que o campo irradiado está defasado de θ com relação ao campo incidente.

B.1.2 Seção-transversal Diferencial (*Differential cross-section*)

Os detectores de raios X usualmente contam apenas fótons. A intensidade medida I_m é o número de fótons por segundo adquiridos pelo detector. Isto pode ser expresso como energia por segundo ou a potência fluindo através da área do detector dividida pela energia de cada fóton.

A figura B.2 considera um feixe incidente de raios X tendo intensidade I_0 e área

de seção transversal A_0 , com feixe espalhado de intensidade I_{SC} e área de seção transversal, $R^2\Delta\Omega$, onde $\Delta\Omega$ é o ângulo sólido subtendido pelo detector.

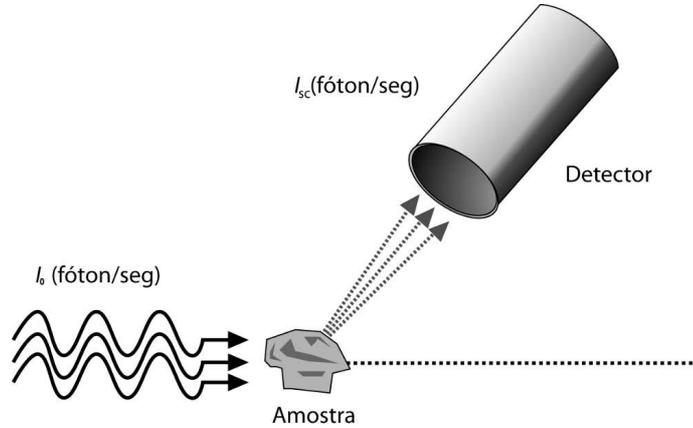


Figura B.2: Uma representação de um processo de espalhamento e detecção de raios X.

Como a energia por unidade de área do feixe é proporcional ao módulo ao quadrado do campo elétrico independente se estamos considerando os campos incidentes e espalhados, então

$$\frac{I_{SC}}{I_0} = \frac{|E_{rad}|^2 R^2 \Delta\Omega}{|E_{in}|^2 A_0} \quad (B.4)$$

É comum normalizar a intensidade espalhada I_{SC} , pelo fluxo incidente $\Phi_0 \equiv (I_0/A_0)$ e o ângulo sólido do detector $\Delta\Omega$. Isto, leva à definição de seção-transversal diferencial ($d\sigma/d\Omega$), como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Número de raios X espalhados por segundo em } \Delta\Omega}{\text{fluxo incidente } \Delta\Omega}. \quad (B.5)$$

Utilizando a equação B.3,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{sc}}{(I_0/A_0)\Delta\Omega} = \frac{|E_{rad}|^2 R^2}{|E_{in}|^2} = r^2 \cos^2 \theta. \quad (B.6)$$

B.1.3 Expressão Geral Para “differential cross-section”

Se a onda incidente é polarizada perpendicular ao plano de observação, a aceleração do elétron será observada em todos os ângulos θ de espalhamento e o termo $\cos \theta$, figura

B.3, deve ser substituído por 1.

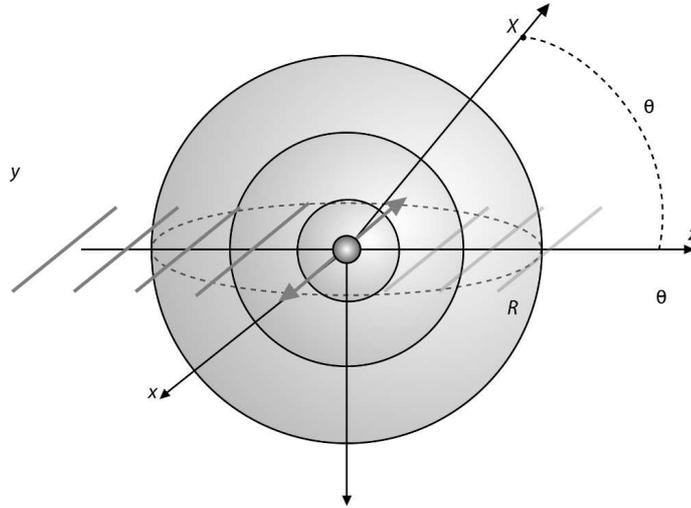


Figura B.3: Uma descrição clássica do espalhamento de raios X por um elétron. O ponto X encontra-se no plano normal ao plano polarizador incidente e a aceleração do elétron ocorre em todos os ângulos θ .

No caso mais geral o vetor campo elétrico, de módulo E_0 , do raio incidente deve apontar em uma direção específica no plano $x - y$ e o campo radiado seria dado por

$$|E_{\text{rad}}|^2 = \left(\frac{r_0^2}{R^2} \right) (E_{y0}^2 + E_{x0}^2 \cos^2 \theta). \quad (\text{B.7})$$

Uma fonte não polarizada E_0 pode apontar em qualquer direção no plano $x - y$ com igual probabilidade $\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{y0}^2 \rangle + \langle E_{x0}^2 \rangle$. Como todas as direções são equivalentes $\langle \frac{1}{2} E_0^2 \rangle = \langle E_{y0}^2 \rangle + \langle E_{x0}^2 \rangle$, o módulo ao quadrado do campo radiado por um elétron iluminado por uma fonte de raios X não polarizada é

$$|E_{\text{rad}}|^2 = \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle (1 + \cos^2 \theta). \quad (\text{B.8})$$

Concluindo a seção-transversal diferencial para o espalhamento de Thompson é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 P. \quad (\text{B.9})$$

Onde P é fator de polarização que depende da fonte de raios X.

$$P = \begin{cases} 1 & \text{Síncrotron: Espalhamento no Plano Vertical} \\ \cos^2 \theta & \text{Síncrotron: Espalhamento no Plano Horizontal} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) & \text{Fonte não Polarizada.} \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

B.2 Difração Cinemática ($|k| = |k'|$)

B.2.1 Dois elétrons

A unidade mais elementar de espalhamento é o elétron que é considerado sem estrutura. Consequentemente a mais simples estrutura que se pode conceber é a de dois elétrons, como apresentado na figura B.4 A diferença de fase ϕ entre a onda incidente \vec{k}

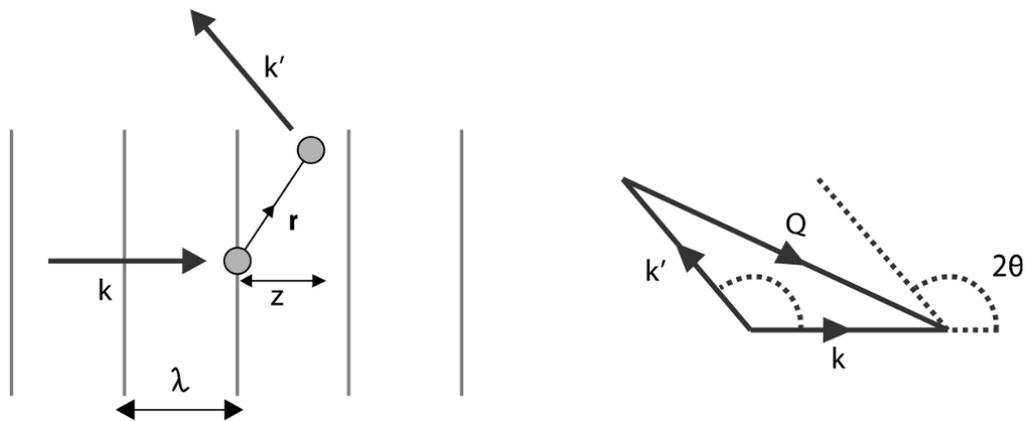


Figura B.4: O espalhamento em uma linha de raios X monocromática por um sistema de dois elétrons.

e a onda espalhada \vec{k}' , é

$$\Phi = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} = \vec{Q} \cdot \vec{r}. \quad (\text{B.11})$$

Como ($|\vec{k}| = |\vec{k}'|$) e ($|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$), então

$$|\vec{Q}| = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta. \quad (\text{B.12})$$

A figura B.5 fornece a amplitude de espalhamento para o sistema de dois elétrons que pode ser escrita como

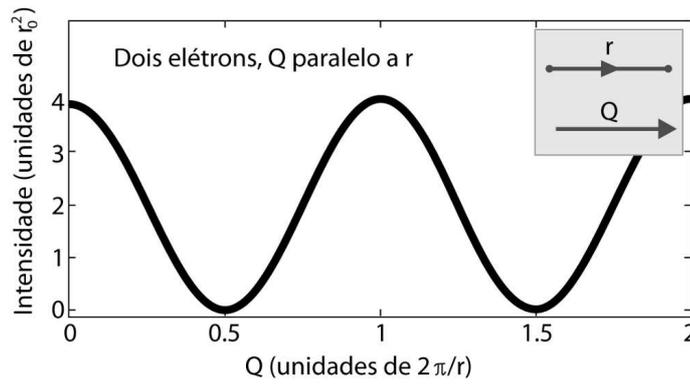


Figura B.5: Padrão de espalhamento de dois elétrons que estão separados por uma distância r , com orientação aleatória.

$$A(\vec{Q}) = -r_0(1 + e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}}). \quad (\text{B.13})$$

Consequentemente a intensidade é dada por

$$I(\vec{Q}) = A(\vec{Q})A(\vec{Q})^* = r_0^2(1 + e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}})(1 + e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}}) = 2r_0^2(1 + \cos(\vec{Q}\cdot\vec{r})). \quad (\text{B.14})$$

Portanto, ao medirmos $I(\vec{Q})$ como função de \vec{Q} , isto é, o espectro de raios-X, e ajustarmos os dados experimentais ao modelo teórico (expressão para $I(\vec{Q})$ acima) obteremos a estrutura, neste caso r .

É claro que as ideias acima podem ser estendidas para sistema de mais de dois elétrons. A amplitude de espalhamento elástico para um grupo de elétrons pode ser escrita geralmente como

$$A(\vec{Q}) = -r_0 \sum_{\vec{r}'_j} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}'_j}. \quad (\text{B.15})$$

Onde r'_j é a posição de j -ésimo elétron. No caso dos elétrons serem continuamente distribuídos a soma acima é substituída por uma integral.

B.2.2 Média Orientacional

Para muitos sistemas de interesse, moléculas ou agregados em solução, \vec{r} está orientado de maneira randômica com relação a \vec{Q} . Além disso o tempo gasto para o transito dos raios X no sistema é muito pequeno em relação ao tempo do movimento

característico das partículas deste mesmo sistema. Num experimento real o que temos é a média de uma série de dados instantâneos tomados.

Considere duas partículas, uma centrada na origem com amplitude de espalhamento f_1 e outra a uma distância r com amplitude de espalhamento f_2 . A amplitude de um dado instantâneo é

$$A(\vec{Q}) = f_1 + f_2 e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j}, \quad (\text{B.16})$$

cuja intensidade é dada por

$$I(\vec{Q}) = f_1^2 + f_2^2 + f_1 f_2 (e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j}). \quad (\text{B.17})$$

Se \vec{r} mantém o módulo constante mas varia sua direção de maneira randômica com o tempo, temos que a intensidade medida é média orientacional ou esférica, sobre todas as orientações possíveis. Assumindo que as partículas são esféricamente simétricas, obtém-se

$$\langle I(Q) \rangle = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \rangle = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \frac{\int e^{iQr \cos \theta}}{\int \sin \theta d\theta d\phi}, \quad (\text{B.18})$$

que pode ser escrita como

$$I(Q) = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \frac{\sin(Qr)}{Qr}. \quad (\text{B.19})$$

Na figura B.6 temos o caso de 2 elétrons, ou seja $f_1 = f_2 = -r_0$, separados por uma distância fixa, mas orientados randomicamente no espaço.

Para um sistema de N partículas com amplitudes de espalhamento f_1, f_2, \dots, f_N respectivamente temos a seguinte média orientacional¹.

$$\begin{aligned} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \right|^2 \right\rangle &= |f_1|^2 |f_2|^2 + \dots + |f_N|^2 \\ &= +2f_1 f_2 \frac{\sin(Qr_{12})}{Qr_{12}} + 2f_1 f_3 \frac{\sin(Qr_{13})}{Qr_{13}} + \dots + 2f_1 f_N \frac{\sin(Qr_{1N})}{Qr_{1N}} \\ &= +2f_2 f_3 \frac{\sin(Qr_{23})}{Qr_{23}} + \dots + 2f_2 f_N \frac{\sin(Qr_{2N})}{Qr_{2N}} \\ &= +2f_{N-1} f_N \frac{\sin(Qr_{N-1,N})}{Qr_{N-1,N}}. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

¹P. Debye. *Ann. Physik*, **46**:809, 1915

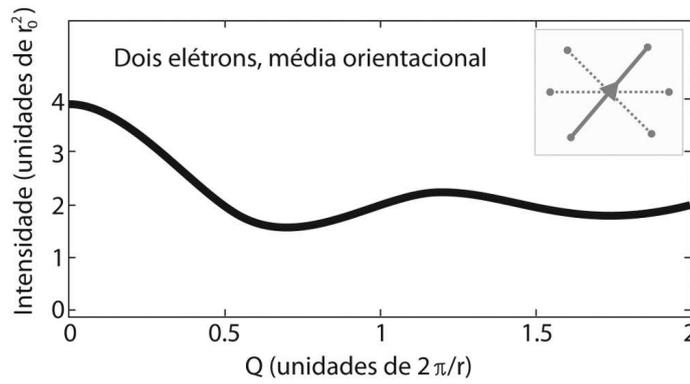


Figura B.6: O padrão de espalhamento de dois elétrons que estão separados por uma distância fixa r .

B.2.3 Espalhamento de um Átomo

De fato sempre estaremos interessados em elétrons presos a átomos, que não poderão mais se considerados pontos matemáticos e, sim, descritos por uma distribuição. Classicamente os elétrons são vistos como uma nuvem de cargas em torno do núcleo com uma densidade $\rho(r)$. A carga em um elemento de volume $d\vec{r}$, na posição \vec{r} é $-e\rho(\vec{r})d\vec{r}$, e a integral em $\rho(\vec{r})$ deve ser igual ao número total de elétrons Z no átomo.

Para calcular a amplitude de espalhamento devemos pesar a contribuição em $d\vec{r}$ pelo fator de fase $e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}}$ e então integrar sobre $d\vec{r}$, o que resulta em

$$f^0(q) = \int \rho(\vec{r})e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}}d\vec{r}, \tag{B.21}$$

$f^0(\vec{Q})$ é o fator de forma atômica em unidades do comprimento de espalhamento de Thomson $-r_0$, que não nada mais que a *amplitude de espalhamento atômica*. O seu comportamento limite é

$$f_0(\vec{Q}) = \begin{cases} Z \text{ para } Q \rightarrow 0 & \text{Significa } \int \rho(r)dr = Z. \\ 0 \text{ para } Q \rightarrow \infty & \text{Quando o comprimento de onda da radiação se torna pequeno, comparado ao do átomo, há interferência destrutiva das ondas espalhadas pelos diferentes elétrons dos átomo.} \end{cases} \tag{B.22}$$

Exemplo: A contribuição dos elétrons da camada K para o fator de forma atômica. A função de onda de um elétron K é semelhante à do estado fundamental do átomo do hidrogênio e é dada por

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3 / (Z - Z_s)^3}} e^{-r/a}. \quad (\text{B.23})$$

Onde $a_0 = \hbar^2 / me^2$ é o raio de Bohr. O raio efetivo do elétron $1s$ é reduzido comparado com a_0 pela carga nuclear Z . Este é parcialmente blindado por outro elétron $1s$, tipicamente $z_s \approx 0,3$. A densidade de um elétron $1s$ é $|\Psi_{1s}|^2$, de tal maneira que o fator de forma seja

$$f_{1s}^0(Q) = \frac{(Z - z_s)^3}{\pi a_0^3} \int e^{-2r/e} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} dr. \quad (\text{B.24})$$

Onde $a \equiv a_0 / (Z - z_s)$. Em coordenadas esféricas $dr = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta dr$ e $\vec{Q} \cdot \vec{r} = Qr \cos \theta$.

$$f_{1s}^0(Q) = \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty 2\pi r^2 e^{-2r/e} \int_{\theta=0}^\pi e^{iQr \cos \theta} d\theta dr. \quad (\text{B.25})$$

Cujo resultado é

$$f_{1s}^0(Q) = \frac{1}{[1 + (Qa/2)^2]}. \quad (\text{B.26})$$

Para valores de $Z = 1$ (linha tracejada) e $Z = 3$ (linha contínua), as funções de onda e o fator de forma para o estado $1s$ estão desenhados abaixo.

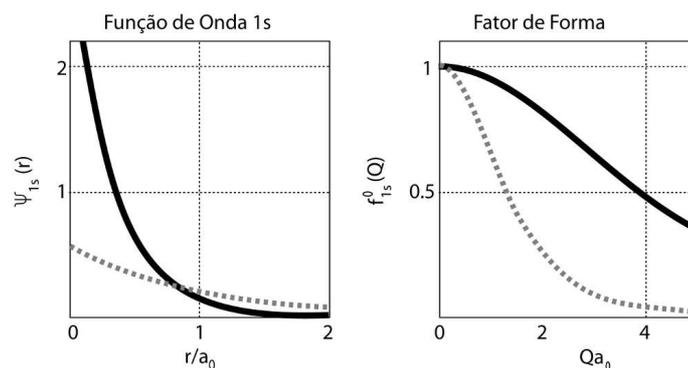


Figura B.7: As funções de onda e forma do fator do estado $1s$ para $Z = 1$ (linha tracejada) e $Z = 3$ (linha sólida).

Pelo gráfico podemos ver que, quanto maior Z , mais localizada é a função de onda em torno do núcleo e o fator de forma correspondente é mais estendido em Q . Por

causa deste relacionamento entre o espaço real expandido por r e o espaço expandido por Q , este último é conhecido como espaço recíproco. Em termos matemáticos o fator de forma atômico é a transformada de Fourier da distribuição de carga eletrônica.

Ao longo dos últimos anos consideráveis esforços têm sido empregados para o cálculo dos fatores de forma de todos os átomos livres e a maioria dos íons mais importantes. Estes são tabulados numa Tabela Internacional de Cristalografia. Abaixo usamos uma Gaussiana Generalizada para ajustar os dados da Tabela Internacional de Cristalografia para alguns íons de interesse². Os resultados estão na figura B.8

$$A f f = A m p [1 - w _ d (1 - q) (x - x _ 0) ^ n] ^ { \frac { 1 } { 1 - q } } + B . \quad (B.27)$$

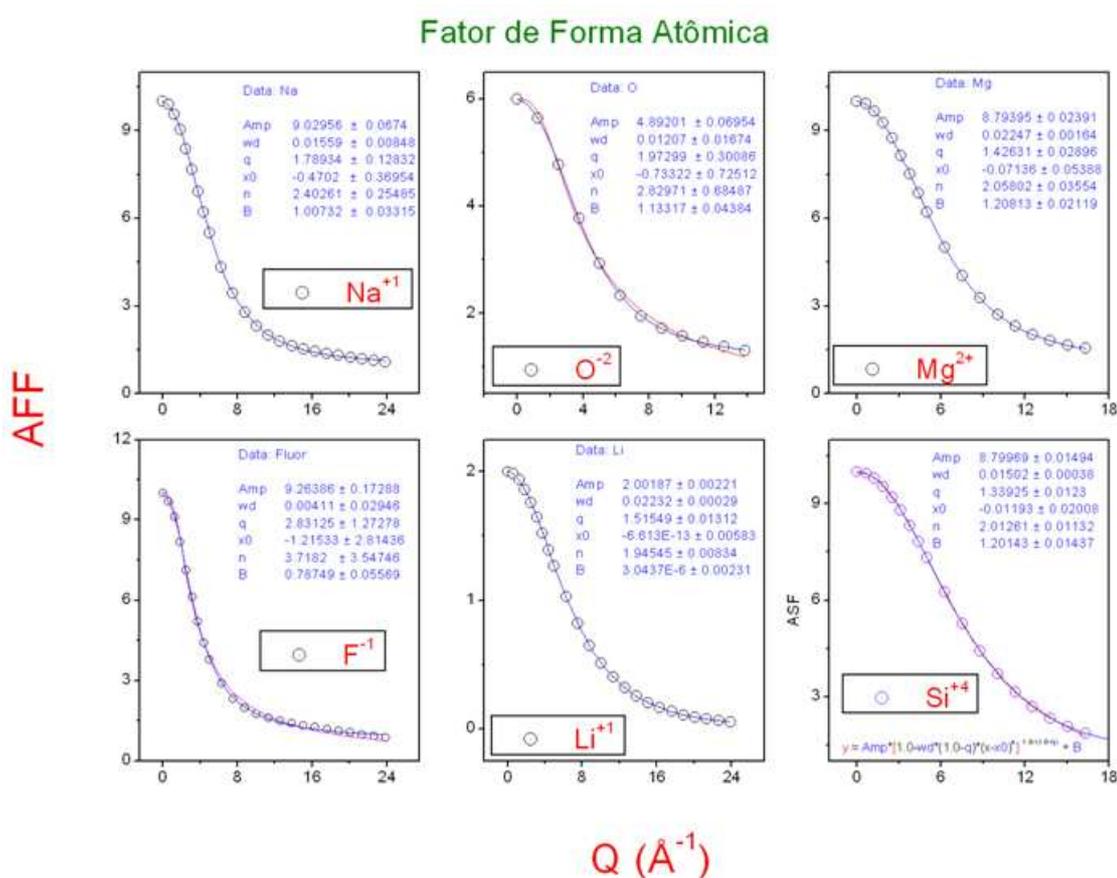


Figura B.8: Cálculos dos fatores de forma para vários átomos livres.

²Veja, Pág 115, da referência [32]

Átomo	Amp	W_d	q	x_0	n	B
Li	$2,00 \pm 0,002$	$0,0223 \pm 0,0003$	$1,5 \pm 0,01$	$-6,6E - 13 \pm 0,006$	$1,945 \pm 0,008$	$3E - 6 \pm 0,002$
O	$4,89 \pm 0,07$	$0,012 \pm 0,016$	$1,97 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,7$	$2,8 \pm 0,7$	$1,13 \pm 0,04$
F	$9,3 \pm 0,2$	$0,00411 \pm 0,03$	$2,83 \pm 1,3$	$-1,21 \pm 2,8$	$3,7 \pm 3,5$	$0,78 \pm 0,05$
Na	$9,03 \pm 0,07$	$0,0156 \pm 0,008$	$1,79 \pm 0,12$	$-0,47 \pm 0,37$	$2,4 \pm 0,2$	$1,00 \pm 0,03$
Mg	$8,79 \pm 0,02$	$0,022 \pm 0,002$	$1,47 \pm 0,03$	$-0,07 \pm 0,$	$2,06 \pm 0,03$	$1,21 \pm 0,02$
Si	$8,80 \pm 0,01$	$0,0150 \pm 0,0004$	$1,34 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,02$	$2,01 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,01$

Tabela B.1: Os fator de estrutura para vários átomos.

B.2.4 Espalhamento de uma Molécula

Em se tratando de uma molécula podemos escrever a amplitude de espalhamento em unidades de r_0 , como sendo

$$f^{MOL}(\vec{Q}) = \sum_{r_i} f_i(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}. \quad (\text{B.28})$$

Exemplo: Fator de estrutura molecular da molécula de CF_4 . Os quatros átomos de Flúor são coordenados tetraedricamente em torno do átomo central de carbono como mostra a figura abaixo

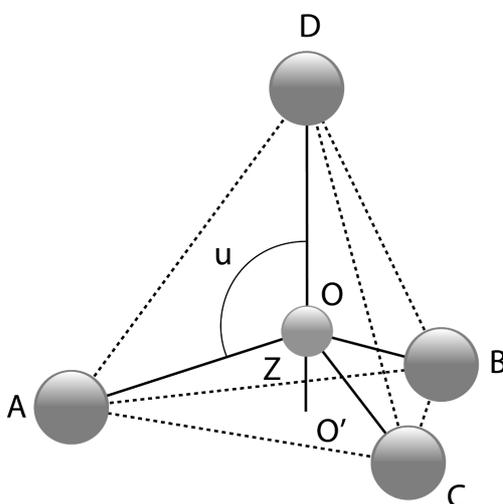


Figura B.9: A molécula CF_4 . O comprimento de ligação C-F é 1,38 Å e geometria é de tal forma que a razão do comprimento de OD para OO' é um terço.

O Fator Molecular de Estrutura $|F^{mol}|^2$, para o CF_4 . Pode ser visto na figura abaixo:

A linha contínua central se refere à situação onde o vetor \vec{Q} é paralelo à ligação C-F (OD). A linha tracejada se refere às orientações aleatórias para a ligação C-F e a linha superior tracejada é o fator de forma atômico para o elemento molibdênio que tem o mesmo número de elétrons que o CF_4 .

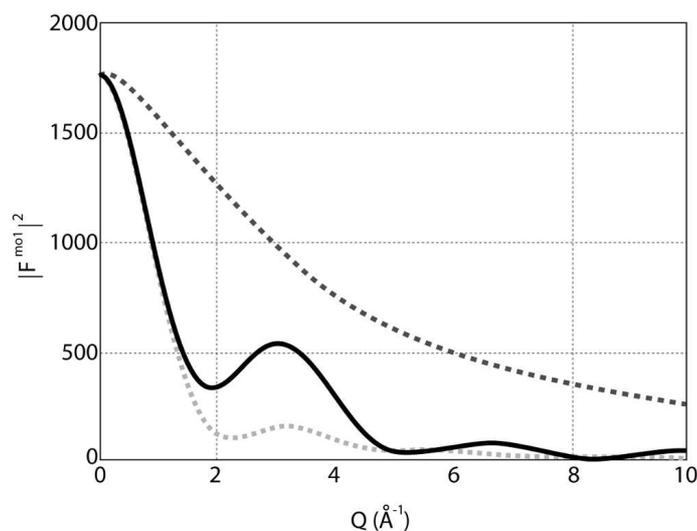


Figura B.10: O cálculo do fator de estrutura ao quadrada da molécula CF_4 .

B.3 Scherrer, "Strain" e Williamson-Hall

B.3.1 Fórmula de Scherrer

A lei de Bragg se baseia na condição de interferência construtiva, ou seja,

$$m\lambda = 2d \sin \theta. \quad (\text{B.29})$$

Entretanto se considerarmos um pequeno desvio $\delta\theta$, não anularia a condição de θ para a interferência construtiva em planos vizinhos, pois a diferença de caminho ótico será muito próxima de λ . Mas à medida que os planos se afastam desta condição irá diminuir até atingirmos a condição de interferência destrutiva. Isto ocorrerá quando atingirmos $m\lambda + \lambda/2$. Podemos, portanto perguntar, qual o valor de $\delta\theta$ para que isto ocorra.

$$m\lambda + \frac{\lambda}{2} = 2d \sin(\theta + \delta\theta). \quad (\text{B.30})$$

Entretanto esta derivação da fórmula de Scherrer é muito simples e no caso mais geral devemos introduzir um fator de correção, k , que depende dos índices (hkl) dos planos refletoras, da definição de largura de feixe e acima de tudo da forma e da dimensão das partículas. k varia de 0,7 até 1,7. Daí a fórmula de Scherrer é normalmente

escrita como

$$\Delta\theta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}. \quad (\text{B.31})$$

B.3.2 “Strain” da Rede Cristalina

“Strain” é um termo muito usado em física e engenharia para definir o quanto um objeto se deforma. Ele é definido como a deformação deste objeto dividido pelo seu tamanho ideal, $\Delta d/d$. Podemos aplicar este conceito para o caso de cristais. Partindo da lei de Bragg B.29, pode-se escrevê-la como:

$$d = \frac{m\lambda}{2} \sin \theta, \quad (\text{B.32})$$

considerando uma variação

$$\Delta d = \xi \cos \theta \Delta\theta = \frac{d}{\sin \theta} \sin \theta, \quad (\text{B.33})$$

que leva a equação

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\theta}{\tan \theta}. \quad (\text{B.34})$$

Ou seja, haverá uma contribuição para a largura de linha devido ao “strain”. Este “strain” é chamado de não-uniforme, pois é devido ao deslocamento sistemático dos átomos de suas posições ideais. Ele surge principalmente pelos seguintes motivos:

- Defeitos pontuais (vacâncias, desordem dos sítios, etc);
- Deformação plástica (filmes finos, metais trabalhado a frio, etc);
- Baixa cristalinidade.

Escrevendo $\xi \equiv \Delta d/d$, tem-se que a largura de linha, $\Delta\theta_{str}$, devido a este “strain”, será:

$$\Delta\theta_{str} = \xi \tan \theta. \quad (\text{B.35})$$

Entretanto existe outro tipo de “strain” denominado uniforme. Ele é o resultado da *expansão/contração* da célula unitária de maneira isotrópica. Ele simplesmente leva

a uma mudança nos parâmetros da célula unitária e o resultado é um simples deslocar do pico, sem alargamento da linha.

B.3.3 Análise de Williamson-Hall

Williamson e Hall (1953) propuseram um método para deconvoluir o alargamento de linha devido ao tamanho e ao “strain”, analisando as larguras dos picos como função do ângulo. Para picos cuja forma de linha seja Lorentziana podemos juntar as duas expressões para a largura de linha:

$$\Delta\theta_{obs} - \Delta\theta_{instr} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + \xi \tan \theta, \quad (\text{B.36})$$

ou mesmo escrito como

$$(\Delta\theta_{obs} - \Delta\theta_{instr}) \cos \theta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + \xi \sin \theta. \quad (\text{B.37})$$

Ou seja, na vertical coloca-se a largura de linha observada, descontada a contribuição instrumental, versus $\cos \theta$, e, no eixo horizontal o $\sin \theta$. Isto resulta num gráfico linear cuja inclinação está relacionada com o “strain” e o ponto onde a reta corta o eixo vertical nos fornece o tamanho da amostra D . Em termos de Q podemos escrever:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (\text{B.38})$$

ou, na forma,

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta \Delta\theta. \quad (\text{B.39})$$

A expressão de Williamson-Hall ficaria, portanto:

$$\delta Q_l = \frac{4\pi k}{D} + \xi Q. \quad (\text{B.40})$$

Onde ΔQ_l é largura de linha observada, descontada a instrumental.

Índice Remissivo

- A Equação de EXAFS, 44, 47
- A Linha XAFS1, 71
- A Região de EXAFS, 42
- A Transformada de Fourier, 51
- Abreviaturas, xv
- Absorção de Raios X, 35
- Abstract, x
- Acrônimos, xv
- Análise de Dados de EXAFS, 48
- Apêndice A, 95
- Apêndice B, 112
- Apodização das Funções, 52
- Conclusões, 87
- Considerações Iniciais, 1
- D04B – XAS, 34
- D06A – DXAS, 34
- D12A – XRD1, 35
- Dedicação, i
- Epígrafe, i
- esfera de coordenação, 45
- Espectroscopia de Absorção de Raios X, 30
- Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersiva, 39
- EXAFS, 36
- Experimentação nas Linhas de Luz DXAS e XAFS1, 61
- fator de Debye-Waller, 56
- Folha de Aprovação, i
- Folha de Rosto, i
- Fontes de Luz Síncrotron, 31
- Formalismo Auto-Consistente, 98
- Generalized Simulated Annealing, 95
- Glosário, 1
- largura de banda de energia, 39
- lei de Bragg, 40, 56
- LNLS, 32
- Luz Síncrotron, 30
- Método de Ajustes, 55
- Montagem Experimental - DXAS e XAFS, 64
- Nanosilicatos Lamelares, 5

Perspectivas, 87

Referências Bibliográficas, 88

Resumo, i

XAFS, 36

XANES, 36